UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA DISPERSÃO DE PIGMENTOS ORGÂNICOS EM RESINA DE POLIPROPILENO PARA APLICAÇÃO EM FIBRAS E FILAMENTOS

Regiane Defácio Dutra

São Carlos
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA DISPERSÃO DE PIGMENTOS ORGÂNICOS EM RESINA DE POLIPROPILENO PARA APLICAÇÃO EM FIBRAS E FILAMENTOS

Regiane Defácio Dutra

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Profª. Drª. Rosário Elida Suman Bretas

São Carlos
2009

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

D978ed

Dutra, Regiane Defácio.
Estudo da dispersão de pigmentos orgânicos em resina de polipropileno para aplicação em fibras e filamentos / Regiane Defácio Dutra. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
175 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Reologia. 2. Polipropileno. 3. Dispersão. 4. Fibras poliméricas. I. Título.

CDD: 531.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Adelino e Aparecida, por todo apoio e incentivo incondicional.

Ao meu marido Adão, por ter estado ao meu lado e me apoiado em todos os momentos.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1999).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

REGIANE DEFÁCIO DUTRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM TRÊS DE AGOSTO DE DOIS MIL E NOVE.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. ROSÁRIO ELIDA SUMAN BRETAS
ORIENTADORA
PPG-CEM – UFSCar

Profa. Dra. ANA RITA MORALES
DTP – FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. ADHEMAR COLLA RÚVOLO FILHO
PPG-CEM – UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem para enfrentar e superar as barreiras que surgiram ao longo da elaboração deste trabalho.

A Profª Dra. Rosário Elida Suman Bretas pela orientação e ensinamentos transmitidos.

A Cromex S.A., principalmente a Luciana P. Panza e Ana Rita Morales por terem permitido que o sonho se tornasse realidade.

Ao meu gerente José Antonio e ao meu diretor César Ortega que permitiram a continuidade deste trabalho mesmo após todas as mudanças ocorridas na empresa.

Ao pessoal do Laboratório da Cromex Celeste, Veronika, Lucas, Anthony, Rafael, Eliton e Juliano pela ajuda na realização dos ensaios e pelas experiências trocas e ao pessoal da Produção Wagner, Bárbara, Vladimir, Elon, João e Ednaldo pela colaboração na realização deste trabalho, principalmente no processamento das formulações.

Ao José Henrique e Nemésio da Clariant pelas informações técnicas fornecidas e pela execução de algumas análises que sem elas não seria possível à conclusão deste trabalho.

Ao pessoal do grupo de Reologia Juliano, César, Márcia, Marcinha e Vitor pela ajuda na realização deste trabalho que foram tantas que é impossível de serem citadas.

A todos os professores e funcionários do DEMa.

RESUMO

O polipropileno tem ampla aplicação na produção de fibras e filamentos e, na maioria das vezes costuma-se utilizar pigmentos coloridos para satisfazer as necessidades estéticas, comunicação, identificação, dentre outras. Para alcançar o efeito da cor desejado, é necessário que o pigmento esteja bem disperso e distribuído no polímero. A dispersão adequada é atingida por meio da combinação de vários mecanismos, que podem ocorrer simultaneamente durante a operação de mistura, sendo eles: umectação inicial, redução de tamanho dos agregados e/ou aglomerados de pigmentos, umectação total das partículas reduzidas, distribuição das partículas uniformemente no meio e estabilização das mesmas para evitar a reaglomeração. Neste trabalho foi estudada a dispersão de dois tipos de pigmentos orgânicos a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) e a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48*) em resina de polipropileno em diferentes meios. Foram avaliadas as características de cada componente da formulação, a quantidade máxima de pigmento orgânico que pode ser incorporado na resina utilizando como base o conceito de *CPVC* (concentração volumétrica crítica de pigmento), as condições ideais de processamento em misturador estático e em extrusora dupla rosca co-rotacional e a dispersão, a qual foi avaliada por meio do poder tintorial, valor de pressão de filtro e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que existe um dispersante adequado para cada tipo de pigmento, sendo que os melhores resultados foram obtidos para o pigmento vermelho com a cera de polietileno oxidada onde o valor de pressão de filtro foi abaixo de 2 bar/g. Os resultados obtidos com o pigmento azul não foram satisfatórios.

