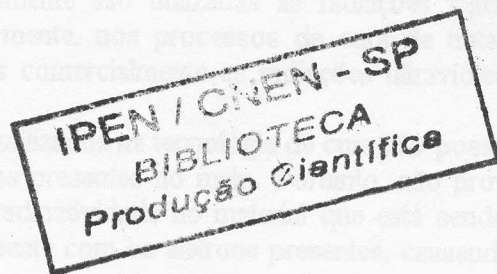


# INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

## NOÇÕES BÁSICAS DE CURA POR RADIAÇÃO



**MSc. MARIA CRISTINA ROSA YAMASAKI**

**SÃO PAULO, SETEMBRO DE 1996**

## 1- INTRODUÇÃO À CURA POR RADIAÇÃO

A cura de tintas, vernizes e revestimentos e a modificação das propriedades de polímeros consistem hoje em dia, em um dos maiores campos de aplicações industriais das radiações. A energia das radiações é utilizada para polimerizar e curar monômeros e oligômeros, reticular polímeros e enxertar diferentes tipos de monômeros em moléculas poliméricas, dando origem a novos materiais com propriedades especiais. A radiação também pode ser utilizada para induzir a degradação de um determinado polímero com o objetivo de utilizá-lo em aplicações comerciais especiais.

A cura por radiação é a conversão instantânea de um líquido reativo (tintas, vernizes ou revestimentos) em um sólido, induzida pela radiação. Quando este líquido reativo é exposto à radiação, iniciam-se reações de polimerização e reticulação entre as espécies químicas presentes. Estas reações são provocadas pela interação dos componentes químicos presentes com a radiação incidente.

Os efeitos químicos das radiações nos materiais são estudados por dois ramos diferentes da Química: a Química da Radiação e a Fotoquímica.

A Química da Radiação estuda as reações químicas produzidas pelas radiações de alta energia. O termo radiação de alta energia se aplica às radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda menores que  $100 \text{ \AA}$ , isto é, de energias maiores que  $100 \text{ eV}$  e às radiações corpusculares tais como: nêutrons, partículas alfa, partículas beta, prótons, elétrons e fragmentos de fissão.

Essas radiações possuem energia suficiente para romper qualquer ligação química e uma das suas características é causar ionização no meio onde são absorvidas. Por esta razão, são denominadas de radiações ionizantes.

As radiações ionizantes cedem sua energia ao meio no qual se difundem, mediante múltiplos processos de interação. A energia cedida é gasta na excitação e na ionização de moléculas gerando reações químicas que podem provocar modificações permanentes na estrutura físico-química do material irradiado. O processo de interação ocorre independentemente da estrutura molecular e da composição química do meio que estas radiações estão atravessando.

A Fotoquímica estuda as reações químicas induzidas por radiações eletromagnéticas de energia mais baixa, menor que  $100 \text{ eV}$ , a luz ultravioleta (UV) e a luz visível (V). Estas radiações como têm menor energia só vão interagir com uma determinada parte de uma molécula ou com um tipo de ligação química, formando espécies excitadas. Essas radiações não conseguem ionizar o meio que estão atravessando e por isso são denominadas de radiações não ionizantes. Nesse caso o processo depende da estrutura molecular e da composição química do material que está sendo exposto à luz.

Nas aplicações industriais da radiação somente são utilizadas as radiações gama, feixe de elétrons, raios X, ultravioleta e visível e particularmente, nos processos de cura de tintas, vernizes, revestimentos e adesivos somente são empregadas comercialmente as radiações ultravioleta, visível e feixe de elétrons.

As radiações ultravioleta e feixe de elétrons utilizados na tecnologia de cura não possuem energia suficiente para interagir com os núcleos dos átomos presentes no meio. Portanto, não provocam uma reação nuclear, não induzindo o aparecimento de radioatividade no material que está sendo irradiado. Essas radiações durante o processo, interagem somente com os elétrons presentes, causando excitação ou ionização.

É sempre importante ressaltar que, como o produto curado não apresenta nenhum resíduo radioativo, não oferece nenhum risco, podendo ser manuseado logo após o término do processo.

### 1.1- AS RADIAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS E A LUZ UV.

A transferência de energia radiante pode ocorrer basicamente de duas formas diferentes: ou por meio de uma onda em movimento ou por movimentos de partículas subatômicas. Todas as ondas, como por exemplo, as ondas do mar e as ondas de energia radiante possuem três características principais: o comprimento de onda, a frequência e a intensidade. (3)

O comprimento de onda é a distância entre os picos de duas ondas consecutivas. A frequência mostra o número de ondas formadas em um intervalo de tempo, enquanto a intensidade é a altura da onda.

A energia radiante é classificada de acordo com o seu comprimento de onda. Baseado nesta propriedade, temos o espectro das radiações eletromagnéticas que é mostrada na figura 1.

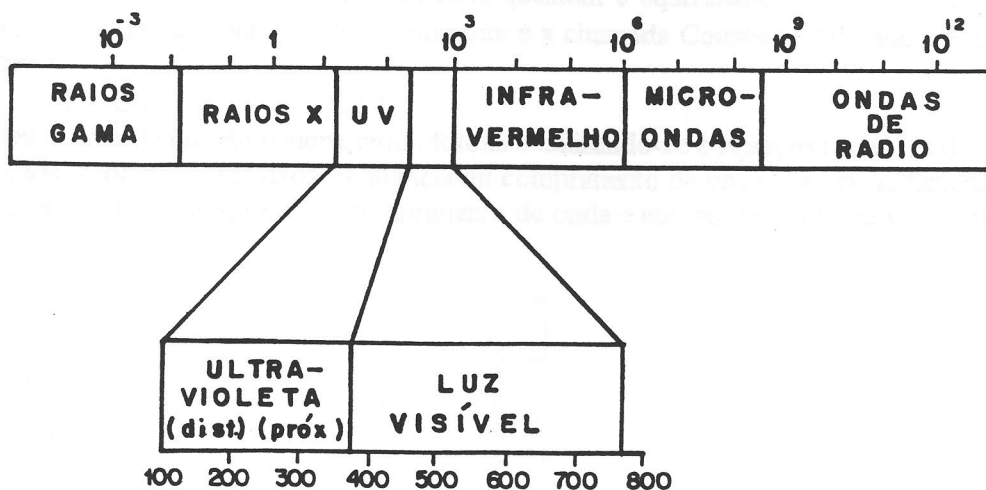


Fig. 1. Espectro da Radiação Eletromagnética (comprimento de onda em nm). (4).

Os comprimentos de onda deste espectro variam de  $10^{-3}$  nm ( $10^{-12}$  m) até  $10^{12}$  nm ( $10^3$  m). Todas as formas de radiações deste espectro tem a propriedade comum de viajarem no espaço em uma velocidade de  $3 \times 10^8$  m/s ou seja, na velocidade da luz. Existe então uma relação bem definida entre o comprimento de onda e a frequência, que é mostrada na equação abaixo:

$$v = c/\lambda$$

sendo:  $v$  = frequência em ciclos /s

$c$  = velocidade da luz

$\lambda$  = comprimento de onda

A tabela abaixo apresenta as frequências e os comprimentos de onda encontrados no espectro das radiações eletromagnéticas.

| Comprimento de onda em movimentos em nm | Frequência em ciclos por segundos | Tipo de radiação eletromagnética |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| $10^{-3}$                               | $10^{22}$ Hz                      | raios gama                       |
| $10^{-3}$                               | $10^{20}$ Hz                      | raios gama e x                   |
| $10^{-1}$                               | $10^{18}$ Hz                      | raios x                          |
| $10^1$                                  | $10^{16}$ Hz                      | ultravioleta                     |
| $10^3$                                  | $10^{14}$ Hz                      | visível                          |
| $10^5$                                  | $10^{12}$ Hz                      | infravermelho                    |
| $10^7$                                  | $10^{10}$ Hz                      | microondas                       |
| $10^9$                                  | $10^8$ Hz                         | TV e rádio FM                    |
| $10^{11}$                               | $10^6$ Hz                         | radio AM                         |
| $10^{13}$                               | $10^4$ Hz                         | ondas longas de rádio            |

A terceira característica de uma onda é a sua intensidade que, está relacionada com a quantidade total de energia que é transferida de uma fonte emissora. A intensidade é normalmente expressa em watt. Por exemplo, as lâmpadas incandescentes normalmente, para um determinado tipo de bulbo, emitem luz

com a mesma frequência e um mesmo comprimento de onda. Mas, como se sabe, uma lâmpada com um bulbo de 100 watt é mais forte ou seja, emite mais luz do que uma lâmpada de 25 watt.

Um outro conceito importante relacionado com as radiações eletromagnéticas foi estabelecido por Einstein em 1905, quando propôs que a luz era transmitida em pacotes discretos de energia ou quanta. A quantidade de energia presente em cada quantum é equivalente ao produto da frequência da radiação ( $\nu$ ) e de uma constante ( $h$ ). Esta constante é a chamada Constante de Plank e é igual a  $6,63 \times 10^{-34}$  J.s. (5)

$$E = h \nu \quad E = h.c/\lambda$$

Estes quanta de luz são denominados fótons e utilizando-se a equação acima, pode-se calcular a energia de cada fóton para uma dada frequência ou comprimento de onda. Assim, as figuras 2 e 3 mostram a relação entre energia versus comprimento de onda e número de onda, respectivamente. (5)

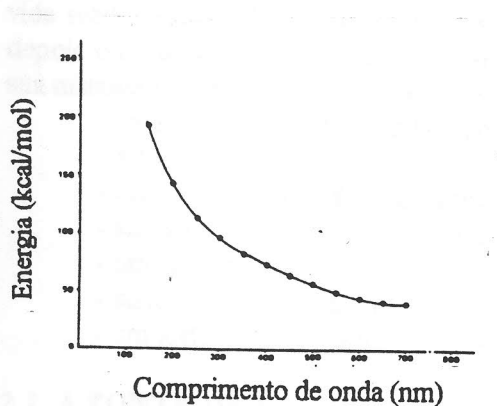


Fig. 2 - Relação entre Energia e Comprimento de onda (5).

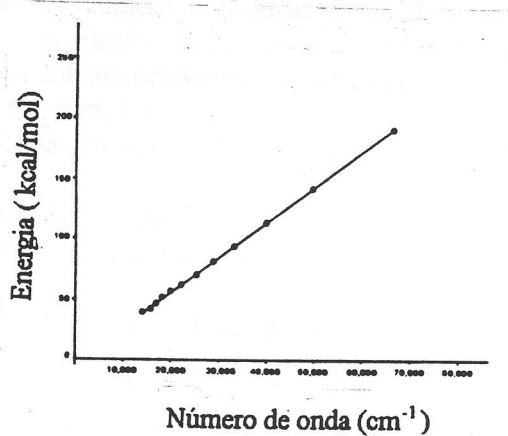


Fig. 3 - Relação entre Energia e Número de onda.(5)

O número de onda ( $\nu$ ) é outra relação importante das radiações eletromagnéticas.

$$\nu = 1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Como já foi dito anteriormente, dentre as radiações eletromagnéticas, somente a porção do espectro compreendida entre os comprimentos de onda que vai de  $10^1$  nm, que corresponde a radiação ultravioleta, e  $10^3$  nm que é o início da luz visível respectivamente, é utilizada na cura de tintas, vernizes e revestimentos.

A luz ultravioleta possui apenas energia suficiente para produzir uma ação fotoquímica.

Ela é produzida naturalmente pelo sol e responsável por alguns efeitos tais como o bronzeamento da pele, queimaduras causadas na pele pelo sol, cegueira causada pela neve e pela fotossíntese nas plantas. Este tipo de radiação pode também ser gerada intencionalmente por fontes industriais.

