

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da temperatura de cura e da dupla camada em filmes híbridos modificados com plastificante aplicados em folhas de flandres

Sandra R. Kunst^a, Lilian V. R. Beltrami^b, Maria R. O. Vega^c, Henrique R.P. Cardoso^d,
Célia F. Malfatti^e.

Abstract

Hybrid film coatings obtained by a sol-gel process are based on two important reactions: hydrolysis and condensation. Their kinetics vary with the curing temperature, which modifies the intrinsic gel properties, in order to obtain an increase in the layer thickness and the improving barrier effect against corrosion on tin plate, a material widely used for packing. The same effect can be also obtained increasing the number of layers, but with the tradeoff related to delamination. Thus, the objective of this work is to coat tin plate with a hybrid film obtained from a sol constituted by the alkoxide precursor tetraethoxysilane (TEOS) and 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate (TMSM), with the addition of cerium nitrate (0.01 M) and di-isodecyl adipate (2%) to the sol formulation. The films were obtained by dip-coating, applying one and two layers and cured at different temperatures (60 and 90 °C) during 20 minutes. Films were characterized electrochemically and morphologically. Hybrid films with better performance were UV-cured. Results showed that the bilayered hybrid film cured at 90 °C and the monolayered one cured at 60 °C showed the best electrochemical performances. Also, the latter one showed the best performance in the mechanical tests.

Keywords: tin plate; TEOS; temperature; UV curing inks.

Resumo

Os revestimentos híbridos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação. A cinética das reações de hidrólise e condensação varia com a modificação da temperatura de cura havendo alterações nas propriedades intrínsecas do gel, podendo-se obter um aumento na espessura da camada e melhorando o efeito barreira contra a corrosão das folhas de flandres utilizadas no setor de embalagens, além disso, pode-se obter esse mesmo efeito aumentando-se o número de camadas, mas tendo o cuidado de evitar problemas de delaminação. Assim, o objetivo do trabalho é revestir a folha de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: tetraetoxissilano (TEOS) e 3-(trimetoxissililpropil)metacrilato (TMSM), com adição de nitrato de cério (0,01M) e do plastificante de di-isodecil adipato na concentração de 2% na formulação do sol. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*, aplicando-se mono e dupla camada. Os filmes foram curados em diferentes temperaturas (60 e 90°C) durante 20 minutos. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico e morfológico. Nos filmes híbridos que apresentaram melhores desempenhos foi aplicado um revestimento orgânico curado por UV. Resultados mostraram que o filme híbrido obtido na temperatura de 90°C e com a aplicação da dupla camada e o filme híbrido monocamada a

^a Eng. Química, Doutoranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^b Eng. Química, Doutoranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^c Eng. Química, Mestranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^d Eng. Metalúrgico, Mestrando – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^e Eng. Metalúrgica, Professora Doutora – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

60°C apresentaram melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Ainda assim, o último filme apresentou melhor desempenho nos ensaios mecânicos com revestimento UV.

Palavras-chave: folha de flandres; TEOS; temperatura; tintas de cura UV.

Introdução

A tecnologia de cura por radiação ultravioleta vem sendo cada mais utilizada pelas indústrias do ramo moveleiro, metalgráfico, gráfico, metalmecânico, calçadista entre outros devido à suas inúmeras vantagens como a rapidez no processo e a obtenção de um revestimento com excelentes propriedades físicas e químicas (1). Além disso, a principal vantagem desta tecnologia é o fato de ser um processo ambientalmente correto, pois nesses sistemas de cura por radiação o produto volátil faz parte da reação, tornando-se parte integrante do revestimento, admitindo-se que a perda por evaporação não seja superior a 5% (2). Entretanto, um dos principais problemas desse sistema é o fato da maioria dos revestimentos de cura por radiação apresentarem propriedades deficientes quando aplicados diretamente sobre superfícies metálicas como folha de flandres no setor de embalagens. Essa deficiência está relacionada principalmente à pobre adesão e ao encolhimento do filme após a cura, necessitando de um pré-tratamento superficial convencional curado pelo sistema térmico e utilizando formulações de solventes com alto teor de emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) que poluem o ar atmosférico (3). Além disso, em alguns metais não ferrosos de difícil adesão têm sido utilizado pelas indústrias o processo de cromatização, porém, este processo, mesmo sendo funcional, produz resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente (4). Por esta razão os filmes híbridos têm sido propostos pois associam, numa mesma matriz, componentes orgânicos e inorgânicos (5) e combinam as propriedades mais importantes de cada constituinte (6,7). Entretanto, o efeito de barreira dos filmes híbridos não são eficazes devido à espessura do filme não ser suficiente ou ao fato do filme apresentar fissuras. Desta forma, utilizam-se plastificantes a fim de aumentar a espessura do revestimento ou simplesmente melhorando a flexibilidade do sistema. Alguns fatores influenciam na eficiência do filme utilizado na proteção à corrosão. Entre estes fatores estão a aplicação de duas camadas de filme sobre a superfície do substrato, além da temperatura de cura deste filme (8). O presente trabalho tem como objetivo elaborar e caracterizar os filmes híbridos obtidos a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante di-isodecil adipato e com a introdução de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Estes revestimentos foram aplicados em mono e dupla camada sobre folhas de flandres e curados em diferentes temperaturas (60°C e 90°C). Os filmes híbridos que apresentaram melhores desempenhos foram aplicados o revestimento curado por UV.