STUDY OF DISPERSION OF ORGANIC PIGMENTS IN POLYPROPYLENE RESIN FOR FIBER AND FILAMENTS APPLICATIONS

ABSTRACT

Polypropylene has become widely used in fiber and filament applications; most part of these applications use colorful pigments to satisfy aesthetic necessities, communication, identification and others. To achieve the effect of the needed color it is necessary that the pigment has been well dispersed and distribute in the polymer. The appropriate dispersion is usually achieve with the combination of several mechanisms, that can occur at the same time during the mixture operation, such as: initial wetting, size reduction of the pigments, amount of aggregates and agglomerates, intimate wetting, particle uniform distribution in the medium and stabilization of the particles to avoid re-agglomeration. In this work the dispersion of two different organic pigments based on cupper phthalocianine (Pigment Blue 15) and beta-oxynaphthoic acid (Pigment Red 48) in polypropylene resin with different humectants systems was studied. The characteristics of each formulation component, the determination of maximum pigment loading in polymer melts based on the CPVC (Critical Pigment Volume Concentration) concept, the ideal conditions of processing in static mixer and co-rotating twin screw extruder and the dispersion were evaluated by tint strength, filter pressure value and scanning electron microscopy. The results showed that there is an optimum humectant for each kind of pigment. The best results were obtained with the red pigment and the oxidized polyethylene wax, in which the filter pressure value was below 2 bar/g. The results for the blue pigment were not satisfactory.

PUBLICAÇÕES

Dutra, D. R; Bretas, R. E. S. Efeito do tipo e da concentração de pigmento nas propriedades reológicas do polipropileno na presença de diferentes dispersantes. In: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS (CBPol), Anais, Foz do Igaçu-SP, 2009.

Dutra, D. R; Bretas, R. E. S. Determinação do teor máximo de pigmento em resina de polipropileno. In: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS (CBPol), Anais, Foz do Igaçu-SP, 2009.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA ……	i
AGRADECIMENTOS ……..	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT ……	vii
PUBLICAÇÕES ……	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS ……..	xv
ÍNDICE DE FIGURAS ……..	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS ……	xxix
1 INTRODUÇÃO ……....	1
2 ANÁLISE MERCADOLÓGICA	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ……..	9
3.1 Princípios da dispersão de pigmentos em polímeros.....	10
3.1.1 Umectação inicial e redução de tamanho dos agregados / aglomerados	12
3.1.2 Umectação total e distribuição das partículas no sistema	15
3.1.3 Estabilização	16
3.2 Forças predominantes no pigmento “seco” e que afetam o processo de dispersão	18
3.3 Modelos de dispersão tipo “aranha” e tipo “rede”	24
3.4 Seleção do método de dispersão	25
3.5 Misturadores estáticos	26
3.6 Extrusora dupla rosca	27
3.7 Teoria da mistura	43
3.8 Concentrados de cor	46
3.9 Polipropileno	53

3.10 Dispersantes 55
3.11 Pigmentos orgânicos 63
3.11.1 *Pigment Red* 48 64
3.11.2 Pigment Blue 15 65
3.11.3 Características dos pigmentos orgânicos que influenciam no processo de dispersão 66
3.12 Concentração máxima de pigmentos em polímero fundidos 71
3.13 Obtenção de concentrados monodispersos 76

4 MATERIAIS E MÉTODOS 81
4.1 Materiais 81
4.1.1 Polipropileno (PP) 81
4.1.2 Pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) 81
4.1.3 Pigmento ácido beta-oxinfatólico (*Pigment Red 48*) 82
4.1.4 Cera de PP metalocênica e PE oxidado 82
4.1.5 Dispersante com grupos afínicos 83
4.2 Métodos 84
4.2.1 Caracterização da resina termoplástica 84
4.2.2 Caracterização dos pigmentos 85
4.2.3 Caracterização das ceras e do dispersante 86
4.2.4 Obtenção das composições para a determinação da concentração volumétrica crítica (CPVC) 87
4.2.5 Processamento das formulações 90
4.2.6 Caracterização das formulações 95

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 99
5.1 Caracterização das matérias-primas 99
5.2 Caracterização reológica das composições para estudo do CPVC .. 111
5.3 Delineamento de experimentos (DOE) 125

6 CONCLUSÃO 155

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 159

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161

APÊNDICE A 167

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1 – Constante de Hamaker e ϕ^0 para os pigmentos ftalocianinas [19] 21

Tabela 3.2 – Características e capacidade de transporte de elementos de condução [25] 36

Tabela 3.3 – Direção de transporte dos discos de mistura [25] 38

Tabela 3.4 – Largura dos discos de mistura [25] 38

Tabela 3.5 – Avaliação da qualidade da dispersão para as composições a base de pigmentos orgânicos [30] 48

Tabela 3.6 – Composição da formulação estudada contendo pigmento orgânico [32] 50

Tabela 3.7 – Resultados das avaliações realizadas nas composições estudadas [32] 51

Tabela 3.8 – Resultados das avaliações realizadas nas composições estudadas [29] 52

Tabela 3.9 – Resultados do teste de valor de pressão de filtro para a formulação contendo 50% de polipropileno (MFI = 20 g/10min), 30% de *Pigment Red 48:2* e 20% do dispersante indicado na tabela [40] 62

