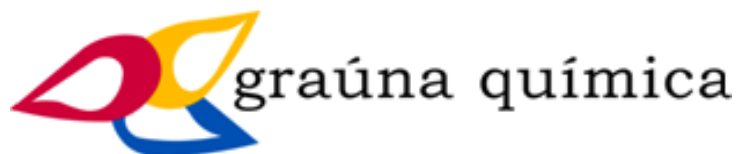


TINTAS E VERNIZES UV: CONCEITOS E **CONTROLE DE PROCESSO**

Autor: Sérgio Medeiros

Índice

• Introdução – Cura UV	2
• Manuseio e Segurança	3
• Refletores	3
• Lâmpadas	5
• Radiometria	6
• Onde medimos ?	8
• Como medir ?	13
• Limitações	15
• Cuidados na utilização	16
• Referências Bibliográficas	17



Introdução – Cura UV

Entende-se por cura UV a conversão instantânea de um líquido reativo em um filme sólido com o uso da radiação ultravioleta. Isso se dá por meio de uma reação química onde o fotoiniciador presente no revestimento absorve a energia emitida pela lâmpada gerando radicais livres que, por sua vez, iniciam a polimerização resultando assim em um filme sólido em questão de segundos.

A utilização de revestimentos curáveis por UV é muito ampla, podendo-se destacar tintas e vernizes para madeira, papel, metais, vidros, componentes eletrônicos, fibra óptica, restauração dentária e adesivos.

Essa utilização deve-se às inúmeras vantagens do filme curado bem como do próprio processo. Alto brilho, superfície macia ao toque (soft touch), baixo consumo de energia, alta resistência física e química, alta velocidade de cura e a baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) são algumas dessas vantagens.

Para se obter o máximo da tecnologia é necessário observar alguns parâmetros que influenciam diretamente no processo. Em primeiro lugar o fotoiniciador utilizado deve ser condizente com a aplicação (clear ou pigmentado, alta ou baixa camada). Então deve-se analisar as lâmpadas que, além da necessidade de emitir radiação no comprimento de onda absorvido pelos fotoiniciadores, deve apresentar uma intensidade suficiente para que a formação de radicais livres seja alcançada. Além da intensidade é preciso estar atento ao tempo de exposição desse revestimento às lâmpadas bem como o estado dos refletores. Em resumo a temperatura, velocidade de esteira, espessura de camada, componentes de formulação além dos já mencionados lâmpadas e refletores são variáveis do processo que influenciam diretamente na qualidade do filme curado. A formulação de um revestimento curável por UV utiliza basicamente os seguintes componentes:

- a) *Fotoiniciador*: Responsável pelo início da reação de cura. Deve ser escolhido de acordo com a altura de camada, teor de pigmentação, etc.
- b) *Oligômero*: É o componente que confere ao filme curado propriedades como dureza, flexibilidade, resistência física e química além de determinar a velocidade de cura.
- c) *Monômero*: Utilizado para o ajuste de viscosidade além de contribuir em propriedades como aderência, flexibilidade, velocidade de cura e resistência física e química.
- d) *Aditivos*: Conferem propriedades especiais ao filme curado como slip, resistência a abrasão e aderência em substratos como vidro, metal e plástico. Tem-se ainda agentes de transferência para aplicações silk screen, inibidor de polimerização, inibidor de oxigênio dentre outros.

Manuseio e Segurança

Conforme descrito abaixo os procedimentos de manuseio dos revestimentos curáveis por UV são simples e não diferem daqueles utilizados regularmente para outros tipos de tintas e vernizes:

- Armazenar em local seco e livre de umidade..*
- Não deixar em contato com luz direta do sol evitando dessa forma o início da polimerização do revestimento.*
- Manusear em local ventilado.*
- Não comer, beber e fumar no local.*
- Em caso de contato com a pele lavar com sabão neutro e água; trocar de roupa para evitar contato contínuo com a pele o que pode causar irritação. Em caso de contato com os olhos lavar com água em abundância.*
- Não olhar diretamente para a fonte de luz UV.*

Refletores

A limpeza é de suma importância uma vez que cerca de 80% da radiação que chega ao revestimento provém dos refletores. A figura 1 abaixo compara a diferença entre um refletor limpo e em refletor sujo:

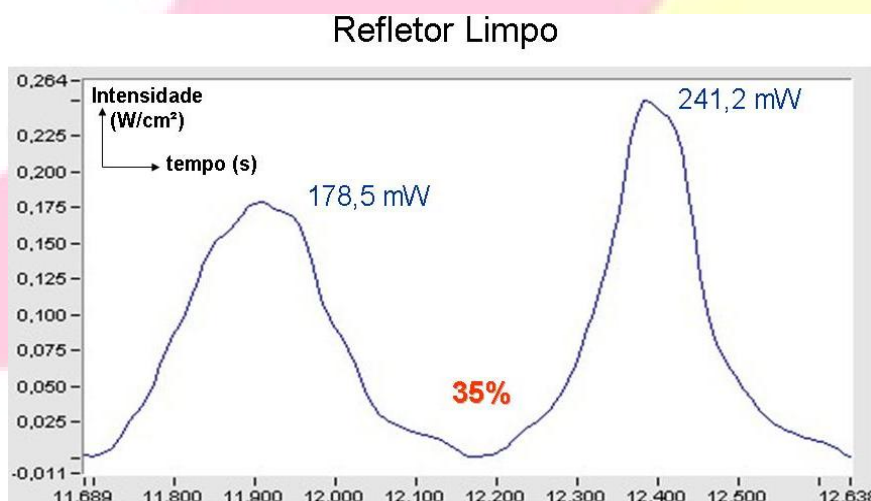
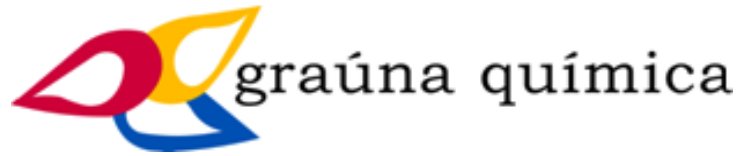


Figura 1: Na primeira curva observa-se a medição feita antes da limpeza do refletor. O valor encontrado foi de 178,5mW/cm². Na segunda curva observa-se a medição feita após sua limpeza. O valor encontrado foi de 241,2mW/cm² que corresponde a um aumento de 35% em relação à primeira medição.