Metodologia

Para realização deste trabalho foi utilizada chapa de folhas de flandres, fornecida pela CSN, cuja composição está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da folha de flandres

Elemento	C _{máx.}	Mn _{máx.}	P _{máx.}	S _{máx.}	Si _{máx.}	Al	N _{máx.}
(%)	0,06	0,2	0,02	0,02	0,02	0,02-0,06	0,005

As folhas de flandres foram lavadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxados com detergente neutro (pH=7) à 70°C por imersão durante 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com acetona e secos com ar quente.

Para a elaboração dos filmes híbridos, as reações de hidrólise dos filmes híbridos através dos precursores silanos (TEOS) tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) e (TMSM) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) foram conduzidas em soluções TEOS/TMSM/álcool/água na proporção de concentração molar (mol/L) de 1:0,125:10,327:7,875, respectivamente, com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M e 2% do flexibilizante di-isodecil adipato. Após 24 horas de hidrólise, não houve variações significativas nos valores e obtendo-se valores de pH 4,6 até pH 4,75.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de entrada e retirada de 10 cm.min⁻¹. O tempo de permanência do substrato no sol foi de 5 minutos. Os filmes híbridos foram curados por tratamento térmico analisando-se duas temperaturas de cura 60 e 90 °C, por 20 minutos, e verificou-se a influência da aplicação de monocamada e dupla camada. Nos melhores sistemas (filme híbrido) foram aplicados o revestimento orgânico de cura UV na cor vermelha, sendo o quick peek o equipamento de aplicação utilizado e a cura realizada foi em uma curadora UV de escala industrial, utilizada no setor de embalagens com dose 265 mJ/cm², intensidade de 395 mW/cm² e velocidade da esteira de 18,5 m/min. A Tabela 2 mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 2– Nomenclatura adotada para descrever as amostras

Amostra	Descrição
FA60M	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 60°C por 20 minutos com aplicação de monocamada.
FA90M	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 90°C por 20 minutos com aplicação de monocamada.
FA60D	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 60°C por 20 minutos com aplicação de dupla camada.
FA90D	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 90°C por 20 minutos com aplicação de dupla camada.
FA60M - UV	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 60°C por 20 minutos com aplicação de monocamada e com aplicação do revestimento orgânico curado por UV.
FA90D - UV	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de di-isodecil adipato na concentração de 2%, curados a 90°C por 20 minutos com aplicação de dupla camada com aplicação do revestimento orgânico curado por UV.

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal e imagens para observação da espessura dos revestimentos. Foi

realizada também aquisição de micrografias após ensaio de impedância eletroquímica para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

A energia de superfície é medida pelo ângulo de contato θ , sendo esta medida uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade. O ângulo de contato foi medido pelo método da gota sésil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens Surftens 3.0. O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Os filmes de silano apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking). Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente 90° . Entretanto, este valor torna-se menor após a imersão em uma solução aquosa, o que indica que os grupos Si-O-Si não são estáveis. Então, devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface (9). Consequentemente, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrem reações de hidrólise (10).

O ensaio eletroquímico de polarização potenciostática foi realizado com um potenciostato/galvanostato Autolab e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, o eletrólito utilizado foi NaCl na concentração de 0,05M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização e antes das análises de impedância eletroquímica. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido o método mais utilizado para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. EIE é um método não destrutivo, e fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do filme. Além disso, pode obter informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento (8). Para as investigação das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado o equipamento Autolab. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,05 M sendo a área exposta de eletrodo de $0,626 \text{ cm}^2$. Os sistemas foram monitorados durante 96 horas de imersão.

A avaliação das amostras foi realizada de acordo com a norma ASTM D3359, esta norma utiliza uma escala de classificação (0B à 5B) sendo que o 5B corresponde a uma excelente adesão (filme intacto) e 0B o filme sem nenhuma adesão ao substrato (filme removido).

O ensaio de flexibilidade foi realizado por dobramento sobre um mandril cônico da marca TKB Erichsen Instruments. Este teste é baseado na norma NBR 10545 que consiste na determinação da flexibilidade por mandril cônico em películas de tintas, vernizes e produtos similares aplicados sobre superfícies metálicas.

Resultados e discussão

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos com adição do plastificante.

Observa-se que os filmes híbridos aplicados apresentaram boa aderência ao substrato metálico, contudo, é possível observar a presença de deslocamento na amostra FA60D. A temperatura de 60 °C não foi suficiente para migrar o plastificante até a dupla camada, mas ficando na retido entre as duas camadas e interferindo na adesão do sistema. Segundo Wypych (12) quando o plastificante é utilizado como um primer deve-se ter o cuidado para que a migração do plastificante não interfira na adesão entre camadas e isso depende diretamente da taxa de migração. A taxa de migração aumenta com o aumento da temperatura, além disso, a natureza do material estará em contato é muito importante, pois o plastificante pode ser extraído por diversos solventes incluindo a água. A agressividade de um solvente específico depende do seu tamanho molecular e a sua compatibilidade com o plastificante. Água extrai o plastificante muito lentamente, os óleos são ligeiramente mais agressivos e os solventes de baixo peso molecular são os mais agressivos.