De acordo com a sua faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ), essa radiação é comumente dividida em quatro tipos:

| Tipo de luz UV | Faixa de comprimento de onda |
|----------------|------------------------------|
| UV A           | 315 - 400 nm                 |
| UV B           | 280 - 315 nm                 |
| UV C           | 200 - 280 nm                 |
| UV vácuo       | 40 - 200 nm                  |

A tabela abaixo mostra outra classificação da luz UV que às vezes, também é utilizada. (6)

| Denominação | Faixa de comprimento de onda |
|-------------|------------------------------|
| Extremo     | 40 - 100 nm                  |
| Distante    | 100 - 200 nm                 |
| Médio       | 200 - 300 nm                 |
| Próximo     | 300 - 400 nm                 |

A radiação natural UV C é filtrada pela camada de ozônio existente na atmosfera mas, essa radiação gerada por lâmpadas especiais tem propriedades esterilizantes muito importantes.

As radiações UV de comprimentos de onda menores que 200 nm, não são utilizados nos processos de cura porque são efetivamente absorvidas pelo invólucro de quartzo da lâmpada.

## 2- A GERAÇÃO DA LUZ ULTRAVIOLETA.

A radiação UV utilizada na cura por radiação é gerada em equipamentos que são especialmente projetados para uma determinada aplicação.

Uma fonte de radiação eletromagnética eficiente deve ter uma produção alta da radiação na região do espectro onde, o fotoiniciador presente na formulação da tinta ou do verniz absorve (entre 200 - 400 nm). A lâmpada ideal deverá produzir fótons suficientes de forma que, uma unidade compacta seja capaz de promover a cura em uma velocidade alta. Essa lâmpada deverá ser capaz de converter de uma forma eficiente, a energia elétrica a ela fornecida, em radiação UV. Além disso, deve ter um tempo de vida relativamente alto. Essa fonte deve iniciar a produção da luz desejada em muito pouco tempo, depois que foi ligada e também não permitir que continue produzindo radiação, depois de desligada. A sua manutenção elétrica deve ser simples, barata e segura. (7)

Um equipamento de cura UV contém de uma maneira geral, os seguintes componentes básicos:

- a fonte de luz;
- uma fonte de tensão necessária para energizar o bulbo;
- sistemas de refletores usados para focalizar ou espalhar a luz;
- um sistema obturador;
- sistemas de resfriamento para remover o calor da área da lâmpada;
- um sistema de esteiras para transportar os produtos que estão sendo curado;

### 2.1- A FONTE DE LUZ

O método mais comum utilizado para a conversão de energia elétrica em luz baseia-se na produção de um arco. Um arco é produzido quando uma corrente elétrica passa entre dois eletrodos ao ar livre ou em um invólucro de vidro contendo um gás ou vapores de metal.

Quando uma mistura de gás inerte, em geral consistindo de argônio, neônio e uma certa quantidade de vapor de mercúrio, contida em um tubo de quartzo selado, é sujeita a um campo elétrico, pode tomar-se carregada ou ionizada. Quando a voltagem deste campo elétrico aumenta, a temperatura do gás também aumenta e a pequena quantidade de mercúrio presente nesta mistura vaporiza, permitindo que esse metal também ionize. Dessa forma então, é criado um arco de vapor de mercúrio. Uma das mais importantes características desse arco é a emissão de luz na região ultravioleta do espectro.

As fontes de luz mais comuns utilizadas em fotoquímica são de arcos de vapor de mercúrio e são classificadas de acordo com a pressão de vapor de mercúrio presente dentro do invólucro. Temos então lâmpada de baixa pressão ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Torr.), a de pressão média ( $10^2$  -  $10^4$  Torr.) e a de alta pressão (maior que  $10^4$  Torr.).

A figura 4 apresenta o bulbo de uma lâmpada de vapor de mercúrio.

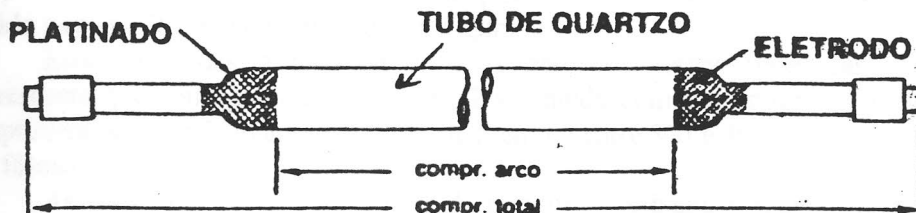


Fig. 4 - Bulbo de Lâmpada de Vapor de Mercúrio. (3)

A temperatura do plasma gerado entre os eletrodos em um arco pode variar de algumas centenas de graus como ocorre na lâmpadas fluorescentes, até 8000° K que é encontrada no caso de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão. Entretanto, a temperatura das paredes do tubo de quartzo está entre 600 e 800° C, porque a energia é perdida rapidamente por meio da má condução de calor do centro até as paredes de quartzo. Ainda que o quartzo não se funde a temperaturas abaixo de 1700° C, a temperatura das paredes deve ser mantida entre 600 - 800° C. Se a temperatura das paredes externas da lâmpada excede a 1000° C, pode ocorrer um processo de desvitrificação ou uma mudança na estrutura do quartzo, que causa o aparecimento de áreas brancas ou cinzas no quartzo. Essas imperfeições absorvem os fótons UV gerados, afetando então a cura. Por outro lado, se a temperatura externa das paredes estiver menor que 600° C, isto é, abaixo do ponto de condensação do mercúrio, a pressão de vapor do metal diminui, causando uma variação na densidade de corrente do arco. (8)

O controle da temperatura da superfície do bulbo, da sua pressão interna e da intensidade do arco de mercúrio devem ser levados em conta durante o projeto de um equipamento gerador de luz UV.

É importante sempre lembrar o operador da máquina, que a fonte de luz UV está em uma temperatura muito alta. Se ocorrer algum problema, o bulbo só poderá ser manipulado depois que esfriar ou, com a ajuda de luvas isolantes.

## 2.1- TIPOS DE LÂMPADAS UV.

Os tipos de lâmpadas UV para aplicações em cura, disponíveis comercialmente são: as lâmpadas de arco de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, as lâmpadas sem eletrodo (eletrodeless lamp), as lâmpadas de Xenônio Pulsadas e as lâmpadas contendo haletos metálicos.

O usuário, ao escolher o tipo de lâmpada deverá levar em conta algumas características como:

(6)

- a) Eficiência na produção de UV;
- b) Custos de operação;
- c) Escolha das faixas de potência disponíveis;
- d) Escolha dos comprimentos das lâmpadas disponíveis;
- e) Custo envolvido na troca das lâmpadas.

Em todo o mundo, mais de 95% das aplicações da cura utilizam ou lâmpadas de arco de vapor de mercúrio, ou as sem eletrodos.

A lâmpada mais popular, é a lâmpada de arco de mercúrio de média pressão, porque atende bem as características listadas acima e em determinados casos chega a ser melhor que os outros tipos existentes. (6)

### 2.1.1- LÂMPADAS DE VAPOR DE MERCÚRIO DE BAIXA PRESSÃO.

Esse tipo de lâmpada para geração de UV consiste de um tubo de quartzo contendo eletrodos nas suas extremidades, preenchido com uma mistura de baixa pressão, entre  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  Torr, de mercúrio e argônio.

A radiação UV emitida por essa lâmpada consiste quase que exclusivamente de fótons com comprimento de onda de 254 nm na região do espectro que são fortemente absorvidos pela maioria dos compostos orgânicos e portanto, tem um poder de penetração muito baixo. O espectro de radiação emitido por esta lâmpada é mostrado na Figura 5.

Estas lâmpadas podem ter as suas paredes internas revestidas com um determinado pó fluorescente que consegue converter a luz UV emitida com um comprimento de onda de 254 nm para comprimentos de onda maiores, como por exemplo entre 300 e 400 nm, melhorando assim a penetração dos fótons.

As lâmpadas de arco de vapor de mercúrio de baixa pressão apresentam algumas vantagens importantes como:

- Alta eficiência na produção de UV (cerca de 60%);
- A produção de UV inicia-se quase que instantaneamente, depois de ligada;
- Durante o seu uso não ocorre um aumento significativo da temperatura.

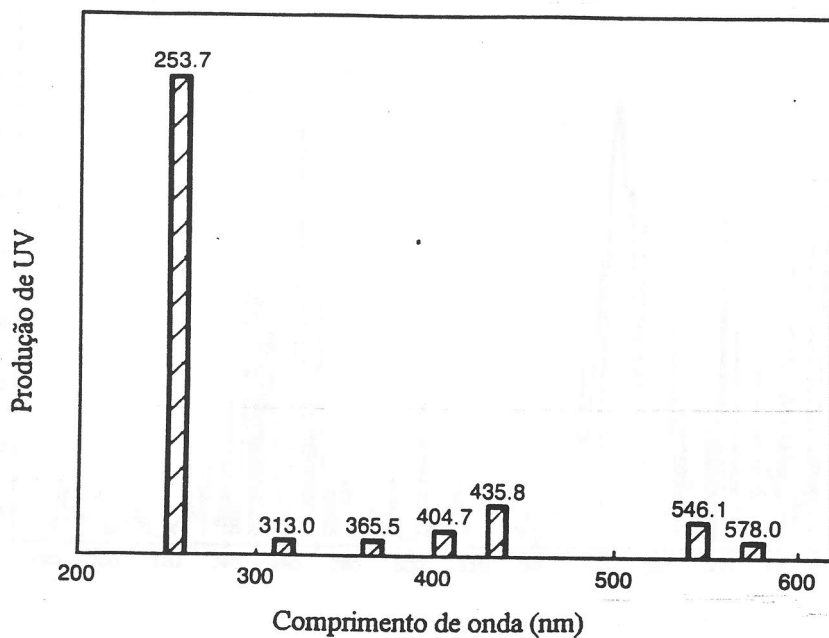


Fig. 5 - Espectro de Emissão de uma Lâmpada de Mercúrio de Baixa Pressão (6)

A sua principal desvantagem é a baixa produção de UV, cerca de 0,5 watt / cm.

Esta lâmpada é utilizada somente em algumas aplicações especiais, como: (6)

a) Pré-cura de sistema poliéster-estireno utilizado em acabamento de madeira, com o objetivo de forçar a ida da cera presente na formulação para a superfície. Assim, quando esse revestimento é exposto a uma lâmpada de média pressão, a cera evita que a reação de polimerização seja inibida pelo oxigênio do ar.

b) A pré-cura de revestimentos claros para trazer à superfície determinados aditivos, com o objetivo de causar efeitos especiais.

c) A cura final, sob atmosfera inerte, para que se consiga uma dureza superficial extra.

### 2.1.2- LÂMPADAS DE ARCO DE VAPOR DE MERCÚRIO DE MÉDIA PRESSÃO.

Esse tipo de lâmpada é o mais utilizado, principalmente para vernizes e tintas claras. Produz aproximadamente 29% de UV em uma faixa ampla de espectro, entre 200 e 400 nm.

Elas podem ser construídas em diferentes comprimentos, variando desde alguns centímetros até 2,5 m. Apresentam também diferentes níveis de potência, desde 40 watts/cm até 200 watts/cm e podem ser projetadas com potências maiores, para aplicações especiais.

As lâmpadas de mercúrio de média pressão em geral são construídas em quartzo claro mas, podem também ser montadas em tubos de quartzo "livre de ozônio" onde, esse material convencional é dopado com aditivos especiais que absorvem todos os fótons de comprimento de onda menores que 220 nm que, são responsáveis pela geração desse gás.

A figura 6 mostra um espectro emitido por esse tipo de lâmpada.