Tem-se dois tipos de refletores: elípticos e parabólicos. Os refletores elípticos são os mais utilizados por possuírem um foco preciso que, por sua vez, permite concentrar a radiação em um determinado ponto aumentando dessa forma a velocidade de cura.

Já os refletores parabólicos não são muito utilizados uma vez que, por possuírem um foco espaçado, não concentram a radiação em um determinado ponto resultando em uma velocidade de cura mais lenta e interferindo diretamente na velocidade de produção. Exemplos nas figuras 2, 3 e 4 a seguir:

Refletor Elíptico

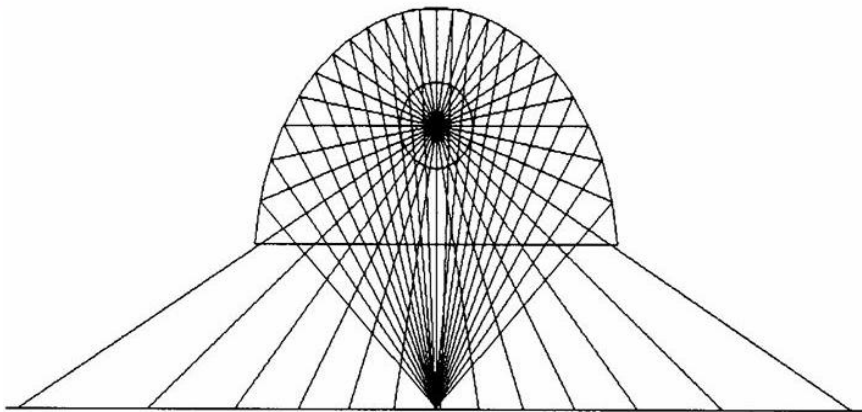


Figura 2: Observa-se que a radiação está concentrada em um determinado ponto que, conforme dito acima, aumenta a velocidade de cura otimizando o processo.

Refletor Parabólico

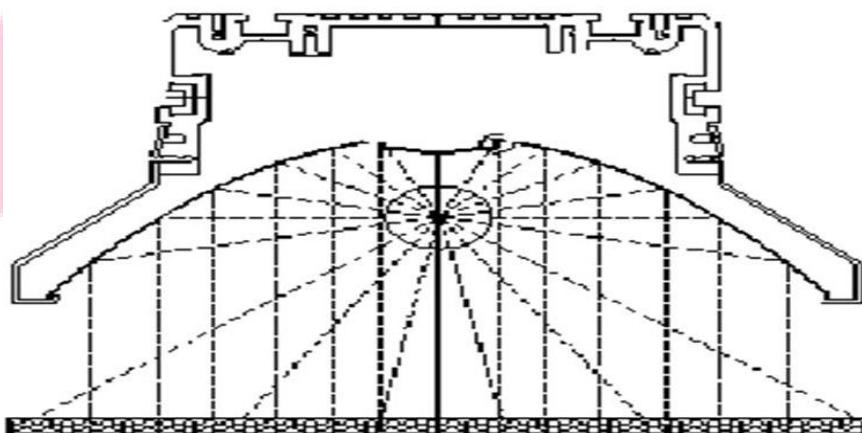


Figura 3: Observa-se que a radiação está distribuída/espaçada e não concentrada em um determinado ponto diminuindo assim a velocidade de cura.

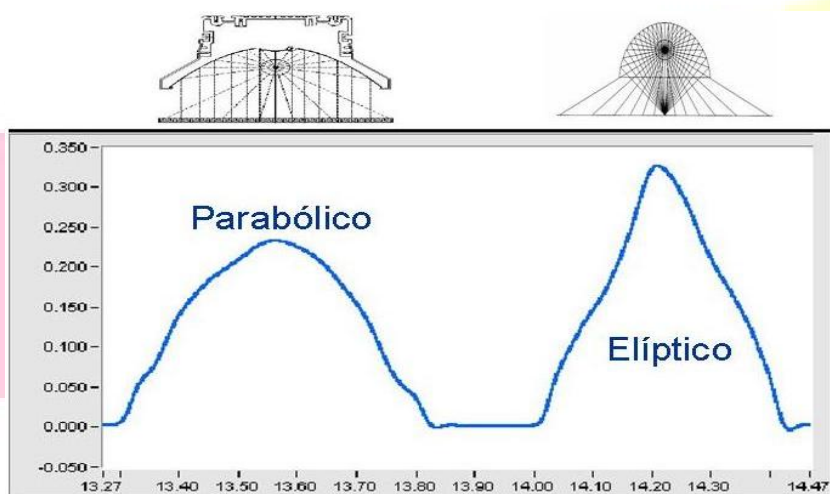


Figura 4: Nesta comparação entre um refletor parabólico e um elíptico, sob mesmas condições, observa-se uma intensidade de aproximadamente 250mW/cm^2 para o refletor parabólico e 350mW/cm^2 para o refletor elíptico.

