

ADERÊNCIA DE VERNIZES EM FOLHA-DE-FLANDRES – FATORES DE INFLUÊNCIA

Jozeti Gatti

A principal função dos vernizes aplicados interna e externamente em embalagens metálicas é o isolamento da superfície metálica, a fim de que não haja nenhuma interação entre ela e o meio em que está exposta, ou seja, com o produto acondicionado ou com o meio ambiente. No entanto, o grau de proteção conferido pelo revestimento orgânico é função das características físico-químicas do polímero, das suas condições de aplicação, da compatibilidade com o produto e com o substrato metálico, sendo a perda de aderência um dos principais fatores que colocam em risco o bom desempenho da embalagem.

Desde a sua introdução no mercado na década de 40 até os dias atuais, os problemas de descoloração da folha-de-flandres eletrolítica e aderência de vernizes aplicados sobre ela têm sido estudados. Assim, neste artigo serão comentados três estudos realizados recentemente, cujo objetivo principal foi avaliar aspectos das condições de processo de produção da folha-de-flandres, de cura de vernizes e de estocagem do material, de maneira a minimizar ocorrências de perda de aderência de vernizes sobre a folha metálica.

A perda de aderência pode estar relacionada com a qualidade da folha metálica anteriormente ao envernizamento e à presença de contaminantes, como sais residuais, resíduo excessivo de óleo, partículas de poeira e solventes condensados, incluindo a água, a qual pode se tornar grande causadora de ocorrências de diminuição da aderência.

Em relação à qualidade da folha-de-flandres, merecem destaque a presença de óxidos de estanho na superfície e a camada de passivação.

A folha-de-flandres normalmente apresenta uma cobertura completa ou parcial de óxidos de estanho (SnO_x), a qual pode conter óxido estanoso (SnO) ou óxido estânico (SnO_2), incluindo suas formas hidratadas. A presença de excessivas quantidades desses óxidos pode alterar a aparência, a capacidade de receber revestimentos orgânicos e a soldabilidade da folha metálica.

A oxidação do estanho é um fenômeno que ocorre espontaneamente quando estanho metálico e oxigênio entram em contato. Conforme ocorre com a maioria dessas reações, a cinética pode ser influenciada pela temperatura. Assim, considerando o processo produtivo da folha-de-flandres, seria esperado que o crescimento dos óxidos ocorresse na etapa de refusão do estanho. Entretanto, o conteúdo de estanho determinado imediatamente após a produção da folha-de-flandres encontra-se abaixo de $0,1 \text{ mC/cm}^2$, indicando que o impacto dessa etapa do processo sobre o crescimento dos óxidos é desprezível.

Dessa forma, torna-se claro que a maior parte dos óxidos de estanho, observados sobre a superfície da folha-de-flandres, são formados durante o período de estocagem.

Para avaliar os efeitos da estocagem sobre o crescimento de óxido, Benítez e Egli (2008) submeteram folhas-de-flandres passivadas e não-passivadas a um pré-tratamento para remoção dos óxidos que já haviam sido formados sobre a superfície (sem prejuízo para a camada de passivação), estocando-as em diferentes condições de umidade relativa e avaliaram o progresso da oxidação do estanho em função do tempo de estocagem a 40°C . Os resultados mostraram claramente que o crescimento dos óxidos é acelerado pela umidade. Nas curvas da Figura 1 é

possível observar que os óxidos de estanho atingem um conteúdo estável aproximadamente após 4 dias, com o subsequente crescimento ocorrendo a uma pequena taxa em ambos os substratos. Adicionalmente, a eficácia do tratamento de passivação para inibir o crescimento de óxidos pode ser medida pela comparação das curvas obtidas para folha-de-flandres passivada e não-passivada.