Além das radiações UV e visível, essas lâmpadas apresentam também uma forte emissão de infravermelho. Essa última radiação melhora consideravelmente o processo de fotopolimerização mas,

pode ser um problema quando se irradia substratos sensíveis ao calor ou produtos contendo componentes mecânicos ou elétricos. (6)

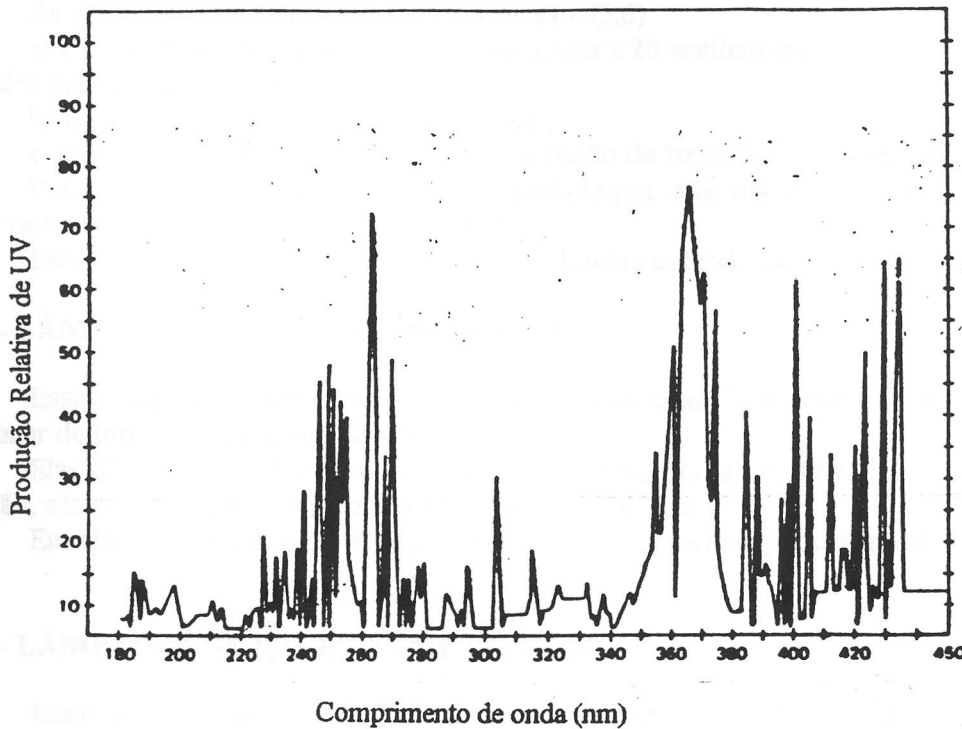


Fig. 6 - Espectro de Emissão de Lâmpada de Mercúrio de Média Pressão (3)

Essas lâmpadas de média pressão envelhecem gradualmente, diferentemente das lâmpadas comuns, que param de emitir luz subitamente.

Ligar e desligar frequentemente a lâmpada também diminui a sua vida útil.

Em geral, os fabricantes destas lâmpadas dão uma garantia de vida útil entre 1000 a 2000 horas.

### 2.1.3- LÂMPADAS DE ARCO DE MERCÚRIO DE ALTA PRESSÃO

Essas lâmpadas operam com uma pressão acima de 10 atmosferas e são relativamente compactas. Elas emitem um espectro de radiação semelhante ao mostrado pelas lâmpadas de média pressão mas, com as bandas mais largas. Também apresentam alta emissão de luz visível. (6)

Existem dois tipos diferentes de lâmpadas de alta pressão: a lâmpada de fonte compacta e a lâmpada do tipo capilar.

As lâmpadas de fonte compacta não são muito utilizadas em processos comuns de cura mas, são úteis quando se deseja uma fonte concentrada de luz de alta potência, como no caso da fotolitografia utilizada na fabricação de semicondutores.

As lâmpadas do tipo capilar são construídas em tubos de quartzo com paredes mais espessas. O comprimento do arco situa-se entre 6 a 12 cm. A potência é alta, em geral entre 150 e 280 watt/cm. A alta potência e o diâmetro pequeno produz uma alta emissão de calor e por esta razão, necessitam que sejam resfriadas por uma camisa de água. (6,5)

### 2.1.4- LÂMPADAS SEM ELETRODOS.

Esse tipo de lâmpada foi desenvolvido pela Fusion Systems Corporation dos Estados Unidos. Como o nome diz, essas lâmpadas não contém eletrodos e a mistura convencional de mercúrio e argônio é excitada por uma fonte externa de radiação microonda, gerada por magnetrons.

O conjunto de uma lâmpada sem eletrodo consiste de uma fonte de tensão e módulo de controle, um sistema irradiador e um de resfriamento. A lâmpada é montada em uma cavidade formada por dois refletores elípticos onde estão conectados os tubos de microondas de alta potência.

As principais vantagens dessas lâmpadas são: (5,6)

a) Como não possuem eletrodos podem operar a 20 watt/cm em temperaturas mais baixas e por períodos mais longos de tempo.

b) Liga - desliga e re-liga instantaneamente.

c) Maior eficiência de produção de UV na região de 200 a 400 nm (cerca de 40%).

Por outro lado, uma desvantagem apresentada por este sistema é o seu tamanho, que é bem maior que a lâmpada de mercúrio convencional.

Este tipo de lâmpada também pode ser produzida contendo haletos metálicos.

### 2.1.5- LÂMPADAS DE XENÔNIO PULSADAS.

Essas lâmpadas contém um gás inerte como por exemplo o xenônio e por essa razão podem funcionar de forma contínua ou pulsada.

Elas não são tão eficientes na produção de UV, como as lâmpadas de mercúrio de média pressão, são relativamente caras e apresentam muitos problemas.

Entretanto, são utilizadas em algumas aplicações especiais, principalmente em filmes espessos.

(6)

### 2.1.6- LÂMPADAS DE HALETOS METÁLICOS.

Essas lâmpadas não constituem um tipo específico de lâmpada porque, são uma variação de uma lâmpada padrão de UV. Elas são obtidas pela introdução de haletos metálicos voláteis, à mistura de

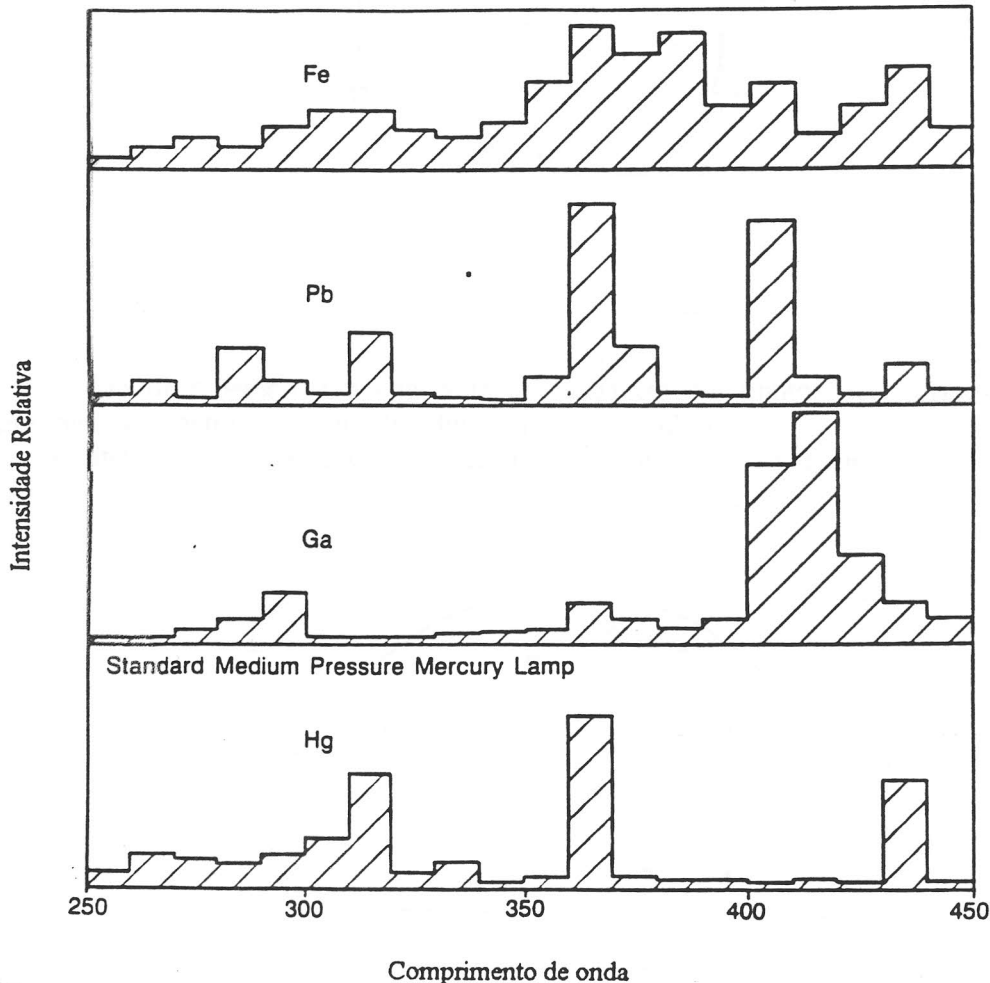


Fig. 7- Espectros de Lâmpadas de Haletos Metálicos Comparados com Lâmpadas de Padrão de Hg. (6)

mercúrio e argônio. São chamadas de dopadas ou aditivadas.

O efeito desses aditivos consiste em deslocar o espectro para comprimentos de onda maiores. Os haletos metálicos disponíveis são iodetos de chumbo, ferro, magnésio, gálio, tálio, entre outros. Esses haletos podem ser utilizados sozinhos ou de forma combinada.

A figura 7 mostra os efeitos de vários haletos comparados a uma lâmpada convencional de mercúrio.

### 3- REFLETORES

Os refletores são utilizados para direcionar os raios UV para os substratos e além disso, podem ser fabricados em diferentes formatos para dar uma variedade de formas de distribuição de energia.

Em geral são classificados em refletores focalizado e não focalizado mas, como é impossível construir um refletor que possa focalizar todas as radiações emitidas, a classificação mais correta seria a que define os refletores como de alta e baixa intensidade. (6)

De uma maneira geral, existem dois tipos mais comuns de refletores: os elípticos e os parabólicos.

Os refletores elípticos (Figura 8) são usados para aumentar a intensidade do pico e com isso, aumentar a velocidade de cura.

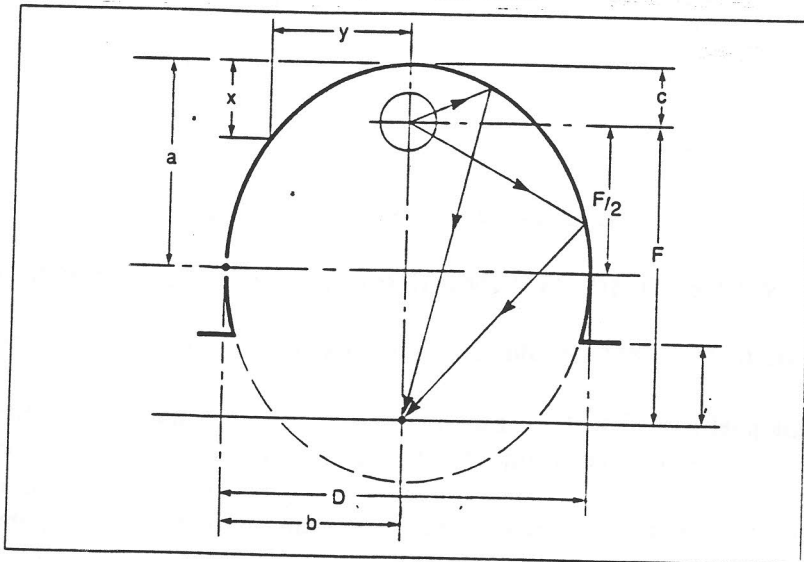


Fig. 8- O refletor elíptico. (6)

Este tipo de refletor como concentra a energia em um ponto focal (plano) é utilizado em aplicações onde o substrato é comprido e fino como, fitas e fibras.