Lâmpadas

As lâmpadas são de fundamental importância para o processo de cura UV. Também requerem cuidados como limpeza e o giro de 180° para evitar que fiquem abauladas. A escolha das lâmpadas deve seguir pré-requisitos como tamanho, relação custo/benefício, vida útil, procedência, suporte pós-venda, confiabilidade, configuração elétrica compatível com o equipamento a ser utilizado além de, obviamente, apresentar um espectro de emissão dentro daquele que o revestimento necessita para curar perfeitamente.

O tipo mais utilizado é a lâmpada de média pressão de mercúrio. Dentre os tipos disponíveis é a que requer menor investimento além de cobrir boa parte do espectro UV. Outra lâmpada muito utilizada é a de média pressão de mercúrio dopada com gálio. Utiliza-se em casos onde o revestimento necessita boa concentração de energia em faixas superiores a 390nm , como por exemplo, sistemas pigmentados ou de alta camada.

Tão importante quanto a limpeza e o giro de 180° é observar se a lâmpada encontra-se focada, pois, somente dessa maneira, é possível aproveitar toda a radiação UV que essa lâmpada oferece, aumentando dessa forma a produtividade do sistema e a relação custo/benefício da produção além de evitar desperdício de energia. Exemplos nas figuras 5 e 6 a seguir:

Lâmpada Focada

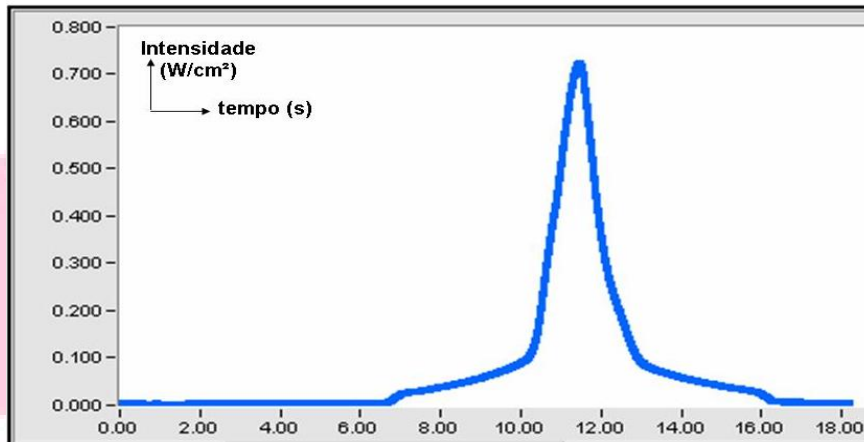


Figura 5: Esta é a curva característica de uma lâmpada focada. Nota-se apenas um pico o que indica concentração de radiação em um determinado ponto. Verifica-se ainda uma intensidade de 750mW/cm² aproximadamente.

Lâmpada Fora de Foco

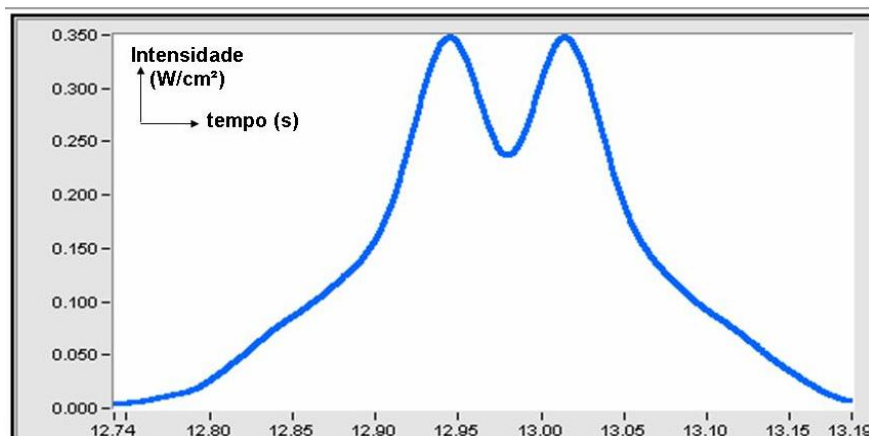
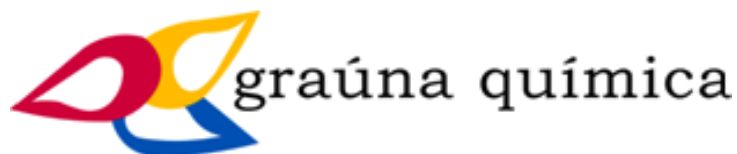


Figura 6: Esta é a curva característica de uma lâmpada fora de foco, nota-se pico duplo. Isto significa que não existe radiação concentrada em um determinado ponto. Verifica-se ainda uma intensidade de 350mW/cm², aproximadamente 53% menor que no caso da lâmpada focada.

Radiometria

Para o perfeito funcionamento do sistema e obtenção de resultados satisfatórios se faz necessário controlar o processo de cura. Mas como isto pode ser medido ou controlado? Como saber se a lâmpada está emitindo energia suficiente no comprimento de onda desejado? Como medir a quantidade de energia que o material recebe durante a exposição? Como estabelecer um parâmetro de cura para diferentes substratos e fornecedores? Como estabelecer o setup ideal do equipamento? Como otimizar o processo?



O radiômetro permite tal controle e surge como resposta a essas perguntas. Trata-se de um equipamento que utiliza diversos circuitos eletrônicos e filtros ópticos que juntos possibilitam analisar a real condição das lâmpadas UV de um sistema de cura. Antes de prosseguir devemos estabelecer dois parâmetros de suma importância no controle do processo de cura UV: Dose e intensidade.

Dose: É a energia total recebida por unidade de área pela superfície do substrato. Varia com o tempo, ou seja, quanto maior o tempo de exposição maior a dose. **Unidade:** J/cm^2 .

Intensidade: É a quantidade de fótons recebidos por unidade de área pela superfície do substrato. Varia com a potência da lâmpada e pela distância entre o substrato e o conjunto lâmpada/refletor. **Unidade:** W/cm^2 .