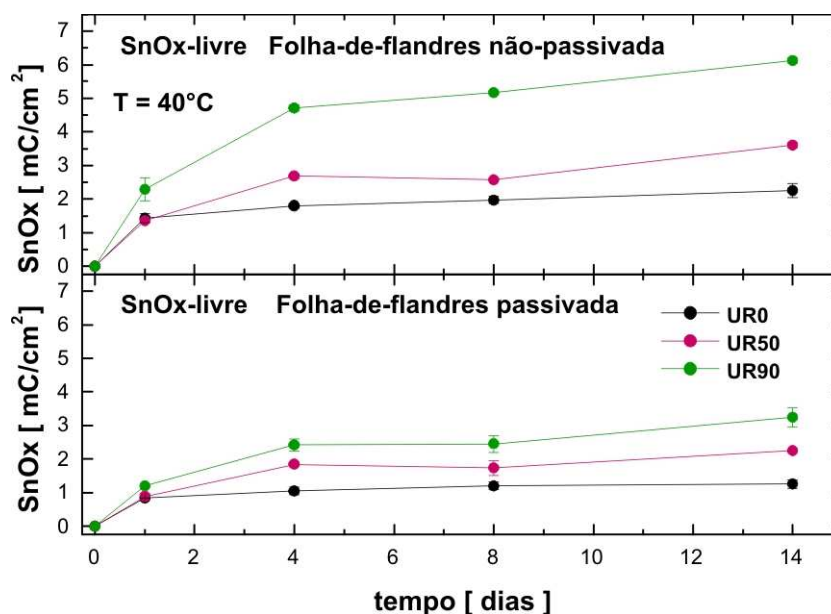


FIGURA 1. Evolução da oxidação de estanho sobre folhas-de-flandres passivadas e não-passivadas estocadas a 40°C, em diferentes condições de umidade relativa (0%, 50% e 90%) (BENÍTEZ; EGLI, 2008).

Uma propriedade importante dos revestimentos orgânicos é a habilidade de se espalhar uniforme e completamente sobre as superfícies a serem revestidas, mesmo estas não tendo recebido nenhuma preparação especial. A essa propriedade, dá-se o nome de molhabilidade, a qual depende de uma série de fatores como a formulação do verniz e do solvente, método de aplicação, natureza da folha-de-flandres e condições ambientais. Os defeitos mais comuns associados com a aplicação de vernizes são as situações onde o revestimento orgânico é descontínuo após a aplicação e a superfície de estanho permanece exposta.

Sabendo-se que uma completa molhabilidade de um sólido por um líquido ocorre quando as forças de atração entre as moléculas do sólido e do líquido são mais fortes que aquelas das moléculas do líquido entre si, para uma boa molhabilidade, a tensão superficial do verniz (γ_{verniz}) deve ser mais baixa que a da folha-de-flandres ($\gamma_{\text{folha-de-flandres}}$). A folha-de-flandres comercial passivada tem uma tensão superficial da ordem de 29 a 34 dyn/cm, enquanto vernizes típicos para produção de latas apresentam tensão superficial ao redor de 30 dyn/cm, o que garante uma boa molhabilidade sobre a folha-de-flandres.

De acordo com Benítez e Egli (2008), tem sido observado na prática que vernizes acrílicos e poliéster, normalmente empregados do lado externo das latas, têm uma maior propensão à formação de defeitos na película após a secagem. Com base nessa observação, um estudo com diferentes tipos de vernizes foi realizado por esses pesquisadores, cujos resultados estão resumidos na Figura 2. Foi observado que a tensão superficial dos vernizes depende da quantidade de solvente adicionado para atingir a viscosidade adequada, ou seja, se a quantidade de solvente for menor que a requerida ou se o solvente evaporar muito rapidamente durante a aplicação ou cura, sua tensão superficial pode ser mais alta que a tensão superficial da folha-de-flandres. Contudo, quando o conteúdo de solvente é maior que o requerido, a situação é invertida. Por outro lado, os vernizes epóxi-fenólicos estudados mostraram valores mais baixos de tensão superficial que a energia superficial da folha-de-flandres, para todo o intervalo de viscosidades considerado, indicando uma boa propriedade de molhabilidade, enquanto os vernizes poliéster e acrílico apresentaram maior tensão superficial nas situações com baixa concentração de solvente.

