



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013  
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

AVALIAÇÃO DO GRAU DE CURA DE VERNIZES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA  
DIFERENCIAL (DSC) COMPARATIVAMENTE AOS MÉTODOS CONVENCIONAIS.

Aliandra D. **Barbutti**<sup>1a</sup>; Jozeti B. **Gatti**<sup>1b</sup>; Sílvia T. **Dantas**<sup>1c</sup>; Daniele **Fidelis**<sup>1d</sup>; Aline B. **Lemos**.<sup>1e</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA.

Nº13225

**RESUMO** - O objetivo deste trabalho foi relacionar o resultado da aplicação da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a avaliação do grau de cura de vernizes com os resultados obtidos em ensaios tradicionalmente aplicados para essa finalidade como dissolução em solventes, absorção de corantes e extração por solventes. A primeira parte deste trabalho consistiu no estudo e levantamento de informações da literatura sobre os métodos de DSC e do treinamento para aplicação e cura dos vernizes. Na segunda etapa do projeto aprimorou-se o processo de cura e realizaram-se as análises pelos métodos convencionais e por DSC, de modo a conseguir relacionar os resultados obtidos para cada uma das análises e para cada grau de cura. De forma geral, foi possível observar que os resultados das análises variavam para cada tipo de verniz e para cada condição de cura e para cada formulação e que não foi possível estabelecer uma relação direta entre os resultados das avaliações quantitativas com os resultados de DSC. Verificou-se a necessidade da existência de padrões de cura

<sup>a</sup> Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, aliandrab@gmail.com.

<sup>b</sup> Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP, jozeti@ital.sp.gov.br.

<sup>c</sup> Colaboradora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

<sup>d</sup> Colaboradora: Técnica de laboratório, CETEA/ITAL, Campinas-SP

<sup>e</sup> Colaboradora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP



**VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013**  
**13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo**

para cada verniz e da aplicação de mais de um método de avaliação para obtenção de resultados conclusivos.

**Palavras-chave:** Grau de cura; vernizes; embalagem metálica; calorimetria diferencial exploratória (DSC);



**ABSTRACT** - The objective of this work was to relate the result of applying the technique of differential scanning calorimetry (DSC) to evaluate the cure degree of coatings with the results obtained in tests traditionally applied for this purpose as dissolution in solvents, dyes absorbing and solvent extracting. In the first part of this work, it had been studied and surveyed the literature information of DSC's methods, the application training and its testing and curing of coatings. In the second step it has been enhanced the heating process and some analyzes were conducted by conventional methods and by DSC, in order to achieve a relation between the results obtained for each analysis and for each cure degree. In general, it has been observed that the results of the analyzes varied for each type of coating and cure degree and for each formulation in a way it was not possible to establish a direct relation between the results of quantitative evaluations with the results by DSC. There is a need to apply more than one method for evaluating the cure degree of coatings and the existence of patterns for each cure degree to obtain conclusive results.

**Key-words:** *Cure degree; coatings; metallic packaging; DSC.*

## **1 INTRODUÇÃO**

De acordo com Fazenda (2005), os vernizes são revestimentos orgânicos poliméricos, derivados de resinas e óleos naturais ou produzidos sinteticamente. São amplamente utilizados como revestimentos interno e externo de embalagens metálicas com os objetivos de se evitar o contato dos metais com o produto acondicionado, minimizando assim a interação entre eles e protegendo as embalagens externamente da interação com o meio ambiente.

Nesse estudo foram avaliados vernizes curados de forma convencional, na qual é fornecida certa quantidade de calor durante um tempo determinado para que ocorra a reação de polimerização. A temperatura e tempo de cura variam de acordo com o tipo do produto a ser aplicado (RUIZ et al., 2003). Um verniz excessivamente curado pode apresentar baixa flexibilidade



## VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

da película, estando susceptível a quebras ou trincas superficiais em regiões que sofrerem algum processo mecânico; um verniz insuficientemente curado pode apresentar baixa aderência ao substrato metálico ou provocar alterações organolépticas no produto acondicionado, devido à migração de solventes residuais presentes no verniz e não totalmente evaporados no processo.