Tavela 3.10 – Resultados do teste de valor de pressão de filtro para a formulação contendo 50% de polipropileno (MFI = 20 g/10min), 30% de *Pigment Red 57:1* e 20% do dispersante indicado na tabela [40] 63

Tabela 4.1 – Propriedades típicas da resina de PP 81

Tabela 4.2 – Propriedades típicas do pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15:1)* 82

Tabela 4.3 – Propriedades típicas do pigmento ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48:3*) 82

Tabela 4.4 – Propriedade típicas da cera de polipropileno 83

Tabela 4.5 – Propriedades típicas da cera de polietileno oxidada 83

Tabela 4.6 – Propriedades típicas do dispersante com grupos afínicos . 84

Tabela 4.7 – Formulações utilizadas no estudo do CPVC para o pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15:1*) 88
Tabela 4.8 – Formulações utilizadas no estudo do CPVC para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48:3*) 88
Tabela 4.9 – Condições de mistura das formulações em misturador estático 90
Tabela 4.10 – Matriz de planejamento de experimento 94
Tabela 5.1 – Índice de pseudoplacidade (n) da resina de PP nas três temperaturas estudadas 101
Tabela 5.2 – Massas molares e polidispersividade da resina de polipropileno 102
Tabela 5.3 – Análise dos pigmentos por BET 103
Tabela 5.4 – Umidade 104
Tabela 5.5 – Temperaturas obtidas nos termogramas por DSC das ceras/dispersante 109
Tabela 5.6 – Valores de n e R^2 para as curvas obtidas por reometria de placas paralelas 116
Tabela 5.7 – Valores de n e R^2 para as curvas obtidas por reometria capilar 117
Tabela 5.8 – Viscosidade obtida para as composições à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} 123
Tabela 5.9 – Composições das formulações para o estudo de DOE 125
Tabela 5.10 – Resultados do DOE para o pigmento vermelho e a cera de PP 125
Tabela 5.11 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 127
Tabela 5.12 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 128
Tabela 5.13 – Resultados de DOE para o pigmento vermelho e a cera de PE oxidada 130
Tabela 5.14 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 131
Tabela 5.15 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 132
Tabela 5.16 – Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante 134

Tabela 5.17 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 135
Tabela 5.18 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 136
Tabela 5.19 – Resultados do DOE para o pigmento azul e a cera de PP 138
Tabela 5.20 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 139
Tabela 5.21 – Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante 140
Tabela 5.22 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 141
Tabela 5.23 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 142
Tabela 5.24 – Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante 143
Tabela 5.25 – Valores-p obtidos pela análise de ANOVA 144
Tabela 5.26 – Valores médios de poder tintorial e valor de pressão de filtro do pigmento vermelho para os três meios umectantes 145
Tabela 5.27 – Valores médios de poder tintorial e valor de pressão de filtro do pigmento azul para os três meios umectantes 148
Tabela 5.28 – Índice de fluidez das composições estudadas 153

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 – Consumo industrial de fibras e filamento de polipropileno no Brasil entre os anos de 2000 e 2007. [9] 5

Figura 2.2 – Uso mundial de pigmentos entre 2000 e 2016, dividido por regiões em milhões de toneladas, evidenciando o aumento contínuo na demanda de pigmentos. [10] 6

Figura 2.3 – Demanda específica de pigmentos nos anos de 2000, 2006 e previsão para 2016. [10] 7

Figura 2.4 – Divisão em faturamento dos pigmentos orgânicos visivelmente maior que a divisão em consumo nos anos de 2000, 2006 e previsão para 2016. [10] 7

Figura 3.1 – Ilustração das morfologias assumidas pelas partículas de pigmentos (a) partícula primária (b) agregado de partículas (c) aglomerado de partículas. [14] 11

Figura 3.2 – Estabilização eletrostática. [18] 17

Figura 3.3 – Estabilização estérica. [18] 18

Figura 3.4 – Ilustração esquemática da “solda plástica” em partículas de pigmento (a) aglomerado de pigmentos antes da “solda plástica” (b) aglomerado de pigmentos após “solda plástica” (c) partículas primárias de pigmentos antes da “solda plástica” (d) partículas primárias de pigmento após “solda plástica”. [11] 20

Figura 3.5 – Resistência à tração (σ_t) de vários pigmentos a base de ftalocianina de cobre como função da $\phi(1-\phi)$. Os símbolos utilizados significam (▲) pigmento fase-α (◊) pigmento fase-β como recebido (♦) pigmento fase-β, seco. [19] 21

Figura 3.6 – Ilustração esquemática da formação de pontes líquidas (a) área total ar/água. Interface é $A_{SEPARADO}$ (b) área total ar/água. Interface é $A_{CONTATO.}$ [11] 23