Para um controle eficaz do processo de cura UV deve-se analisar a dose e a intensidade possibilitando dessa forma total segurança durante a produção. Conforme mencionado acima a dose tem relação direta com o tempo de exposição do material porém não é unicamente responsável pela cura.

Prova disso é um procedimento adotado em algumas linhas de produção. Ao notar que a cura está perdendo eficiência costuma-se diminuir a velocidade da linha visando aumentar o tempo de exposição e conseqüentemente elevar a dose para os níveis anteriores. Este procedimento não é válido por um simples motivo: Se a intensidade não for suficiente para penetrar o revestimento e dessa forma atingir os fotoiniciadores a cura não se dará de forma satisfatória. Exemplos nas figuras 7 e 8 a seguir:

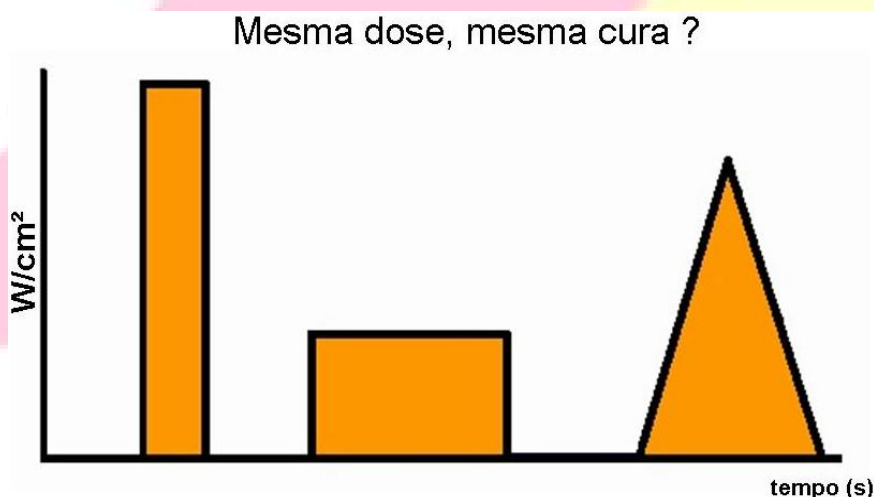
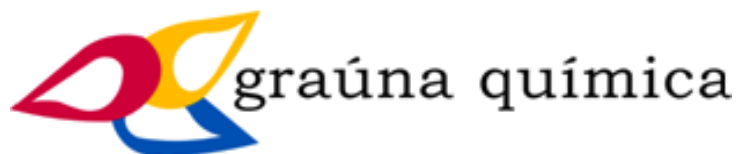


Figura 7: A dose neste caso é indicada pela área das figuras. O valor da dose é o mesmo para os três casos. Nota-se que a intensidade é diferente indicando dessa maneira que a cura não se dará da mesma forma, ou seja, mesma dose não significa mesma cura.



Mesma intensidade, mesma cura ?

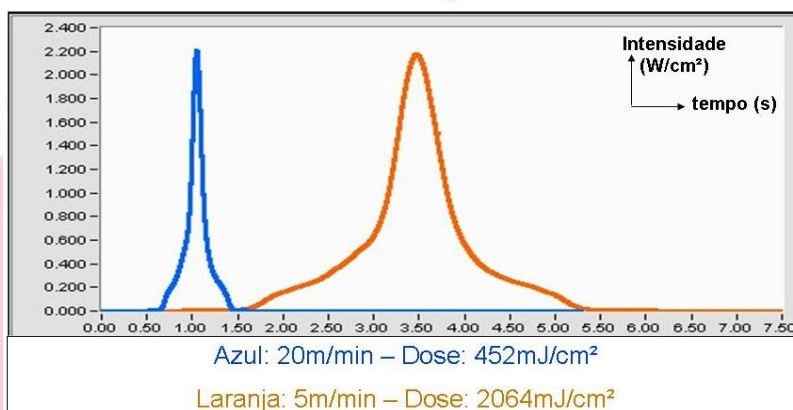


Figura 8: Agora podemos observar que a intensidade é a mesma nos dois casos (2.200mW/cm²), porém o tempo de exposição é diferente. No primeiro caso mediu-se uma linha à 20m/min e obteve-se uma dose de 452mJ/cm², no segundo caso mediu-se uma linha à 5m/min e obteve-se 2.064mJ/cm². Ou seja, mesma intensidade não significa mesma cura.

Uma cura eficiente e constante somente é obtida quando os valores de dose e intensidade são devidamente controlados em conjunto. Isto se traduz em uma linha de produção eficaz e sem problemas de não conformidade. Estudos comprovam que os custos de uma não conformidade são responsáveis, em média, por 25% da receita de uma empresa sendo que, os custos de prevenção de falhas, investimento em equipamentos, controle de processo e treinamentos são responsáveis, em média, por 4% da receita.

Onde Medimos ?

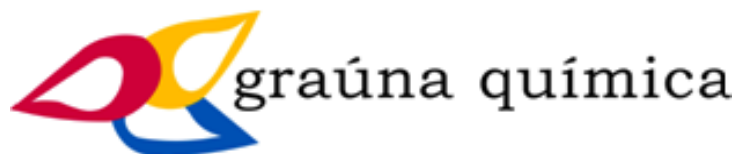
Não existe uma norma internacional estabelecendo as faixas do espectro UV, cada literatura trata de uma maneira diferente. Neste texto vamos adotar a notação apresentada na tabela 1 abaixo:

Onde Medimos ?