Os métodos de avaliação do grau de cura mais empregados envolvem, na maioria dos casos, certa subjetividade, dessa forma a aplicação de técnicas quantitativas, como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho, conforme descritos por Ruiz et al. (2002a, 2002b), são ferramentas úteis para a avaliação da qualidade de uma superfície envernizada, entretanto, são pouco utilizadas.

De acordo com Canevarolo Jr (2004), nas reações de reticulação (cura, *crosslinking* ou vulcanização), o grau de cura alcançado pode ser avaliado por DSC, determinando-se a entalpia (H) da cura total, ou seja, da amostra não curada e da cura residual da amostra parcialmente curada, de acordo com a equação:

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

Assim, esse estudo pretende relacionar os resultados de grau de cura de vernizes obtidos por métodos convencionais aos resultados obtidos por DSC.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

Foram avaliados vernizes dos tipos epóxi fenólico, organossol e poliéster produzidos por dois fabricantes nacionais (A e B), que forneceram as amostras na forma líquida. Após a aplicação manual sobre o substrato metálico, os vernizes foram curados em estufa Nova Ética, modelo 400 NDE de acordo com as condições de tempo e temperatura informados nos respectivos boletins técnicos, sendo essa condição denominada cura adequada. Para os vernizes organossol e epóxi fenólico a temperatura média utilizada para a cura adequada foi de 200 °C e para o verniz poliéster foi de 190 °C, durante 10 minutos para todos os vernizes. Os diferentes graus de cura foram obtidos variando-se a temperatura especificada em ±10%.

### **2.2 Avaliação do grau de cura por dissolução em solvente (DANTAS et al., 1996)**



## VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

O método consistiu na fricção de uma almofada de algodão embebida no solvente apropriado (etilenoglicol monobutil éter (butil-glicol) para poliéster e organossol e a metil-etil-cetona (MEK) para epóxi-fenólico) e acoplada a um acessório metálico com massa de aproximadamente 1 kg sobre a superfície envernizada até que o início da remoção do verniz, contando os ciclos de passadas (ida e volta = 1 ciclo).

### 2.3 Avaliação do grau de cura por absorção de corantes (DANTAS et al., 1996)

O método consistiu na verificação da absorção da solução corante violeta de metila pelas superfícies revestidas. Após o contato com a solução por tempo específico, a superfície foi observada quanto à intensidade de absorção do corante pelo verniz.

### 2.4 Avaliação do grau de cura por extração por solventes (DANTAS et al., 1996)

O método iniciou-se com a pesagem de corpos de prova (P1). Em seguida cada corpo de prova foi acomodado em papel de filtro e introduzido num extrator Soxhlet, mantido com acetona em refluxo durante 20 minutos. Após esse tempo, eles foram lavados e secos durante 20 minutos em estufa a 50 °C e pesados novamente (P2). Por último, a película do verniz foi removida e o substrato metálico novamente pesado (P3). As pesagens foram realizadas em balança analítica com resolução de 10<sup>-4</sup> g. A porcentagem de extratos foi determinada por meio da equação:

$$\% \text{ extratos} = \frac{(P1-P2) \times 100}{(P1-P3)}$$

Onde:

P1 = peso original do corpo de prova envernizado;

P2 = peso do corpo de prova após extração e secagem;

P3 = peso do substrato metálico após ensaio e retirada total da película de verniz

### 2.5 Avaliação do grau de cura por calorimetria diferencial de varredura (CANEVAROLO, 2004)

Para o ensaio, utilizou-se equipamento da TA Instruments, modelo DSC 2010. Foram acomodados entre 3 e 5 mg da película dos vernizes epóxi-fenólico e poliéster em cadinho de alumínio fechado, porém com pequena perfuração para evaporação de solventes. No caso dos vernizes na forma líquida, a massa analisada foi de cerca de 8 a 9 mg. O método consistiu no aquecimento da amostra de 25 °C até 250 °C a uma taxa de 10 °C/min. O verniz organossol não foi analisado por esse método por ser incompatível com a condição analítica do equipamento.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013  
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

### 3.1 Dissolução em solventes

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da avaliação do grau de cura por dissolução em solventes obtidos nos três tipos de vernizes avaliados. Verifica-se que conforme o grau de cura aumenta, o número de ciclos de fricção do solvente sobre a superfície envernizada também aumenta e que esse número depende tanto do tipo de resina, quanto da formulação.