O aumento da temperatura fez com que as forças de atritos entre as moléculas ficassem enfraquecidos não havendo um encapsulamento do plastificante, mas sim permitindo uma lubrificação das cadeias poliméricas, ou seja, as moléculas do plastificante protegem as cadeias uma das outras, impedindo a formação de uma rede rígida do filme híbrido (13). Entretanto a amostra FA90D não apresentou fissuras, devido ao fato que a temperatura de 90 °C foi suficiente para migrar o plastificante até a dupla camada não interferindo na adesão entre as camadas.

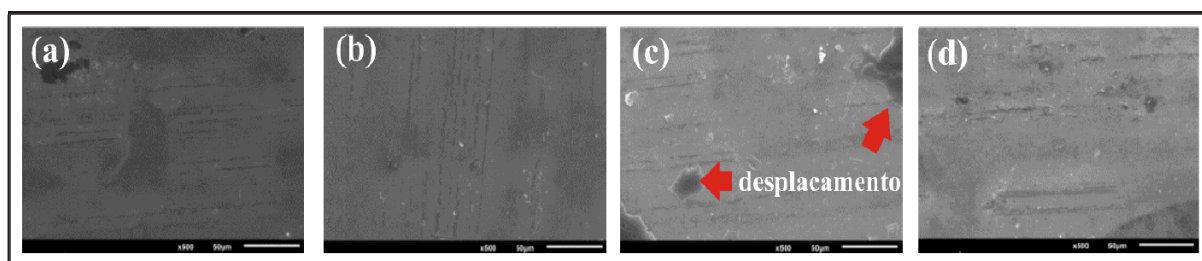


Figura 1 - Imagens obtidas por MEV para os sistemas (a) FA60M, (b) FA90M, (c) FA60D e (d) FA90D

A Figura 2 apresenta as imagens obtidas por MEV da secção transversal onde foi possível determinar a espessura de camada dos filmes híbridos.

Observa-se que a amostra FA90M apresentou espessura de camada menor do que a FA60M. Conforme Wypych (12) quanto maior a temperatura de cura maior será a volatilização dos plastificantes, ou seja, maior será a liberação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) do plastificante e isso está diretamente relacionado à pressão de vapor do plastificante. Como os adipatos apresentam maior volatilidade com o aumento da temperatura, isso resulta na perda de massa do filme e consequentemente menores valores de espessura.

Observa-se para as amostras curadas a 60 °C (FA60M e FA60D) houve aumento efetivo da espessura mesmo com a aplicação da dupla camada. Conforme visto anteriormente, não houve boa adesão entre as duas camadas quando curadas a esta temperatura pois o sistema FA60D apresenta fissuras no revestimento e uma espessura não uniforme sobre o substrato. Contudo, para as amostras curadas a 90 °C (FA90M e FA90D) observou-se um aumento expressivo da espessura com a aplicação da dupla camada. Isso comprova o aumento a temperatura de cura promove uma melhora na adesão das camadas do filme híbrido.