Tipo	Comprimento de Onda
UVC	250 ~ 260 nm
UVB	260 ~ 320 nm
UVA	320 ~ 390 nm
UVV	390 ~ 450 nm

Não existe uma norma internacional

Tabela 1: Notação a ser utilizada neste texto. Algumas literaturas não adotam o UVV e sim o UVA “longo” que vai de 320nm à 450nm mas, para facilitar o controle do processo de cura UV, a notação apresentada nesta tabela é a mais indicada.



A relação entre a aplicação e o fotoiniciador a ser utilizado fica mais fácil de se compreender quando analisamos o poder de penetração dos comprimentos de onda acima mencionados. A penetração é superficial para faixas curtas como o UVC e profundas para faixas longas como o UVA e UVV conforme a figura 9 abaixo:

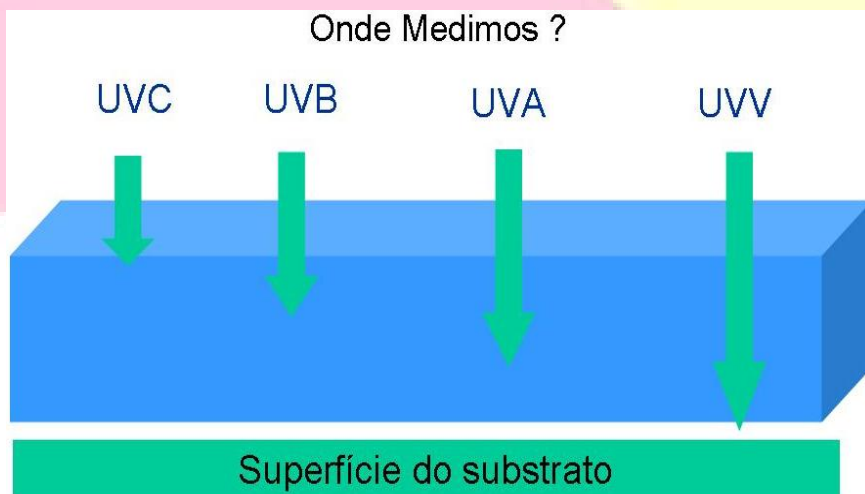


Figura 9: Em azul temos uma representação do revestimento e em verde a superfície do substrato. Nota-se a diferença do poder de penetração entre as diferentes faixas.

Para um acompanhamento eficiente deve-se fazer o controle da dose e intensidade no comprimento de onda necessário para a cura do revestimento. A figura 10 abaixo mostra em qual região do espectro estamos atuando:

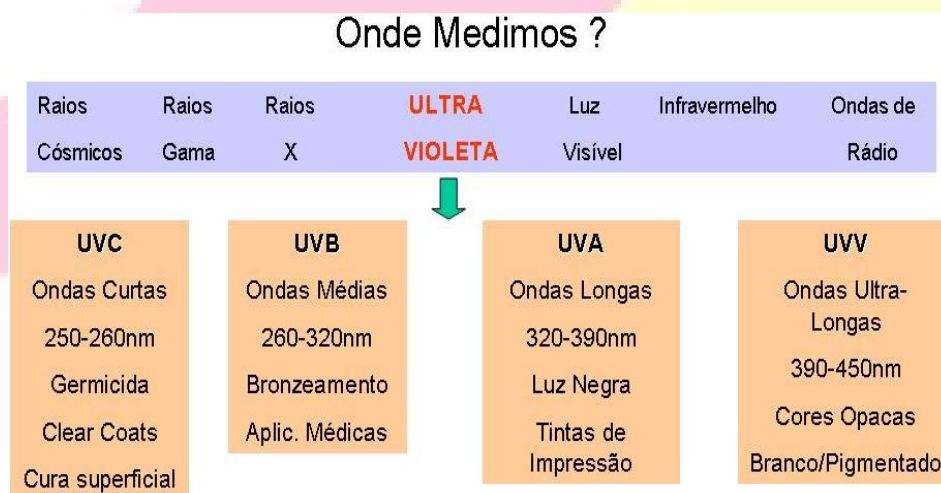
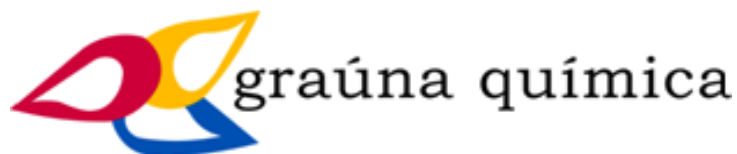


Figura 10: Observa-se a aplicabilidade das diferentes faixas do espectro UV.



As tabelas 2 e 3 abaixo apresentam alguns tipos de fotoiniciadores existentes bem como as respectivas faixas de absorção e possíveis aplicações:

Fotoiniciadores - Exemplos

<i>Nome</i>	<i>Absorção(nm)</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Possíveis Aplicações</i>
Benzofenona	254		Sistemas clear/pigmentados Cura superficial
2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona	280 325		Sistemas clear Cura em profundidade
1-hidroxiciclohexilfenilcetona	247 350		Sistemas pigmentados Cura em profundidade

Tabela 2: Faixas de absorção para diferentes tipos de fotoiniciadores.

Fotoiniciadores - Exemplos

<i>Nome</i>	<i>Absorção(nm)</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Possíveis Aplicações</i>
Benzildimetilcetona	220/255/325		Sistemas clear Cura em profundidade
2-metil-1-(4-metil-tio)fenil-2-morfolino-1-propanona	320 325		Sistemas pigmentados Cura em profundidade
Isopropiltioxantona	255 380		Sistemas pigmentados Cura em profundidade
2,4,6-Trimetilbenzoil-difenil fosfino	400		Sistemas pigmentados Cura em profundidade

Tabela 3: Faixas de absorção para diferentes tipos de fotoiniciadores.

