

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO  
GRANDE DO SUL

ALINE SUSANA LAIN

**AVALIAÇÃO DE ALERGENICIDADE DE VERNIZES DE CURA UV  
CONVENCIONAL (LÂMPADA DE MERCÚRIO) E UV-LED**

Feliz

2021

ALINE SUSANA LAIN

**AVALIAÇÃO DE ALERGENICIDADE DE VERNIZES DE CURA UV  
CONVENCIONAL (LÂMPADA DE MERCÚRIO) E UV-LED**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para qualificação no Mestrado Profissional ou para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais  
Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Daiane Romanzini

Co-orientador: Prof. Edson Francisquetti

FELIZ

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

L186a Lain, Aline Susana  
Avaliação de alergenicidade de vernizes de cura UV convencional (lâmpada de mercúrio) e UV-LED / Aline Susana Lain ; orientadora Daiane Romanzini ; co-orientador Edson Francisquetti. – Feliz, 2021.  
54 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Feliz, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Radiação ultravioleta.  
3. Tintas – Indústria. 4. Processos químicos – Cura UV.  
I. Romanzini, Daiane. II. Francisquetti, Edson Luiz. III. Título.

CDU 66.085.3

**ALINE SUSANA LAIN**

**AVALIAÇÃO DE ALERGENICIDADE DE VERNIZES DE CURA UV  
CONVENCIONAL (LÂMPADA DE MERCÚRIO) E UV-LED**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Rafael Silveira Perez – IFRS Porto Alegre

---

Prof. Dr. Mara Zeni Andrade – IFRS Farroupilha

---

Prof. Dr. Lisete Scienza - UFRGS

---

Orientador: Prof. Dr. Daiane Romanzini – IFRS Farroupilha

Apresentado e aprovado em 16/03/2021

Local da defesa: defesa remota.

## **AGRADECIMENTOS**

A execução de um projeto de Mestrado é permeada por diversas etapas que envolvem dedicação e esforços constantes. Nesta jornada, agradeço ao meu co-orientador, Édson Francisquetti, pela disponibilidade em iniciar esta jornada comigo e a minha orientadora, Daiane Romanzini, pela disponibilidade em dar sequência neste projeto.

À empresa Tecbril pela disponibilidade e préstimo de materiais, estrutura física e conhecimentos, os quais foram imprescindíveis para a sequência e conclusão deste projeto.

Ao IFRS – Campus Farroupilha, pela disponibilidade dos equipamentos e ao professor co-orientador Édson Francisquetti por me auxiliar na execução das análises.

Agradecimento especial a minha família pelo apoio e dedicação à minha filha, nos momentos em que não pude estar presente.

A todos, muito obrigada.

## RESUMO

A utilização de tintas de cura por radiação Ultravioleta (UV) está amplamente difundida no meio industrial, podendo ser encontrada em processos de impressão digital, tratamento de superfície para indústria moveleira e de decoração, impressão de embalagens, entre outras. A composição desse tipo de tinta compreende a utilização de monômeros acrilatos e metacrilatos, conhecidos por desenvolverem dermatites de contato, característica que restringe a utilização desta tecnologia em itens de contato direto com a pele, tornando o uso mais cuidadoso e específico. Estudos revelam que acrilatos e metacrilatos geram processos de dermatite quando avaliados na forma úmida, ou seja, sem o processo de cura. O processo de cura UV convencional faz uso de lâmpadas de mercúrio, que geram a fonte de radiação UV necessária para iniciar a reação de polimerização. Embora muito difundido, este processo possui desvantagens. Uma nova tecnologia de cura UV, conhecida como diodo de emissão de luz ultravioleta (UV-LED), traz a possibilidade de melhorar o sistema de cura. Este trabalho objetiva avaliar formulações de tintas empregadas na indústria, desenvolvidas para a cura UV com lâmpada de mercúrio e UV-LED, quanto à reticulação e irritabilidade dérmica, objetivando definir uma formulação que possa ser empregada em contato direto com a pele. Foram avaliadas três formulações de tintas incolores (vernizes), duas desenvolvidas para cura UV convencional e uma formulada para cura UV-LED, identificadas como J92, J70 e LB16, respectivamente. As amostras foram avaliadas quanto à caracterização úmida, teste de secagem ao toque e resistência ao risco, Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA) e teste de irritabilidade dérmica pelo método *Draize*. As avaliações de caracterização úmida, teste de secagem ao toque e resistência ao risco se mostraram adequados (resultado condizente com o processo de cura para o qual a formulação foi desenvolvida). Os resultados em FTIR se mostraram satisfatórios, permitindo identificar que há reticulação após exposição à radiação UV, mas que o processo de cura não é completo. As análises de DSC e TGA corroboram os resultados obtidos em FTIR. A análise de irritabilidade dérmica indica que o processo de reticulação, embora não esteja completo, é eficiente, não gerando processo alérgico.

**Palavras-chave:** Cura UV, Irritabilidade dérmica; FTIR, DSC, TGA, Teste *Draiz*

## ABSTRACT

The use of Ultraviolet (UV) radiation curable inks is widespread in the industrial environment and can be found in digital printing processes, surface treatment for furniture and decoration, packaging printing, among others. This kind of ink composition comprises the use of monomers acrylates and methacrylates, which develop contact dermatitis and restrict the use of this technology in skin direct contact products. Studies showed that acrylates and methacrylates generate dermatitis processes when applied in wet form, that is, without the curing process. The most widely used conventional UV curing process today makes use of mercury lamps, which generate UV radiation necessary to initiate the polymerization reaction. Although very widespread, this process has advantages. A new UV curing technology, known as UV light emission diode (UV-LED), offers the possibility to improve the curing system. This work aims to evaluate the formulations of industrial paints, developed for UV curing systems with mercury lamp and UV LED regarding polymerization and dermal irritability, aiming to define one of them that can be used in skin direct contact. Three formulations of colorless paints (varnishes) were evaluated, two formulated for conventional UV curing and one formulated for UV-LED curing, identified as J92, J70 and LB16, respectively. The samples were evaluated for wet characterization, touch drying test and scratch resistance test, Fourier Transform Infrared (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TGA) and Draize irritability test. The evaluation of wet characterization, touch dryness test and scratch resistance test proved to be adequate (formulation consistent with the curing process for which it was developed). The results in FTIR were satisfactory; allowing to identify that there is crosslinking after exposure to UV radiation, but that it is not complete. The DSC and TGA analyzes corroborate the results obtained in FTIR. The analysis of dermal irritability indicates that the crosslinking process, although not complete, is efficient, not generating an allergic process.

.

**Keywords:** UV Cure, Mercury Lamp, UV-LED, allergenicity *Draize test*.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
1.1 Justificativa e relevância do trabalho.....	10
<b>2 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>11</b>
2.1 Objetivos específicos .....	11
<b>3 TECNOLOGIA ULTRAVIOLETA (UV)</b> .....	<b>12</b>
3.1 Formulações de revestimentos para tecnologia UV .....	13
3.2 Reações de polimerização em tintas de cura UV .....	15
3.3 Tecnologia UV convencional .....	17
3.4 Tecnologia UV LED .....	19
3.5 Irritabilidade dérmica .....	21
3.5.1 Metodologia para análise de irritabilidade de dérmica .....	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 Amostra .....	26
4.2 Aplicação.....	27
4.3 Cura.....	27
4.4 Caracterização .....	28
4.4.1 Viscosidade .....	29
4.4.2 Aplicação.....	29
4.4.3 Cura ao toque e resistência ao risco .....	30
4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	30
4.4.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	31
4.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	31
4.4.7 Irritabilidade Dérmica – Teste <i>Draize</i> .....	31
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>33</b>
5.1 Viscosidade .....	33
5.2 Aplicação.....	33
5.3 Cura ao Toque e Resistência ao Risco .....	34
5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	35
5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	39
5.6 Termogravimetria (TGA).....	43
5.7 Irritabilidade Dérmica – Teste <i>Draize</i> .....	46
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A cura por radiação ultravioleta (UV) permite a conversão rápida de um líquido reativo (tintas ou vernizes desenvolvidos para este fim) em um filme sólido. A exposição deste líquido à radiação UV promove o início das reações de polimerização e reticulação, gerando um revestimento de estrutura tridimensional, insolúvel e termofixo [1, 2].

No ano de 2015, uma análise de mercado indicou um consumo de 142 mil toneladas de tintas fotocuráveis no mercado norte americano, prevendo um crescimento de 5,5% para o ano de 2017. Este mesmo estudo indicou que, para o ano de 2015, na América do Norte, o processo de cura por fotocura era dominado pelos equipamentos de cura convencional (aqueles que utilizam lâmpadas de mercúrio), abrangendo um mercado de 84%, os outros 16% eram divididos entre cura por feixe de elétrons (EB), com 9% e cura por UV-LED, com 7% [3].

As tintas de cura UV apresentam alto teor de sólidos (próximo a 100%), excelentes resistência mecânica e química e um processo de cura extremamente rápido quando comparado com outros processos conhecidos [4, 5, 6]. Convencionalmente, são utilizadas como fontes de radiação lâmpadas de mercúrio. Uma alternativa à lâmpada de mercúrio, embora ainda pouco utilizado na indústria, são os sistemas de cura por UV-LED [6].

A lâmpada de UV-LED, abreviação para diodo de emissão de luz ultravioleta, funciona através do princípio da conversão fotoelétrica. Uma corrente elétrica é passada pelo LED fazendo com que os elétrons colidam com as cargas positivas, gerando energia por meio de fótons [6, 7, 8, 9]. Este sistema tem recebido atenção especial nos últimos anos devido a vantagens apresentadas quando comparado com o sistema UV convencional [5, 7, 10].

Além do uso em sistemas para cura de revestimentos, a lâmpada de UV-LED já foi avaliada em outros campos de aplicação. Conforme Li et. al (2017) o uso de lâmpadas de UV-LED na desinfecção de água (eliminação de *Escherichia coli*), quando comparada com lâmpadas de baixa pressão, apresenta resultados mais satisfatórios [65]. Outra aplicação está relacionada à remoção de cianeto em águas residuais de processos de galvanoplastia, podendo ser aplicada como método alternativo [66].

O ponto crítico atualmente para o processo com lâmpada de UV-LED está no

espectro de emissão da lâmpada. Segundo Bonallo (2017), embora as lâmpadas de UV-LED apresentem bandas mais intensas que as convencionais, o espectro geral da emissão é mais estreito, restringindo a banda de atuação da radiação UV emitida [41]. As lâmpadas de mercúrio apresentam um espectro de emissão amplo, facilitando a cura em diversos comprimentos de onda. Essa diferença entre os espectros torna a escolha do fotoiniciador fator principal para garantir a fotocura do filme, de acordo com o sistema escolhido [4].

As lâmpadas de UV-LED mais comuns apresentam espectro de emissão em 365 nm e 395 nm. As matérias-primas empregadas na formulação de tintas para cura por UV-LED são as mesmas utilizadas para cura por lâmpada de mercúrio: oligômero, monômero, pigmento, fotoiniciador e aditivo [4]. Existe, no entanto, maior atenção ao fotoiniciador, pois o mesmo precisa reagir com o espectro de emissão da lâmpada para iniciar a reação. Para as lâmpadas de UV-LED, devido ao espectro de emissão mais estreito, ainda é reduzida a disponibilidade de fotoiniciadores [8, 9, 11, 12].

Independente do equipamento utilizado para cura (lâmpada de mercúrio ou LED) existem restrições quanto a utilização deste tipo de tinta em contato direto com a pele devido aos problemas de irritabilidade dérmica. A irritabilidade dérmica, gerada pelos componentes acrilatos ou metacrilatos presentes na tinta, é conhecida como dermatite de contato, que é definida como o processo inflamatório ocasionado por agentes irritantes externos quando em contato com a pele. Os dois tipos mais comuns de dermatites de contato são a dermatite alérgica de contato e a dermatite irritante de contato [13, 14].

Embora existam outros componentes na tinta, a irritação por acrilatos e metacrilatos é mais frequente devido à massa molar reduzida dessas moléculas. Conforme explicado por Scarsella et. al. (2019) estes componentes de massa molar reduzida migram mais facilmente que os demais componentes [5]. Essa característica aumenta a probabilidade de ocorrer irritabilidade dérmica devido ao aumento de mobilidade, facilidade de solubilização e difusão na pele [15, 16]. A avaliação do potencial alergênico destes componentes já foi realizada em diversos estudos. Na área médica, o potencial alergênico de acrilatos foi avaliado quando aplicados a componentes médicos, como curativos e bandagens, indicando que nesta condição, mesmo sendo indicados como hipoalergênicos, os mesmos apresentam potencial de irritabilidade dérmica [17, 18].

Quanto à utilização na indústria, estudos realizados na década de 1980 já

evidenciavam a agressividade de monômeros como pentaeritritol triacrilato (PETA) e trimetilpropano triacrilato (TMPTA) no desenvolvimento de dermatites de contato, principalmente na região das mãos, quando avaliadas tintas de impressão na forma úmida (não fotocuradas). Naqueles já era discutida a necessidade de substituição de monômeros de baixo peso molecular por oligômeros de peso molecular mais elevado [16, 19].

Recentemente, a avaliação de alergenicidade em condição de tinta úmida ainda é evidenciada, tanto na utilização de cura UV na indústria (tintas aplicadas por rolo de impressão, pistola, serigrafia, etc) [20, 21, 22], quanto na utilização na área cosmética, na região das mãos, abdômen e braços [23]. Na indústria também foram identificados processos alérgicos na região dos olhos devido à aerossolização de componentes da tinta ocorridas pela alta velocidade de deposição da tinta no substrato, nos processos de impressão [20].

Considerando a avaliação da tinta após processo de cura, Abramsson-Zetterberg et. al. (2011), trouxeram estudos realizados quanto à migração de monômeros acrilatos e fotoiniciadores, presentes em tintas utilizadas na impressão de embalagens alimentícias. Foram observados casos em que estes componentes migram para o alimento que utiliza estas embalagens [24]. No entanto, não foram encontrados estudos relacionados ao desenvolvimento do processo alérgico após a fotocura de vernizes contendo acrilatos e metacrilatos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a alergenicidade de tintas incolores (vernizes) de cura UV, quando em contato direto com a pele após processo de cura.

Foram realizadas análises de caracterização úmida dos vernizes, por meio de testes de viscosidade e aplicação, e caracterização seca do filme de tinta utilizando um teste específico da indústria de tintas (cura ao toque) e análises como Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) visando verificar o processo de fotocura, comparando as amostras na forma úmida e seca. Para verificar alergenicidade, foi realizado teste de irritabilidade dérmica pelo método *Draize*, com a tinta fotocurada.

### **1.1 Justificativa e relevância do trabalho**

As formulações de tinta UV utilizam, em sua maioria, monômeros de baixa

massa molecular responsáveis por gerar processos alérgicos. Essa condição de alergenicidade torna insegura a expansão na utilização de cura UV em segmentos como tecido, calçados entre outros, que são itens de uso diário e que estão intimamente em contato com a pele.

A avaliação e qualificação de vernizes e tintas de cura UV como alergênicos ou não permitiria maior utilização deste tipo de revestimento, garantindo a segurança do uso.

## **2 OBJETIVO GERAL**

Avaliar vernizes curados por radiação UV utilizando lâmpada de mercúrio e UV-LED quanto ao potencial alergênico dos mesmos considerando a aplicação em materiais que teriam contato direto e prolongado com a pele.

### **2.1 Objetivos Específicos**

- Avaliar a diferença no resultado após fotocura entre vernizes comerciais considerando verniz de cura UV com lâmpada de mercúrio e verniz de cura UV-LED quanto ao processo de cura e reticulação.

- Verificar se os vernizes comerciais definidos para este trabalho geram processo alérgicos, avaliando por meio de teste *Draize*.