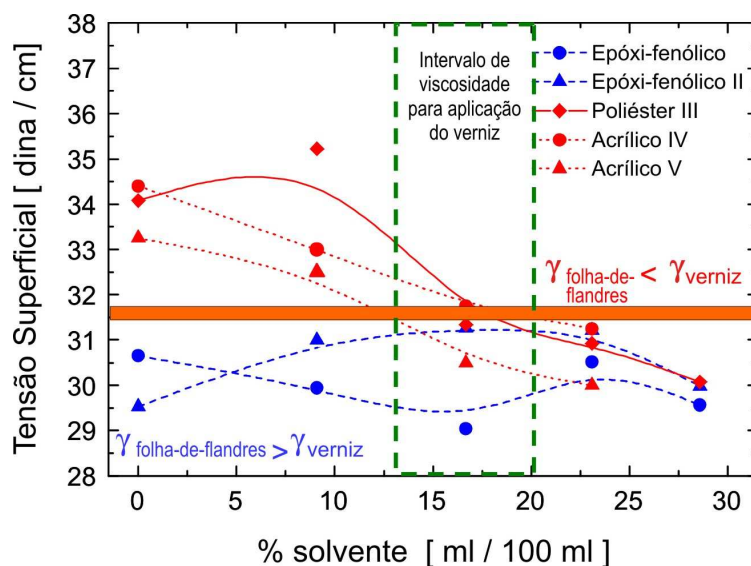


FIGURA 2. Tensão superficial de vernizes em função do conteúdo de solventes (BENÍTEZ; EGLI, 2008).

Outra observação desses autores diz respeito ao conteúdo excessivo de óleo, que pode ter um efeito na molhabilidade. Assim, quando problemas de molhabilidade ocorrem, é comum passar a folha-de-flandres pela estufa de cura de vernizes para eliminar o excesso de óleo, assumindo-se que esse excesso de óleo seja a principal causa dos problemas de aplicação dos vernizes. No entanto, essa condição não necessariamente é verdadeira.

Folhas-de-flandres com conteúdo típico de óleo de $5,3 \text{ mg/m}^2$ e conteúdo relativamente alto, equivalente a $12,6 \text{ mg/m}^2$ de óleo foram submetidas à limpeza com acetona ou tratamento térmico. A tensão superficial foi, então, determinada em ambas as amostras, resultando em valores de tensão superficial iguais para todos os corpos-de-prova que não tinham passado pela estufa. Por outro lado, um aumento na tensão superficial da folha metálica foi observado em função do aumento do tempo que esta permaneceu na estufa a 213°C . Este fenômeno pode ser atribuído ao crescimento de óxidos de estanho sobre a folha. Assim, os resultados mostraram que o aumento da tensão superficial da folha-de-flandres foi principalmente devido ao crescimento de óxidos de estanho do que pela eliminação do óleo presente anteriormente na superfície.

Analogamente, o condicionamento térmico para cura de vernizes induz às variações no conteúdo de óxidos de estanho, no teor de óleo e à desidratação de óxidos/hidróxidos de cromo do filme de passivação, alterando as características superficiais da folha e, conseqüentemente, as forças de interação na interface folha-de-flandres/verniz.

Conforme demonstrado na Figura 3, o procedimento de cura de vernizes promove crescimento de óxidos sobre a face da folha-de-flandres não-envernizada. No caso da face revestida, o oxigênio precisa se difundir através do filme de verniz curado antes de entrar em contato com o estanho, sendo a taxa de crescimento desses óxidos nesta condição, mais baixa que sobre a superfície não-envernizada.

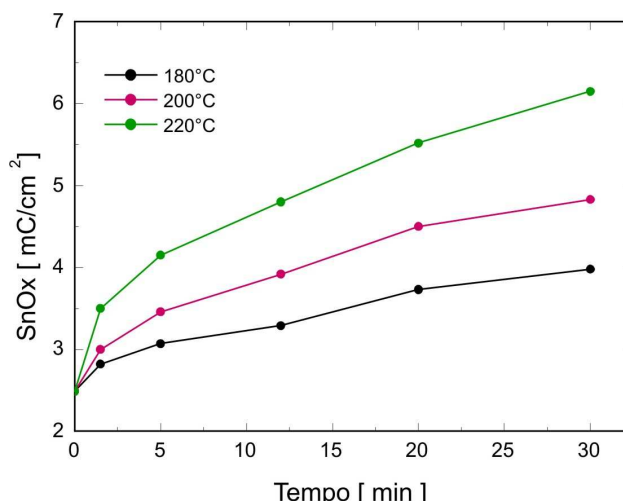


FIGURA 3. Evolução do teor de óxidos de estanho sobre a superfície da folha-de-flandres em função da temperatura de cura de vernizes (BENÍTEZ; EGLI, 2008).