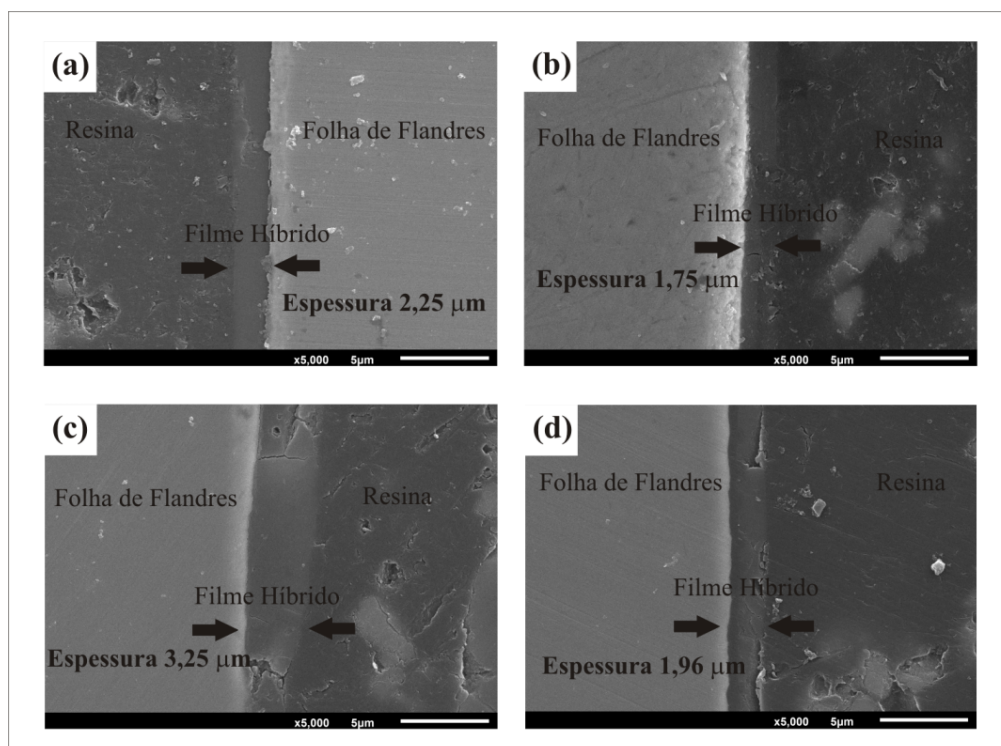


Figura 2 - Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) FA60M, (b) FA90M, (c) FA60D e (d) FA90D.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**³ apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota sésil. Pelos resultados obtidos observam-se que todos os filmes híbridos apresentaram um comportamento hidrofílico e não houve diferença significativa nos valores de ângulo de contato entre os todos os sistemas analisados, pois o plastificante di-isodecil adipato não participa das reações de hidrólise e condensação dos precursores silanos. O máximo que pode haver são interações como pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals, que são fracas e não interferem na formação do filme. Os filmes híbridos a base de precursores silanos apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking), pois durante o processo de cura, as ligações siloxano que apresentam características hidrofóbicas são formadas na rede do filme, impedindo a penetração de água. Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente 90°. No entanto, nem a hidrólise dos precursores silanos nem a reticulação (policondensação) são concluídas durante o processo de cura nas temperaturas estudadas. Assim, o éster não hidrolisado e os grupos OH hidrofílicos estão presentes nas estruturas dos filmes híbridos, sendo que estes grupos favorecem a absorção de água (9).

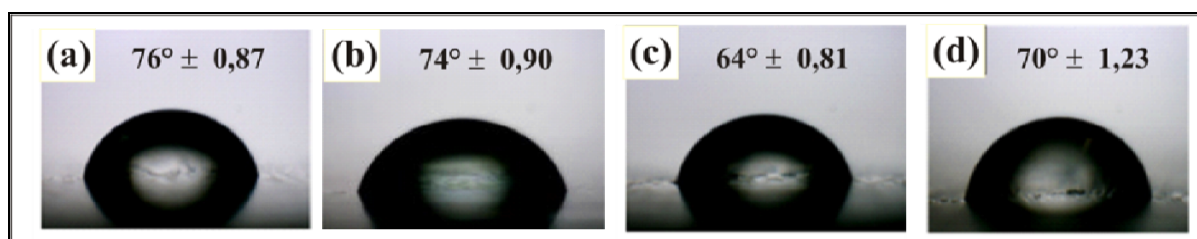


Figura 3 - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota sésil: (a) FA60M, (b) FA90M, (c) FA60D e (d) FA90D.

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), a fim de monitorizar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl a 0,05 M, conforme ilustrado na Figura 4a, e as curvas de polarização de todos os filmes híbridos estudados estão apresentadas na Figura 4b.

Nos valores apresentados pelo potencial de circuito aberto observa-se que, dentre as amostras estudadas, a FA60M apresentou valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação às demais. Isso indica que o revestimento híbrido desta amostra promoveu a formação de uma barreira ativa entre o substrato e o meio, protegendo de forma mais efetiva o substrato do meio corrosivo. Avaliando-se as curvas de polarização é possível observar que todas as amostras promoveram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) comparativamente ao a folha de flandres não revestida, evidenciando a ação protetiva desses filmes. Entre os filmes híbridos estudados, foi possível observar que o sistema curado na temperatura de 60 °C apresentaram melhor desempenho eletroquímico em relação aos outros filmes estudados. No caso do sistema FA60M isso pode estar associado ao fato desse sistema apresentar um alto valor de espessura de camada e consequentemente boa reticulação, considerando que a temperatura de cura de 60 °C foi suficiente para obter uma camada densa, hidrofóbica e resistente contra a corrosão. Isso possivelmente devido ao fato de que essa temperatura foi suficiente para formar uma ligação covalente, ou seja, um filme reticulado com ligações cruzadas formadas pelas ligações Si-O-Si. No entanto, para o sistema FA60D este apresentou valores muito próximos do sistema monocamada mesmo tendo sido aplicado duas camadas devido ao deslocamento da segunda camada conforme imagem de MEV (Figura 1).