- Correlacionar as análises de FTIR (Espectroscopia no Infra Vermelho com transformada de Fourier) e DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória) e TGA (Termogravimetria) com a alergenicidade.

### 3 Tecnologia ultravioleta (UV)

O desenvolvimento da tecnologia de cura por radiação ultravioleta (UV) para tintas, tanto no que se refere a equipamentos quanto a matérias-primas, teve maior participação na indústria nos últimos 40 anos, movida principalmente pela rapidez de cura e melhora da resistência mecânica e química do filme polimérico tornando os processos mais ágeis e eficientes [25 - 27].

Çakir et. al (2013) relataram que a rapidez de cura permitiu que as tintas de cura UV fossem utilizadas em diversas aplicações [11]. Características como baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (VCO) e baixo consumo energético foram citados por Bao et. al (2010) [28]. Outras características como as excelentes propriedades do filme polimérico obtido após cura (maior resistência mecânica e química), facilidade de adesão em diversos substratos e resistência à impacto facilitaram a disseminação deste tratamento de superfície. Tais fatores permitiram a aplicação desta tecnologia (cura UV) em diversos segmentos tais como: moveleiro, impressão de embalagens alimentícias, aplicações em polímeros, metais, entre outros, tornando-a uma das mais utilizadas no mundo para tratamento de superfície [11, 28 - 31].

A expansão industrial desta tecnologia ocorreu também por questões ambientais devido às políticas internacionais que propõem a substituição gradual de tintas com compostos orgânicos voláteis e também à aplicação de indicadores ambientais como a “pegada ambiental”, o qual vem modificando o mercado de tintas tornando a questão de sustentabilidade mais presente [11]. Neste cenário, a cura por radiação UV se destaca ainda mais, pois dispõe de variáveis na formulação permitindo a produção de tintas e vernizes 100% sólidos (sem compostos orgânicos voláteis) [11, 22].

A cura por radiação UV é caracterizada pela reação química que ocorre no filme formulado para este fim, quando o mesmo recebe incidência de radiação UV. Ao receber incidência de radiação UV, ocorre a reação de polimerização, convertendo o filme úmido, em sólido [3, 30]. É importante salientar que diversos fatores interferem no processo de cura, tais como comprimento de onda e radiação emitida pela lâmpada UV, número de camadas e espessura da camada de tinta, temperatura ambiente, atmosfera onde ocorre o processo de cura e a formulação da tinta, entre outros [34, 9].

A tecnologia de cura UV foi inicialmente desenvolvida a partir de uma lâmpada, geralmente de mercúrio, utilizada como fonte de radiação UV. A lâmpada é responsável por gerar a radiação UV em um comprimento de onda, o qual deve ser absorvido pelo fotoiniciador. As lâmpadas de mercúrio comparativamente com as demais lâmpadas desenvolvidas, são mais acessíveis economicamente e apresentam o espectro de emissão mais abrangente [4, 5, 26].

Uma variante da tecnologia de lâmpada de mercúrio, desenvolvida na última década para cura UV são as lâmpadas de LED para geração de radiação UV. Estas lâmpadas apresentam algumas vantagens com relação às lâmpadas de mercúrio, entre elas equipamento de menor dimensão e maior vida útil da lâmpada [10].

### **3.1 Formulações de revestimentos para tecnologia UV**

Os vernizes e tintas de cura UV são compostos, geralmente, por: oligômero, monômero, fotoiniciador, aditivos e pigmentos [1,9, 33].

Propriedades como dureza, resistência mecânica, flexibilidade, molhabilidade e resistência química, são determinadas pelo oligômero e pela sua reatividade e concentração na formulação [6]. A reatividade depende diretamente da estrutura química do oligômero e da concentração deste, genericamente, fica entre 20% e 35%. São exemplos de oligômeros frequentemente utilizados em formulações de cura UV: poliésteres insaturados, epoxy acrilado, poliuretano acrilado, poliéster acrilados, entre outras [3, 34, 35].

Fazenda (1995) explicou que a viscosidade e a velocidade de cura são afetadas diretamente pelo grau de funcionalidade do oligômero, que é o número de pontos reativos na molécula. Quanto maior a funcionalidade, maior é a velocidade de cura e maior também a viscosidade do material. Oligômeros muito reativos melhoram performances de cura, mas tornam as formulações muito viscosas, restringindo os métodos de aplicação possíveis [1].

A correção da viscosidade é realizada com a adição de monômeros. São adicionados à formulação na proporção de 10% e 15%, para regular as propriedades reológicas, grau de polimerização e a velocidade de cura. Também propiciam brilho e densidade ao filme curado [3]. Os mais utilizados são: 2-hidroximetil metacrilato (HEMA), 6-hexanediol diacrilato (HDDA), tripropilenoglicol diacrilato (TPGDA), dipropilenoglicol diacrilato (DPGDA), pentaeritritol triacrilato (PETA), entre outros [3,

34, 35].

Devido a essas características, geralmente são utilizados monômeros de funcionalidade mais baixa, que permitem reduzir a viscosidade da formulação, sem interferir bruscamente na cura. Shukla et. al (2004) relataram que monômeros acrilatos são adicionados para atingir o afinamento da formulação até a viscosidade de aplicação [63]. Xiaoli et. al (2016) citaram a utilização de monômeros na adequação das formulações à aplicação exigida, melhorando aspectos de nivelamento do filme [4]. Considerando as questões de saúde ocupacional, Tan et.al (2016), Mestach et. al (2018) entre outros, ressaltaram que os monômeros são os principais componentes geradores de irritabilidade dérmica, devido à presença de acrilatos e metacrilatos [13, 14, 17, 36]. Kulkarni et. al (2013) esclareceram que, embora acrilatos apresentem baixa toxicidade sistêmica, podem causar irritações pontuais quando em contato com a pele ou olhos [64]. Ressaltaram também que o teste *Draize* é aceito como uma forma de medir a irritabilidade dérmica/ocular gerada por estes produtos químicos [64].

A identificação de acrilatos em uma determinada amostra pode ser realizada por FTIR. Segundo Magalhães et. al (2012), FTIR é um dos métodos de análise mais frequentemente utilizados para caracterizar polímeros, pois permite a avaliação sem necessidade de modificação da amostra, sendo não destrutiva. Dessa forma, permite verificar a presença de monômeros e se houve polimerização [37]. A avaliação de monômeros acrilatos e metacrilatos no filme de tinta curado possibilita a identificação de moléculas não curadas, que estão livres e que poderiam causar processos alérgicos.

O fotoiniciador é o componente responsável pelo início da reação de polimerização. Ao absorver a radiação UV, a mesma é convertida em energia, provocando a excitação do sistema (fotoiniciador e oligômeros), permitindo a formação dos radicais livres ou íons. Estes radicais livres ou íons dão início à reação de polimerização, por meio do ataque às ligações duplas, formando uma estrutura tridimensional. Esta estrutura será responsável pelas características de resistência química e mecânica encontrada nos revestimentos de cura UV. Assim, espera-se que todas as moléculas de oligômeros e monômeros sejam ligadas entre si por meio de ligações cruzadas gerando uma rede tridimensional, dando origem ao filme curado [9, 10, 34, 38].

A proporção de fotoiniciador utilizada está diretamente relacionada à reatividade dos oligômeros e monômeros empregados na formulação. Usualmente, a

proporção de fotoiniciador varia entre 3% e 10% [1]. O fotoiniciador mais conhecido e mais utilizado é a benzofenona [1].

Geralmente, formulações fazem uso de misturas de fotoiniciadores, o que torna o sistema mais reativo permitindo a cura em toda extensão do filme de tinta (cura inferior, região do filme de tinta em contato com o substrato e, cura superior, região do filme de tinta que tem interface com o ar). A mistura de fotoiniciadores proporciona um maior alcance da reação de polimerização, melhorando a eficiência de cura e tornando-a mais satisfatória.

Também são utilizados aditivos nas formulações os quais tem como principais funções melhorar aspectos do processo produtivo e corrigir defeitos do filme de tinta. O emprego de aditivos ocorre em percentuais baixos, entre 1% e 5%, mas sua utilização é bastante significativa, podendo ser visualizada no filme de tinta após a cura. A seleção dos aditivos implica na qualidade do filme obtido, uma vez que os aditivos devem participar das reações de cura. Os aditivos mais utilizados nas formulações de tinta UV atuam na reologia da tinta/verniz e no nivelamento do filme de aplicado, atuando como reguladores de fluxo e corrigindo imperfeições no filme de tinta ocasionadas pela tensão superficial, nivelamento a camada aplicada bem como a suavidade ao toque [1, 10, 33].

A pigmentação de tintas confere ao substrato uma melhor qualidade estética e decorativa podendo também ter a finalidade de cobrir imperfeições do substrato [39]. Os pigmentos utilizados nas formulações para tinta UV são empregados na proporção entre 15% e 25%. No entanto, é preciso avaliar a absorção de radiação pelo pigmento e a afinidade química do mesmo com a resina base da formulação para garantir a estabilidade da tinta [10].

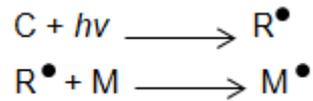
### **3.2 Reações de polimerização em tintas de cura UV**

A polimerização das tintas e vernizes de cura UV ocorre por meio da incidência de radiação UV sobre o filme úmido. A fotopolimerização pode ocorrer via radical livre ou de forma catiônica [69].

O mecanismo de polimerização por radical livre é caracterizado pela formação de radicais livres oriundos da decomposição do fotoiniciador quando exposto à radiação UV. O radical livre reage principalmente com monômeros e oligômeros acrilatos e metacrilatos [1, 11, 42].

A fotopolimerização via radical livre pode ser dividida em três estágios: iniciação, propagação e terminação [1]. As equações abaixo descrevem os processos cinéticos da polimerização [69]:

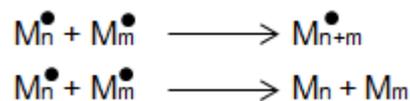
- Iniciação



- Propagação



- Terminação



Em presença de radiação UV o fotoiniciador absorve energia, o que permite que o mesmo se decomponha em espécies reagentes. Esta primeira etapa é chamada de iniciação. Esta etapa é fundamental para a polimerização, pois a velocidade da reação química é função da velocidade de absorção dos fótons pelo fotoiniciador. A escolha do tipo de lâmpada e a potência da mesma podem interferir significativamente na iniciação. A velocidade da esteira de transporte nos sistemas UV com lâmpada de mercúrio ou LED é outro fator que precisa ser avaliado para evitar interferências negativas neste primeiro estágio [1, 40].

A segunda etapa denominada propagação ocorre por meio da quebra de ligações insaturadas do oligômero e do monômero pelos radicais livres gerados na etapa de iniciação, iniciando a reação em cadeia que se processa no filme até que todos os componentes reajam entre si. A etapa final, chamada terminação, é caracterizada pelo encerramento da reação em cadeia, apresentando como resultado o filme rígido [40].

Embora o oligômero defina as características química e mecânica do filme, um processo de cura ineficiente interfere diretamente no resultado obtido, devido a interferência gerada na formação das redes tridimensionais que caracterizam os filmes de cura UV polimerizados (Figura 1) [25, 41].

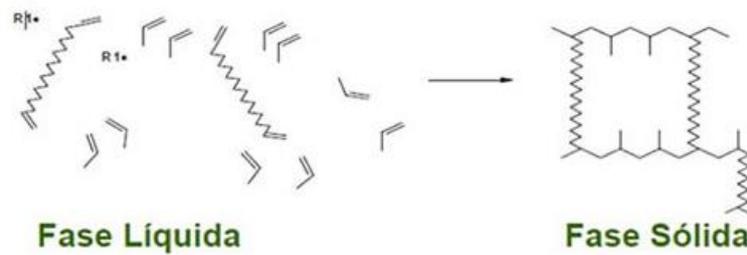


Figura 1 - Representação da fase líquida da tinta e da fase sólida, após processo de polimerização [41].

Para que as reações de polimerização ocorram adequadamente é importante que a fonte de radiação UV esteja com alta intensidade de radiação. É importante também que os fotoiniciadores utilizados reajam com o comprimento de onda emitido pela lâmpada UV [5]. A Tabela 1 mostra diferentes intervalos de radiação para diferentes fotoiniciadores [1].

Tabela 1 - Intervalos de absorção de UV para diferentes fotoiniciadores (adaptada) [1].

	NOME COMERCIAL	ABSORÇÃO DE UV
Benzofenona	BP	240, 340 nm
2-cloro-tioxantona	2-CTX	200, 400 nm
2,4-dimetil-tioxantona	RTX	250, 400 nm
2-isopropil-tioxantona	ITX	255, 400 nm
2,4,6-trimetilbenzil-difenil oxido fosfina	TPO	295, 368, 380, 393 nm
2,4-dietiltioxantona	DETX	225, 400 nm
1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona	184	246, 280, 333 nm
2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	1173	245, 280, 331 nm

A cura adequada impacta na estabilidade do filme de tinta, na garantia das características de resistência do oligômero e assegura que não existam resíduos de monômeros não reagidos, os quais podem provocar irritações ou migrar para outras superfícies ou materiais, como é o caso da migração de componentes de tintas UV de embalagens alimentícias [1, 18].

### 3.3 Tecnologia UV convencional

A cura por radiação UV convencional utiliza como fontes de radiação UV lâmpadas de mercúrio, xenônio ou haletos metálicos. As lâmpadas de mercúrio são

as mais utilizadas pois possuem um espectro de emissão mais abrangente [1].

Para as lâmpadas de mercúrio os comprimentos de onda compreendidos entre 220 nm e 400 nm são os utilizados para o processo de cura UV. No entanto, esta lâmpada apresenta radiações além da faixa citada, gerando emissões que não são utilizadas para a cura UV [1, 26, 29]

A lâmpada é ligada a um circuito elétrico, o qual gera uma corrente elétrica que passa pelo interior da lâmpada, ionizando o vapor de mercúrio contido dentro desta. A passagem de corrente elétrica, excita os elétrons provocando a transição de níveis eletrônicos, tendo como consequência a liberação de fótons. Devido a esta etapa de ionização é necessário um período de estabilização da lâmpada para garantir o nível de radiação adequada que incidirá sobre o filme polimérico. Este período de estabilização é de aproximadamente 15 minutos, não sendo conveniente iniciar a cura dos revestimentos antes deste período [1, 25].

Este período de estabilização é uma das desvantagens do uso desta lâmpada no processo de cura. Essa característica dificulta a utilização de sensores de presença no processo produtivo, sendo necessário que a lâmpada se mantenha ligada mesmo em períodos de uso intermitente. Da mesma forma que demanda alguns minutos para ser iniciada e utilizada, as lâmpadas de mercúrio (e demais lâmpadas utilizadas na cura UV convencional) também demandam tempo para serem desligadas completamente [25, 28]. Outras desvantagens são alto aquecimento e produção de subprodutos.

O sistema de resfriamento é utilizado para manter a estabilidade da lâmpada garantindo a geração de raios UV. Durante o funcionamento são emitidos espectros de comprimento de onda nas regiões do visível e infravermelho, que não são utilizados para cura. Essas emissões em conjunto com o funcionamento da lâmpada aumentam a temperatura do sistema, podendo chegar a 700°C na superfície da lâmpada, exigindo que o sistema de resfriamento seja eficiente para manter o equipamento estável e evitar a degeneração do bulbo [9, 28, 31].

O sistema de exaustão auxilia o resfriamento, no entanto, sua função é mais voltada para as questões de segurança do trabalho. A maioria dos equipamentos opera em condições de presença de ar e a emissão de radiação na região de 230 nm em presença de ar ambiente (que contém oxigênio) provoca a formação ozônio. Devido à natureza tóxica do ozônio, o mesmo deve ser extraído do local de trabalho [1, 26, 27].