Os principais problemas associados com altos teores de óxido são falhas na aderência do verniz, estando relacionada à baixa resistência mecânica da camada de óxidos de estanho na interface verniz/folha-de-flandres. Diferentes autores demonstraram que falhas na aderência de verniz podem ocorrer por fratura na camada de óxido, sendo as camadas espessas mais susceptíveis a essa ocorrência, quando submetidas a esforços mecânicos como aqueles aplicados durante embutimento ou deformação do material metálico para a produção de latas.

Além disso, deve-se considerar que durante o processo de cura, os vernizes também podem liberar água, a qual exerce importante papel na cinética de crescimento de óxidos, podendo afetar a aderência do verniz aplicado, sendo essa influência menor, no caso de vernizes suficientemente permeáveis para permitir que as moléculas de água sejam liberadas através da superfície.

É consenso que um adequado tratamento de passivação torna-se essencial para minimizar a questão de perda de aderência de vernizes e que maiores teores de cromo total, como aqueles tipicamente obtidos por tratamentos eletroquímicos proporcionam melhor resistência à oxidação da folha-de-flandres durante a estocagem e nas operações de cura de vernizes em estufa, além de oferecer maior proteção em relação às reações de sulfuração. Porém, podem diminuir a aderência de vernizes como o epóxi-fenólico, por exemplo. Entretanto, altos níveis de cromo na superfície podem não ser os únicos responsáveis pela diminuição da aderência dos vernizes, devendo-se associar a ela outros fatores como a camada de óleo e a presença de óxidos de estanho, conforme comentado.

Biermann et al. (2008) estudaram a influência das condições do tratamento de passivação sobre a aderência de vernizes.

O tratamento de passivação da folha-de-flandres pode ser obtido por processo de imersão a quente em solução de dicromato de sódio diluída, resultando em camadas superficiais de cromo de 1 a 3 mg/m² ou eletroquimicamente por processo de polarização catódica da folha-de-flandres, utilizando como eletrólito, a mesma solução, resultando em camadas de cromo da ordem de 5 a 10 mg/m².

Neste estudo, os pesquisadores aplicaram as duas formas de tratamento de passivação na folha-de-flandres, variando o pH da solução de dicromato que originalmente era igual a 3,8 para 1,4 e 6,4, além da utilização de soluções tampão de dicromato a pH igual a 4, preparadas com ácido acético em duas diferentes concentrações. Após a obtenção da camada de passivação nas variadas condições, avaliaram a aderência de verniz aplicado na superfície das folhas-de-flandres passivadas pelo método *T-peel* modificado. O teste *T-peel* consiste na adesão de duas tiras de folha metálica pelo lado envernizado por meio de um adesivo especial, sendo depois tracionadas até se desprenderem, avaliando-se tanto a força para o destacamento do verniz, quanto a superfície da folha no local onde houve a separação.

Após o tratamento por imersão, foi detectada a presença principalmente de SnO_2 na camada de passivação, estando de acordo com a informação de que o depósito de cromo na superfície é realizado pela redução do cromo VI para cromo III e pela oxidação do óxido de estanho II (SnO) para formar óxido de estanho (IV) (SnO_2). No caso do tratamento catódico, a folha-de-flandres é polarizada catodicamente, sendo que reações de redução dos óxidos de estanho são mais esperadas que reações de oxidação, explicando a presença de SnO e SnO_2 .

As principais diferenças entre as espécies presentes na superfície nos tratamentos por imersão e catódico são as presenças de SnO e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, após o tratamento catódico. Os resultados dos testes de aderência indicaram que a aderência relativa obtida nas folhas tratadas por imersão foi melhor que aquela obtida nas folhas tratadas catodicamente. O aumento do pH da solução de passivação catódica não melhorou significativamente a aderência do verniz, entretanto para pHs mais baixos, melhor desempenho foi observado, porém ainda abaixo do nível atingido com o tratamento por imersão.