As figuras e tabelas anteriores evidenciam a necessidade de se controlar os comprimentos de onda que influenciam no processo de cura. De nada adianta, por exemplo, medir a radiação na região do UVC uma vez que o revestimento necessita do UVA para curar, ou ainda medir um valor que englobe todas as faixas sem ter claramente identificado os valores de dose e intensidade da região de interesse. Observar as figuras 11 e 12 abaixo:

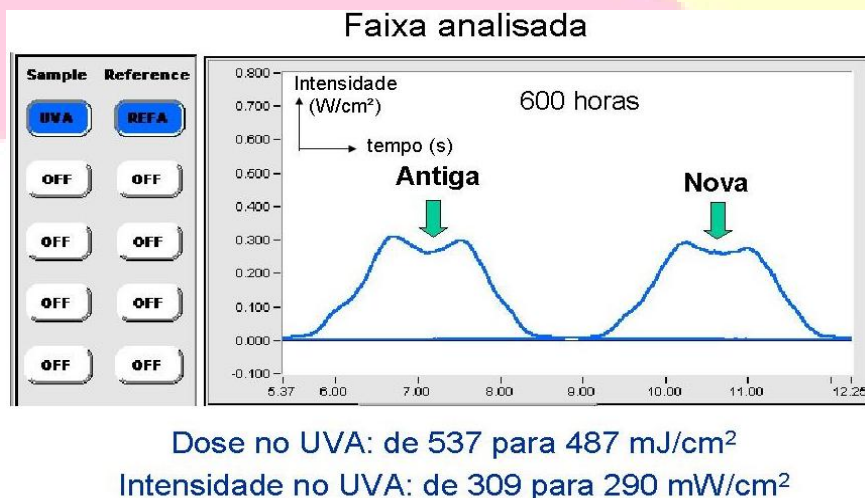


Figura 11: Comparando apenas o UVA observa-se que a lâmpada analisada, com 600 horas de uso, apresenta uma eficiência maior que a lâmpada nova o que não justificaria sua troca.

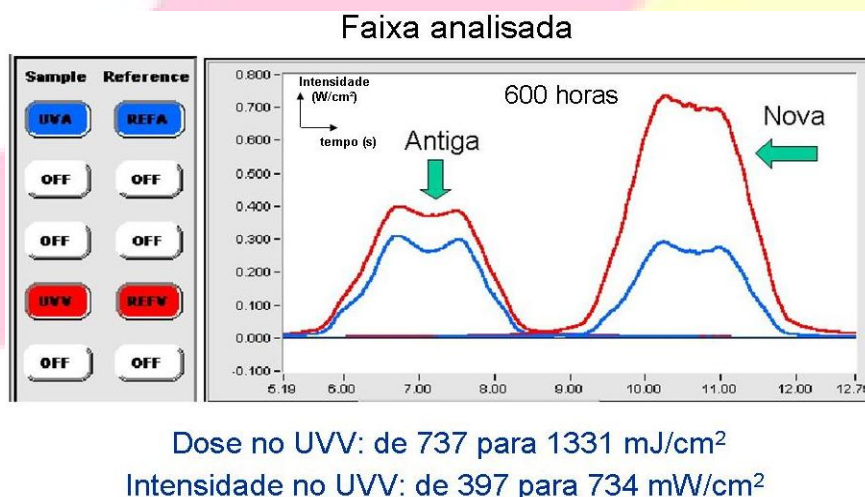
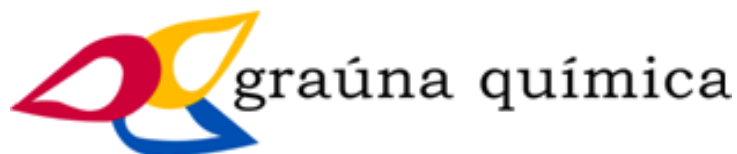


Figura 12: Analisando o UVV das lâmpadas conclui-se que a troca deve ser feita uma vez que o valor encontrado para a lâmpada nova é quase o dobro daquele encontrado na lâmpada antiga.



As figuras 11 e 12 da página anterior mostram claramente a importância da análise em faixas definidas do espectro. Analisando a figura 11 a conclusão mais óbvia seria de que se trata de uma lâmpada de mercúrio e que a mesma não precisaria ser trocada uma vez que com 600 horas de uso sua eficiência apresentava-se maior que a lâmpada nova.

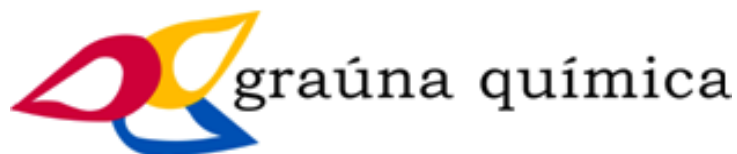
Porém na figura 12 essa conclusão mostra-se equivocada. Analisando o UVV da lâmpada conclui-se que se trata de uma lâmpada de mercúrio dopada com gálio e que a radiação na faixa do UVV está deficiente obrigando, dessa forma, a troca por uma lâmpada nova.

Essa análise só foi possível graças à observação de faixas determinadas do espectro UV. Se a análise fosse feita somente com base no UVA como ocorreu na figura 11 a lâmpada não seria trocada e o processo continuaria deficiente uma vez que se trata de uma lâmpada de mercúrio dopada com gálio. Outra fonte de erro seria analisar um valor global de todo o espectro UV uma vez que dessa maneira não é possível se determinar os valores de cada faixa separadamente.

Vale ressaltar que o radiômetro é utilizado por todos aqueles envolvidos na cadeia produtiva. Sejam eles fabricantes de tintas, vernizes e demais produtos curáveis por UV, usuários finais ou ainda fabricantes de túneis, refletores e lâmpadas. No caso dos formuladores o radiômetro é utilizado para desenvolvimento de novos produtos, controle de qualidade e prestação de serviço a clientes além de estabelecer os valores mínimos ideais para cura dos produtos fabricados. Possibilita ainda reproduzir em laboratório as condições encontradas nos clientes visando a identificação de problemas bem como correção de formulações.