A cura em sistemas UV industriais faz uso de sistemas de transporte (esteiras) que transportam o substrato até a fonte de radiação UV. Esta etapa é crítica, pois a velocidade do sistema de transporte controla o tempo de exposição à radiação UV. Uma exposição muito curta pode resultar em cura incompleta e uma exposição prolongada pode resultar em excesso de radiação sobre o filme, tornando o filme de tinta quebradiço [44, 45].

Embora o sistema UV convencional tenha trazido grande avanço quanto a questões ambientais e produtivas [45], as desvantagens como geração de subproduto (ozônio), alto aquecimento e necessidade de estabilização do sistema, impulsionaram o desenvolvimento de uma nova tecnologia para cura UV, que é o sistema UV-LED [3, 10].

### **3.4 Tecnologia UV LED**

A tecnologia de cura UV-LED é bastante recente. Inicialmente foi desenvolvida para aplicações dentárias, pois suas dimensões reduzidas permitiam seu uso na secagem de adesivos e massas dentárias, diminuindo o tempo de consulta [43]. Lentamente foi sendo utilizada na cura de tintas e vernizes UV como uma alternativa mais eficiente, ambientalmente adequada e como solução aos problemas gerados pela cura UV convencional [10, 12, 42].

Este sistema tem recebido atenção especial nos últimos anos devido às vantagens que apresenta, podendo ser citadas a não produção de subprodutos como ozônio, trabalhar com baixo aquecimento na lâmpada, possibilidade de regime de trabalho intermitente (não necessita de tempo de estabilização) o que permite ativação por meio de sensores e maior vida útil das lâmpadas UV-LED quando comparadas com as lâmpadas UV mercúrio. Apresenta ainda menor custo associado e dimensão menor, podendo ser utilizado em locais onde não seria possível utilizar um sistema de cura UV convencional [3, 10, 12, 25, 42, 35].

A lâmpada de UV-LED, abreviação para diodo de emissão de luz ultravioleta, funciona através do princípio da conversão fotoelétrica. Uma corrente elétrica passa pelo LED fazendo com que os elétrons colidam com as cargas positivas, gerando energia por meio de fótons [9, 10, 42].

As matérias-primas empregadas na formulação de tintas de cura por UV-LED são as mesmas utilizadas para cura convencional: oligômero, monômero,

fotoiniciador, pigmento e aditivo [10]. Existe, no entanto, maior atenção ao fotoiniciador, pois o mesmo precisa reagir com o espectro de emissão da lâmpada para iniciar a reação. No caso das lâmpadas de UV-LED este espectro é mais estreito quando comparado com as lâmpadas convencionais [9, 10, 12, 42].

Comparativamente com sistemas UV convencionais, sistemas de UV-LED apresentam baixo aquecimento durante funcionamento. Porém, sistemas elétricos de modo geral utilizam sistemas de resfriamento para evitar o superaquecimento do equipamento. Este também é o caso do sistema de UV-LED. Estima-se que 25% a 30% da energia elétrica aplicada no sistema seja utilizada para produção de raios UV e o restante da energia elétrica (65% a 75%) é perdida para o sistema, sendo necessária removê-la. A eficiência energética global da lâmpada UV-LED é muito semelhante à lâmpada UV convencional, porém, o UV-LED utiliza sistema de resfriamento menos complexo, o que gera maior eficiência [9]. O sistema adequado para remoção de calor permite a manutenção da temperatura em condições adequadas para o melhor funcionamento da lâmpada UV-LED, atingindo o máximo desempenho e garantindo maior tempo de vida útil das mesmas [9, 10].

As lâmpadas de UV-LED são comercializadas em diversos comprimentos de onda. São encontradas para comercialização lâmpadas de 40, 210, 250, 275, 290, 350, 365, 395 e 405 nm. As mais comuns apresentam espectro de emissão UV-A de comprimento de onda entre 365 e 395 nm [9, 10, 12].

O espectro mais estreito característico do UV-LED concentra a emissão ao redor de uma banda de radiação, em uma faixa de 20 nm. A Figura 2 apresenta um comparativo entre a emissão de lâmpada UV-LED e a emissão de lâmpada UV convencional de mercúrio.

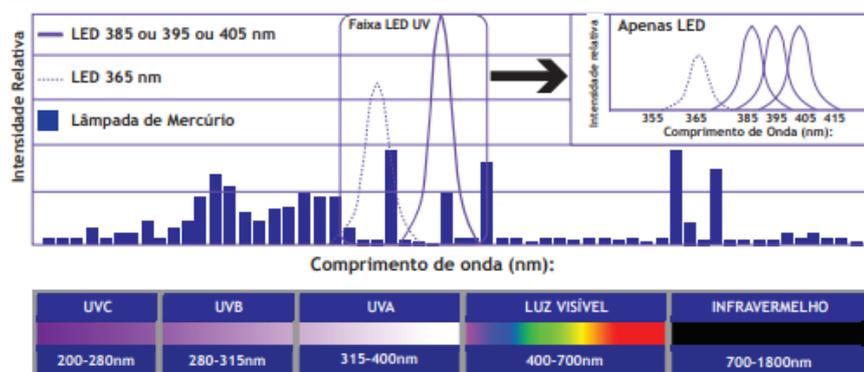


Figura 2 - Comparativo de espectro de radiação: UV convencional *versus* UV-LED [7].

O sistema de resfriamento para sistemas UV-LED é menos dispendioso principalmente devido ao espectro de emissão. Como este é mais específico, não existe radiação na região do Infravermelho (IR) não gerando aquecimento pela radiação. Lâmpadas de UV convencional aquecem acima de 300°C, enquanto que lâmpadas de UV-LED tem aquecimento máximo de 60°C [9, 12].

Como não ocorre emissão de radiação em comprimentos de onda indesejáveis, não há produção de subprodutos. Assim, o emprego de sistemas de exaustão está relacionado somente com o resfriamento do sistema [12].

No entanto o espectro estreito das lâmpadas de UV-LED torna necessário que as formulações reajam adequadamente ao espectro da lâmpada empregada [54]. Além da formulação, o desenvolvimento de fotoiniciadores capazes de atuar de forma mais específica auxiliaria na cura, garantindo eficiência do processo [43, 46]. A Tabela 2 traz alguns dos fotoiniciadores utilizados para tinta UV e suas respectivas bandas de absorção [1].

Tabela 2 - Fotoiniciadores e suas respectivas bandas de absorção (adaptada) [1].

TIPO	PICO DE ABSORÇÃO (nm)
1-hidroxi-ciclohexil-fenil acetofenona	246; 280; 333
Benzofenona (BP)	240; 340
2,4-dietil-tioxantona (DETX)	255; 400
2-metil-1-(4-metilfenil)- 2-morfolinopropan-1-ona (907)	230; 304
Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina oxido	295; 370
$\alpha$ , $\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ -hidroxiacetofenona	245; 280; 331
2,4,6-trimetilbenzoi-difenil-fosfina oxido	295; 368; 380; 393
2-isopropil-tioxantona (ITX)	258; 382

### 3.5 Irritabilidade dérmica

Dermatite de contato é a definição dada ao processo inflamatório ocasionado por agentes irritantes externos quando em contato com a pele. Os dois tipos mais comuns de dermatites de contato são a dermatite alérgica de contato e a dermatite irritante de contato [13, 14].

A dermatite alérgica de contato é uma reação de hipersensibilidade a agentes externos que ocorre em organismos suscetíveis e que já foram sensibilizados por este agente anteriormente. Um organismo não susceptível a um determinado agente

externo não desenvolverá uma dermatite alérgica de contato, mas pode apresentar uma dermatite irritante de contato [13, 36, 48].

A dermatite irritante de contato ocorre devido ao dano direto à pele por agentes físicos, químicos ou mecânicos, que ocorre mais rapidamente do que a capacidade de regeneração da pele. É uma reação imunológica do organismo e, neste caso, não necessita de sensibilização pelo agente inflamatório [13, 36].

A dermatite irritante de contato é o tipo mais comum de dermatite de contato, abrangendo cerca de 80% dos casos de dermatite de contato ocupacional. Este tipo de dermatite é ocasionado, por exemplo, por acrilatos e metacrilatos presentes em tintas de cura UV. Muitos fatores podem facilitar o desenvolvimento desta dermatite, sendo os principais a idade, o sexo, a região do corpo exposta e fatores ambientais como temperatura ambiente, ventilação e umidade, que podem facilitar o processo irritante [36].

Embora a origem do processo alérgico seja diferente, o resultado clínico (físico e histológico) são muito semelhantes. A identificação correta do tipo de dermatite é essencial para tratamento e prevenção. O método mais difundido para avaliar dermatites em humanos é o *patch* teste, sendo extensamente utilizado devido sua facilidade de aplicação e obtenção do resultado, bem como baixo custo [23, 55].

Devido à característica do produto químico a ser testado neste trabalho, não será possível a aplicação de testes em seres humanos, inviabilizando o uso de *Patch test*. Serão aplicados testes seguindo a metodologia *Draize*, aplicados em animais e aproximando o resultado ao comportamento que seria observado em humanos.

### **3.5.1 Metodologia para análise de irritabilidade de dérmica**

A avaliação de irritabilidade dérmica de substâncias químicas é realizada através de teste *in vitro* ou pelo teste *in vivo*. O teste *in vivo* aplica o conceito do *patch* teste, utilizando a metodologia *Draize*, que estabelece parâmetros para escolha de animais a serem testados, dias de teste e tabela de resultados [47]. Embora seja uma metodologia amplamente utilizada, estudos visando impedir o uso de animais em testes de irritabilidade dérmica/ocular estão sendo realizados. A principal oportunidade está na realização do teste *in vivo*, que utiliza células desenvolvidas em laboratório [67, 68]. Questões técnicas relacionadas e o custo para execução ainda impedem a substituição completa do método *Draize*.

O teste *Draize* foi proposto em 1940 para que houvesse uma padronização na avaliação de severidade em reações dérmicas. O teste consiste em raspar os pelos de duas áreas no dorso do animal teste, geralmente coelhos da espécie Coelho Albino Neozelandês, sendo uma área utilizada para teste e a outra utilizada como amostra padrão. No momento da raspagem é importante não ferir a área de teste evitando lesões que possam distorcer o resultado da análise [14, 47].

A substância em teste deve ser colocada sobre uma das regiões raspadas coberta por uma gaze e presa ao corpo por uma fita não irritante. Nos casos em que a substância não puder ser aplicada diretamente sobre a pele, deve-se aplicá-la sobre a gaze e garantir que a mesma tenha boa área de contato e que esteja em contato com a pele durante todo o período de realização do teste [14, 47].

A metodologia de teste propõe avaliações da região em teste nos primeiros 60 minutos de análise e após 24 horas, 72 horas e sete dias. A avaliação ocorre na pele tricotomizada e ilesa, ou seja, pele sem pelos e sem ferimentos, e na pele escarificada, submetida a abrasão de forma a facilitar a entrada na epiderme [14, 47].

O método *Draize* é bastante conhecido e apresenta correlação satisfatória com testes realizados em humanos, o que permite que esta metodologia substitua aplicação do *Patch* teste, apresentando confiabilidade no resultado [32].

### **3.5.2 Tecnologia UV e irritabilidade dérmica**

Processos alérgicos relacionados a tintas de cura UV já foram evidenciados. Os monômeros acrilatos e metacrilatos são os componentes utilizados na formulação com maior probabilidade de gerar dermatites alérgicas [23]. Outro componente possível de gerar irritação é o fotoiniciador.

Conforme Le et. al. (2015), registros de casos de irritabilidade dérmica desencadeadas por monômeros são conhecidos a mais de 50 anos [23]. Os monômeros são amplamente utilizados para baixar a viscosidade de formulações de cura UV, e para isso, apresentam peso molecular baixo. A probabilidade de ocorrer irritabilidade dérmica aumenta conforme a diminuição do peso molecular, pois quanto menor, maior a facilidade de solubilização e difusão na pele [16, 27].

Higgins et. al. (20) apresentam os resultados obtidos com teste de irritabilidade dérmica com monômeros, conforme pode ser observado na Tabela 3 [21, 34].

Tabela 3 - Acrilatos e metacrilatos e resultado em *Patch* teste (adaptado) [21].

Acrilatos e metacrilatos utilizados em impressão	2° dia	4° dia	7° dia
Acrilato de etila 0,1%	++	++	+
Acrilato de 2-hidroxietil 0,1%	++	++	++
Acrilato de hidroxipropil 0,1%	++	++	++
Metil metacrilato 2%	--	++	+
2 – hidroxietil metacrilato 2%	++	++	+
2 – hidroxipropil metacrilato 2%	++	++	++
Trietilenoglicol dimetacrilato 2%	++	++	+
1,4 – butanodiol diacrilato 0,1%	++	++	++
1,6 – hexanodiol diacrilato 0,1%	++	++	++
Dietilenoglicol diacrilato 0,1%	++	++	+
Tripropilenoglicol diacrilato 0,1%	++	++	+
Pentaeritritol triacrilato 0,1%	++	++	+
Ollgotriacrilato (OTA 480) 0,1%	+	+	+
Epoxi acrilato 0,5%	++	++	+
Trietilenoglicol Diacrilato 0,1%	++	++	+

Legenda:

-	Não reagente
+/-	Duvidosa ou apenas eritema
+	Eritema e discreta infiltração
++	Eritema, poucas pápulas
+++	Eritema, muitas e espalhadas pápulas
++++	Eritema, vesículas

O teste epicutâneo *patch* teste utiliza um sistema de pontuação padrão, definido pelo International Contact Dermatitis Research Group (ICDRG). Este sistema de pontuação é conhecido mundialmente e permite inferir qual o grau de irritação determinada substância causa na pele [49].

Muitos casos de processos alérgicos gerados pela utilização de tintas UV já foram relatados e comprovados na condição de tinta úmida, com ou sem contato direto com a pele. Relatos de trabalhadores que apresentaram processos alérgicos e a realização de testes como *Patch test* comprovaram a ocorrência de dermatites e a sensibilização da pele por substâncias como pentaeritritol triacrilato (PETA) e trimetilpropano triacrilato (TMPTA) [16, 23, 50]. Os processos de impressão digital industrial são os que apresentam maior incidência de casos alérgicos, podendo gerar processos alérgicos na região dos olhos e faces mesmo o operador não tendo contato

direto com a tinta. Isso ocorre devido ao processo de aplicação das tintas em impressão digital, onde ocorre à exposição à micropartículas de tinta (dispersão de micropartículas de tinta no ar) aerossolizadas pelo acelerado processo de impressão [13, 20]. Atualmente, existem tecnologias de tintas de cura UV em que não ocorre aerossolização de partículas, eliminando este tipo de irritação [27].