**Tabela 1.** Resultados da avaliação do grau de cura dos vernizes pelo método da dissolução em solventes.

Verniz	Solvente	Dissolução em solvente (ciclos) <sup>(1)</sup>								
		Condição de Cura								
		Insuficiente			Adequada			Excessiva		
M	DP	IV	M	DP	IV	M	DP	IV		
Epóxi-fenólico A	MEK	39	9	30 – 54	67	3	65 – 70	75	3	72 – 79
Epóxi-fenólico B	MEK	14	4	10 – 20	40	4	35 – 45	72	5	65 – 77
Organossol A	Butil-glicol	6	2	5 – 8	11	1	10 – 12	16	2	15 - 18
Organossol B	Butil-glicol	43	3	40 – 47	62	2	60 – 65	75	2	74 – 78
Poliéster A	Butil-glicol	1	0	1 - 1	10	1	8 – 11	12	2	10 – 14
Poliéster B	Butil-glicol	11	1	10 – 13	16	2	14 – 18	20	1	18 – 22

M/DP/IV = Média/Desvio-padrão/Intervalo de variação

(1) Resultado de 5 determinações

### 3.2 Absorção de corantes

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de avaliação do grau de cura por absorção do corante violeta de metila.

**Tabela 2.** Resultados do ensaio de avaliação do grau de cura por absorção do corante violeta de metila.

Verniz	Intensidade de absorção do violeta de metila <sup>(1)</sup>		
	Condição de cura		
	Insuficiente	Adequada	Excessiva
Epóxi-fenólico A	Média	Fraca	Muito Fraca
Epóxi-fenólico B	Forte	Fraca	Muito Fraca
Organossol A	Forte	Média	Fraca
Organossol B	Média	Fraca	Não houve
Poliéster A	Fraca	Fraca	Fraca
Poliéster B	Muito Fraca	Fraca	Média

(1) Resultado de cinco determinações

Observando os resultados da Tabela 2, verifica-se que com exceção do verniz poliéster A, todos os outros vernizes apresentaram resultados conclusivos quanto ao grau de cura, ou seja,



## VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

diferentes intensidades de absorção do corante pela superfície envernizada, conforme o grau de cura. Observa-se que na maioria dos casos a intensidade de absorção do corante diminui com o aumento do grau de cura, porém o inverso ocorre com o verniz poliéster B. A intensidade de absorção do corante varia de acordo com o tipo de resina e de formulação.

### 3.3 Extração por solventes

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da avaliação do grau de cura dos vernizes pelo método de extração por solventes (acetona) dos vernizes nas diversas condições de cura.

**Tabela 3.** Resultados da avaliação do grau de cura de vernizes pelo método da extração com solventes, em % de extratos.

Verniz	Extratos (%) <sup>(1)</sup>								
	Condição de cura								
	Insuficiente			Adequada			Excessiva		
M	DP	IV	M	DP	IV	M	DP	IV	
Epóxi-fenólico A	7,89	2,52	5,00–10,53	9,52	3,08	4,55–13,04	9,91	5,19	5,56–16,67
Epóxi-fenólico B	20,93	5,46	14,29–26,67	12,58	4,56	6,25–18,75	9,54	3,88	5,26–14,29
Organossol A	29,50	4,54	25,00–36,00	29,27	3,54	25,00–34,62	19,18	4,32	13,79–25,00
Organossol B	27,44	2,80	24,10–30,77	25,41	3,44	22,58–30,30	17,90	4,66	12,50–25,00
Poliéster A	21,06	4,69	13,79–26,09	20,64	2,51	17,86–23,53	14,93	4,17	9,52–19,23
Poliéster B	9,38	3,35	6,52 – 15,15	14,51	2,88	10,53–17,86	35,43	7,46	30,00–47,83