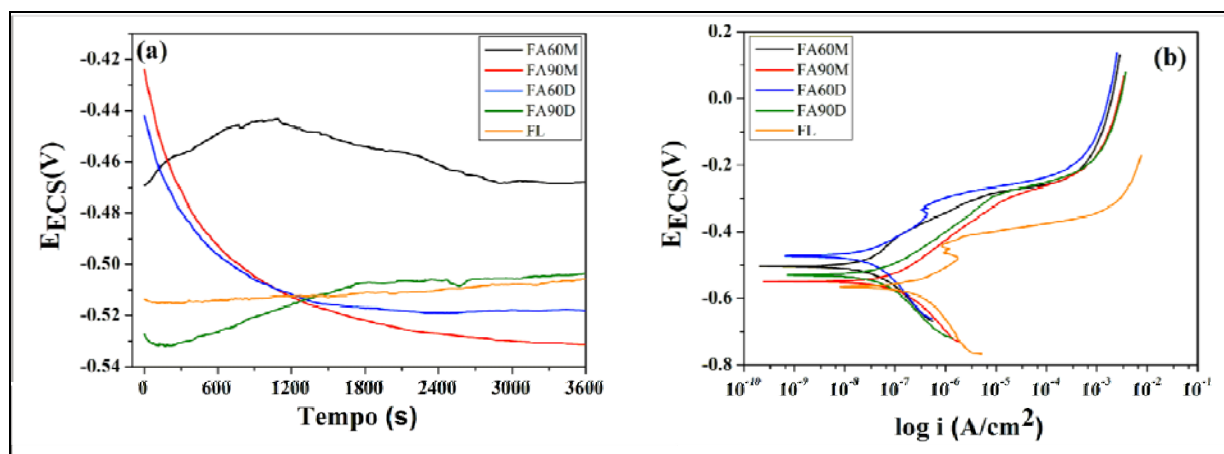


Figura 4 - Monitoramento do potencial de circuito aberto (a) e curvas de polarização (b) para todos os filmes híbridos estudados.

Na Figura 5 e na Figura 6 estão apresentadas os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica para os tempos de 24 e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,05M para todos os filmes estudados.

Nos diagramas de Nyquist (Figura 5a) e Bode (Figura 6a) observa-se em 24 horas de imersão que a amostra com a aplicação da dupla camada curada na temperatura de 90 °C (FA90D) apresentou valores de resistência e módulo de impedância superior aos demais. Isso está relacionado ao fato de que apesar desse sistema apresentar uma menor espessura de camada (Figura 2). Este sistema apresentou um filme mais compacto e homogêneo havendo a

formação de um filme barreira mais efetivo contra a corrosão em relação ao sistema FA60D. O sistema FA60D apresentou a maior espessura de camada, entretanto houve a formação de fissuras na segunda camada conforme micrografias obtidas por MEV (Figura 1) e por isso apresentou valores de resistência similares ao sistema FA60M.

O sistema FA90M apresentou o pior desempenho entre os filmes híbridos estudados isso pode estar associado a fragilidade do filme e devido a menor espessura de camada encontrada para esse sistema (Figura 2). Em 96 horas de imersão os valores de resistência (Figura 5b), os valores de módulo de impedância e ângulo (Figura 6b) para todos os filmes híbridos diminuíram drasticamente, entretanto, todos os sistemas apresentaram o mesmo comportamento observado em 24 horas de imersão. Contudo é possível observar que todos os filmes híbridos estudados apresentaram valores de resistência muito maiores que a folha de Flandres sem revestimento denotando o efeito protetivo desses filmes e boa adesão desses sistemas no substrato.

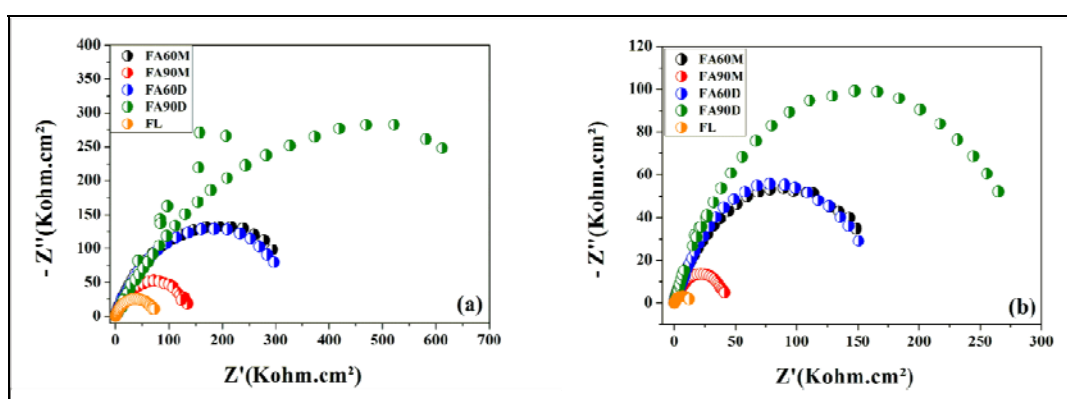


Figura 5 - Diagramas de Nyquist obtidos para as amostras com filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