Até o momento, não foram encontrados estudos relacionados a processos alérgicos ocasionados por tintas UV já curadas, no entanto, outros sistemas que utilizam cura UV e que apresentam em sua composição acrilatos e metacrilatos já foram relatados. São situações de processo alérgico secundário, já relatado em casos de implantes dentários produzidos com tecnologia UV, fitas cirúrgicas onde o adesivo tem cura UV, cimento cosmético, entre outros. Todos os materiais citados anteriormente apresentam em sua composição acrilatos e metacrilatos [10, 16, 17, 50].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostra

As formulações de tinta para cura UV foram fornecidas pela empresa Tecbril (Caxias do Sul, RS, Brasil). Foram avaliadas três versões de vernizes identificadas como LB16, J92 e J70. Duas delas formuladas para cura UV convencional (J92 e J70) e uma delas, formulada para cura UV-LED (LB16). Foram formuladas utilizando blendas de oligômeros, de monômeros e de fotoiniciadores, que podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Formulação dos vernizes LB16, J92 e J70

Formulação Componente	LB16	J92	J70
Oligômeros	Resina Amina Acrilada Blenda de resinas acriladas	Resina Amina Acrilada Blenda de resinas acriladas e cloradas	Resina Amina Acrilada Blenda de resinas acriladas e cloradas
Monômeros	HDDA <sup>1</sup>	HDDA TMPEOTA <sup>2</sup>	HDDA TMPEOTA
Fotoiniciadores	Mistura de Fotoiniciadores	Mistura de Fotoiniciadores	Mistura de Fotoiniciadores

<sup>1</sup>HDDA: 1,6 hexanediol diacrilato

<sup>2</sup>TMPEOTA: trimetilpropano etóxi triacrilato

Além dos componentes citados na Tabela 4, também foram adicionados aditivos conforme necessidade de cada formulação. É importante salientar que as formulações não foram desenvolvidas para serem aplicadas neste trabalho: são formulações já existentes, formuladas pela Tecbril para uso em indústrias de bens e consumo. Por já estarem disponíveis e em uso (possuem clientes usuais para estes vernizes), os mesmos não foram modificados, sendo possível avaliar como estes produtos, já comercializados, se comportam com relação à irritabilidade dérmica.

As amostras foram confeccionadas nas dependências da empresa Tecbril, seguindo a fórmula disponibilizada pela empresa. As três amostras foram pesadas separadamente, sendo iniciado pela formulação de identificação J70, seguido da formulação J92 e LB16.

## 4.2 Aplicação

A aplicação foi realizada utilizando a mesma metodologia para todas as amostras. As amostras foram aplicadas com equipamento de aplicação automático por meio de extensor. Foi utilizado extensor de 25  $\mu\text{m}$ , aplicado em dois substratos: vidro e papel. O papel utilizado, a utilização de equipamento automático para aplicação e o extensor são recomendações do fabricante dos vernizes.

O equipamento automático permite manter uniformidade na aplicação, devido a sua estrutura composta por pequenos pesos padrões. Estes pesos mantêm o extensor sobre o substrato, garantindo a camada definida pelo mesmo. Além disso, permite que a aplicação ocorra na mesma velocidade em toda a extensão do substrato, sem interferência da ação humana.

Os dois substratos empregados foram posicionados na bancada do extensor e os vernizes aplicados com a mesma velocidade, peso e extensor. As aplicações realizadas no vidro foram raspadas para utilização nas análises de FTIR, DSC e TGS. As aplicações realizadas em papel foram utilizadas para avaliação visual no teste de aplicação, para teste de cura ao toque e resistência ao risco e no teste de irritabilidade dérmica (Teste *Draize*).

## 4.3 Cura

A cura dos vernizes foi realizada em lâmpada de UV-LED e em lâmpada de mercúrio, conforme pode ser avaliado na Figura 3.

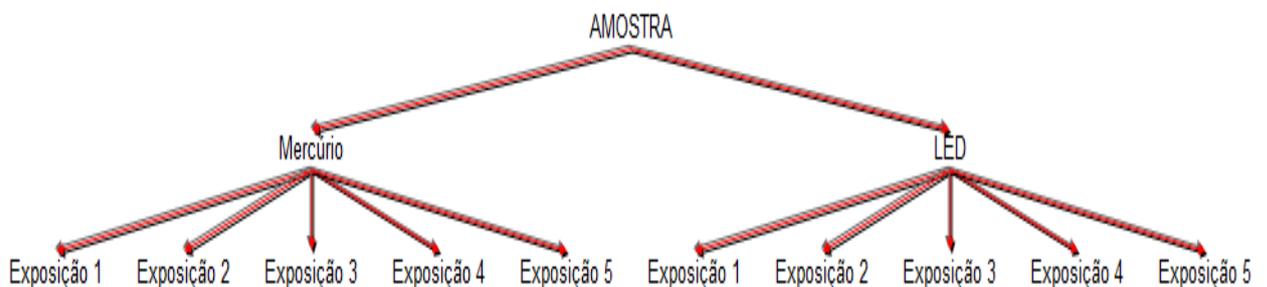


Figura 3 - Esquema de cura aplicado para cada amostra: lâmpada utilizada na cura e número de exposições.

O esquema da Figura 3 demonstra que cada um dos vernizes foi curado em lâmpada de mercúrio e em lâmpada de UV-LED. Para cada verniz foram obtidas 10 amostras, 5 variando exposição à radiação curada em lâmpada de mercúrio e 5 amostras variando exposição à radiação, curada em lâmpada de UV-LED, totalizando 30 amostras curadas e 3 amostras (uma de cada verniz) na condição de não curada (amostra úmida).

A lâmpada UV de mercúrio utilizada foi da marca Alpha Pain e a cura foi realizada em túnel de cura UV marca CQ Nova Cura – Master Paint, com velocidade de 15 m/s e intensidade da lâmpada de 50%. As características de processo seguem as recomendações do fabricante Tecbril e permitem uma exposição à radiação de aproximadamente 8 s. Elas refletem a realidade técnica da indústria e são parâmetros de cura definidos para as amostras desenvolvidas para cura UV com lâmpada de mercúrio.

A cura com lâmpada de UV-LED foi realizada com lâmpada de comprimento de onda de 395 nm em equipamento portátil de marca Fast Curing.

Por ser um equipamento de uso em laboratório, a cura foi realizada de forma estática, na bancada do laboratório, da seguinte forma: após aplicação do verniz, o substrato foi posicionado sobre uma superfície uniforme. Sobre o verniz foi posicionada a lâmpada, utilizando um suporte adequado para manter a distância entre o verniz e a luz invariável. O tempo foi cronometrado, iniciando a partir do acendimento da lâmpada. Cada exposição à radiação durou 8 s. Esta condição é parâmetro de cura definido para a amostra LB16, sendo orientada pelo fabricante.

#### **4.4 Caracterização**

Após confecção das amostras, foram realizados os testes de caracterização úmida e seca, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização úmida e seca.

Análise	Condição da amostra	Método	Objetivo	Local de realização
Viscosidade	Úmida <sup>1</sup>	Norma DIN 4	Atender especificação técnica conforme Boletim técnico da amostra	Tecbril
Aplicação	Úmida	Extensor padrão de 25 µm	Avaliar uniformidade da aplicação, nivelamento do filme e presença de bolhas.	Tecbril
Cura ao toque e resistência ao risco	Após Cura <sup>2</sup>	Equipamentos para cura UV-LED e UV convencional	Verificar, ao toque, se o verniz está curado, sem aspecto pegajoso. Avaliar risco raspando a unha sobre a aplicação.	Tecbril
Avaliar grupos reativos e polimerização	Úmida e após cura	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Verificar alteração química, avaliar polimerização e grupos reativos livres.	IFRS
Avaliar existência de grupos reativos livres	Úmida e após cura	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Verificar polimerização e reações de polimerização incompletas.	IFRS
Avaliar reações de polimerização	Úmida e após cura	Termogravimetria (TGA)	Verificar polimerização e reações de polimerização incompletas.	IFRS
Avaliação de Irritabilidade dérmica	Amostra curada	Metodologia Teste Draize	Verificar reações alérgicas	Pró-ambiente laboratório

<sup>1</sup> úmida: tinta na condição úmida, sem processo de cura.

<sup>2</sup> após cura: tinta na condição seca, após processo de cura.

#### 4.4.1 Viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas conforme método DIN 4. Nesta avaliação, o instrumento Copo Ford (CF), que possui dimensões e volume conhecidos, é preenchido com a tinta. Na parte inferior do copo, há um orifício, que deve ser tampado enquanto verte-se a tinta no seu interior. Após preencher o volume do CF, e certificar-se de que o mesmo está nivelado, libera-se o orifício concomitante com o início de contagem do tempo que deve ser realizado com um cronometro. Após o primeiro corte de tinta, ou seja, a primeira falha no filme de tinta que escorre pelo CF, para-se o tempo e tem-se, no tempo, o resultado de viscosidade.

#### 4.4.2 Aplicação

A avaliação de aplicação realizada com extensor de 25 µm tem o principal objetivo de analisar características estéticas que podem interferir no produto final. Esta

também é uma avaliação comumente utilizada na indústria, e permite inferir de forma rápida e fácil a presença de bolhas, efeito casca de laranja ou indícios que o verniz está contaminado. Esta avaliação facilita a correção dos defeitos, impedindo que sejam desperdiçadas peças úteis.

#### **4.4.3 Cura ao toque e resistência ao risco**

As análises de cura ao toque e resistência ao risco são métodos usuais de fácil inferência utilizados na indústria para avaliar se houve cura e quão eficiente. O teste de cura ao toque consiste em pressionar os dedos contra o filme de tinta curado e verificar se ocorre “pega” ou se o filme de tinta fica marcado após pressão. O teste de resistência ao risco é realizado raspando a unha sobre o filme. Esta avaliação de resistência ao risco é realizada, principalmente, para avaliação de cura superficial [42].

É importante salientar que a cura ao toque não avalia a amostra quimicamente. Embora a reação química esteja intrínseca, esta avaliação não considera quanto reagiu no meio e quanto ainda está livre. Considera apenas, que quando se toca em um filme de tinta seco, o mesmo não marcará ou será transferido para a mão [42].

#### **4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas nas dependências do Instituto Federal de Educação (IFRS – Farroupilha, RS, Brasil) com equipamento Infravermelho Perkin Elmer, modelo Frontier, com faixa de leitura de 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando método de análise por ATR.

A avaliação por FTIR tem como objetivo comparar os grupos químicos presentes na amostra e as ligações químicas presentes antes e depois da cura do filme. Assim, é possível verificar modificações no resultado de infravermelho, que podem ser indicativos de polimerização. Da mesma forma, regiões sem alterações podem ser indicativas de grupos reativos que não polimerizaram.

Foram ensaiadas as amostras sem cura e as amostras expostas 1, 2, 3, 4 e 5 vezes à radiação.

#### 4.4.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foram realizadas nas dependências do Instituto Federal de Educação (IFRS – Farroupilha, RS, Brasil) com equipamento DSC - Perkin Elmer, modelo DSC 6000.

Esta análise permite determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos como reação de cura de um sistema (fotocura) e resistência à temperatura e foram ensaiadas as amostras sem cura e as amostras expostas 5 vezes à radiação.

As análises foram realizadas em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com faixa de temperatura de 25 a 270 °C. A massa utilizada foi de aproximadamente 12 mg para amostras não curadas e em torno de 5 mg para amostras curadas.

#### 4.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas nas dependências do Instituto Federal de Educação (IFRS – Farroupilha, RS, Brasil) com equipamento TGA - Perkin Elmer, modelo TGA 4000.

O objetivo da análise de TGA é avaliar a diferença entre a amostra úmida e a amostra seca quanto a perda de massa e estabilidade térmica da amostra e foram ensaiadas as amostras sem cura e as amostras expostas 5 vezes à radiação.

As análises foram realizadas em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 20 mL/min. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min com faixa de temperatura de 25 a 800 °C. A massa utilizada foi de aproximadamente 11 mg para as amostra não curadas e em torno de 7 mg para amostras curadas.

#### 4.4.7 Irritabilidade Dérmica – Teste *Draize*

O teste de irritabilidade dérmica foi realizado somente em amostra seca, nas amostras J92 exposta à lâmpada UV de mercúrio e LB16 exposta à lâmpada UV LED. O teste foi realizado no laboratório Pró Ambiente, com sede em Porto Alegre, RS,

utilizando a metodologia descrita pelo teste Draize, conforme normativa OED 404, Manual Técnico do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – 05/85 e Manual de Ensaio Tóxicos *in vivo* (Autor: Alba Souza Brito – Unicamp – 1994).

O teste foi realizado em coelho da espécie Albino Neozelandês. Os animais foram mantidos em gaiolas individuais durante o teste e o teste ocorreu em pele depilada com e sem escarificação. Duas regiões depiladas foram mantidas como áreas controle.

Cada amostra foi posicionada sobre quatro regiões depiladas, sendo uma das regiões, escarificada. As amostras foram cobertas com gaze e fita crepe. O contato entre amostra e pele foi mantido por 24 horas. Após este período a amostra foi removida e a pele lavada com água deionizada. A pele foi observada após 60 minutos, 24 horas, 72 horas e sete dias.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Viscosidade

Os resultados para a viscosidade de cada uma das amostras estão apresentados na Tabela 6. Todas as amostras testadas apresentaram resultado dentro do intervalo pré-definido no Boletim Técnico de cada um dos vernizes.

Tabela 6 - Avaliação de viscosidade conforme norma DIN 4.

Verniz	Viscosidade	
	Parâmetro da formulação	Viscosidade
LB16	109" +/- 10" CF 08	115"
J92	22" +/- 2" CF 06	21"
J70	45" +/- 5" CF 06	48"

O resultado obtido na viscosidade é característico para cada uma das formulações. Considerando que são formulações comerciais, as características variam de acordo com o resultado esperado após cura (estético, resistência, entre outros). A viscosidade é um reflexo de todas estas informações utilizadas para a formulação.

Embora existam diferenças de viscosidade significativas, os parâmetros de cura estão de acordo com a formulação.

### 5.2 Aplicação

Na avaliação de aplicação, utilizando extensor de 25 µm, todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento: camada regular, sem aspecto de casca de laranja ou bolhas.

O resultado do teste de aplicação já era esperado devido a estes serem vernizes já comercializados. A utilização destes materiais no acabamento de peças exige que apresentem uniformidade na aplicação, baixa formação de bolhas e nivelamento perfeito, principalmente o verniz identificado como J92, pois apresenta acabamento com brilho. Embora toda a formulação interfira no aspecto final da

aplicação, a utilização de aditivos adequados é fundamental para o aspecto estético do verniz. Para as formulações testadas neste trabalho os principais aditivos influenciadores no aspecto estético são o anti-espumante e os niveladores [33, 38].

### **5.3 Cura ao Toque e Resistência ao Risco**

No teste de cura ao toque e resistência ao risco, todas as amostras curadas com lâmpada UV de mercúrio apresentaram resultado positivo desde a primeira exposição à radiação: sem marcas relacionadas à pressão dos dedos e sem riscos.

A avaliação com lâmpada de UV-LED apresentou resultados diferentes de acordo com a amostra. Apenas a amostra LB16, desenvolvida especialmente para cura com lâmpada de UV-LED, não apresentou marcas no teste de cura ao toque e apresentou resistência ao risco desde a primeira exposição à radiação. A amostra J92 apresentou aspecto pegajoso após processo de cura. Foi possível perceber que houve polimerização, pois da primeira exposição à radiação, para a quinta, houve menor pega no filme de verniz.

Devido aos componentes da formulação, sabe-se que, por ser 100% UV, a diminuição da pega não está relacionada à evaporação de solvente orgânico [35]. No entanto, este resultado não está conforme os padrões da indústria indicando inviabilidade técnica para uso nas condições atuais, sendo necessário ajuste de formulação para que possa ser utilizada com este equipamento. Devido ao aspecto pegajoso, não foi realizado teste de resistência ao risco.

A amostra J70 apresentou cura ao toque após cinco exposições à radiação UV. No entanto, mesmo após a quinta exposição, apresentou riscos no teste de resistência ao risco, indicando que a cura na superfície ainda está ineficiente. A reprovação no teste de resistência ao risco e a necessidade de período extenso de exposição à radiação (cerca de 40 s considerando as 5 exposições) inviabilizam, industrialmente, a utilização deste acabamento com UV-LED, considerando a realidade industrial atendida pela empresa Tecbril.

A Tabela 7 traz um resumo dos resultados de cura ao toque e resistência ao risco.