*M/DP/IV = Média/Desvio-padrão/Intervalo de variação (1) Resultado de cinco determinações*

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, a porcentagem de extratos média encontrada nos vernizes organossol A e B, epóxi fenólico B e poliéster A foi menor, quanto maior o tempo de permanência na estufa, indicando diferentes graus de cura, embora alguns valores individuais das condições de cura adequada e cura excessiva estivessem muito próximos; no caso do verniz epóxi fenólico A e do poliéster B, os resultados obtidos foram contrários aos esperados, uma vez que conforme o grau de cura aumentou a porcentagem de extratos também aumentou, indicando que o método não se aplica a essas formulações.

### 3.4 DSC

A Tabela 4 e a Figura 1 apresentam os resultados obtidos por. De acordo com a Tabela 4, os resultados dos vernizes epóxi fenólico A e poliéster A e B, indicam que quanto maior a temperatura de cura, maior o grau de cura. Entretanto, diferentemente dos ensaios convencionais esses resultados demonstram pequena diferença entre as várias condições de cura. Além disso, o



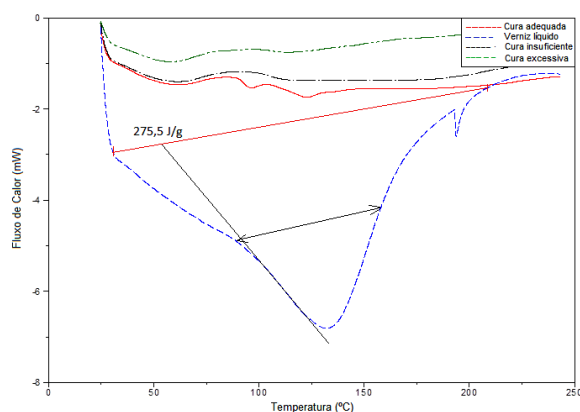
**VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013**  
**13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo**

resultado obtido na condição de cura adequada para o verniz epóxi fenólico B está totalmente inconsistente quando comparado aos demais.

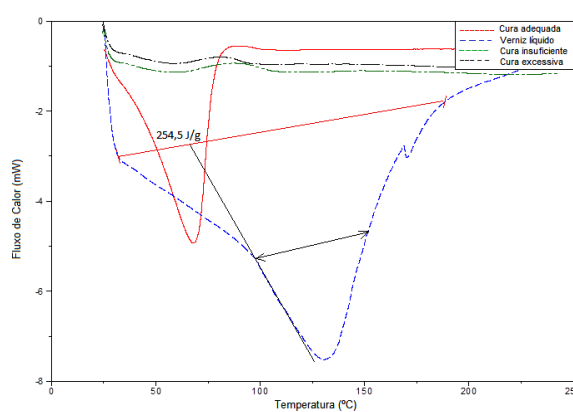
**Tabela 4.** Resultados da avaliação do grau de cura de vernizes por DSC em % de grau de cura.

Verniz	Tipo de cura	$\Delta H$ cura residual (J/g)	$\Delta H$ cura total (J/g)	Grau de cura (%) <sup>(1)</sup>
Epóxi-fenólico A	Insuficiente	18,28	275,5	93,36
	Adequada	16,87	275,5	93,88
	Excessiva	14,35	275,5	94,79
Epóxi-fenólico B	Insuficiente	11,27	254,5	95,57
	Adequada	172,00 <sup>(2)</sup>	254,5	32,42
	Excessiva	12,54	254,5	95,07
Poliéster A	Insuficiente	5,79	248,1	97,67
	Adequada	0,47	248,1	99,81
	Excessiva	0,00	248,1	100,00
Poliéster B	Insuficiente	11,55	213,7	94,60
	Adequada	11,35	213,7	94,69
	Excessiva	6,235	213,7	97,08

(1) Resultado de uma determinação (2) Resultado de duas determinações



(a)