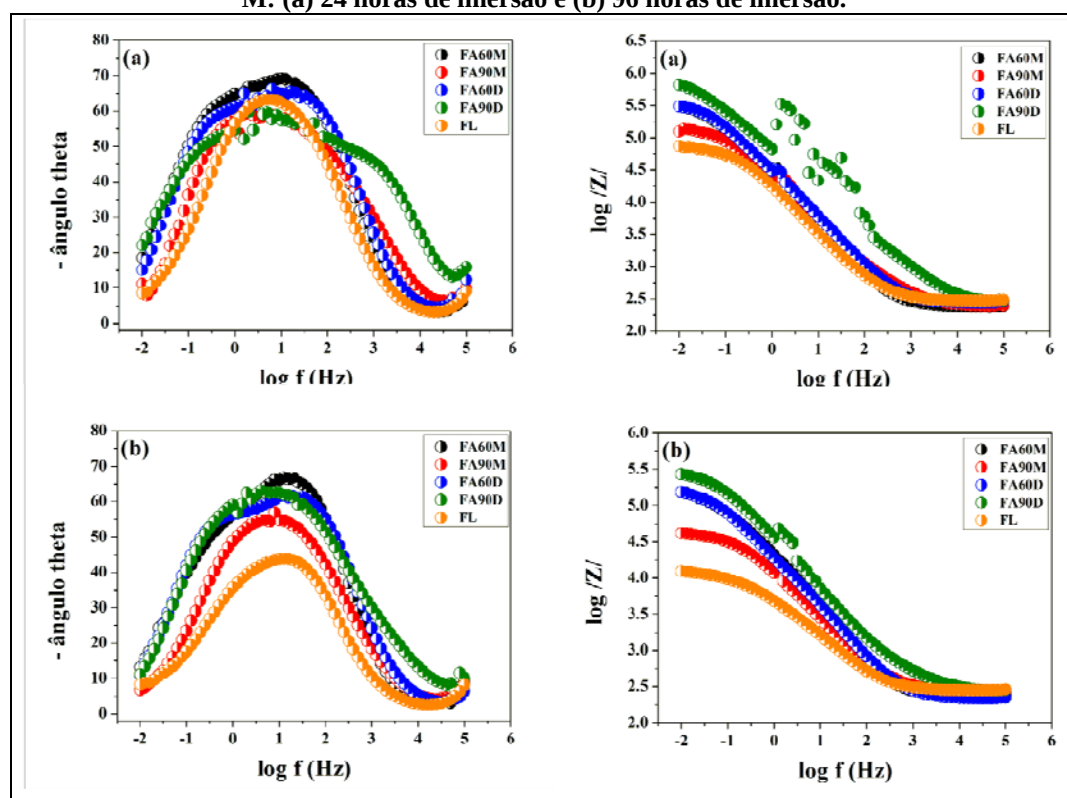


Figura 6 - Diagramas de Bode obtidos para as amostras com filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as imagens para todos os filmes híbridos estudados obtidas após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05M.

Observa-se que os filmes híbridos FA60M e FA90D apresentaram melhores resultados eletroquímicos observando uma quase inexistente formação de produtos de corrosão denotando o excelente desempenho desses filmes nos ensaios de impedância eletroquímicos. A amostra FA90M apresentou maior quantidade de produto de corrosão comprovando o pior desempenho desse sistema nos ensaio de impedância eletroquímica. Além disso, a amostra FA60D também apresentou produtos de corrosão de forma acentuada, comprovando que o filme aplicado não apresentou bom desempenho protetivo, devido ao deslocamento da segunda camada e as fissuras presentes, conforme observado anteriormente pelas análises de MEV.

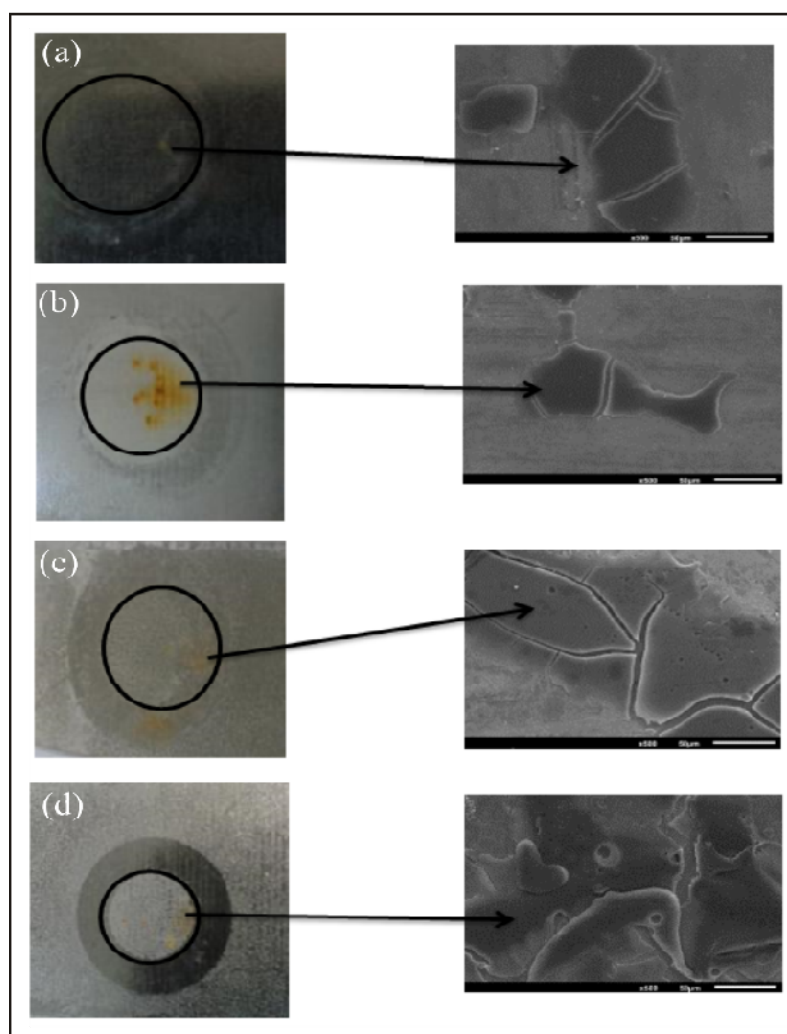


Figura 7 - Imagens obtidas após 96 horas do teste de impedância eletroquímica para as amostras: (a) FA60M, (b) FA90M, (c) FA60D e (d) FA90D.