Os refletores parabólicos tem um único ponto focal e qualquer energia irradiada deste ponto é

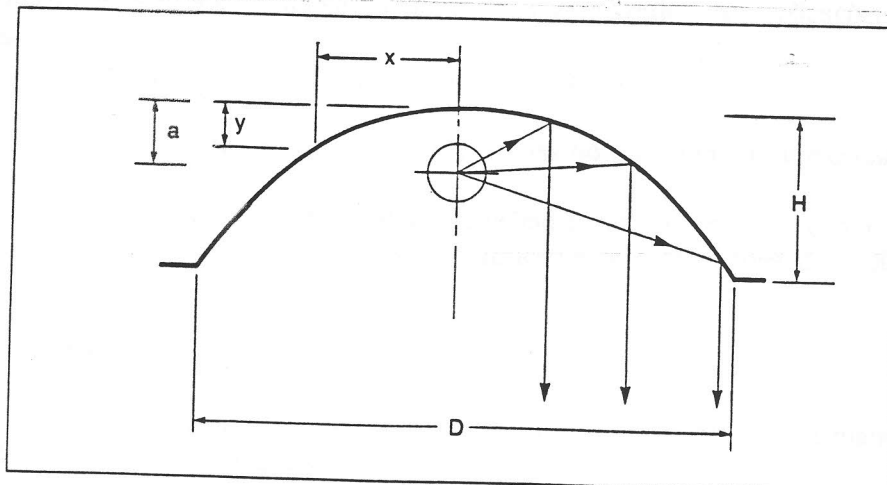


Fig. 9- O Refletor Parabólico. (6)

refletida em uma direção paralela ao eixo do refletor, formando um feixe de luz paralela da mesma largura do refletor, apresentando intensidade mais alta no centro do feixe. (Figura 9)

Na prática, um refletor parabólico é raramente usado. Mesmo no sistema denominado de não focalizado, existe uma tendência em utilizar um refletor elíptico fora de foco como mostra a figura 10.

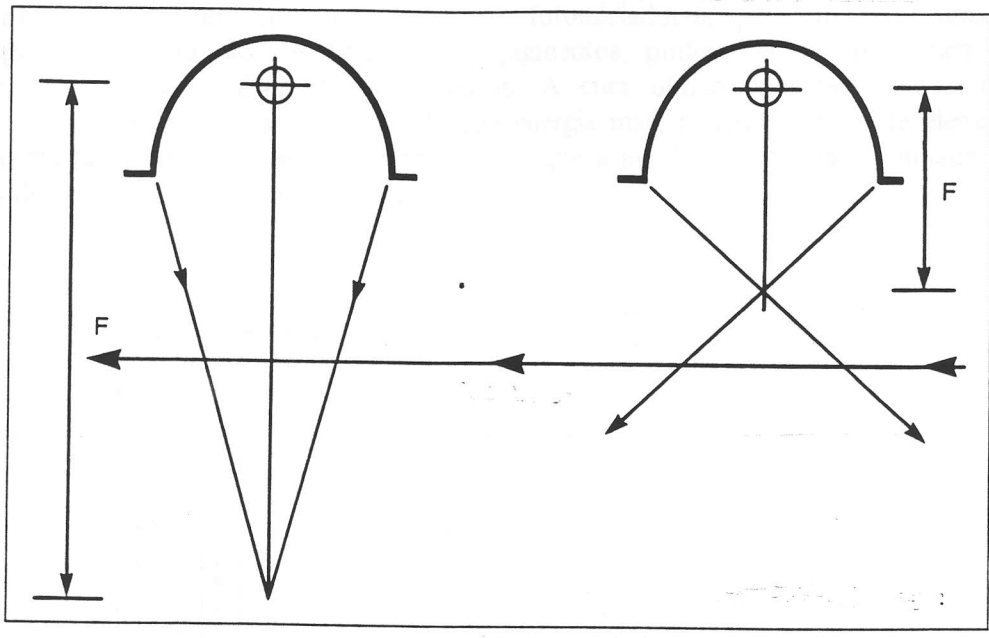


Fig. 10- Uso de Refletores Elípticos <sup>sem</sup> de Foco. (6)

#### 4- OUTROS COMPONENTES DE UM EQUIPAMENTO DE CURA UV.

Além da fonte de luz e dos refletores um equipamento de cura UV bem projetado contém:

- Uma unidade de controle primária para energizar e estabilizar a lâmpada, além de promover uma interface entre o equipamento UV e a linha de produção, controle de potência manual ou automático, chave de segurança etc.;
- Blindagem para prevenir que a luz UV escape, mantendo o nível de luz dentro dos padrões de segurança;
- Sistemas de refrigeração das lâmpadas e refletores, que são normalmente ar, água ou uma combinação de ambos;
- Obturador, que deve estar presente em linhas de operação contínua, para prevenir que paradas da linha danifiquem o substrato;
- Sistema para refrigerar o substrato, normalmente utilizados em aplicações sobre materiais sensíveis ao calor;
- Sistemas de exaustão ou filtração para remover o ozônio formado.

Os equipamentos UV hoje em dia, estão disponíveis no mercado em diferentes tipos, tamanhos e formatos.

O usuário antes de adquiri-lo deve explicar detalhadamente ao seu fornecedor, qual será o tipo de aplicação principal do equipamento. Assim, o fabricante terá condições de indicar o tipo mais adequado.

#### 5- O FEIXE DE ELÉTRONS.

O feixe de elétrons (electron beam) é uma radiação ionizante gerada em máquinas industriais, denominadas de aceleradores de elétrons.

Quando esses elétrons dentro de uma faixa de energia que vai de alguns keV até MeV são absorvidos pela matéria, elétrons secundários são produzidos como resultado do processos de

interação. Ao contrário do que ocorre na cura por UV onde, os fótons são absorvidos por sítios cromóforos, os elétrons acelerados perdem energia por interações de Coulomb com os átomos ou moléculas presentes no material que está sendo irradiado. (9) Então, resulta na formação de radicais livres, íons, elétrons e átomos ou moléculas no estado excitado. (10)

Os elétrons gerados em aceleradores possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química e portanto, não necessitam de fotoiniciadores, para iniciarem uma reação de polimerização. Como não são absorvidos pelos pigmentos, podem ser utilizados para curar tintas, vernizes ou revestimentos, altamente pigmentados. A cura obtida pelo processo é completa. A penetração do elétron na matéria é função da sua energia mas, mesmo o feixe de elétrons de baixa energia, possui um poder de penetração bem maior que a luz UV. A figura 11 mostra o poder de penetração dos elétrons em função da sua energia.

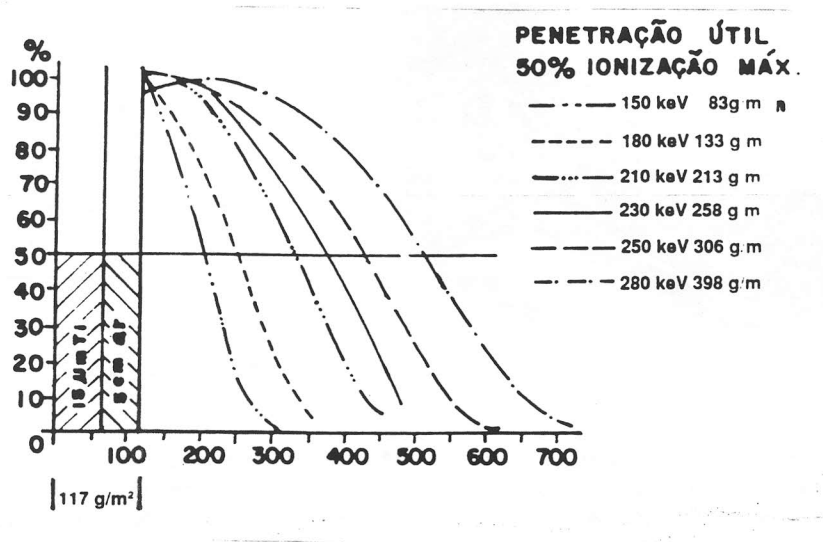


Fig. 11- Penetração do Feixe de Elétrons em Função da Energia em keV. (11)

Se a energia de aceleração for suficiente, o feixe de elétrons pode atravessar lâminas metálicas e fios finos, bem como, camadas de tintas ou vernizes contendo materiais opacos.

### 5.1- ACELERADORES INDUSTRIAIS DE ELÉTRONS.

Os aceleradores industriais de elétrons são classificados de acordo com a energia do feixe produzido. Temos então, aceleradores de baixa, média e alta energia. Nos processos de cura por radiação de tintas, vernizes, revestimentos e adesivos, utilizam-se somente os aceleradores de baixa energia isto é de 120 a 300 keV. Essa faixa de energia é suficiente para curar revestimentos com massa por unidade de área entre  $60 \text{ g/m}^2$  (120 keV) até  $400 \text{ g/m}^2$  (300 keV), com uma distribuição uniforme de dose mínima de 80%, como pode ser observado na figura 11.

Até o presente, a potência do feixe de elétrons está limitada a um máximo de 200 kW, a largura da janela de irradiação a 2,5 m, e a velocidade do produto em torno de 1500 m/min (para uma dose absorvida de 10 k Gy).

Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 a 40  $\mu\text{m}$ . Esse metal apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela do feixe sejam adequadas.

A figura 12 mostra os tipos de aceleradores de elétrons de baixa energia utilizados na indústria.

(12)

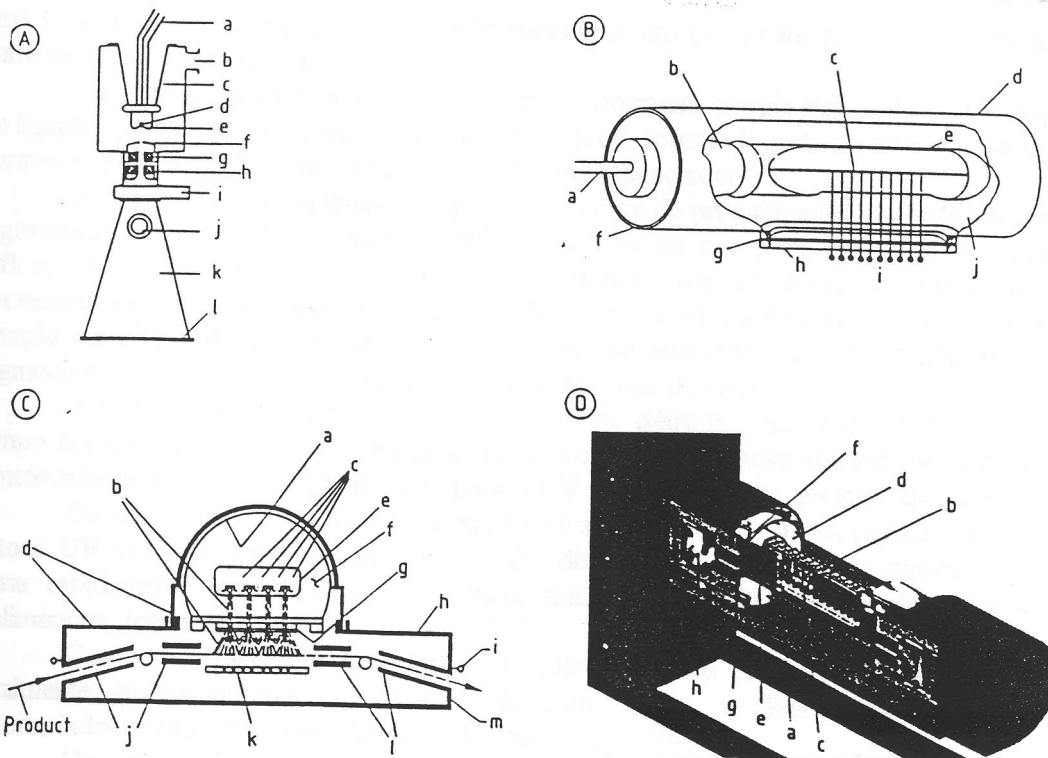


Fig. 12- Tipos de Aceleradores de Elétrons de Baixa Energia. (12)

Sendo:

A) Varredura: a) Potencial acelerante; b) Conexão para vácuo; c) Isolante; d) Cátodo; e) Cilindro de Wehnelt; f) Ânodo; g) Focalizador do feixe; h) Deflexão do feixe; i) Válvula; j) Conexão para vácuo; l) Janela de saída do elétron.

B) Cátodo linear sem grade: a) Cabo; b) Isolante de alta voltagem; c) Cátodo; d) Vaso de aceleração; e) Focalizador; f) Blindagem de chumbo; g) Folha de Titânio; h) Janela; i) Elétrons; j) Região sob vácuo.