Os usuários finais utilizam o radiômetro para controle do processo de cura UV na linha de pintura, estabelecer o setup ideal das máquinas em diferentes produtos e aplicações além de determinar os padrões mínimos ideais de cura para diferentes fornecedores de revestimento. Pode-se ainda fazer acompanhamento do desempenho de diferentes lâmpadas visando identificar qual delas oferece a melhor relação custo/benefício. Por sua vez os fabricantes de túneis e lâmpadas utilizam para a prestação de serviços em clientes, certificar equipamentos, emitir laudo das lâmpadas fabricadas, fazer controle de qualidade e também para o desenvolvimento de novos túneis, refletores e lâmpadas.

Outra possibilidade é a medição on-line do sistema. Nesse caso o valor fornecido é relativo e não absoluto como nos casos acima, pois não é indicado um valor de dose e intensidade. Ao ser instalado o sensor considera que a radiação do sistema é ideal (100%) e um display vai mostrando o decréscimo da radiação UV durante a utilização da lâmpada.



Em linhas gerais o radiômetro possibilita:

- Controle do processo de produção
- Repetibilidade de resultados
- Evitar troca desnecessária de lâmpadas e refletores
- Evitar paradas desnecessárias e prejuízos decorrentes
- Reprodução das condições da linha de produção no laboratório
- Estabelecer parâmetros ideais de cura (janela de cura)
- Desenvolvimento de novos produtos
- Correção de formulações
- Rápida identificação de problemas
- Documentação de dados para fins de certificação ISO
- Estabelecer o setup das máquinas para diferentes produtos e finalidades
- Programar paradas para manutenção

Como Medir ?

O controle do processo de cura UV só se mostra eficiente quando se tem um parâmetro para comparação, ou seja, valores mínimos e máximos ideais para a cura. Estes parâmetros são conhecidos por *janela de cura* e, estabelecer essa janela, é o primeiro passo para um controle eficaz. De nada adianta utilizar o radiômetro quando não se tem uma referência do que é aceitável ou não na linha de produção.

A determinação da janela de cura é de fundamental importância, pois tendo conhecimento dos limites do revestimento a ser curado evita-se filmes com tack ou sem aderência no caso de radiação deficiente ou ainda filmes amarelados e quebradiços no caso de exposição excessiva.

Para a criação desse parâmetro recomenda-se utilizar lâmpadas e refletores novos. Os valores são determinados a partir da variação de velocidade da esteira e potência das lâmpadas (baixa, média e alta). A cada variação deve-se anotar os valores de dose e intensidade encontrados e também observar se as condições do revestimento curado estão dentro do padrão desejado. Após esse procedimento consegue-se determinar com precisão os valores ideais de cura de um determinado revestimento. Exemplo na figura 13 a seguir:



Figura 13: Esquemática da janela de cura. Em verde a faixa ideal de trabalho.

Com a janela de cura determinada pode-se dar início a um controle de processo eficiente. Esses parâmetros auxiliam também na rápida verificação da origem de possíveis problemas de cura.

Dependendo da largura da esteira recomenda-se passar o radiômetro nas extremidades e no meio, pois conforme mostrado na figura 14 abaixo, os valores encontrados podem ser diferentes nesses pontos:

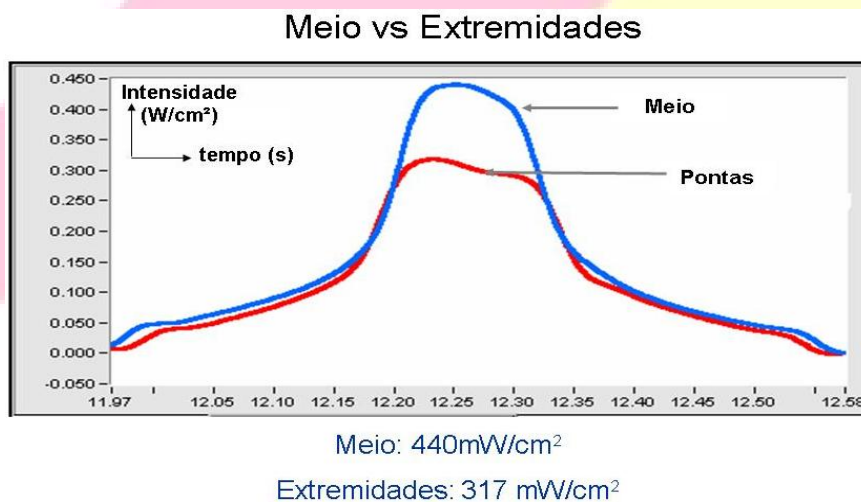
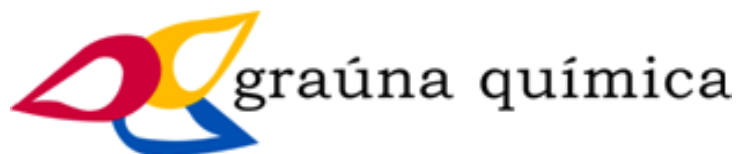


Figura 14: Diferença entre os valores encontrados nas extremidades e no meio da lâmpada. Por isso a importância de controlar esses pontos.