Com base nos resultados apresentados, as amostras com filme híbrido com melhor desempenho protetivo foram a FA60M e a FA90D. Logo, promoveu-se a aplicação de um revestimento orgânico (tinta), com cura por UV, sobre estas amostras. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**8 apresenta o aspecto dos sistemas após teste de aderência.

Como já era esperado a tinta UV direto sobre substrato não teve aderência nenhuma (0B). A classificação da aderência obtida para a amostra FA60M-UV foi de 3B e para a amostra FA90D-UV foi de 1B, mostrando que ambas as amostras apresentaram baixo grau de aderência em relação à tinta utilizada. A amostra FA90D-UV apresentou grau de aderência mais baixo que a amostra FA60M-UV, isso indica que a temperatura de 90 °C e a aplicação da dupla camada e neste caso havendo dois processos de cura deixaram o filme mais reticulado, pois conforme Ooij et al (9) o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de cross-linking, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna mais denso e a reação com polímeros de torna mais difícil.

Enquanto que no sistema FA60M-UV que apresentou melhor aderência é devido ao fato que a temperatura de 60 °C não foi suficiente para que houvesse uma completa reticulação aumentando assim a reatividade desse pré-tratamento e tornando a reação com a tinta mais fácil.

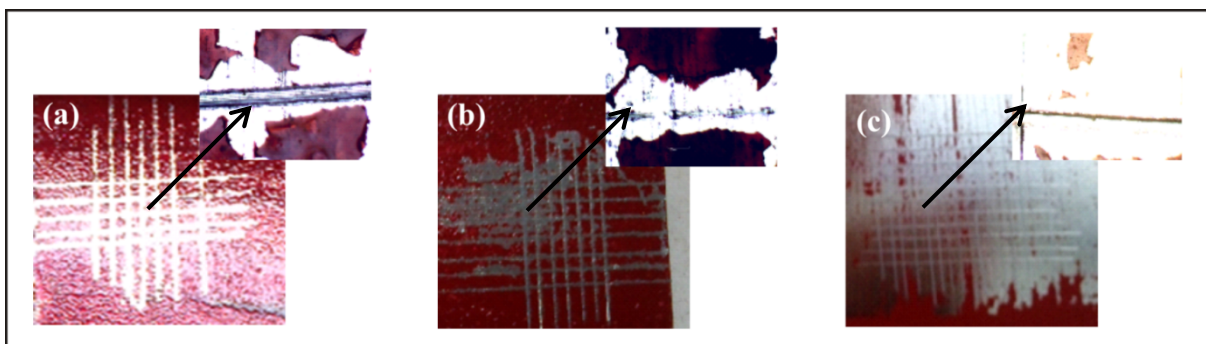


Figura 8 – Aderência dos revestimentos UV aplicado sobre os pré-tratamentos: (a) FA60M-UV, (b) FA90D-V e (c) sem pré-tratamento.

A Figura 9 apresenta as imagens das amostras com os pré-tratamentos estudados após ensaio de flexibilidade com o mandril cônico. Pelas imagens da câmera digital observa-se apenas que a amostra sem pré-tratamento houve destacamento da tinta UV. Entretanto, se analisarmos as imagens aumentadas no microscópio ótico observa-se que em ambas as amostras houve o aparecimento de ruptura e trincas na superfície, sendo que na amostra FA90D-UV com mais intensidade. Conforme visto anteriormente, esta amostra apresentou baixo grau de aderência do filme híbrido à tinta, o que promoveu o aparecimento de rachaduras maiores após o ensaio de flexibilidade.

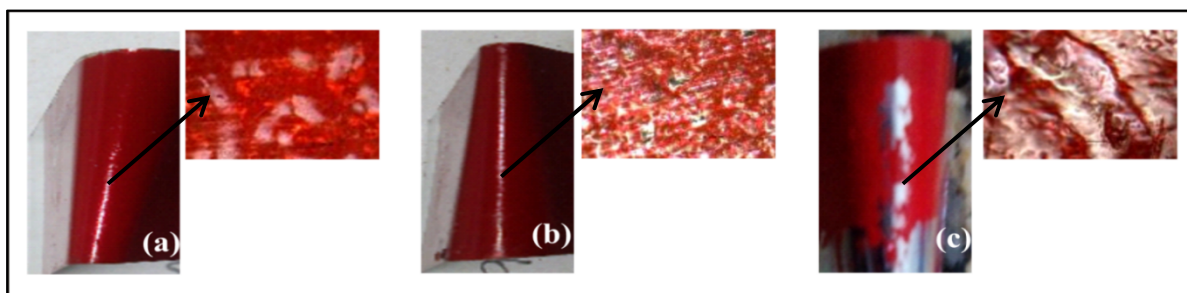


Figura 9 - Ensaio de flexibilidade dos revestimentos UV aplicado sobre os pré-tratamentos: (a) FA60M-UV, (b) FA90D-UV e (c) sem pré-tratamento.