C) Cátodo linear com grade: a) Câmara; b) Feixe de elétrons; c) Canhão de elétrons; d) Blindagem; e) Terminal; f) Região sob vácuo; g) Folha de titânio; h) Blindagem; i) Monitor de radiação; j) Colimadores; k) Coletor de feixe; l) Colimador; m) Blindagem.

D) Processador "Broad Beam": a) Filamento de tungstênio; b) Suporte do filamento; c) Grade de controle; d) Câmara de vácuo; e) Grade; f) Suporte da janela; g) Holes; h) Janela de titânio.

Todos esses aceleradores são auto blindados e por essa razão podem ser acoplados a uma linha de produção.

A cura induzida por feixe de elétrons ocorre em um tempo muito curto, cerca de centésimos de segundos. Os radicais livres formados reagem com o oxigênio do ar formando peróxidos e hidroperóxidos, prejudicando o processo. Assim, a cura com elétrons é sempre realizada sob uma atmosfera inerte. Normalmente, utiliza-se Nitrogênio.

## 6- DIFERENÇAS ENTRE A LUZ UV E O FEIXE DE ELÉTRONS.

As radiações UV e feixe de elétrons de baixa energia são formas de energia radiante e como são capazes de iniciar uma reação de polimerização, podem ser utilizadas em processos industriais de cura de tintas, vernizes e revestimentos. Os dois tipos de radiação, não induzem a radioatividade no material que está sendo irradiado. Mas, quando se vai escolher qual radiação deve ser utilizada em um determinado processo, deve-se analisar detalhadamente as diferenças que existem entre essas radiações pois, as duas levam praticamente ao mesmo resultado. A única diferença que aparece no produto final curado é que, os elétrons induzem uma maior formação de cadeias ramificadas e uma densidade de reticulação levemente maior.

Como já foi mostrada anteriormente, os elétrons, como possuem uma energia mais alta, tem um poder de penetração na matéria maior que os fótons UV que, basicamente, são quase que totalmente absorvidos na superfície da tinta ou do verniz.

A radiação UV é absorvida pela maioria dos compostos orgânicos mas, o número de radicais livres gerados dessa interação é muito pequeno e insuficiente, para dar início a uma reação de polimerização em uma determinada velocidade, que torne o processo comercialmente atrativo. Por isso,

uma formulação curável por UV necessita apresentar um composto fotoiniciador ou fotosensibilizador entre os seus componentes.

Os elétrons, provenientes de aceleradores, possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química presente em compostos orgânicos, formando radicais livres. Assim, uma formulação curável por feixe de elétrons, não necessita de um fotoiniciador.

A radiação UV é geralmente empregada na cura de revestimentos finos de cor clara ou não muito pigmentada. Camadas fortemente coloridas como as de cor preta ou totalmente brancas, são mais difíceis de curar. Para que se consiga curar filmes mais espessos ou fortemente pigmentados é necessário algumas modificações na formulação como, a adição de fotoiniciadores especiais (14) e uma seleção cuidadosa do comprimento de onda a ser utilizado (15). Os elétrons não são absorvidos pelos pigmentos e por isso, podem curar completamente tintas de todas as cores.

A velocidade da reação de cura por feixe de elétrons é maior que a do processo com UV. O tempo necessário para que seja obtida uma cura completa da reação induzida por elétrons é da ordem de centésimos de segundos enquanto que, para o UV esse tempo é de décimos de segundos.

Os dois tipos de radiações necessitam atravessar a tinta ou verniz para iniciar a cura. Como os fótons UV são facilmente absorvidos, é muito difícil curar revestimentos opacos. Os elétrons podem curar rapidamente e totalmente, uma resina aplicada entre duas folhas de papel e de dois filmes poliméricos, totalmente opacos.

Como será discutido mais tarde, os fotoiniciadores presentes em uma formulação, não são totalmente gastos durante o processo de cura. Então, o filme curado apresenta resíduos de fotoiniciadores não utilizados e também de seus fragmentos.

No caso do feixe de elétrons, a ausência de fotoiniciador na tinta ou verniz, leva à formação de um produto mais puro e com melhores características. Por exemplo, a estabilidade da cor e a durabilidade do revestimento curado por EB são maiores do que os produzidos por UV.

## **7- COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS CONVENCIONAIS E OS CURÁVEIS POR RADIAÇÃO.**

### **7.1- O SISTEMA CONVENCIONAL.**

Os componentes básicos de uma tinta ou um revestimento convencional são: (12)

- Solvente, ou uma combinação de solventes,
- Resina (s),
- Pigmento(s),
- Aditivos

O solvente é usado para reduzir a viscosidade e dissolver as resinas para que os revestimentos produzidos possam ser aplicados sobre uma superfície ou um determinado substrato. É comum em certos casos, a utilização de mais de um solvente em uma mesma formulação. A emissão desses solventes é responsável pela maioria dos danos ao meio ambiente, que são causados pelas empresas de pintura, impressão e revestimentos. Além dos problemas de poluição, esses solventes causam danos à saúde dos trabalhadores quando são inalados. Os solventes comumente empregados na preparação de tintas, vernizes e revestimentos, removem o óleo natural da pele e se inalados podem causar danos ao fígado e outros problemas de longo prazo. (12)

O segundo componente de um sistema de cura convencional é a resina, que é também chamada de veículo. A resina e os pigmentos presentes, permanecem no substrato, após a evaporação dos solventes durante a secagem da tinta. Algumas formulações utilizam duas ou mais resinas e por esta razão, requerem o uso de vários solventes para que seja promovida uma maior compatibilidade entre as resinas presentes. Existe uma variedade grande de resinas disponíveis no mercado como: nitrocelulose, vinílicas, acrílicas, uretanas e poliésteres. A escolha vai depender das propriedades finais desejadas.

Os pigmentos proporcionam a cor e a opacidade. Eles estão disponíveis em uma variedade de formas: incluindo pigmentos secos, dispersos em resinas líquidas ou solventes, flocos, etc... Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Entretanto, os pigmentos orgânicos geralmente são mais fortes, e por isso utilizados em uma menor quantidade do que os inorgânicos, para que se obtenha a mesma tonalidade de cor. Por outro lado, os pigmentos orgânicos são normalmente mais transparentes do que os inorgânicos. A escolha vai depender do efeito desejado. Alguns pigmentos tem melhor

capacidade de fixação da cor, melhor resistência a solvente, ou funcionarão melhor para determinadas cores. Geralmente, com exceção do negro de fumo e do dióxido de carbono, os pigmentos são o componente mais caro de uma tinta. Os pigmentos orgânicos são mais caros que os pigmentos inorgânicos, embora sejam utilizados em uma quantidade menor.

Os componentes finais são os aditivos. Eles são adicionados ou para dar determinadas propriedades específicas, ou para reduzir o custo final. Alguns são necessários para que se consiga alguma propriedade como alastramento, nivelamento, resistência a abrasão, molhabilidade, melhor adesão entre camadas, adesão ao substrato, etc...

Os descuidos nas formulações podem levar a complicações. Por exemplo, silicones são utilizados frequentemente como agentes de alastramento, mas eles podem causar outros problemas tais como a perda da adesão.

Após a aplicação, as tintas secam por evaporação dos solventes em uma estufa aquecida, ou por infravermelho e ou mesmo em temperatura ambiente. Depois disso permanece no substrato uma mistura de sólidos como resinas, aditivos e pigmentos. Em alguns casos pode ocorrer um pouco de reticulação.

Se a tinta contém 50% de solvente, por exemplo, então a espessura do filme seco terá apenas a metade da espessura do filme molhado e, assim por diante.

Como ocorre uma evaporação rápida do solvente, isto pode ser prejudicial quando é necessário que se tenha uma boa uniformidade da cor. Além disso, com a evaporação do solvente, a viscosidade da tinta cresce, dificultando a sua aplicação. Com a evaporação rápida dos solventes pode ocorrer a secagem da tinta dentro do sistema de aplicação, causando sérios danos ao processo.

## 7-2- COMPONENTES DE UM SISTEMA CURÁVEL POR RADIAÇÃO.

Os componentes de revestimentos e tintas curáveis por UV são os seguintes:

- 1) Monômeros
- 2) Pré-polímeros ou Oligômeros
- 3) Pigmentos
- 4) Aditivos
- 5) Fotoiniciador ou Fotosensibilizante. (Somente para UV)

Os monômeros têm a mesma função que os solventes no sistema convencional ou seja, reduzir a viscosidade dos pré-polímeros. Nas formulações curáveis por UV não se utiliza solventes não reativos. Os monômeros são líquidos de baixa viscosidade que facilitam a aplicação, mas eles permanecem no revestimento final curado. Eles não são perdidos durante a cura.

A maioria dos revestimentos e tintas UV comerciais são, hoje em dia sistemas acrilados. Então, os monômeros são ésteres acrílicos. Uma molécula de um monômero individual pode ter de um a três sítios de reação ativos. Os monômeros com mais de um sítio ativo são chamados de polifuncionais. Com raras exceções, quanto maior o número de sítios reativos, mais rapidamente o monômero vai reagir. Isto ocorre por causa do maior número de oportunidades para reagir com outros monômeros e outros elementos insaturados presentes na formulação, tais como os oligômeros. Entretanto, com o aumento da funcionalidade do monômero, o filme curado tornará-se mais quebradiço e encolherá. Ambos os efeitos são causados pelo aumento da reticulação entre monômeros e os pré-polímeros. Ao invés de apresentar um grupo de longas cadeias com apenas uma pequena concentração de ligações reticuladas, o resultado será uma estrutura de uma malha apertada, altamente reticulada com menos flexibilidade. Quando a reticulação aumenta, a densidade aumenta. Isto gera o encolhimento e prejudica a adesão.

As viscosidades dos monômeros diferem, como acontece com os solventes na cura de sistemas convencionais. Alguns monômeros reduzem a viscosidade melhor do que outros. Como é esperado, monômeros de viscosidade mais baixa resultam em formulações finais com viscosidade menor.

Os monômeros mais utilizados em cura por radiação são da família dos acrilatos, como por exemplo o tripropileno glicol diacrilato (TPGDA), 1,6 - Hexanodiol diacrilato (HDDA), trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), etc....

Os pré-polímeros ou oligômeros, apresentam cadeias moleculares de comprimento médio. É este componente que determina as características totais do filme curado. A escolha do monômero é uma

etapa importante do processo porque, este material influencia na velocidade da cura, na flexibilidade, na adesão, na resistência a solventes e a riscos e nas propriedades de resistência à tensão e à elongação do filme curado. (16)

Os oligômeros utilizados comercialmente são poliéster acrilado, epoxi acrilado, poliuretano acrilado e silicone acrilado.

Os fotoiniciadores iniciam a reação de cura, quando o sistema é exposto à luz UV. As reações químicas envolvidas no processo serão discutidas detalhadamente, mais tarde. Mas, a escolha desse material vai depender da espessura e da cor do filme que está sendo curado, da velocidade do processo, da toxicidade, etc.... Eles não são necessários em uma formulação curável por feixe de elétrons.

Os pigmentos e os aditivos utilizados nas tintas convencionais são os mesmos que são utilizados nas formulações curáveis por UV. Nos sistemas convencionais, a escolha do tipo de pigmento a ser usado é determinada pelo seu custo, cor, resistência química e solidez à luz.

No caso das tintas curáveis por radiação, a escolha dos pigmentos está sujeita a outros fatores. Como alguns pigmentos podem catalisar uma reação de polimerização "no escuro" e portanto não devem ser utilizados porque diminuem o tempo de estocagem do revestimento. Algumas impurezas presentes no pigmento como sais ou outros materiais podem afetar a estabilidade da cor. Além disso, pigmentos de mesma composição química mas, de fabricantes diferentes tem estabilidades diferentes.

Os aditivos usados em sistemas curáveis por radiação também são os mesmos usados na tinta convencional e a escolha dos tipos mais adequados vai depender do tipo de aplicação, do substrato, etc...