A avaliação das regiões de remoção do verniz após aplicação do teste de aderência não revelou a presença de cromo na superfície, indicando que a falha ocorreu ou na interface entre o óxido de estanho e o óxido de cromo, dentro da camada de óxido de estanho, ou na interface entre o estanho metálico e o óxido de estanho.

Assim, face aos resultados obtidos, concluiu-se que a natureza dos compostos de cromo depositados sobre a folha-de-flandres durante os tratamentos de passivação depende do pH, formando mais hidróxido de cromo III em soluções com pHs mais elevados como aqueles gerados durante polarização catódica. A presença de hidróxido de cromo incorre em ligações mais fracas do verniz curado com a superfície da folha-de-flandres. O efeito negativo desses hidróxidos de cromo pode ser contornado pela diminuição do pH. O tratamento de passivação por imersão melhora a aderência de verniz, em função dos compostos formados, porém não oferece uma proteção suficiente à folha-de-flandres para contato com alimentos mais agressivos.

Outro estudo interessante foi realizado por um grupo de pesquisadores italianos (CHIODI et al., 2002), cujo objetivo foi desenvolver folha-de-flandres com diferentes filmes de passivação, de maneira a aumentar a aderência de novos vernizes ambientalmente preferíveis. Os filmes de passivação com compostos de cromo foram obtidos considerando as tolerâncias da passivação 311, porém modificando alguns parâmetros de processo, quais sejam pH, temperatura, densidade de carga (C/dm^2) e concentração de bicromato de sódio no eletrólito.

O estudo foi conduzido pela aplicação de verniz epóxi-fenólico padrão, verniz epóxi-fenólico do tipo BADGE-free e baixo conteúdo de compostos orgânicos voláteis e um verniz curado por luz ultravioleta sobre folha-de-flandres do tipo D8.4/2.8, tendo sido concluído que os melhores desempenhos em relação à aderência foram obtidos com a solução de dicromato de sódio com pH igual a 5,5 e densidade de carga igual a $4,5 \text{ C}/\text{dm}^2$ para o epóxi-fenólico modificado e pH igual a 4,5 e densidade de carga igual a $4 \text{ C}/\text{dm}^2$ para o verniz epóxi-fenólico padrão. No caso do verniz curado por luz ultravioleta, o melhor desempenho em relação à aderência, embora significativamente inferior aos demais vernizes, foi obtido na face de maior revestimento de estanho, cujo pH da solução de passivação usada era igual a 2,5 e a densidade de carga, igual a $3 \text{ C}/\text{dm}^2$.

Além disso, a quantidade de cromo depositado nos filmes de passivação não foi influenciada pela temperatura do banho de passivação, 35° ou 50°C , significando que o controle rígido da temperatura não é necessário e indicando a possibilidade do emprego de temperaturas mais baixas, gerando economia de energia. A concentração do banho de passivação também não exerceu influência importante nos resultados.

Esses estudos demonstraram o grande número de variáveis de processo e condições de armazenamento que influenciam a composição da superfície da folha-de-flandres, os quais afetam a aderência de vernizes, sendo que, muitas vezes, esses fatores estão associados entre si ou com fatores externos, tornando bastante complexo o diagnóstico da causa de falhas no desempenho da camada de revestimento e, conseqüentemente, da embalagem.

Referências Bibliográficas

BIERMANN, M.C.; SANDENBERGH, R.F.; MOLTKE, T.v.S. von. Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate. Disponível em: <[http://www.up.ac.za/dspace/bitstream/2263/1005/1/Biermann_Characteristics\(2006\).pdf](http://www.up.ac.za/dspace/bitstream/2263/1005/1/Biermann_Characteristics(2006).pdf)>. Acesso em: 02 jul. 2008.

CHIODI, D. et al. **Influence of characteristics of tinplate for food cans on adhesion properties of coating.** [s.l.:s.n], 2002. 150 p. Reseach Programme of the Research Fund Coal and Steel – Contract Number: 7210-PR-185

BENÍTEZ, G.; EGLI, W. Tin oxide growth on tinplate. In: METPACK CONFERENCE, 2008, Essen. **Proceedings...** Essen: Messe Essen GmbH, 2008.