A Figura 0 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota sésil. Não se observou diferenças significativas entre os ângulos das amostras, visto que ambas apresentaram comportamento hidrofílico. Sabe-se que a tinta por cura UV utilizada no setor metalgráfico não se comporta como uma barreira hidrofóbica, visto que a espessura de camada de tinta aplicada é muito pequena (10-15 μm) e que este não é um revestimento protetivo, já que é utilizado para litografar as embalagens (folha de Flandres) conforme design de seus clientes.

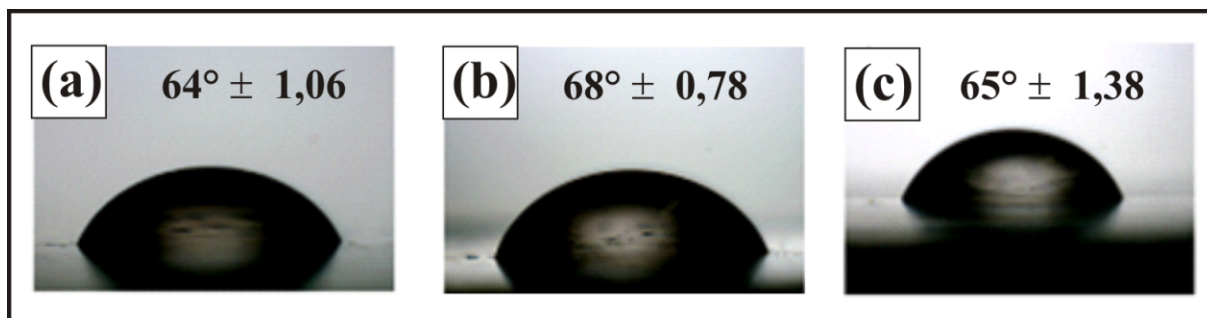


Figura 10 - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato através do método de gota sésil dos revestimentos UV aplicado sobre os pré-tratamentos: (a) FA60M-UV, (b) FA90D-UV e (c) sem pré-tratamento.

Conclusões

A partir dos resultados apresentados com os filmes híbridos, conclui-se que a elevação da temperatura de cura dos filmes híbridos não causa grandes melhorias nos sistemas com monocamada. Para os sistemas de dupla camada, pode-se observar que a elevação da temperatura de cura de 60 °C para 90 °C promoveu uma melhora na adesão da segunda camada sob a primeira, garantindo um filme protetivo uniforme, sem fissuras nem deslocamento.

Nos ensaios mecânicos com revestimento orgânico curado por UV o pré-tratamento com filme híbrido curado a 60 °C com aplicação de uma camada apresentou o melhor desempenho sendo essa uma alternativa atraente na indústria metalgráfica.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES e do CNPq que são entidades do Governo Brasileiro voltadas para a formação de recursos humanos.

Referências bibliográficas

- (1) CHIBAC, A., MELINTE, V., BURUIANA, T., BALAN, L., BURUIANA, E. C. One-pot synthesis of photocrosslinked sol-gel hybrid composites containing silver nanoparticles in urethane-acrylic matrixes. **Chemical Engineering Journal**, n. 200, p. 577-588, 2012.
- (2) STOWE, R. W. Practical Aspects of Irradiance and Energy Density in UV Curing. **Radtech 2000**, Baltimore; Proceedings; p. 536-544, 2000.

-
- (3) ROOSE, P., FALLAIS, I., VANDERMIERS, C., OLIVIER, M. G., POELMAN, M. Radiation curing technology: An attractive technology for metal coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 64, p. 163-170, 2009.
- (4) HUILLI, H. U.; NING, L. I.; CHENG, J.; CHEN, L. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 472, p. 219-224, 2009.
- (5) S. ONO, H. TSUGE, Y. NISHI, S. I. HIRANO. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. **Journal of Sol-gel Science and Thecnology**, n. 29, p. 147-153, 2004.
- (6) ANDRÉ, M. R. A. S. F. **Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por íons lantanídeos**. 2002. Tese (doutorado) - Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2002.
- (7) COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂**. 1998. 83p. Dissertação (mestrado) – Área Interinidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 1998.
- (8) CERTHOUX E., ANSART F., TURQ V., BONINO J.P., SOBRINO J.M., GARCIA J., REBY J. New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. **Progress in Organic Coatings**, n 76, p. 165-172, 2013.
- (9) OOIJ, W. J. V.; CHILD, T. F. Protecting metals with silanes coupling agents, **Chemtech**, p. 26-35, 1998.
- (10) FLIZ, J.; KANOZA, M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. **Electrochimica Acta**, n. 51, p. 2338-2345, 2006.
- (11) PACHECO, L. G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**. 2007. 158 p. Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- (12) WYPYCH, G. **Handbook of plasticizers**. 2. ed. Chemtec Publishing: 2012. 800 p.
- (13) HOWICK, C. J. Plasticizer Rubber Composition. Processing and Applications. 23 (1995) 53–60.