Na cura catiônica os reagentes tais como, os oligômeros e os monômeros utilizados são diferentes dos empregados na cura via radical.

Os fotoiniciadores catiônicos são geralmente compostos de sais arilsulfônicos que, quando expostos à luz UV decompõem-se produzindo um catalizador ácido. Esses sais, em geral, são formados por um complexo de estruturas aromáticas contendo enxofre com ânions não-nucleofílicos.

As resinas epoxies são os oligômeros mais utilizados nessa cura e divinil éteres de baixo peso molecular são utilizados como diluentes reativos.

### 7-3- VANTAGENS APRESENTADAS PELA CURA POR RADIAÇÃO.

Os diversos benefícios oferecidos pela cura por UV tem feito com que o mercado dessas aplicações mantenha um crescimento mundial entre 10% a 15% (17) . As principais vantagens do processo são:

#### a) Alto Brilho e Superfícies Macias.

A cura por radiação é muito rápida e, isso faz com que seja muito fácil a obtenção de superfícies lisas com alto brilho. Os primeiros usuários que capitalizaram esse benefício foram os fabricantes de móveis. Recentemente, exemplos de áreas que estão se desenvolvendo por influência das vantagens do alto brilho incluem os vernizes sobre impressão, papéis metalizados e folhas de papéis e plásticos decorados utilizados em embalagens sofisticadas. Enquanto que, o alto brilho que é obtido em revestimentos curados por UV/EB é uma grande vantagem para algumas aplicações, em alguns casos pode vir a ser um problema. É muito difícil a produção de revestimentos curados com pouco brilho ou foscos.

#### b) Baixo Consumo de Energia:

Uma linha típica de cura por radiação consome aproximadamente 20% da energia consumida por uma linha de cura térmica convencional. A energia gasta para polimerizar ou reticular monômeros é, muito menor do que a necessária para evaporar um solvente. Essa característica é um dos carros chefes dessa tecnologia nos países do primeiro mundo.

#### c) Produtividade Alta:

Essa tem sido a uma das vantagens que mais atrai novos usuários. Como o processo de cura requer apenas alguns segundos para ocorrer, consegue-se uma velocidade de produção bastante alta. Na cura por UV em algumas aplicações trabalha-se com velocidades de até 150 m/min. Nos processos com EB, a cura de revestimentos sobre papel ou filmes finos pode chegar até 700 m/min.

#### d) Redução ou Eliminação da Emissão de Solventes Orgânicos

A maioria dos produtos curáveis por UV/EB contém 100% de sólidos. Isso significa que durante o processo, a eliminação de solventes orgânicos voláteis (VOC's) para a atmosfera

praticamente, não ocorre. Esse fato faz com a tecnologia de cura por radiação seja uma das alternativas para o usuário, nos países onde a utilização desses solventes está sendo cada vez mais restrita.

#### e) Cura em Temperaturas Baixas

Uma pequena quantidade de calor é gerada durante o processo de cura UV e isso pode afetar substratos termo-sensíveis.

As linhas de cura UV modernas trabalham com altas velocidades e esse fato, aliado aos equipamentos especialmente projetados para uma determinada aplicação, diminuem bastante o aquecimento do produto que está sendo curado. Nas reações induzidas por elétrons, o aumento da temperatura não excede a 10 graus centígrados.

### 7.4- LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE CURA UV

Alguns dos fatores que prejudicam uma maior aplicação da tecnologia de cura por radiação estão sendo analisados a seguir.

#### a) Custo dos Compostos Curáveis por UV

O preço das formulações curáveis por radiação é bem mais alto do que o dos materiais usados na cura térmica ou a base de água. Mas, como os sistemas utilizados na tecnologia UV são constituídos por 100% de sólidos, não ocorre perda de material por evaporação, durante a cura. A massa do material aplicado é a mesma do produto curado. Sendo assim, os custos do processo devem ser efetuados baseando-se na quantidade de sólidos aplicada. Quando a comparação é feita desse modo, o custo dos compostos curáveis por radiação torna-se competitivo com os valores obtidos em um processo convencional. Além disso, a qualidade dos produtos curados por UV/EB é superior aos dos revestimentos curados termicamente.

#### b) Toxicidade

A maioria dos produtos acrilados irritam a pele humana, quando o contacto é prolongado. Esses compostos são pouco voláteis e por isso não apresentam problemas relacionados com inalação. Se forem corretamente manipulados, com o uso de luvas, avental e óculos de segurança, não oferecem nenhum risco ao operador.

#### c) Custo do Equipamento

Os equipamentos utilizados na cura por radiação apresentam um custo inicial de instalação bem maior do que os empregados na cura convencional. Um acelerador de elétrons de baixa energia custa em média, um milhão de dólares enquanto que, o preço de um equipamento UV é cerca de 10 vezes menor.

## 8- AS REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE CURA POR RADIAÇÃO.

### 8.1- A CURA POR ULTRAVIOLETA.

Para que uma reação fotoquímica tenha início é necessário que um fóton seja absorvido por um dos compostos presentes no sistema. A absorção desse fóton provoca o aparecimento de um estado excitado que, pode então sofrer uma variedade de transições, que podem ser classificadas como processos fotofísicos e fotoquímicos. Os processos fotofísicos não produzem novos compostos químicos, mas, podem interconverter estados excitados entre si ou transferir energia para moléculas que estão no estado fundamental. As reações fotoquímicas produzem, por outro lado, novas espécies químicas que são diferentes dos materiais iniciantes. (18)

Os mecanismos de cura induzidos por luz UV e Visível, catiônico ou radical livre, envolvem uma reação fotoquímica bem no começo do processo de cura. Diretamente ou indiretamente, o fóton que está sendo absorvido, causa a geração de espécies que são capazes de iniciar a polimerização dos constituintes curáveis presentes no revestimento. A molécula fotoabsorvente é ou o fotoiniciador ou alguma parte do sistema de fotoiniciação.

Em geral, os estudos dos mecanismos da maioria das reações fotoquímicas são realizados com modelos de compostos isolados, freqüentemente, utilizando-se um sistema simples de solventes orgânicos de baixa viscosidade. Na realidade, um sistema utilizado em uma aplicação industrial de cura UV, é constituído de uma mistura de materiais polimerizáveis, pigmentos e aditivos. As velocidades de reação empregadas estão em uma ordem de magnitude bem mais alta do que aquelas das soluções

diluídas, freqüentemente estudadas. As lâmpadas usadas, em um processo prático, podem estar emitindo luz de comprimentos de onda diferentes ou com outro perfil de intensidade do que os apresentados pelos equipamentos do laboratório. (18)

Os processos de cura UV baseiam-se então, na fotogeração de radicais e espécies eatiônicas que iniciam a polimerização e a reticulação dos sistemas reativos. A eficiência global (E) da polimerização fotoiniciada pode ser expressa como o produto das seguintes eficiências (19):

- a) fração da luz incidente absorvida pelo fotoiniciador (PI);
- b) fração do fotoiniciador no estado excitado reativo (PI\*) que produz espécies iniciadoras;
- c) fração de iniciadores que iniciam a polimerização;
- d) fração de cadeias de polímeros em crescimento que propagam;

Então:

$$E = a \times b \times c \times d$$

Os processos competitivos que reduzem a eficiência incluem:

- 1) absorção da luz por outras espécies além do fotoiniciador, como pelo pigmento;
- 2) desativação espontânea e o aniquilamento bimolecular do fotoiniciador reativo no estado-excitado (PI\*);
- 3) Reação radical-radical e radical-oxigênio (em reações polimerização), e
- 4) cation-ânion bem como cátion-reações nucleofílicas (em polimerização via catiônica);

Geralmente, existe uma concentração ótima de fotoiniciador que é determinada por um lado, pela utilização eficiente da luz e, por outro lado pela barreira à luz formada pelo fotoiniciador. Isto é, a absorção da luz pelas moléculas de fotoiniciador presentes na camada superior de um revestimento, pode impedir que essa radiação chegue até o fotoiniciador presente nas camadas internas.

A profundidade da penetração de luz (d) pode ser calculada para um determinado comprimento de onda, utilizando-se a equação 1, onde A é a absorvância (ou densidade ótica),  $\epsilon$  é a absorvidade molar e c é a concentração do fotoiniciador.

$$d = A / \epsilon c \quad (\text{Eq. 1})$$

No caso da cura UV em revestimentos espessos, essa barreira à luz causada pelo fotoiniciador é um fator bastante significativo. Para atenuar esse efeito, deve-se diminuir a concentração do iniciador. Então, quanto maior a espessura do filme, menor a concentração do fotoiniciador.

Um fotoiniciador ou um sistema de fotoiniciadores, pode ser considerado como uma molécula ou uma combinação de moléculas que, quando exposta à radiação, inicia a polimerização, com uma velocidade de reação muito maior do que ocorreria na sua ausência. Freqüentemente, nenhuma polimerização ocorre na ausência de um sistema fotoiniciador. A maioria dos processos de fotoiniciação envolve um processo uni ou bimolecular. Isto se aplica tanto para a fotoiniciação via radical livre quanto catiônica. (18)

Existem muitos termos relacionados com fotoiniciação e alguns descrevem as moléculas de uma forma enganosa. Um fotoiniciador pode ser definido como uma molécula que absorve energia, direta ou indiretamente, de um fóton e subsequentemente inicia a polimerização. Por essa razão, sua concentração no sistema é reduzida. Em muitos casos, outras moléculas podem estar presentes, participando do evento ou de uma seqüência de eventos. Dependendo de sua função no processo, elas podem ser chamadas de sinérgicas (fotosinergismo), co-iniciadoras ou sensibilizadoras. Essas moléculas podem ser indispensáveis para o início do processo ou podem aumentar a velocidade de geração de espécies iniciantes. (18)

As moléculas são co-iniciadoras, se tomarem parte de um sistema iniciante bimolecular. Em alguns sistemas, o co-iniciador é consumido durante o processo de iniciação. Isto acontece no sistema benzofenona-amina. A benzofenona pode ser usada sozinha, como um agente iniciador, sem uma amina, se outros componentes da formulação (como álcoois ou éteres) estão agindo como co-iniciadores. Entretanto, somente a adição de compostos altamente reativos (como as aminas) à benzofenona, torna o processo de iniciação mais eficiente de tal forma que, passa a apresentar interesse algum industrial. Por esta razão, estes co-iniciadores são algumas vezes chamados de

sinérgicos. Ao mesmo tempo, além de ajudar na iniciação, as aminas produzem um efeito sinérgico porque reagem com os radicais peróxidos não reativos, aumentando a eficiência do processo de polimerização porque, atenuam a ação de inibição do oxigênio. Alguns aditivos que também apresentam esse efeito são às vezes chamados de sinérgicos, embora este efeito não está diretamente ligado à etapa de iniciação da reação fotoquímica.

Em outros sistemas entretanto, o aditivo não é modificado e a sua concentração não é afetada pela polimerização resultante que ele ajudou a induzir. Um sensibilizante absorve energia e então transfere-a para outra molécula, em geral o fotoiniciador, onde se formam as espécies reativas primárias. A estrutura do sensibilizante permanece inalterada e o composto pode, portanto, ativar moléculas de fotoiniciadores muitas outras vezes.

O co-iniciador pode ser uma parte indispensável do sistema iniciador (nenhuma iniciação ocorre na ausência deste componente) ou pode apenas melhorar a eficiência da iniciação para um nível de interesse para aplicações práticas.

A presença de um sensibilizante não é normalmente obrigatório para a iniciação ocorrer. Ele entretanto, melhorará bastante a performance do iniciador sob certas condições.

Um sensibilizante pode também ser adicionado para deslocar as características de absorção de um sistema. Eles são normalmente para o comprimento de onda maiores e, isto é, chamado de red-shift (deslocamento bathochromic). Os fotoiniciadores podem ser misturados com outros fotoiniciadores para induzir este deslocamento. Ambos podem ser fotoiniciadores sozinhos, mas um deles age como um sensibilizante do outro.

Outros possíveis mecanismos envolvem a formação de complexos bimoleculares excitados. Estes podem resultar através da excitação de um complexo no estado fundamental, diretamente por absorção, ou através de uma molécula excitada interagindo com uma molécula no estado fundamental formando um complexo excitado.

