

GRAU DE CURA DE VERNIZES UTILIZADOS EM EMBALAGENS METÁLICAS

Daniela Mary Yamashita

*Pesquisadora da Área de Embalagens Metálicas
do Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA*

Quando aplicado internamente, o revestimento orgânico em uma embalagem metálica tem como objetivo proteger o material metálico contra possíveis interações com o alimento acondicionado, evitando assim reações indesejadas como a corrosão ou a sulfuração. Ao mesmo tempo isola o alimento da superfície metálica, inibindo as interações lata-alimento, evitando a migração de metais da embalagem para o produto. Essa interação pode tornar o produto impróprio para o consumo caso a concentração de metais ultrapassem os limites toleráveis, além de causar alterações de sabor, levando a uma rejeição pelo consumidor. Quando aplicado externamente, o verniz protegerá a lata frente às agressões do ambiente em que ela se encontra e de possíveis vazamentos do produto (Dantas *et al*, 1999). A Figura 1 apresenta imagens de embalagens metálicas com aplicação de verniz na parte externa e interna.



FIGURA 1. Exemplos de latas com revestimento externo e interno.

Levando em consideração que o verniz aplicado deve ter boa *performance* para exercer eficientemente suas funções, existem alguns critérios básicos que o revestimento deve atender, tais como: não causar alterações de sabor ou odor no produto acondicionado, possuir camada com espessura suficiente para impedir ou minimizar a ocorrência de poros na superfície metálica, estar bem aderido ao substrato metálico, ter flexibilidade suficiente para não quebrar durante as operações de conformação da lata e ser curado no tempo e na temperatura especificados (Dantas *et al*, 1999).

As características desejáveis em um verniz acabam, muitas vezes, se relacionando. Por exemplo, uma baixa aderência do verniz deixará a superfície metálica exposta a interações com o alimento ou com o ambiente externo. Um verniz curado em excesso pode perder flexibilidade e romper durante a fabricação da lata ou no caso de um amassamento, deixando o material metálico exposto. O verniz, quando deficientemente curado (subcura), apresenta problemas de baixa aderência e ainda pode liberar solvente residual, não evaporado no processo de cura, para o alimento acondicionado (Dantas *et al*, 1999).

A cura é a etapa de secagem do verniz, a qual é caracterizada por uma reação de reticulação das cadeias poliméricas da resina – parte não volátil do verniz e que denomina o tipo de revestimento – que está inicialmente solubilizada em um solvente. Além de solubilizar a resina, o solvente também confere a viscosidade adequada para a aplicação do verniz. No processo de cura ocorrem reações de ramificação e as ligações cruzadas (reticulação) das cadeias poliméricas e o solvente é evaporado através da aplicação de calor por um determinado tempo (Figura 2).

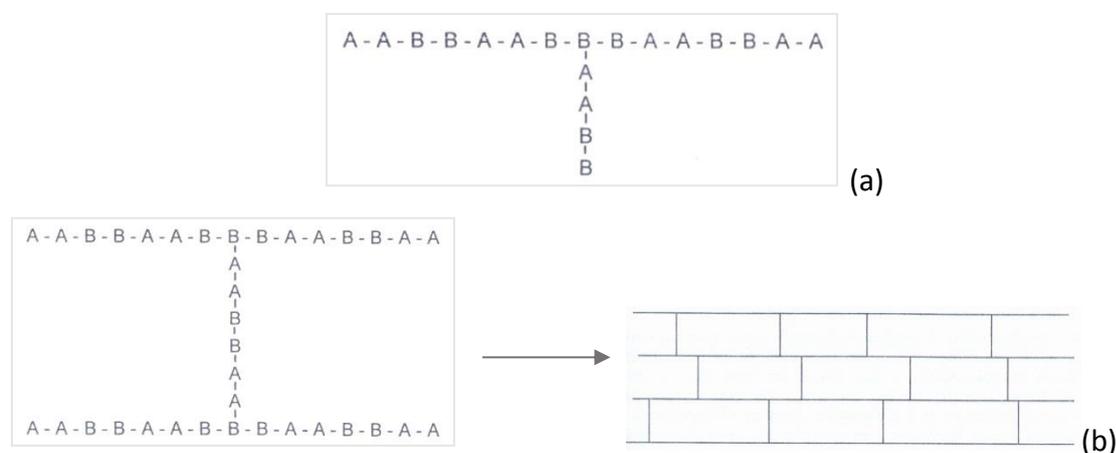


FIGURA 2. Esquemas representativos das reações de ramificação (a) e reticulação (b) das cadeias poliméricas do verniz no processo de cura.