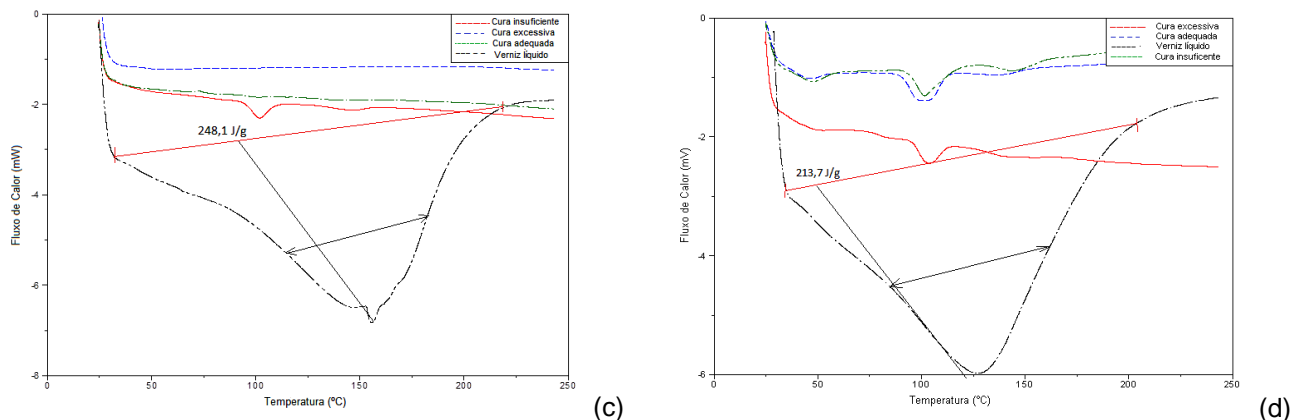


(b)





VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013  
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo



**Figura 1.** Curvas obtidas no DSC para os vernizes: (a) – Epóxi-fenólico A; (b) - Epóxi-fenólico B; (c) – Poliéster A; (d) – Poliéster B.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse estudo demonstraram que os métodos convencionais de avaliação do grau de cura, em muitos casos, não são conclusivos e não podem ser aplicados indiscriminadamente para todos os tipos de vernizes. O método de extração por solventes não apresentou resultados satisfatórios para os vernizes poliéster B e epóxi-fenólico A. Os resultados da aplicação do método de absorção do corante violeta de metila não foram conclusivos para o verniz poliéster A e para o verniz poliéster B, o resultado indicou que quanto maior o grau de cura, maior a absorção do corante, ao contrário dos outros vernizes avaliados. Os resultados obtidos por DSC e pelo método da dissolução em solventes demonstraram certa coerência entre os diversos graus de cura, exceto para a condição de cura adequada do verniz epóxi fenólico B, quando avaliado por DSC. Assim, conclui-se que para a avaliação do grau de cura de determinado verniz é importante que se disponha de padrão de cura adequada e aplique-se mais de um método de ensaio, uma vez que os resultados dependem do tipo de resina e da formulação.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida.

Ao CETEA – ITAL, pela oportunidade de estágio.

#### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



**VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013**  
**13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo**

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

Dantas, S.T. et al. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: ITAL/CETEA, 1996. 317 p.

Fazenda, J. M. R. Polimerização: considerações técnicas. In: Fazenda, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher/ABRAFATI, 2005. cap. 2, p.13-150.

Ruiz, C. S. B.; Machado, L. D. B. **Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado**. São Paulo: Departamento de química fundamental da Universidade de São Paulo, 2003. 246 p.

Ruiz, C. S. B.; Machado, L. D. B.; Pino, E. S.; Sampa, M. H. O. Characterization of a clear coating cured by UV/EB radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3-6, p. 481-483, Mar. 2002a.

Ruiz, C. S. B.; Machado, L. D. B.; Vanin, J. A.; Volponi, J. E. Cure degree estimation of photocurable coatings by DSC and differential photo-calorimetry. **Journal of Thermal Analytix and Calorimetry**, v. 67, n. 2, p. 335-341, Feb. 2002b.