O co-iniciador pode ser a espécie que ativa a formação do complexo excitado, ou ele pode ser um componente do complexo no estado fundamental. Nestes complexos excitados, existem muitas reações que podem potencialmente ocorrer. O co-iniciador pode ser capaz de doar elétrons ou aceitar elétrons para a molécula excitada. Nesse caso, o composto é oxidado ou reduzido e o mecanismo é conhecido como transferência de elétrons. As duas moléculas são conhecidas como um doador ou receptor dependendo de suas funções no processo e ~~ou~~ o composto oxidado ou reduzido finalmente torna-se a espécie iniciante. O complexo pode sofrer outras etapas possíveis, incluindo transferência de energia, fragmentação para formar uma espécie reativa, ou possivelmente extração de um átomo (como hidrogênio) de uma das moléculas, formando um complexo.

É também importante que tendo gerado uma espécie reativa de um fotoiniciador, nenhum dos fotofragmentos causem transferência de cadeia significativa ou terminação do processo de polimerização.

### 8.1.1 - Princípios da absorção:

Nem todas moléculas absorvem fótons no comprimento de onda da radiação irradiante e ainda quando os fótons podem ser absorvidos eles podem não resultar em radicais livres ou na geração de cátions. Se a geração dos radicais ou dos cations acontece, ela pode ser <sup>tão</sup> lenta que torna o processo não aceito comercialmente. Para aplicações práticas, é necessárias que um grupo cromóforo conveniente esteja presente para a absorção de fótons de um determinado comprimento de ondas do UV ou Visível. Um cromóforo pode ser definido como um átomo ou um grupo de átomos que absorve luz. Quanto menor o comprimento de onda, maior a energia dos fótons. Se um material é irradiado por uma faixa ampla de comprimento de onda (por exemplo a faixa de 254 nm a 400 nm) então deve existir comprimento de ondas que são muito mais absorvidos que os outros. Isto dá origem ao conceito de curvas de absorção ou espectro de absorção. (18)

A adição de um fotoiniciador não é necessariamente um pré-requisito para a absorção de luz na região do UV. Entretanto, a absorção de luz pela formulação não leva normalmente à

formação de radicais iniciantes. Portanto, o fotoiniciador que é um composto especialmente projetado para converter a energia, absorvida da luz, em energia química e formar as espécies iniciantes, precisa estar presente para a reação ocorrer. Se os componentes da formulação absorvem UV de mesmo comprimento de onda necessário para a excitação do fotoiniciador, eles competem com o fotoiniciador, absorvendo o UV, e isso reduz a eficiência do processo de iniciação. Então, a absorção da luz pelos componentes do revestimento prejudica o processo de iniciação. Por essa razão o espectro de absorção do sistema iniciador deve ser cuidadosamente selecionado. A competição na absorção pode ser muito grande porque, alguns dos componentes absorventes, como os pigmentos, são usados em uma concentração muito maior do que o iniciador.

A absorção da luz por componentes da formulação na região importante para a excitação do fotoiniciador é sempre prejudicial à fotoiniciação. Os pigmentos são os mais problemáticos no processo de iniciação, porque eles normalmente absorvem fortemente nesta região. Por outro lado, a absorção de luz por um pigmento é útil no estágio final isto é, no produto curado, porque esse efeito dá origem à cor desejada.

Para que ocorra uma absorção eficiente de luz e subsequentes reações fotoinduzidas, existem um número de critérios que devem ser seguidos. A molécula absorvente deve ter um cromóforo que absorva fortemente no comprimento de onda ou em alguns dos comprimentos de onda emitidos pela lâmpada de irradiação. Sob absorção, a molécula absorvente é excitada ou sofre uma transição para o estado excitado. Apenas radiações de determinados comprimento de onda resultarão nesta seqüência de eventos. Esta radiação não pode ser absorvida por outras espécies presentes na formulação. Então, a formulação pronta, somente sem o fotoiniciador ou fotosensibilizador, deve ser suficientemente transparente a esses comprimentos de onda ou, alternativamente, os fotoiniciadores e fotosensibilizadores devem ser selecionados de uma tal forma que, absorvam os fótons de comprimento de onda que não estão sendo absorvidos pelos outros componentes da formulação (18). Este fato é particularmente muito importante para sistemas pigmentados, porque os pigmentos normalmente tem fortes absorções nas faixas de comprimento exigidas para a excitação do iniciador.

Esta constatação dá origem ao conceito de janela de absorção. A formulação pode ter uma faixa de comprimento de onda onde, existe uma alta transmissão, cerca de 90%. Se o fotoiniciador usado tem uma absorção forte nesta região, então ele irá absorver luz e possivelmente gerar radicais livres e cátions. Como um exemplo, pode-se analisar a formulação com um espectro de absorção mostrado na Figura 13. Nesse gráfico são comparados os espectros de absorção de uma formulação de um revestimento com e sem um sistema iniciador (benzofenona / amina acrilada).

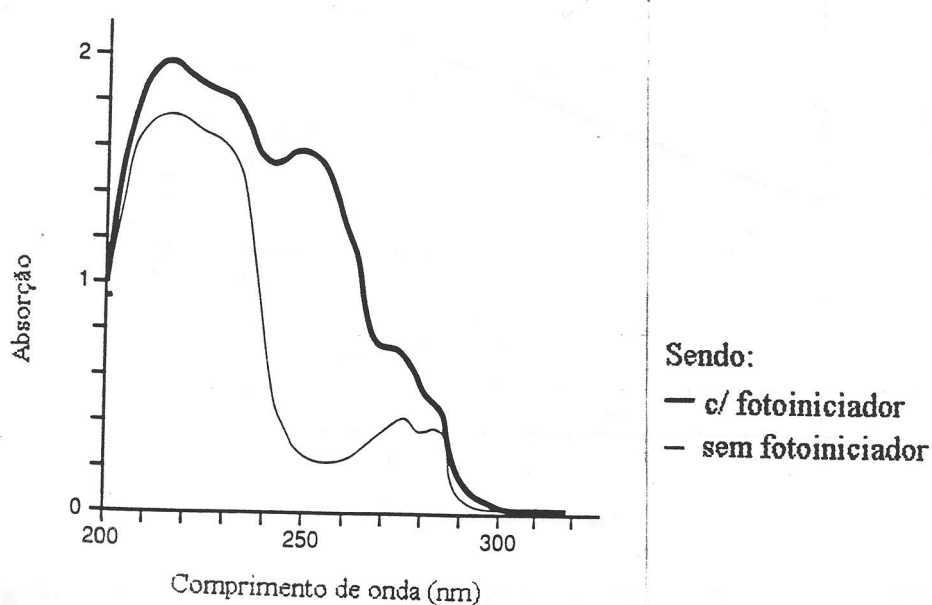


Fig. 13-Espectro de Absorção de uma Formulação com e sem Fotoiniciador (18).

A banda de absorção da formulação contendo o iniciador que aparece na região entre 240nm - 270 nm é causada pela absorção do fotoiniciador . Nesta região a formulação apresenta uma transmissão alta, enquanto o fotoiniciador tem fortes bandas de absorção. Esta região é então uma janela de absorção de formulação que pode ser usada para uma excitação eficiente do fotoiniciador.

A medida que a reação continua, o fotoiniciador vai sendo consumido e o espectro de absorção varia, como mostra a Figura 14.

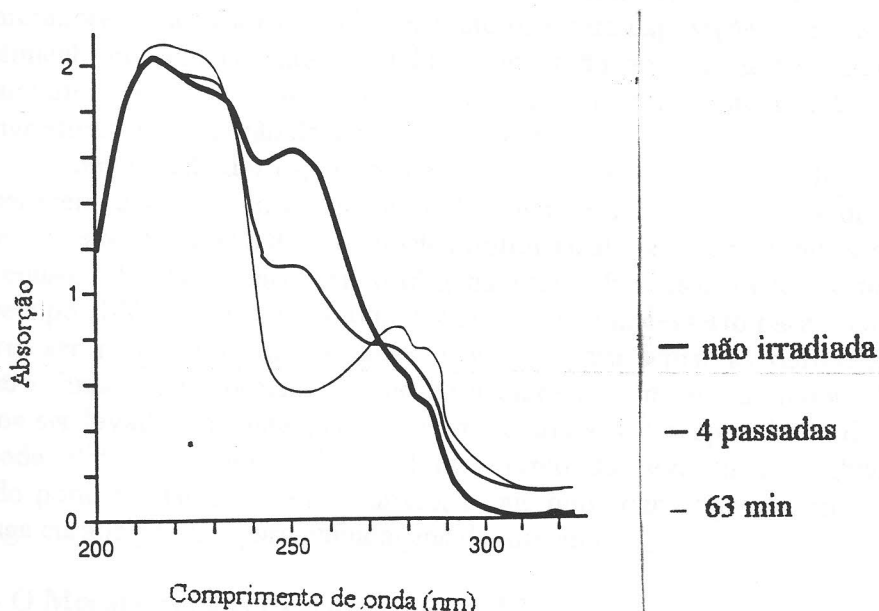


Fig 14- Variação no espectro de absorção de uma Formulação Curável por UV com o Tempo de Irradiação (18)

A Figura 15 mostra as mudanças na intensidade de absorção em um comprimento de onda de UV estabelecido e os comprimento de ondas do espectro de IV, em relação ao aumento do tempo de irradiação.

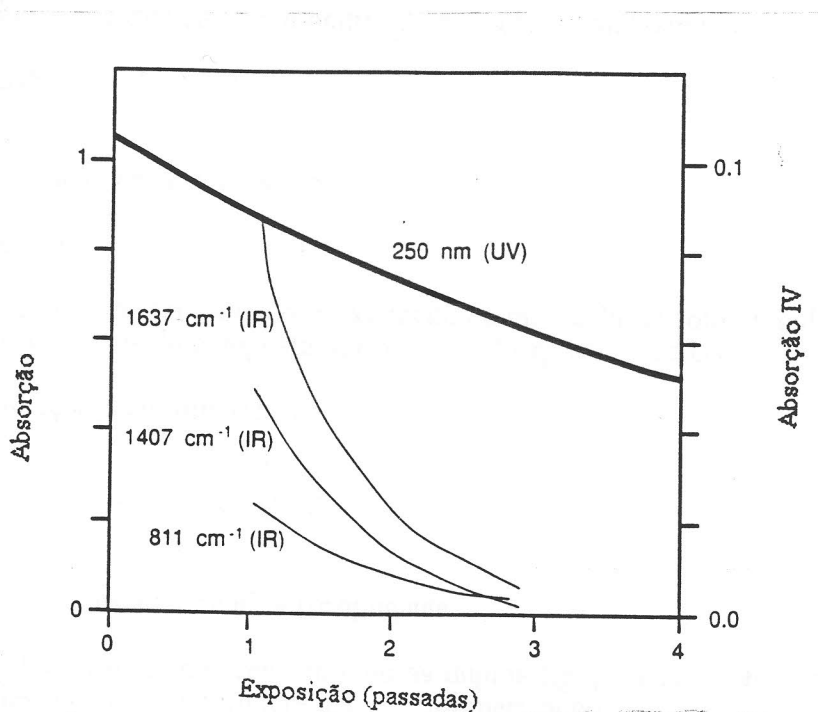


Fig 15- Variação da Intensidade de UV e IV (em vários comprimento de onda e número de onda), de uma Formulação Curável por Uv para Tempos de Exposição Diferentes. (18)

As mudanças na absorção de UV ao redor de 250 nm são causadas principalmente, pelo consumo do fotoiniciador (benzofenona), enquanto que as bandas de  $1637\text{ cm}^{-1}$ ,  $1407\text{ cm}^{-1}$  e  $811\text{ cm}^{-1}$  originam-se do desaparecimento das duplas ligações do acrilato e refletem o aumento do consumo dos materiais copolimerizáveis.