É fundamental que os dados sejam tabelados e arquivados para posterior consulta se necessário. A planilha de controle deve conter informações como data, tipo do revestimento e fornecedor, valores ideais de cura para esse produto e valores encontrados na medição prévia. Exemplo na tabela 4 abaixo:

Documentação												
Controle Diário de Emissão de Energia												
Data	Nº Serviço	Descrição da Tinta	Velocidade da Esteira	Total Requerido		Lâmpada 1		Lâmpada 2		Resultado Final		Assinatura
				mJ/cm ²	mW/cm ²	mJ/cm ²	mW/cm ²	mJ/cm ²	mW/cm ²	Aprovado	Reprovado	

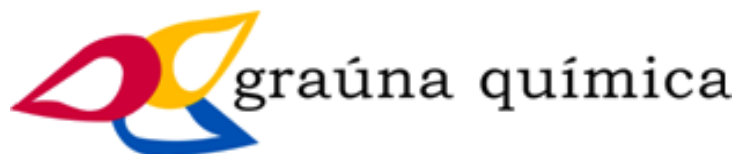
Tabela 4: Exemplo de planilha para controle do processo de cura UV. A produção deve ser iniciada somente se os valores encontrados na medição estiverem de acordo com a janela de cura (coluna "Total Requerido").

Limitações

É muito comum o usuário comparar os resultados obtidos entre diferentes radiômetros. Vale ressaltar que sempre haverá diferença nos valores encontrados. Isso se deve basicamente à diferença entre os filtros, sensibilidade ao calor e também taxa de amostragem.

A diferença nos valores encontrados é mais acentuada quando se compara equipamentos de diferentes fabricantes mas, quando a comparação é feita entre radiômetros de mesma origem, a diferença não deve exceder $\pm 10\%$ que é a precisão típica desses equipamentos. Quando isso ocorre geralmente deve-se à calibração vencida.

Essa diferença entre os valores encontrados também pode ser atribuída aos filtros ópticos. Ao analisar os resultados obtidos com diversos equipamentos tem-se que considerar o espectro de absorção dos filtros. Um equipamento que analisa somente o UVA por exemplo, vai apresentar um resultado diferente de outro que analisa somente o UVB.



O radiômetro, por ser um equipamento eletrônico, possui certa sensibilidade ao calor ocasionando variação nos valores coletados. Essa variação se deve ao material empregado nos equipamentos bem como pelos filtros utilizados. A variação típica é de aproximadamente 0,2% por °C. Exemplo: Supondo uma temperatura de 20°C na primeira medição e de 50°C na medição final tem-se uma diferença absoluta de 30°C. Multiplicando por 0,2% a diferença entre os valores medidos será de 6%.

Cuidados na utilização

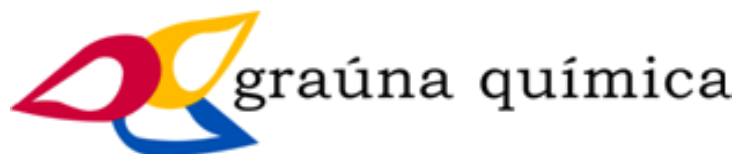
O radiômetro é um equipamento de longa durabilidade desde que manuseado corretamente. Para garantir seu perfeito funcionamento deve-se seguir as recomendações abaixo:

- Evitar quedas ou batidas.
- Sempre transportar na maleta ou estojo que acompanha o equipamento.
- Não limpar com produtos abrasivos ou água.
- Evitar contato dos dedos com o filtro óptico.
- Não passar o radiômetro com o display voltado para as lâmpadas, caso isso não seja possível proteger o display.
- Manter o radiômetro sempre calibrado para garantir repetibilidade de resultados e segurança nos valores obtidos.
- Limpar o filtro óptico somente quando necessário, utilizar um pano macio ou algodão para evitar riscos e evitar respingos de tinta e/ou verniz no filtro óptico (ver figura 15 abaixo):

Principais Cuidados - Exemplos



Figura 15: Exemplos de equipamentos danificados. Na primeira imagem é mostrado um filtro óptico danificado devido a limpeza incorreta. Na segunda imagem nota-se respingos de verniz por todo o equipamento.



Conforme dito anteriormente o radiômetro possui filtros e circuitos eletrônicos que sofrem desgaste devido ao uso e também pela elevada temperatura de operação das lâmpadas. Para garantir repetibilidade de resultados e confiabilidade no controle do processo de cura UV recomenda-se calibrar o radiômetro regularmente.

Os inúmeros benefícios que o radiômetro proporciona compensam rapidamente o investimento feito em sua aquisição. Para se alcançar o elevado padrão de qualidade que a tecnologia UV proporciona o controle preventivo do processo de produção se faz necessário e é nesse momento que a correta utilização do radiômetro faz a diferença.

Referências Bibliográficas

STOWE, R. W.; *The Thin Red Line – Basic Radiometry: What to Buy and What to Measure*. Radtech Report, pp.53-54, July/August 2001.

RAYMONT, J.; *UV Measurement and Process Control – Keeping the UV Monkey off your back*. Presented at EIT Instrument Markets, Sterling, Virginia, USA, July 2nd, 2002.

YAMASAKI, M. C. R.; *A Cura de Tintas, Vernizes e Revestimentos por Ultravioleta e Feixe de Elétrons*. IPEN/CNEN-SP; ATBCR, 1997

MEDEIROS, S.; *Geral sobre Radiometria*. Presented at Feitintas 2004, September 16, 2004; Latincoat 2004, November 11, 2004, Abrafati 2005, September 14-16, 2005 and RadTech South America, November 22, 2006 – São Paulo, Brazil.

MEDEIROS, S.; *Artigo Radiometria Básica*. Revista Empresário Serigráfico, #21, pp. 12-13, November/December, 2003 and Revista Tintas & Vernizes, #213, pp. 61-62, June/July, 2004.

EFSEN, K.; RAYMONT J.; *Radiometry as a tool: Trouble-shooting Production Problems in a Kitchen Cabinet Manufacturing Plant*. Radtech Report, pp. 29-34, May/June 2003.