Tabela 7 - Resultados: teste de cura ao toque e resistência ao risco

Amostra	Equipamento de cura	Nº de exposições necessárias	Avaliação cura ao toque	Avaliação resistência ao risco
LB16	LED	Uma	OK	OK
	Mercúrio	Uma	OK	OK
J92	LED	Cinco	NOK	NOK
	Mercúrio	Uma	OK	OK
J70	LED	Cinco	OK	NOK
	Mercúrio	Uma	OK	OK

#### 5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras J92 e J70 curadas com lâmpada de UV-LED não foram ensaiadas devido ao resultado obtido nos testes de cura ao toque e resistência ao risco. As amostras LB16, J92 e J70 curadas em lâmpada UV de mercúrio e LB16 curada em lâmpada de UV-LED foram avaliadas por meio do ensaio de FTIR.

As análises de FTIR confirmaram a ocorrência de polimerização dos vernizes avaliados. Para todos os casos avaliados, a amostra úmida apresentou um perfil de curva diferente da amostra curada, independente da fonte de radiação de cura, indicando que houve polimerização.

A amostra J92 apresentou o mesmo resultado no FTIR para amostra curada com lâmpada UV de mercúrio quando exposta uma vez à radiação, e quando exposta duas, três, quatro e cinco vezes. A Figura 4 mostra o resultado de FTIR comparando a amostra não curada e as amostras curadas expostas uma e cinco vezes (os resultados das exposições duas, três e quatro vezes foram suprimidas).

Comparando as amostras ocorreram modificações significativas em  $1723\text{ cm}^{-1}$  relacionado às ligações C=O, em  $1408\text{ cm}^{-1}$ , região característica de ligações C-O e na faixa de  $600\text{ cm}^{-1}$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  (regiões  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $809\text{ cm}^{-1}$ ,  $981\text{ cm}^{-1}$ ,  $1058\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$ ,  $1268\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada com as vibrações de estiramento das ligações C-O e da quebra de ligações insaturadas (C=C) indicando ocorrência de reação de reticulação após exposição à radiação UV [40, 52, 53, 58]. Ainda, na amostra não curada foi identificado na banda de  $1634\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupos acrilatos. Este

ponto desaparece na amostra curada, indicando que este grupo reativo sofre modificações e desaparece após o processo de cura [11].

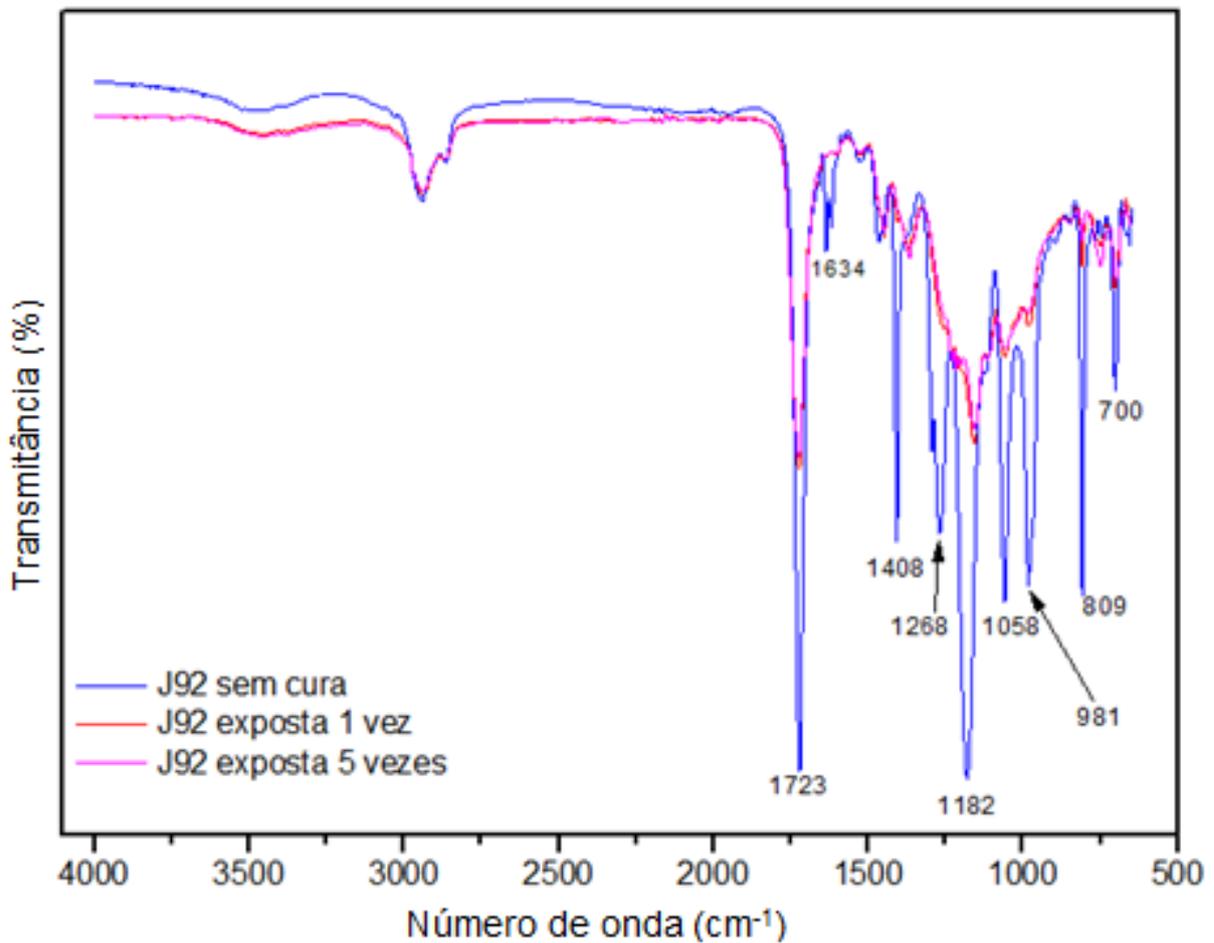


Figura 4 - Amostra J92 sem cura e após processo de cura - lâmpada UV de mercúrio.

Para a amostra J70, todas as amostras curadas apresentaram resultados diferentes na análise de FTIR, por esse motivo, optou-se por apresentar somente os resultados da amostra não curada e das amostras expostas a radiação uma e cinco vezes (Figura 5).

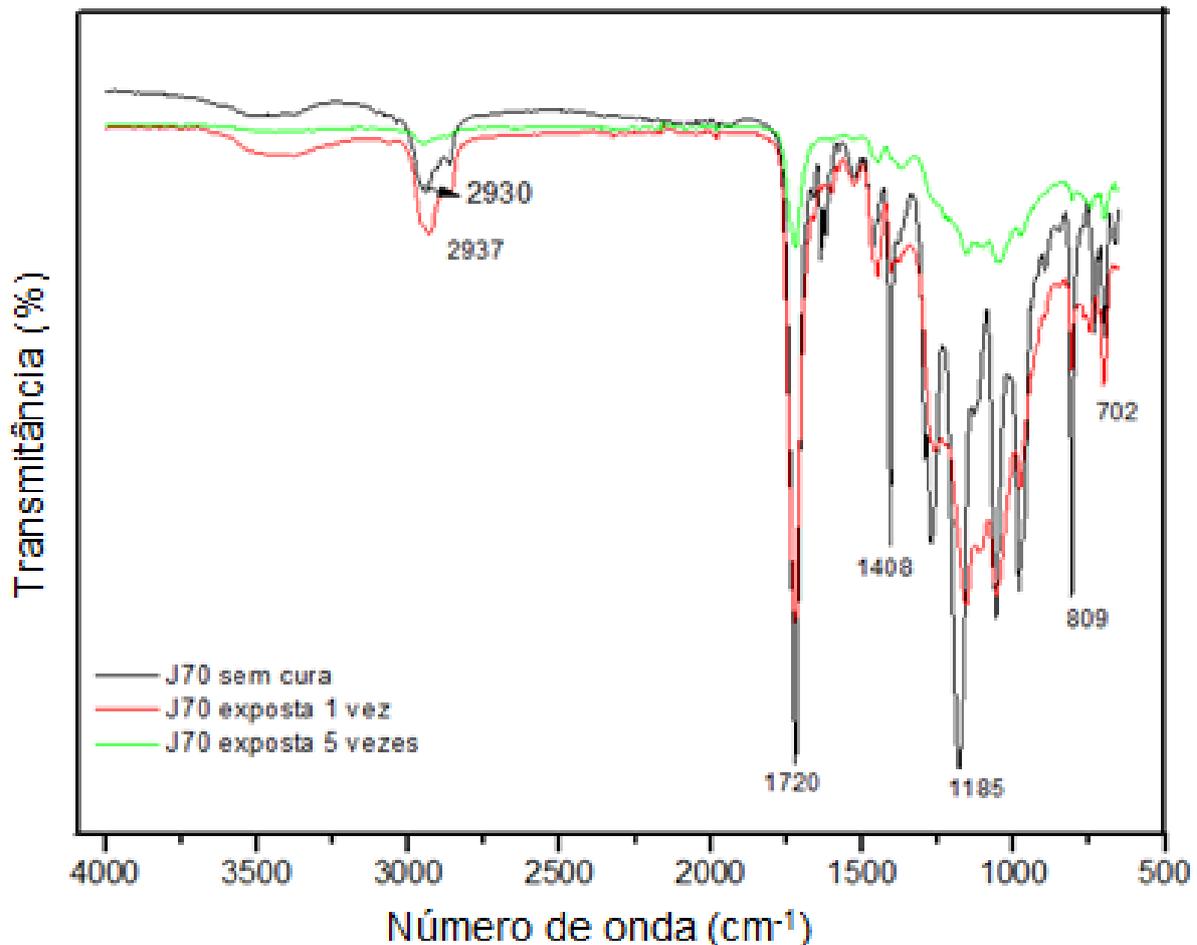


Figura 5 - Amostra J70 sem cura e após processo de cura - lâmpada UV de mercúrio.

Embora a avaliação na indústria aponte para um resultado positivo quanto a cura, a diferença observada por meio da análise de FTIR indica que, provavelmente, as reações de polimerização continuam ocorrendo com o aumento da exposição à radiação.

Comparando as amostras, ocorreram modificações significativas em  $1720\text{ cm}^{-1}$  relacionado às ligações C=O, em  $1408\text{ cm}^{-1}$ , região característica de ligações C-O e na faixa de  $600\text{ cm}^{-1}$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  (regiões  $702\text{ cm}^{-1}$ ,  $809\text{ cm}^{-1}$ ,  $1185\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada com as vibrações de estiramento das ligações C-O e da quebra de ligações insaturadas (C=C) indicando ocorrência de reação de polimerização após exposição à radiação UV [40, 52, 53, 59].

A amostra LB16 curada com lâmpada UV de mercúrio apresentou, assim como a amostra J70, variações na intensidade das bandas, quando exposta uma vez a radiação em comparação com aquelas expostas duas, três, quatro e cinco vezes,

independente da fonte de radiação utilizada. Embora apresente resultado satisfatório para a indústria, quimicamente a estrutura da amostra segue modificando conforme recebe mais radiação UV. As regiões modificadas são semelhantes aquelas da amostra J70, conforme pode ser observado na Figura 6. As variações encontradas entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  ( $809\text{ cm}^{-1}$ ,  $981\text{ cm}^{-1}$ ,  $1055\text{ cm}^{-1}$  e  $1146\text{ cm}^{-1}$ ), evidenciam o rompimento de ligações insaturadas. Apresentou também modificação entre  $1721\text{ cm}^{-1}$  relacionadas à ligação química C=O [38, 40, 52, 59].

A comparação entre amostras da LB16 (Figura 6), com e sem processo de cura, repete o observado para a amostra J70. Assim, é possível identificar que ocorre modificação entre a amostra sem processo de cura e aquela que recebe radiação UV, o que indica polimerização.

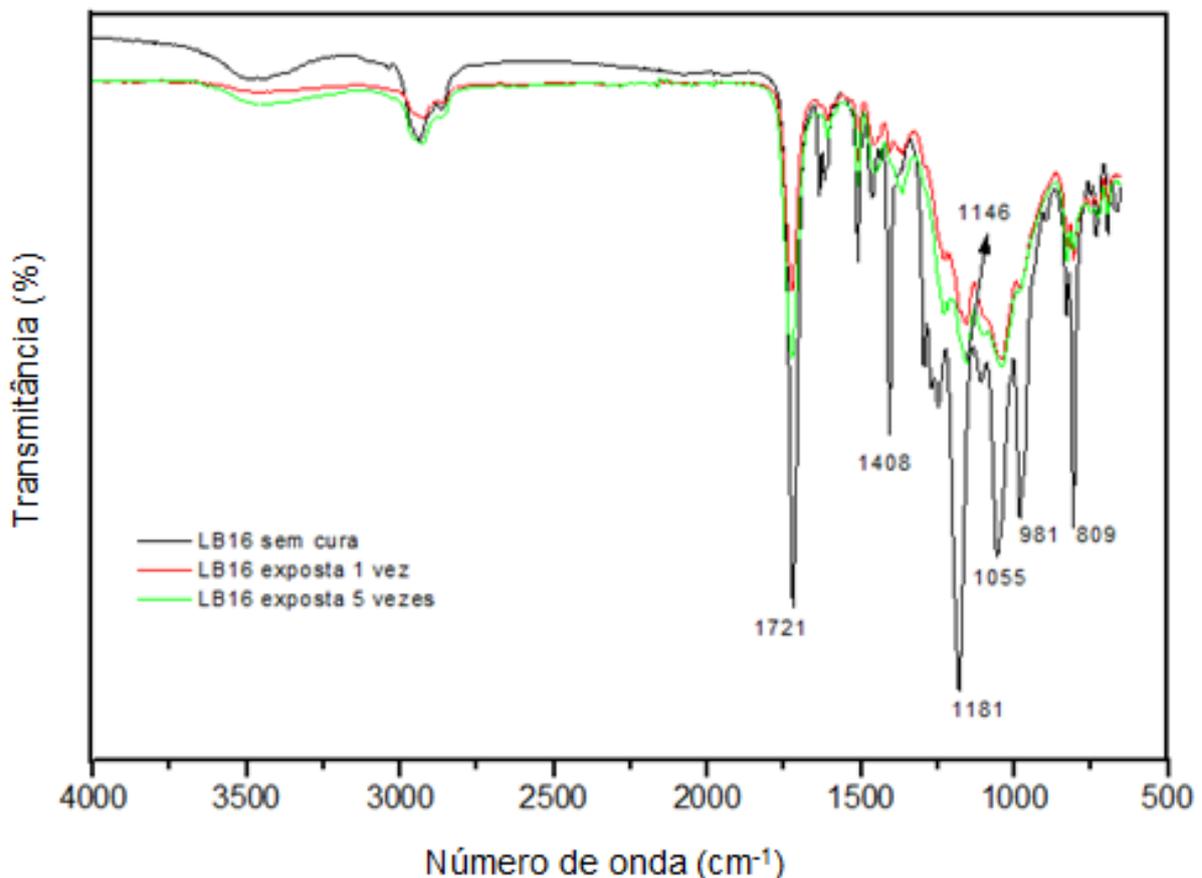


Figura 6 - Amostra LB16 sem cura e após processo de cura - lâmpada UV de mercúrio

A amostra LB16 exposta à radiação UV-LED apresentou variações significativas com relação ao número de exposições. Como pode ser avaliado na Figura 7, todas as exposições apresentaram resultados diferentes quando avaliadas

por FTIR. As alterações ocorrem nas mesmas regiões que as amostras J70 e LB16 curada com lâmpada UV de mercúrio. Da mesma forma, a comparação entre as amostras sem processo de cura e com processo de cura também indicou que houve polimerização.