Os vernizes têm um tempo e uma temperatura ótimos de cura, característicos para cada formulação, os quais irão fornecer o grau adequado de secagem. Existem algumas formas de se avaliar a eficiência da cura do verniz e os métodos existentes para avaliação do grau de cura se resumem em exame visual, absorção de corantes ou de vapor d'água, verificação do amolecimento ou dissolução em solventes e extração por solvente. A escolha do método vai depender também do tipo de verniz analisado (Dantas *et al*, 1996).

Para verificar se a cura de um verniz foi satisfatória, algumas técnicas podem ser aplicadas. Uma delas é considerada o ensaio mais universal e refere-se à absorção de vapor d'água pelo verniz. A superfície envernizada é colocada em contato com água em ebulição e, caso o verniz esteja deficientemente curado, nota-se um aspecto esbranquiçado. Esta técnica não identifica a cura excessiva dos vernizes (Dantas *et al*, 1996).

A utilização de corantes se mostra mais eficiente na indicação do grau de cura para certos tipos de vernizes. Por exemplo, vernizes epóxi fenólicos apresentam alta absorção do corante violeta de metila em etilenoglicol monoetil éter, quando não curados adequadamente, o que é revelado por forte coloração azul no local de aplicação do corante. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos em ensaio de determinação de grau de cura pelo método de absorção de corantes em corpos de prova

revestidos com verniz epóxi fenólico em três condições diferentes: subcura (a), cura ideal (b) e super cura (c). Nota-se que, quando o verniz foi curado nas condições corretas, ele absorve levemente o corante e praticamente não há absorção quando houve cura em excesso. A alta absorção do corante ocorrerá quando houver cura deficiente.

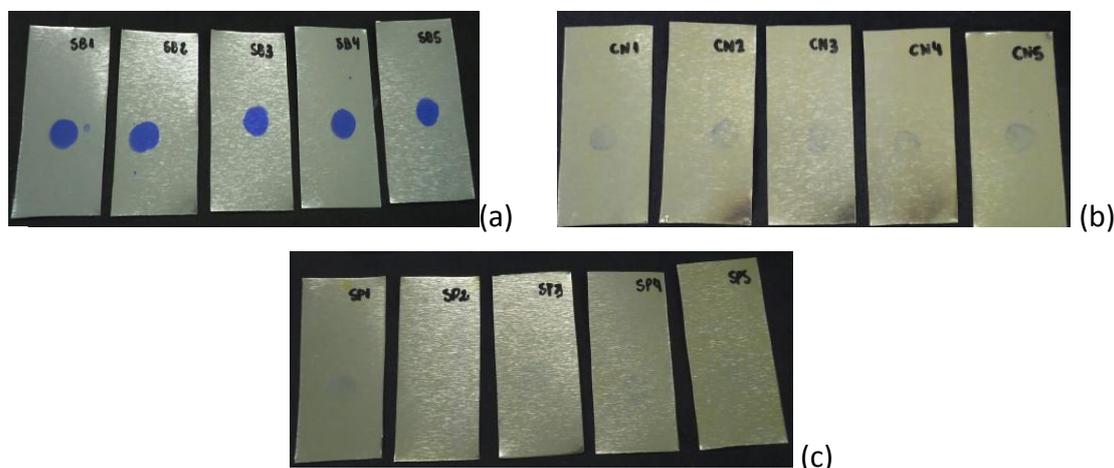


FIGURA 3. Determinação do grau de cura de uma formulação de verniz epóxi fenólico através do método de absorção de corantes, utilizando-se violeta de metila: (a) corpos de prova com condição de subcura; (b) corpos de prova com condição de cura ideal; (c) corpos de prova supercurados.

A avaliação da resistência a solventes orgânicos pelos vernizes também consegue revelar a subcura, através da fricção de um algodão embebido em solventes como o clorofórmio, metil etil cetona ou álcool butílico, na superfície envernizada. A resistência do verniz com relação ao solvente empregado indica se ele foi adequadamente curado. Pode-se citar como exemplo o verniz epóxi acrilado, o qual deve resistir a 50 ciclos de passagem do algodão embebido com metil etil cetona antes de ser dissolvido pelo solvente. Existem valores tabelados com diferentes tipos de vernizes e a quantidade de ciclos que são utilizados apenas como orientação, uma vez que o ensaio não é padronizado e está sujeito a variações (Dantas *et al*, 1996).