Esta mudança deve resultar no fotobranqueamento, que é um fenômeno exibidos por alguns fotoiniciadores. Na figura 14 pode ser visto que para exposições maiores, menor é a absorção do revestimento no comprimento de onda de absorção do sistema fotoiniciador. Isto mostra que o fotoiniciador foi consumido, ou no mínimo, sofreu uma reação química, alterando as características de absorção do grupo cromóforo.

A comparação dos espectros de UV e IV mostra como as duplas ligações carbono-carbono desaparecem com o número de passadas, em relação à variação do nível de fotoiniciador. Aparentemente, a maioria dos compostos polimerizáveis reagiram, antes que o fotoiniciador fosse todo consumido. Isso causa um problema sério. Por essa razão, a maioria das formulações curáveis por UV contém mais fotoiniciador do que é necessário para a cura sob condições ideais. Poderia ser respondido que o excesso está lá para suprir as deficiências que o sistema real encontre. Então, uma formulação curada sempre contém fotoiniciador não consumido. Este fato tem que ser levado em conta quando se está avaliando as propriedades do revestimento, desde que ele pode afetar a estabilidade em longo termo do revestimento. Qualquer fotoiniciador não reagido pode exudar do coating curado, o que pode dar origem às preocupação sobre o uso de coatings curado por UV para embalagens de alimentos.

### 8.1.2- O Mecanismo das Reações na Cura UV

O mecanismo envolvido em um processo de cura por ultravioleta consiste de várias etapas bem distintas.

Etapa 1:

O fotoiniciador absorve energia e ocorre a excitação da molécula:

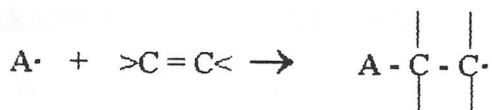


Etapa 2: Formação dos radicais livres:



Os radicais livres são formados por excitação da molécula do fotoiniciador e subsequente quebra das ligações químicas do composto, quando este é exposto a luz UV.

Etapa 3: Iniciação da polimerização:



espécie reativa (propagante)

Os radicais livres formados reagem com as duplas ligações presentes na tinta ou verniz formando as espécies que darão início a reação de polimerização.

A reação de propagação das espécies reativas forma as cadeias poliméricas de uma forma similar a que ocorre na polimerização de compostos vinílicos. Se as moléculas em crescimento contém mais que uma insaturação, ocorre a reticulação das cadeias.

Etapa 4: Terminação



A velocidade de reação depende da velocidade de formação de radicais que, por sua vez é função da absorção de fótons pelo sistema de fotoiniciadores em um determinado comprimento de onda.

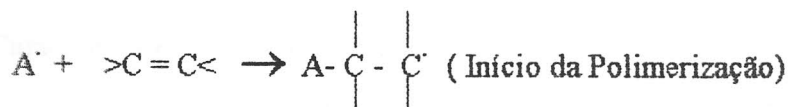
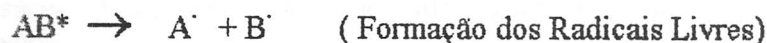
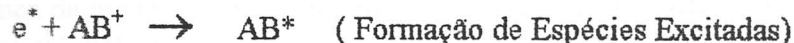
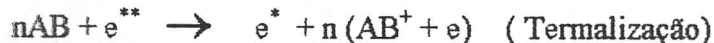
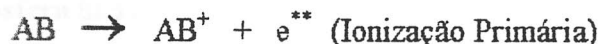
## 8.2- A CURA POR FEIXE de ELÉTRONS

No caso das reações induzidas por feixe de elétrons, a etapa de iniciação da reação de polimerização depende apenas, do número de radicais livres formados no produto irradiado, formado pela radiação. Como o sistema químico não necessita de um fotoiniciador, a velocidade de iniciação vai depender somente da intensidade da radiação que, é dada pela corrente do feixe. Isso faz com que o produto final, curado por feixe de elétrons, seja mais puro. Como esse tipo de radiação tem um maior poder de penetração, a irradiação em todo o filme é mais homogênea. Portanto, a concentração de monômero residual é praticamente zero, se forem respeitadas as condições ótimas de irradiação.

### 8.2.2- O Mecanismo das Reações na Cura por Feixe de Elétrons

As principais reações envolvidas na cura por feixe de elétrons são:

Etapa 1: A formação dos elétrons secundários:



A velocidade da reação de polimerização por elétrons depende do número de radicais livres formados que, é função da intensidade da radiação ionizante.

## 9 - PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A CURA POR RADIAÇÃO

A qualidade apresentada pelo produto após a irradiação depende de alguns parâmetros que devem ser muito bem controlados durante o processo da cura por radiação.

### 9.1. Cura por Feixe de Elétrons:

Os parâmetros são a dose, a taxa de dose, a energia, a formulação dos materiais curáveis e a atmosfera inerte na zona de irradiação.

#### Dose de Irradiação:

A quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material irradiado é denominada de dose absorvida de radiação (D). A unidade que expressa a dose absorvida é o rad ou o Gray.

1 rad = 100 erg de energia absorvida por grama do material irradiado.

1 Gray (Gy) = 100 rads.

O grau de cura de um determinado sistema oligômero-monômero depende da dose absorvida. Valores baixos de dose de irradiação levam a produtos sub-curados, bem como valores de dose acima do desejado dão origem a um revestimento quebradiço. A dose absorvida de radiação é determinada por meio do uso de dosímetros como calorímetros, filmes plásticos e radiocrômicos.

Nos processos de cura por feixe de elétrons a dose absorvida de radiação pelo revestimento varia de 20kGy a 50 kGy, dependendo da formulação da tinta.

#### **Taxa de Dose:**

A taxa de dose é a quantidade de energia absorvida por unidade de tempo.

$$D = D/\text{min} \text{ ou } D/\text{seg}$$

A taxa de dose depende da energia e principalmente da corrente do feixe. Esse parâmetro é o que controla a velocidade da linha de produção.

#### **Energia dos Elétrons:**

Como já foi mencionado anteriormente, o poder de penetração do feixe de elétrons depende da sua energia.

#### **Atmosfera inerte:**

A cura por EB exige que, a região de irradiação esteja com uma atmosfera inerte, para que os radicais formados não reajam com o oxigênio do ar. Normalmente, utiliza-se nitrogênio. A presença de impurezas no caso podem prejudicar a cura. Algumas formulações são mais sensíveis à ação do oxigênio. A velocidade da cura também vai influenciar na pureza do nitrogênio necessária. Quanto maior a velocidade, menor a quantidade de impurezas ou de outros gases necessária.

### **9.2. Cura por Luz Ultravioleta**

Os parâmetros que influenciam a reação de polimerização por cura UV são: o tipo de lâmpada que está sendo usada, a intensidade da luz no comprimento de onda desejado, a dose de radiação, a presença de ozônio na área de irradiação e o sistema de fotoiniciadores utilizados.

Os parâmetros que mais afetam a cura por UV são a intensidade do pico, que é dada em Watt por unidade de área e a dose que é expressa em  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Esses parâmetros são medidos com um radiômetro.

### **10-Principais Aplicações da Cura por Radiação:**

A cura por radiação pode ser realizada sobre todos os tipos de substratos existentes. Entre as principais aplicações temos:

- cura de revestimentos (vernizes claros e tintas pigmentadas) sobre:
  - . madeira natural, aglomerados e chapas duras para fabricação de portas, divisórias ambientais e móveis.
- cura de tintas e vernizes sobre papel e papelão:
  - . para utilização como papel de presentes e embalagens especiais.

na fabricação de papel metalizado ( aqui, o feixe de elétrons é utilizado tanto para curar o revestimento base antes da metalização direta, como também o verniz de proteção aplicado no final. Finalidade: preparação de papel de cigarros, etiquetas, embalagens luxuosas, papel de presentes, entre outros.

- cura de meio magnético sobre filmes plásticos finos e similares, para fabricação de fitas de vídeo, disquetes, etc...

- cura de tintas de impressão;

- cura de revestimentos anti-estáticos utilizados para embalagens de componentes eletro-eletrônicos;

- cura de adesivos;

- cura de tintas sobre selo e papel moeda;

- cura de laminados:

. papel/papel, papel/plástico e similares. Finalidade:  
cartão de crédito, cartas de baralho, etc...

### Referências Bibliográficas

- 1- O' DONNELL, S. H.; SANGSTAER, D. F.; Principles of Radiation Chemistry. London, Edward Arnold, 1970.
- 2- DENARO, A. R.; SAYSON, G. C. Fundamentals of Radiation Chemistry. London, Butterworths, 1972.
- 3- KALLENDORF, C. J.; Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives, RadTech Int. North America, USA, 1990.
- 4- HOLMAN, R.; UV and EB Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints. SITA Technology, London, England, 1984.
- 5- MCGINNIS, V. D.; Light Sources. IN: UV Curing: Science and Technology, 2ª edição. Editado por Pappas, S.P.; Technology Marketing Corporation, capítulo IV, Connecticut, USA, 1980.
- 6- KNIGHT, R. E.; UV Curing Equipment and Applications. IN: Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints. Editado por Oldring, P.K.T., SITA Technology, volume I, cap. VI, London, England, 1991.
- 7- PHILLIPS, R.; The Medium Pressure Mercury Lamp. IN: UV Curing: Science and Technology, vol.2. Editado por Pappas, S.P.; Technology Marketing Corporation, cap. 2, Connecticut, USA, 1985.
- 8- MARTIN, M.; Selecting UV Curing Equipment. IN: UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Graphic Arts. Editado por Wentink, S.G. e Koch, S.D., Technology Marketing Corporation, cap. IV, Connecticut, USA, 1981.
- 9- MEHNERT, R.; KNOLLE, W., On The Mecanism of The Electron - Initiated Curing of Acrylates. Radiat. Phys. Chem. Vol. 46, nº 4-6, pg 963-974, 1995.
- 10- MEHNERT, R., Electron Beam in Research and Technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research - Section B, vol 105, pg 348-358, 1995.
- 11- HOLL, P.; FOLL, E.; Environmentally Safe Curing and Crosslinking of Surface Coatings and Adhesives with Low-Energy Eletrons. Artigo apresentado no International Symposium on Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of Envionment. Kaishue, Alemanha, 9-13 de março de 1992.
- 12- MEHNERT, R., Radiation Chemistry, IN: Ulemann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, Inc., vol. A 22, cap. 1, pg 472-487, 1993.
- 13- WENTINK, S.G.; What is UV Curing? IN: UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and Graphic Arts. Editado por Wentink, S.G.; Koch, S.D.; Technology Marketing Corporation, capítulo 1, connecticut, USA, 1981.

- 14- DECKER, C.; Recent Developments in Radiation Curing Chemistry. RadTech Report, November/December 1993, pg 14.
- 15- SCHAEFFER, W.R.; Enhance UV Curing of Heavily Pigmented Coatings for the wood Industry through Increased Peak Irradiance and Carefull Wavelenght Seletion. Proceedings of RadTech Europe Conference, Edinburgh, 29 de September-2nd October, 1991, pg 583.
- 16- GUARINO, J. P.; Fundamentals of UV Curing. An Overview. Apostila do Radcure Seminar, realizado no IPEN, S.P., Brasil, Maio de 1994.
- 17- LAWSON, K.; Status of UV/EB Curing in North America, 1996. Proceedings of RadTech North America, 1996. Conference, Nashiviehe, USA, April 28 - May 2, 1996.
- 18- OLDRINK, P. K. T. Introduction to UV Curing. IN: Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints. Editado por Oldring, P.K.T., SITA Technology, volume 3, capítulo I, London, England, 1991.
- 19- PAPPAS, S.P., Photoiniciators for Radical, Cationic and Concurrent Radical-Cationic Polymerization. IN: UV Curing: Science and Technology, Editado por Pappas, P., Technology Marketing Corporation, cap. I, vol 2. Connecticut, USA, 1985.
- 20- RADCLIFF, R., UV Radiometry: Myths and Magic. RadTech Report, May-June , pg 19- 21, 1996.
- 21- RADCLIFF, R., What a UV Radiometer will do for you. Journal of Radiation Curing , vol21,no.4, pg 14-17, 1994.