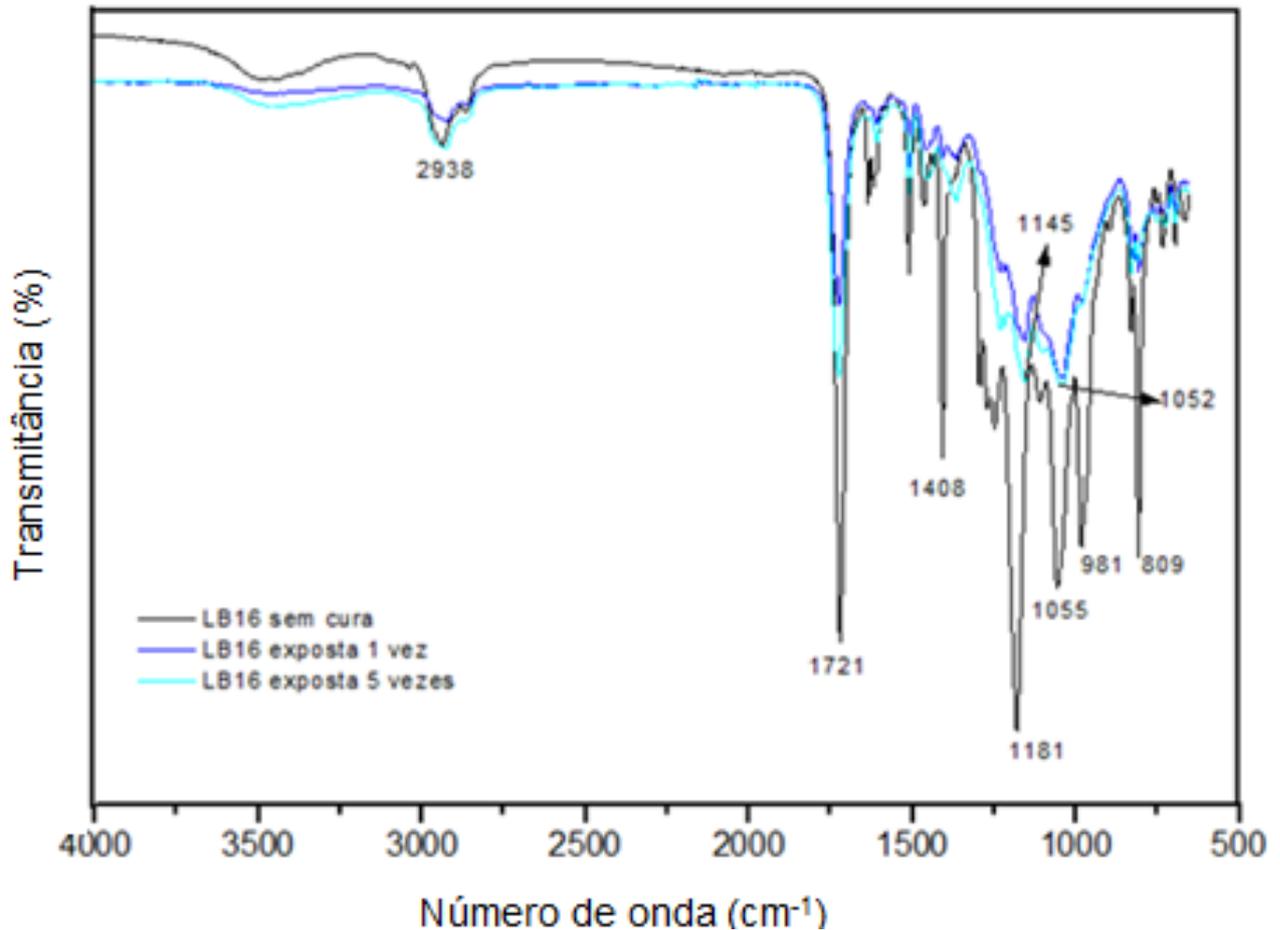


Figura 7 - Amostra LB16 sem cura e após processo de cura - lâmpada UV-LED.

### 5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de tinta J92 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio é apresentada na Figura 8. Pode-se visualizar eventos térmicos significativos, para a amostra J92 não curada, consistindo em uma banda em torno de 25 a 50 °C, outro evento térmico que ocorre na faixa de 100 a 125 °C e um terceiro evento que ocorre em torno de 170 °C.

As bandas exotérmicas se referem à temperatura de reticulação ( $T_{\text{reticulação}}$ ) e

estão relacionados ao processo de cura e reticulação da resina [56, 57, 60]. Analisando a amostra exposta à lâmpada UV de mercúrio, o perfil da curva se modifica claramente, sendo verificado então um ombro entre, aproximadamente, 35 e 75 °C, indicando um possível processo de polimerização residual [60].

Desta forma, os resultados corroboram com aqueles verificados nos ensaios de cura ao toque e resistência ao risco, e também na análise de FTIR, em que a amostra é polimerizada e curada após exposição à lâmpada de mercúrio. No entanto, a informação acrescentada pela análise de calorimetria exploratória diferencial mostra que o grau de cura alcançado não é completo.

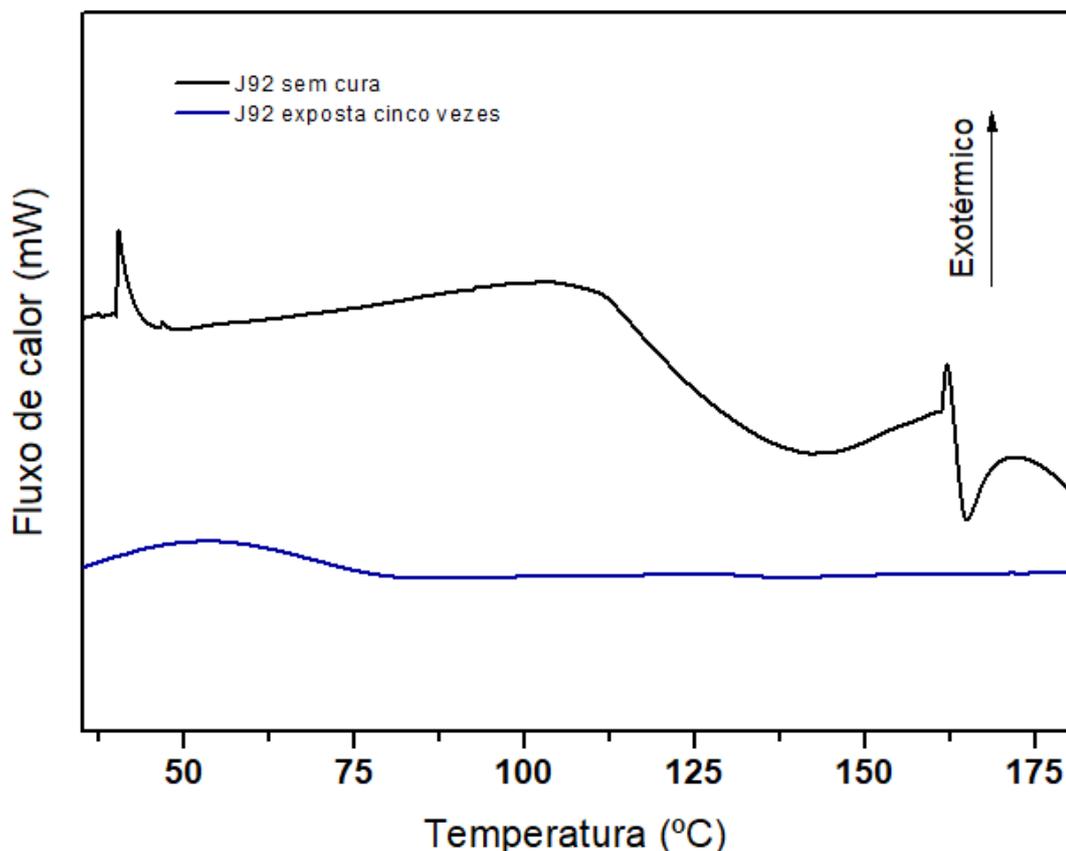


Figura 8 - Amostra J92 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio.

A análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de tinta J70 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio é apresentada na Figura 9.

A amostra J70 não curada apresenta eventos térmicos significativos, consistindo em uma modificação exotérmica na curva que inicia em torno de 130°C e finaliza em torno de 160 °C. Conforme Ruiz et. al. (2002), este evento exotérmico

caracteriza processo de reticulação induzido por calor [61].

Analisando a amostra exposta à lâmpada UV de mercúrio, o perfil da curva se modifica levemente, sendo verificado um evento endotérmico entre, aproximadamente, 170°C e 175°C, indicando um possível processo de polimerização residual [56, 57, 60].

Os resultados obtidos em DSC para a amostra J70 exposta 5 vezes à radiação ratificam àqueles encontrados nas análises de cura ao toque e resistência ao risco, e também na análise de FTIR, em que a amostra é polimerizada e curada após exposição à lâmpada de mercúrio. No entanto, a informação acrescentada pela análise de calorimetria exploratória diferencial mostra que o grau de cura alcançado não é completo.

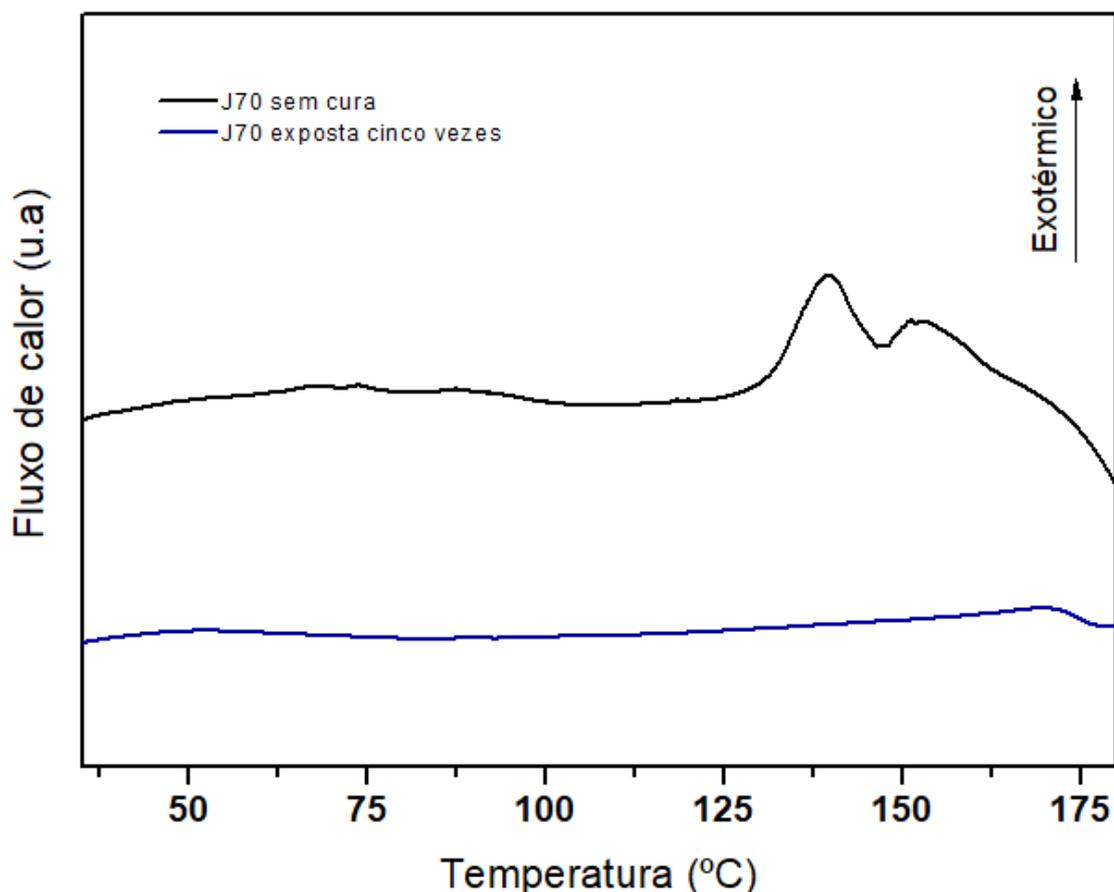


Figura 9 - Amostra J70 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio.

Semelhante ao resultado obtido com a amostra J92 e J70, tem-se o resultado da amostra LB16 (Figura 10). A análise de calorimetria exploratória diferencial para a

amostra de tinta LB16 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio e exposta 5 vezes a lâmpada de LED é apresentado na Figura 10.

A amostra sem processo de cura apresenta evento exotérmico entre, aproximadamente, 140°C e 155°C, representativo de reação de polimerização [56, 57, 60]. Esta banda não é observada nas amostras curadas, independente do processo de cura ter ocorrido com lâmpada de LED ou com lâmpada de mercúrio.

No entanto, as amostras curadas, independente da fonte de radiação UV utilizada, apresentam modificação clara nos perfis de curvas, sendo verificado um ombro entre, aproximadamente, 35°C e 75°C, indicando um possível processo de polimerização residual [60].

Da mesma maneira que as demais amostras, a análise de DSC confirma o que foi verificado nas análises anteriores e apresenta informação sobre as amostras curadas, indicando que o grau de cura alcançado não é completo.

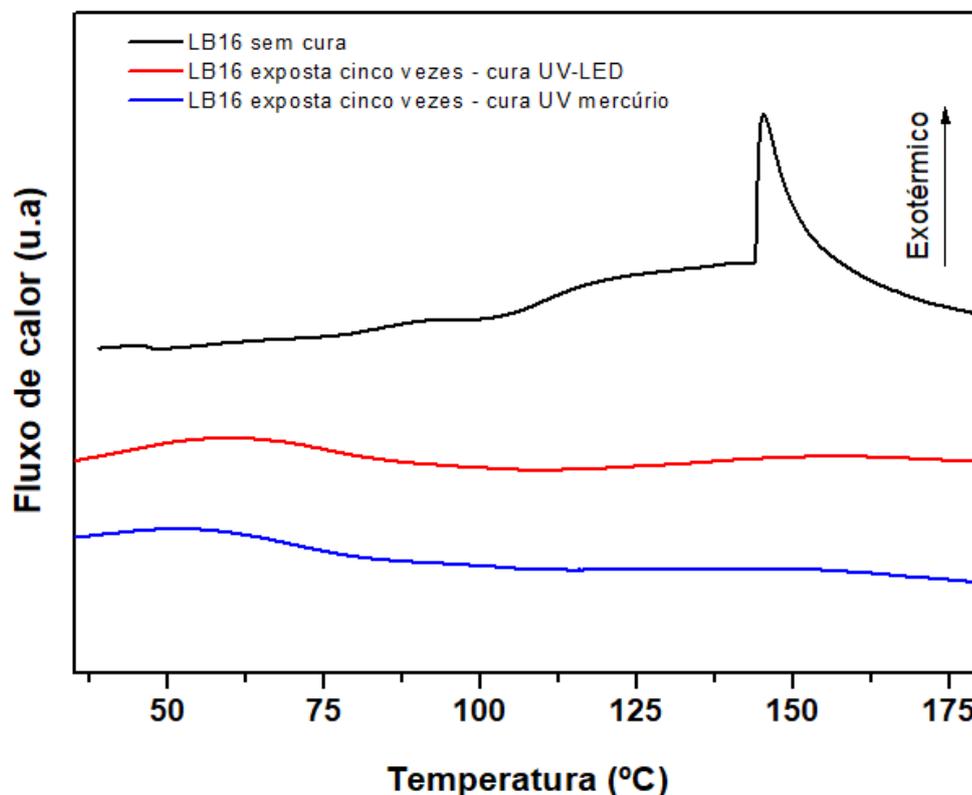


Figura 10 - Amostra LB16 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio e lâmpada UV-LED.