Um exame visual pode ser feito quando a espessura da película de verniz for bastante uniforme, assim, qualquer alteração na coloração da superfície envernizada será um indicativo do grau de cura. Usando como exemplo os vernizes fenólicos, será detectada a cura excessiva quando apresentarem coloração marrom escuro.

Uma forma de determinar quantitativamente a cura de um verniz é realizando os ensaios de extração por solventes. Neles são quantificadas as substâncias extraídas e, à medida que elas aumentam, a cura do verniz diminui, e vice-versa. Os resultados são expressos em porcentagem de substâncias extraídas (Dantas *et al*, 1996).

Os métodos citados não podem ser aplicados para todos os tipos de vernizes e muitas vezes os resultados obtidos pelos métodos tradicionais não são conclusivos. Além disso, os resultados podem ser subjetivos. Assim, surge a necessidade da utilização de um método mais preciso e sofisticado para a determinação do grau de cura de vernizes.

A utilização da calorimetria exploratória diferencial (DSC) se torna muito útil na avaliação do grau de cura dos revestimentos orgânicos, entretanto ainda é pouco explorada. Para tanto, a variação

de entalpia da cura total (ΔH) é determinada, sendo que o valor encontrado está relacionado com o número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas que ocorreram no processo de cura do verniz (Canevarolo, 2004). A porcentagem de cura será calculada através da equação:

$$\text{Grau de cura (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\Delta H_{\text{cura residual}}}{\Delta H_{\text{cura total}}} \right) \right] \times 100$$

A cura total se refere à amostra não curada e a cura residual à amostra parcialmente curada. A variação de entalpia da cura total obtida experimentalmente deve ser conferida com valores tabelados da entalpia de ligação dos produtos a serem formados, e então multiplicada pela quantidade de grupos reativos presentes na amostra.

O DSC é uma das técnicas utilizadas dentro da análise térmica, assim como a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), dentre outras. No DSC mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (Matos, 2012).

A técnica de DSC vem sendo utilizada também na indústria farmacêutica, de plástico, explosivos, química orgânica, inorgânica entre outros (Lemos, 2003). É aplicada em pesquisa exploratória na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, na determinação da pureza de compostos orgânicos, em medidas quantitativas como a cristalização e determinação do calor específico na análise de polímeros, entre muitos outros exemplos (Matos, 2012).

Barbutti *et al* (2013), em seu trabalho, tentou relacionar os resultados de grau de cura obtidos pelos métodos tradicionais com os resultados obtidos por DSC para três diferentes tipos de vernizes (epóxi fenólico, organossol e poliéster), produzidos por dois fabricantes nacionais. Os resultados alcançados por Barbutti demonstraram certa coerência entre os métodos convencionais e o DSC na maior parte das amostras, mas em alguns casos não foi possível encontrar uma correlação entre os métodos. O autor sugere que sejam utilizados padrões de cura adequada e que sejam aplicados mais de um método de ensaio, pois os resultados dependem, além do tipo de resina testada, de sua formulação.

É possível perceber que ainda há muito o que se aprofundar neste tema, a fim de que a aplicação da técnica de DSC, se torne um método preciso na quantificação da porcentagem do grau de cura de revestimentos poliméricos aplicados em embalagens metálicas e também em outros substratos.

REFERÊNCIAS

BARBUTTI, A. D.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T.; FIDELIS, D.; LEMOS, A. B. Avaliação do grau de cura de vernizes por calorimetria exploratória diferencial (DSC) comparativamente aos métodos convencionais. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 7., 2013, Campinas. **Anais...** Campinas: IAC, 2013.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. P. 229-251.

DANTAS, S. T.; ANJOS, V. D. A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J. A. B. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: ITAL/CEEA, 1996. 317 p.

DANTAS, S. T.; ANJOS, V. D. A. ; GATTI, J. A. B.; SEGANTINI, E. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: ITAL/CETEA, 1999. 232 p.

LEMOS, A. B. Generalidades da análise térmica. **Informativo CETEA**. Campinas, v.15, n.3, 4p, jul./ago./set., 2003. Disponível em: <http://www.cetea.ital.sp.gov.br/informativo.php>. Acesso em 09 fevereiro 2017.

MATOS, J. R. **Análise térmica**. São Paulo: USP, 2012. Treinamento