Embora todas as amostras sejam desenvolvidas para cura UV (mercúrio ou LED), as características como viscosidade de aplicação, aspecto estético requerido e resistência mecânica e química exigidas pelo cliente, que variam de uma formulação para outra, resultam em pequenas variações nos perfis de curva para cada uma delas.

## 5.6 Termogravimetria (TGA)

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica (TGA) e as curvas derivadas da análise termogravimétrica (DTGA) para a amostra de tinta J92 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio são apresentados na Figura 11.a e 11.b, respectivamente.

De acordo com a Figura 11, pode-se perceber que a amostra não curada apresenta dois eventos de perda de massa principais, com máxima velocidade de degradação em 203 °C e 472 °C, e um ombro em 330 °C. A amostra J92 sem cura, conforme observado no DSC, apresenta eventos térmicos relativos às reações de polimerização que ocorrem em temperaturas de até 170°C. Esta reação exotérmica ocorre devido ao rápido aumento de temperatura dos monômeros, o que ocasiona volatilização de parte da amostra não polimerizada [61].

Por este motivo é possível perceber que a amostra não curada apresenta banda em 203°C, característico da volatilização pós processo de polimerização, e também devido a presença de alguns componentes da formulação de baixa massa molar, que também são responsáveis pela presença do ombro em 330 °C. Já o evento relativo à temperatura máxima de degradação verificada em 472°C é característico do processo de degradação da resina polimérica [58, 59].

Para a amostra J92 exposta 5 vezes ao processo de cura com lâmpada UV de mercúrio, o perfil de curva apresentado na Figura 11.a evidencia um aumento na estabilidade térmica quando comparado com a amostra que não passou pelo processo de cura. Isso pode ser confirmado pela Figura 11.b, em que o evento relativo à temperatura máxima de degradação em 203 °C ocorre de maneira sutil, e a presença de duas novas modificações em aproximadamente 100 °C podem ser justificadas pela presença de umidade na amostra. Isso significa que praticamente todos os componentes da formulação participaram do processo de reticulação e praticamente

não ocorreu volatilização, indicando que o principal evento de perda de massa apresentado para esta amostra está relacionado à degradação da resina polimérica reticulada. Estes resultados corroboram com o que foi verificado no DSC.

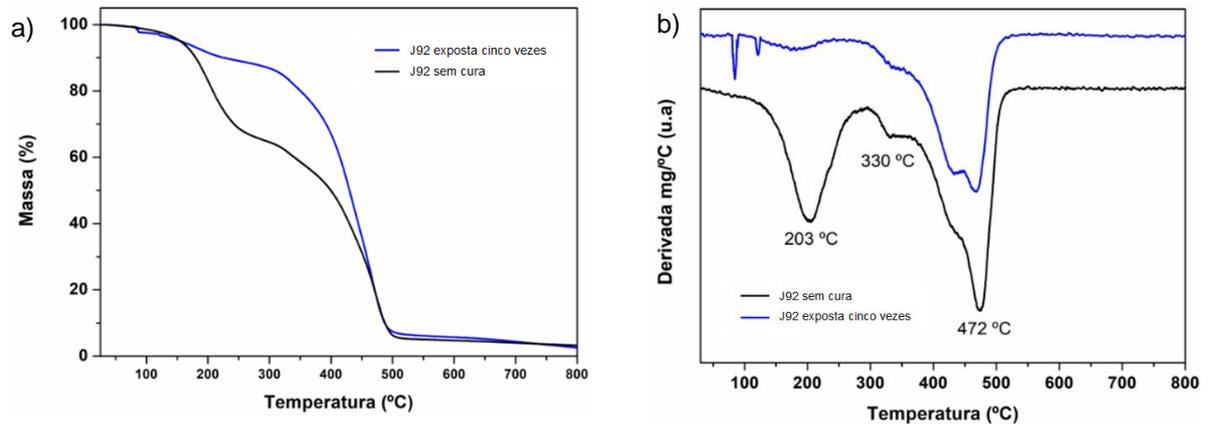


Figura 11 - Amostra J92 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio. Figura 11.a: Curva TGA. Figura 11.b: Curva DTGA

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica (TGA) e as curvas derivadas da análise termogravimétrica (DTGA) para a amostra de tinta J70 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio são apresentados na Figura 12.a e 12.b, respectivamente.

Analisando a Figura 12, é possível perceber que a amostra não curada apresenta três eventos de perda de massa principais em 194°C, 351°C e 464°C. A amostra J70 não curada, conforme observado no DSC, apresenta eventos térmicos em torno de 130°C e que finalizam em torno de 160 °C, característico de processo de reticulação induzido por calor [61].

Esta informação obtida na análise de DSC permite inferir que o evento de perda de massa em 194°C está relacionado à reticulação induzida por calor. Como esta amostra foi desenvolvida para cura UV, a cura induzida por calor provoca volatilização de componentes como fotoiniciador e monômeros, ocasionando a perda de massa [61].

Este mesmo processo de reticulação é responsável pelos eventos seguintes, em 315°C (menos significativo) e em 351°C. O evento relativo à temperatura máxima de degradação verificada em 464°C é característico do processo de degradação da resina polimérica [58, 59].

A amostra J70 exposta cinco vezes ao processo de cura com lâmpada UV de mercúrio apresentada na Figura 12.b, indica maior estabilidade térmica quando comparada com aquela sem processo de cura, podendo ser percebido que apenas dois eventos relativos a perda de massa em 293°C e em 464°C.

O evento relativo a perda de massa por reticulação induzida por calor evidenciado na amostra sem cura (Figura 12.b, na banda de 194°C), é percebido aqui como uma leve modificação no perfil da curva.

Conforme observado por Santa Catarina (2015), processos degradativos de resina acrílica podem ocorrer em duas etapas, indicando que os eventos significativos relativos à perda de massa com velocidade máxima de degradação em 293°C e 464°C, estão relacionados à degradação da resina polimérica utilizada [58, 59, 62].

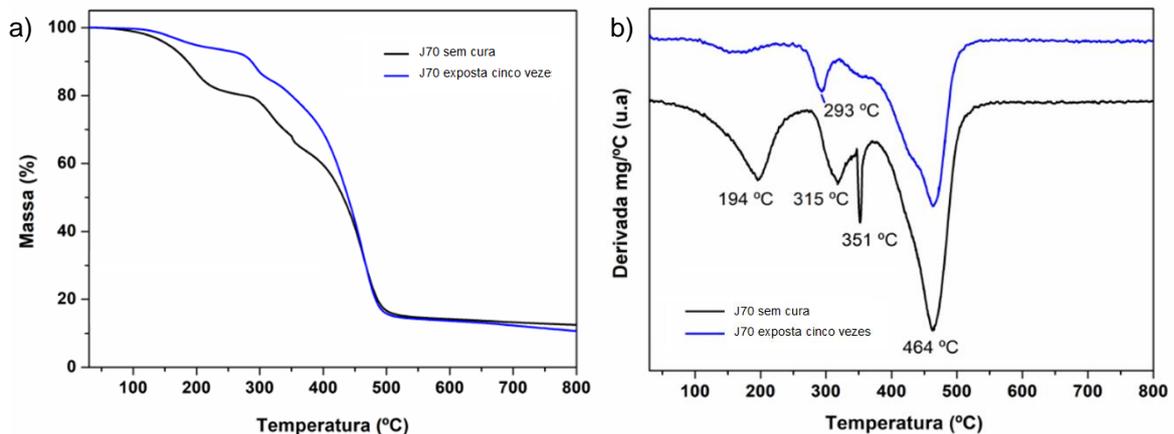


Figura 12 - Amostra J70 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio. Figura 12.a: Curva TGA. Figura 12.b: Curva DTGA

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica (TGA) e as curvas derivadas da análise termogravimétrica (DTGA) para a amostra de tinta LB16 sem passar pelo processo de cura UV (sem cura) e após realizado o processo de cura exposta 5 vezes à lâmpada UV de mercúrio e a lâmpada de UV-LED são apresentados na Figura 13.a e 13.b, respectivamente.

Os resultados estão muito semelhantes aqueles avaliados na amostra J92 e J70. A amostra LB16 não curada apresenta dois eventos de perda de massa principais em 209°C e 428°C. A amostra sem processo de cura, conforme observado no DSC, apresenta evento exotérmico entre, aproximadamente, 140°C e 155°C, representativo de reação de polimerização [56, 57, 60].

Esta informação obtida na análise de DSC permite inferir que o evento de perda de massa em 209°C está relacionado à reticulação induzida por calor. Como esta

amostra foi desenvolvida para cura UV, a cura induzida por calor provoca volatilização de componentes como fotoiniciador e monômeros, ocasionando a perda de massa [61].

O evento ocorrido, com máxima velocidade de degradação em 428°C, é decorrente de processo de degradação da resina polimérica utilizada na formulação [58, 59]. As duas amostras curadas, com lâmpada de mercúrio e lâmpada UV-LED, apresentam perfis termogravimétricos muito semelhantes, com um único evento de perda de massa principal, com máxima velocidade de degradação em 434°C e 436°C, respectivamente. Esse evento é característico de processo de degradação da resina polimérica utilizada na formulação [58, 59].

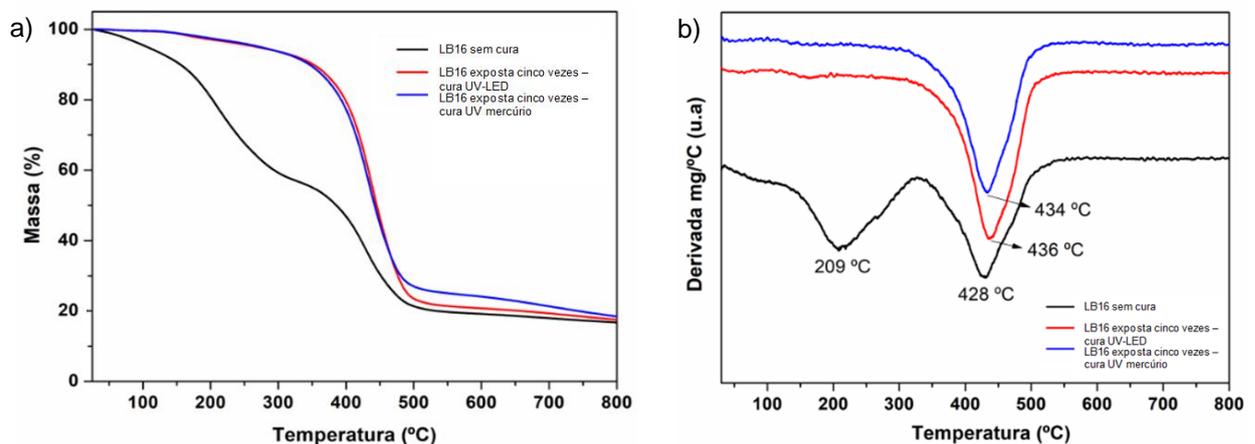


Figura 13 - Amostra LB16 sem cura e após processo de cura – lâmpada UV de mercúrio e lâmpada UV-LED. Figura 13.a: Curva TGA. Figura 13.b: Curva DTGA

## 5.7 Irritabilidade Dérmica – Teste *Draize*

A análise de irritabilidade dérmica por meio de teste *Draize* foi realizada em duas amostras utilizadas neste estudo. Com base nos resultados de FTIR, DSC e TGA foram definidas as amostras J92 curada em lâmpada de mercúrio e a amostra LB16 curada em lâmpada de LED.

A amostra J92, na análise de FTIR e comparando com as demais amostras, apresentou perfil de curva característico para amostra curada e para a amostra não curada (sem exposição à radiação). Para a amostra curada, o perfil de curva se repete nas exposições de 1 a 5 vezes, indicando que não houve evolução na polimerização de acordo com o aumento de exposição à radiação UV. Este resultado foi decisivo na definição desta amostra para realização do teste *Draize*.

As demais amostras ensaiadas em FTIR apresentam modificações no perfil das curvas de acordo com o aumento da exposição UV, indicando que, possivelmente, reações de polimerização seguiram ocorrendo.

As análises de DSC e TGA, para todas as amostras ensaiadas, indicaram processos de polimerização residual, evidenciando que o processo de cura não foi completo.

Considerando os resultados das análises e as formulações empregadas neste trabalho, além da amostra J92, optou-se por realizar o teste de irritabilidade dérmica por meio de teste *Draize* na amostra LB16 curada com lâmpada de UV-LED. A tecnologia de cura com LED é recente e é considerada um diferencial no processo de cura UV. Esta análise permitirá verificar a condição alergênica desta amostra quando comparada com uma amostra no processo de cura UV com lâmpada de mercúrio, que é um processo conhecido e bastante difundido na indústria.

As amostras ensaiadas apresentaram resultados satisfatórios na análise de teste *Draize*. Tanto a análise em pele ilesa quanto aquela realizada em pele escarificada indicaram não ocorrência de processos alérgicos.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As avaliações de FTIR, embora não sejam conclusivas, permitiram verificar que houve polimerização por meio da comparação entre as amostras úmidas e aquelas curadas. Estas diferenças foram corroboradas pelas análises de DSC e TGA, onde foi possível identificar resultados diferentes para as amostras curadas e aquelas não curadas.

O teste *Draize*, realizado apenas com as amostras J92 curada em lâmpada de mercúrio e LB16 curada em UV-LED apresentaram resultado não irritante.

Considerando os resultados, é possível inferir que existe segurança quanto à não geração de processos alérgicos quando a amostra é exposta 5 vezes à radiação.

Para a amostra J70, a não realização de teste *Draize* impede inferir que esta amostra, após exposta 5 vezes à radiação, não gerará processos irritantes. Para a amostra J92, embora não tenha sido percebida diferença entre a amostra exposta uma vez e aquela exposta 5 vezes à radiação, as análises de DSC e TGA indicaram processos de polimerização residuais, o que comprova que a cura não foi completa. A análise de teste *Draize* foi negativa, permitindo inferir que a polimerização residual pode ser pouco significativa, quando consideramos os resultados de FTIR, DSC e TGA.

A amostra LB16 apresentou discrepâncias entre as exposições (uma à cinco vezes) à radiação UV no teste de FTIR, indicando que ainda polimerizava conforme era exposta à radiação. As análises de DSC e TGA indicaram processos de polimerização residuais. O teste *Draize* apresentou resultado não irritante, permitindo inferir que as variações em FTIR, observadas nas amostras expostas de 1 a 4 vezes à radiação, podem ser desconsideradas se expomos a tinta à radiação UV por cinco vezes, pois nesta condição, a mesma não gera processos alérgicos.

Os resultados obtidos em teste *Draize* são indicativos que análises como FTIR, DSC e TGA poderiam ser aplicados para avaliação indireta de irritabilidade dérmica, para tintas de cura UV, na condição de verniz curado (filme seco). No entanto, faz-se necessário estudo mais aprofundado, abrangendo um número maior de formulações, quantificando percentual de polimerização e identificação o percentual de polimerização mínima para não ocorrência de processo alérgico de acordo com a formulação.

## REFERÊNCIAS

- [1] FAZENDA, Jorge R. M. (Coord). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2ª ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995.
- [2] LU, Chunmeng; et. al. In-situ, simultaneous milling, coating and curing of brittle particulates pre-coated with a LED UV-curable formulation in a fluid energy mil. **Powder Technology**, Elsevier, n. 218, p. 169 – 175, dez. 2012.
- [3] Rad Tech International North America. **The North American Market for UV+EB Technology**. Dez, 2013.
- [4] XIAOLI, Li; et. al. **Analysis of UV-LED curing technology and existing problems of varnish for printed matter**. International Conference on Innovative Material Science and Technology (IMST), 2016.
- [5] SCARSELLA, Joseph B.; ZHANG, Nan; HARTMAN, Thomas G. Identification and Migration Studies of Photolytic Decomposition Products of UV-Photoinitiators in Food Packaging. **Molecules**, MDPI, 2019.
- [6] HEPING, Xu; et. al. UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties. **Progress in Organic Coating**, Elsevier, n.73, p. 47 – 53, ago. 2012.
- [7] ANAND, Richa. UV LED Curing for Medical Devices. Emphasis On UV-LED Curing, **Medical Design Technology**, p. 14 -16, mar. 2012.
- [8] CLEARY, Nessian. Artigo FESPA: **Por que a cura LED está ganhando espaço em grande formato**. Publicado por Fespa.com. Disponível em: <<https://www.fespabrasil.com.br/pt/noticias/artigo-fespa-cura-led-ganha-espaco-grande-formato>> Acesso em 19 fev 2020..
- [9] EXNER, Dirk. **Handbook of Industrial Inkjet Printing: A Full System Approach**. 1º ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- [10] LANDRY, Véronic et. al. UV-LED Curing Efficiency of Wood Coatings. **Coatings**, MDPI, n. 5, p. 1019 – 1033, 2015.
- [11] ÇAKIR, Tuba Canak; SERHATLI, I. Ersin. Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, n. 76, p. 388 – 399, 2013.
- [12] ALBORUM. **Novas capacidades de cura UV e Tecnologia**. Disponível em: <<https://www.alborum.com/as-novas-possibilidades-da-cura-uv/>> . Acesso em 01/06/2020.
- [13] TAN, Cher-Han ; RASOOL, Sarah; JOHNSTON, Graham A. Contact dermatitis: Allergic and irritant. **Clinics in Dermatology**, Elsevier, n. 32, p. 116 – 124, 2014.

- [14] OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS. **In Vitro Skin Irritation: Reconstructed Human Epidermis Test Method**. OECD 439, 2013.
- [15] ROGERO, Sizue O.; MALMONGE, Sônia M.; LUGÃO, Ademar B.; IKEDA, Tamiko I.; MIYAMARU, Lúgia; CRUZ, Aurea S. Biocompatibility Study of Polymeric Biomaterials. **Artificial Organs**, Blackwell Publishing Inc.; n.27, p. 424 – 427, 2003.
- [16] FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY. Dermatitis from a Urethane Acrylate in UV Ink. **Food and Chemical Toxicology**, Elsevier, v. 22. n. 6, p. iii-xi, 1984.
- [17] MESTACH, Lien; HUYGENS, Sara; GOOSSENS, Na; GILISSEN, Liesbeth. Allergic contact dermatitis caused by acrylic-based medical dressings and adhesives. **Contact Dermatitis**, Wiley, 2018.
- [18] MAHADEVIA, Ankit A.; WEILAND, David; KVAMME, Peter; MURPHY, Kieran P.J.; SRINIVAS, Abhishek; WYSE, Gerald. Polymethylmethacrylate Contact Dermatitis after Vertebroplasty. **Journal of Vascular and Interventional Radiology**, v.19, n.4, p.585, 2007.
- [19] FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY. Dermatitis from Trimethylolpropane Triacrylate. **Food and Chemical Toxicology**, Elsevier, vol. 23. n. 1, 1984.
- [20] BURNS, Ariel; GREEN, Peter. Occupational allergic airborne dermatitis caused by ultraviolet cured acrylate inks. **Journal of the American Academy of Dermatology**, vol. 66, n.4. p. AB73. 2012
- [21] HIGGINS, Eleanor; COLLINS, Paul. Urticarial allergic contact dermatitis caused by UV-cured printing ink. **Contact Dermatitis**. John Wiley & Sons, n.66. p.340 – 355. 2012.
- [22] WARSHAW, Erin M. et. al. **Occupational Contact Dermatitis in North America Print Machine Occupational Contact Dermatitis in North American Print Machine Operators Referred for Patch Testing: Retrospective Analysis of Cross-Sectional Data From the North American Contact Dermatitis Group 1998 to 2014**. American Contact Dermatitis Society, vol 28. n.3. Maio/Junho, 2017.
- [23] LE, Quynh; CAHIL, Jennifer; PALMER-LE, Amanda; NIXON, Rosemary. The rising trend in allergic contact dermatitis to acrylic nail products. **Australasian Journal of Dermatology**, n. 56, p. 221 – 225, 2015.
- [24] ABRAMSSON – ZETTERBERG, Lilianne; SVENSSON, Kertil. **4-Methylbenzophenone and benzophenone are inactive in the micronucleus assay**. **Toxicology Letters**, Elsevier, n. 201, p.235 – 239, 2011.
- [25] LU, Chunmeng; et. al. In-situ, simultaneous milling, coating and curing of brittle particulates pre-coated with a LED UV-curable formulation in a fluid energy mil. **Powder Technology**, Elsevier, n. 218, p. 169 – 175, dez. 2012.
- [26] SLAVINSKY, Tom. **Solving the “Mystery” of UV Curing**. Metal Finishing, Abril, 2006.

- [27] MAYBAUM, Laura. **The Environmental Aspects of UV Screen Inks: Past, Present, and Future**. SCREEN PRINTING. Dez, 2007.
- [28] BAO, Fenfen; SHI, Wenfang. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings. **Progress in Organic Coating**, Elsevier, n.68, p. 334 – 339, 2010.
- [29] TEY, J.N.; SOUTAR, A.M; MHAISALKAR, S.G; YU, H; HEW, K.M. Mechanical properties of UV-curable polyurethane acrylate used in packaging of MEMS devices. **Thin Solid Films**, Elsevier, n. 504, p. 384 – 390, 2006.
- [30] ROSEMBERG, Jim. **E&P TECHNICAL: Taking the Cure**. Editor and Publisher, Duncan McIntosh Company, jun, 2005.
- [31] TEY, J. N.; SOUTAR, A. M.; PRIYADARSHI, A.; MHAISALKAR, S. G.; HEW, K. M. Ink and Moisture Sorption Study in UV-Curable Polyurethane Acrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Periodicals, n. 103, 2007.
- [32] NÓBREGA, Andréa Martins da; ALVES, Eloisa Nunes; PRESGRAVE; Rosaura de Farias; DELGADO, Isabella Fernandes. Avaliação da irritabilidade ocular induzida por ingredientes de cosméticos através do teste de Draize e dos Métodos HET-CAM e RBC. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 6, n. 2, p. 103-120, Brasília, 2008.
- [33] FELTRIN, Suzana Tramontin. **Implementação de Ensaio para avaliação do desempenho de tintas imobiliárias**. Relatório de estágio apresentado para Estágio Supervisionado na Universidade de Santa Catarina, curso de Bacharel em Química. Florianópolis, 2004.
- [34] SANGERMANO, Marco; Razza, Nicolò; CRIVELLO, James Vincent. Cationic UV-Curing: Technology and Applications. **Macromolecular**, Materials and Engineering, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, n. 299, p. 775 – 793, 2014.
- [35] KARIM, Mohammad Nazmul ; AFROJ, Shaila; RIGOUT, Muriel; CARR, Chris; YEATES, Stephen G. Towards UV-curable inkjet printing of biodegradable poly (lactic acid) fabrics. **Journal of Materials Science**, Springer Science & Business, n. 50, p. 4576 – 4585, 2015.
- [36] VERHULST, Lien; GOOSSENS, An. Cosmetic components causing contact urticaria: a review and update. **Contact Dermatitis**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, n. 75, p. 333–344, 2016.
- [37] MAGALHÃES, Antônio Sávio G. et. al. Application of FTIR in the Determination of Acrylate content in Poly(sodium acrylate-co-acrylamide) Superabsorbent hydrogels. **Química Nova**, vol.35, n.7, São Paulo, 2012.
- [38] KARDAR, Pooneh, EBRAHIMI, Morteza, BASTANI, Saeed. Curing behaviour and mechanical properties of pigmented UV-curable epoxy acrylate coatings. **Pigment & Resin Technology**, Vol. 43 Issue: 4, pp.177-184. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2013-0054>. Acesso: 24 mai 2020.

[39] ROSSI, Daniel. **Pintura em Peças de Plástico**. Adaptado de Peguform–Venture do Brasil, 2011. Disponível em: <<http://professordanielrossi.yolasite.com/resources/Tintas%20Industriais%201.pdf>>. Acesso em: 24 abril 2016.

[40] RUIZ, Carmen Silva Bentivoglio; MACHADO, Luci Diva Brocardo. **Influência da Taxa de dose e da Velocidade de processo na cura de revestimentos por Radiação UV/EB**. Universidade de São Paulo, 2002. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2002/inac/08857.PDF>>. Acesso em 26/05/2020.

[41] Conventional LED-UV Curing weighing advantages Disponível em: <<https://www.packageprinting.com/article/conventional-led-uv-curing-weighing-advantages/>> Acesso em 21 ago. 2018.

[42] TAKI, Kentaro; TAGUCHI, Takehiro; HAYASHI, Ryota; ITO, Hiroshi. Comparison of Network Structure Photopolymerized under UV-LED and High-Pressure Mercury Lamp with Different Photoinitiators. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 413 – 419, 2017.

[43] DUAN, Huawei, ZENG, Fanxin, ZHU, Qiang. **Effect of UV-LED Illuminant on the Curation of Photolatent-amidine Mixed with Bisphenol A Epoxy Acrylate under Printing Conditions**. MATEC Web Conference, n. 67, 2016.

[44] Boletim Técnico – **BT007** – Empresa: Vision Cure: UV & IR Technology. Disponível em: [http://www.visioncure.com.br/bt/BT\\_007.pdf](http://www.visioncure.com.br/bt/BT_007.pdf). Acesso em 01 jun. 2020.

[45] SANTOS, Jaqueline Alves; OLIVA, Vanessa. **Viabilidade da utilização de Lâmpadas LED no processo Industrial da cura de vernizes**. Trabalho de conclusão de Curso apresentado para obtenção de diploma de Bacharelado em Engenharia Química, Universidade do Vale do Paraíba, 2014.

[46] “The best of both worlds LED & UV will coexist.” **American Printer**, 1 Feb. 2011. Academic OneFile. <http://link.galegroup.com/apps/doc/A248831257/AONE?u=capes&sid=AONE&xid=4a9807af>. Acesso em 02 jul. 2019.

[47] CRUZ, Aurea Silveira. **Teste de citotoxicidade *In Vitro* como alternativa ao teste *In Vivo* de Draize na avaliação de produtos cosméticos**. Tese para obtenção do grau de Doutor, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2003.

[48] BRIET, Larissa S. et. al. Avaliação da Escala de Draize comparada com a Análise Histopatológica na Irritação Cutânea. **Latin American Journal of Pharmacy**, n.28, p.325-330, 2009

[49] ROSMANINHO, Isabel, MOREIRA, Ana, SILVA, José Pedro Moreira. Dermatite de contacto: revisão da literatura. **Revista Portuguesa de Imunoalergologia**, n. 24, p. 197 – 209, 2016.

[50] AALTO-KORTE, Kristiina; JUNGWELTER, Soile; HENRIKS-ECKERMAN, Maj-Len; KUULIANA, Outi; JOLANKI, Riita. **Contact Allergy to epoxy (meth)acrylates. Contact Dermatitis.** John Wiley & Sons, n.61. p.9 – 21. 2009.

[51] LUSTIG, Theodore. **Inside ink research labs.** Graphic Arts Monthly, 1995. Disponível em: <<http://www.cahners.com>>. Acesso em: 19 fev. 2020.

[52] CHITTAVANICH, P; MILLER, K; SOUCEK, M. D. A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd. **Progress in organic Coating**, Elsevier, n.73, p. 392 – 400, 2012.

[53] HAJIRAHIMKHAN, Soheil; XU, Chunbao Charles; RAGONA, Paul J. Ultraviolet Curable Coatings of Modified Lignin. **ACS Sustainable Chem. Eng.** ACS Publications, n. 6, p. 14685–14694, 2018.

[54] Tecbril, Conhecimento técnico especializado transmitido por meio de comunicação oral, Caxias do Sul, RS, Brasil, 2020.

[55] WOLF, Ronni ; ORION, Edith; RUOCCO, Vincenzo; BARONI, Adone, RUOCCO, Eleonora. Patch testing: Facts and controversies. **Clinics in Dermatology**, Elsevier, n. 31, p. 479 – 486, 2016.

[56] BARDI, Marcelo Augusto Gonçalves. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação Ultravioleta ou de Feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo.** Tese para obtenção do Título de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2014.

[57] RUIZ, Carmen Silva Bentivoglio. **Avaliação da Formação e Degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado.** Tese para obtenção do Título de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2003.

[58] SILVA, Ailton Roberto; et. al. Identificação e Quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas látex branca. **Eclética Química**, v.25, São Paulo, 2000.

[59] WANG, Yuxiu; CHEN, Guangxue; HE, Minghui; CHEN, Qifeng. Synthesis of Novel Hyperbranched Polyurethane Acrylate Based on Pentaerythritol. **Anais 49° Conference of the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts, Technology and Management & 8° China Academic Conference on printing and Packaging**, China, 2017.

[60] PIAZZA, Diego. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina Epóxi/Montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó.** Dissertação apresentada ao programa de Mestrado da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do Grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

[61] RUIZ, C. S. B.; Machado, L. D. B.; VANIN, J. A.; VOLPONI, J. E. Cure Degree estimation of Photocurable coatings by DSC and Differential Photocalorimetry.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 335–341, 2002.

[62] SANTA CATARINA, Gilmar Antônio. **Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó ignífugas à base de resina acrílica com adição das argilas montmorilonita e mica moscovita aplicadas sobre aço carbono**. Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos. Universidade de Caxias do Sul, 2015, Caxias do Sul.

[63] Shukla , V. , Bajpai , M. , Singh , DK , Singh , M. e Shukla , R. (2004). Revisão da química básica da tecnologia de cura UV. **Pigment & Resin Technology**, v. 33, n.5, p.272-9.

[64] Kulkarni, RD , Chaudhari, ME e Mishra, S. (2013). Monômeros de acrilato de cura UV: síntese, análise e armazenamento. **Pigment & Resin Technology**, v. 42 n. 1,p. 53-67.

[65] LI, Guo-Qiang; WANG, Wen-Long; LU, Yun; HU, Hong-Ying. Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: Photoreactivation and dark repair of *Escherichia coli*. **Water Research**, Elsevier, n. 126, p. 134-143, 2017.

[66] KIM, Tae-Kyoung; KIM, Taeyeon; JO, Areum; PARK, Suhyun; CHOI, Kyungho; ZOH, Kyung-Duk. Degradation mechanism of cyanide in water using a UV-LED / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Cu<sup>2+</sup> system. **Chemosphere**, Elsevier, n. 208, p. 441-449, 2018.

[67] CHO, Sun-A; AN, Susun; LEE, Eunyong, SHIN, Kyeho; CHO Jun-Cheol; LEE, Tae Ryong. A new cell-based method for assessing the eye irritation potential of chemicals: An alternative to the Draize test. **Toxicology Letters**, v. 212, p. 198-204, 2012.

[68] NOBREGA, Andréa Martins da; ALVES, Eloisa Nunes; PRESGRAVE, Rosaura de Farias; COSTA, Rodrigo Netto; DELGADO, Isabella Fernandes. Determinação do potencial de irritação ocular de produtos de baixa irritação: comparação dos resultados in vitro com o teste de drenagem em coelho in vivo. **Arquivos Brasileiros de Biologia e Tecnologia**, v. 55, n. 3, p. 381-388, 2012.

[69] RODRIGUES, Máira R. e NEUMANN, Miguel G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, v. 3, n.4, p.276-286, 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282003000400013&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000400013&lng=pt&nrm=iso)>. ISSN 1678-5169. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000400013>. Acesso em: 12 mar. 2021.