Figura 3.7 – Trabalho de separação de duas partículas devido as pontes líquidas. [11] 23

Figura 3.8 – Ilustração esquemática dos modelos (a) “aranha” e (b) “rede”. [11] 25
Figura 3.9 – Características internas de um misturador de alta intensidade. [21] 26
Figura 3.10 – Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional. [2] 27
Figura 3.11 – Geometria de rosca de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional completamente intercalada. [22] 30
Figura 3.12 – Vista da seção transversal das roscas completamente intercaladas de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. [22] 31
Figura 3.13 – Detalhes do fluxo de material e espaços entre filetes e canais numa extrusora dupla rosca co-rotacional. [22] 31
Figura 3.14 – Fluxo oscilatório no flanco do filete passivo de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. [22] 32
Figura 3.15 – Geometria de filetes de roscas auto-limpantes em extrusora de rosca dupla co-rotacional. [22][23] 33
Figura 3.16 – Seção transversal da região de intercalação de extrusora de rosca dupla co-rotacional auto-limpante. [2] 33
Figura 3.17 – Imagem de uma extrusora de rosca dupla modular. [24] .. 34
Figura 3.18 – Principais regiões ao longo do comprimento das roscas. [23] 35
Figura 3.19 – Características dos elementos de condução. [26] 35
Figura 3.20 – Elementos de malaxagem com os discos defasados. [25] 37
Figura 3.21 – Características dos elementos de malaxagem. [26] 37
Figura 3.22 – Distância entre as duas partículas vizinhas, λ, em função do tempo em um fluxo (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro. [26] 40
Figura 3.23 – Dispositivo de mistura em fluxo elongacional, elemento de mistura em extrusora dupla rosca. [27] 40
Figura 3.24 – Elementos de malaxagem (a) efeito da largura na mistura distributiva e dispersiva (b) efeito do ângulo de escalonamento na mistura distributiva e dispersiva. [27] 41

Figura 3.25 – Possíveis rotas para misturar um polímero com uma segunda fase (aditivos). [28] 44
Figura 3.26 – Estrutura química do polipropileno. [34] 53
Figura 3.27 – Diferentes arranjos espaciais assumidos pela macromolécula de polipropileno (a) isotático (b) sindiotático (c) átatico. [35] 53
Figura 3.28 – Interações pigmento-dispersante-polímero (S – Sólido, L – Líquido). Cós φ: umectação, σ_c: tensão superficial crítica; σ_{LV}: tensão superficial; $\sigma_{2,3}$: tensão interfacial; δ: espessura da camada superficial; S_m: superfície específica. [5] 55
Figura 3.29 – Estudo comparativo da dispersão do *Pigment Red 48:2* em polipropileno usando diversos tipos de cera e blendas de ceras como dispersante. [37] 57
Figura 3.30 – Estudo comparativo da dispersão do *Pigment Yellow 155* em polipropileno usando diversos tipos de ceras e blendas de ceras como dispersantes. [37] 57
Figura 3.31 – Estrutura química do agente dispersante para estabilização eletrostática. [18] 59
Figura 3.32 – Possíveis estruturas dos dispersantes poliméricos. [18] ... 60
Figura 3.33 – Comparação dos resultados do índice de pressão de filtro e poder tintorial para quatro composições com diferentes dispersantes. [39] 61
Figura 3.34 – Estrutura química do *Pigment Red 48:3*. [7] 64
Figura 3.35 – Estrutura química do *Pigment Blue 15:1* (ftalocianina de cobre).[7] 65
Figura 3.36 – Difratogramas de raios-x das diferentes modificações cristalinas do *Pigment Blue 15*. [7] 66
Figura 3.37 – Relação entre o tamanho de partícula e o poder tintorial de um pigmento. [7] 67
Figura 3.38 – Micrografias eletrônicas do *Pigment Red 168*. O pigmento foi disperso em etanol utilizando ultrassom e vaporizado na lâmina de microscopia eletrônica. [7] 71

Figura 3.39 – Recíproca da viscosidade obtida na taxa de cisalhamento de 550 s^{-1} (1/η) em função da concentração volumétrica de pigmento (%) para duas composições a base de PEBD com dois tipos de dióxido de titânio. [46] 72
Figura 3.40 – Dependência do coeficiente de forma (K_E) com a fração volumétrica de pigmento (Φ) em PP a 80°C. [50] 75
Figura 3.41 – Definição da região ótima de trabalho em produção contínua de *masterbatch.* [51] 76
Figura 3.42 – Perfil de rosca para alta dispersão em *masterbatch*, L/D = 40 com quatro zonas de dispersão. [52] 77
Figura 3.43 – Perfil da extrusora dupla rosca para melhorar a dispersão de pigmentos. [53] 77
Figura 3.44 – Perfil de temperatura sugerida para dispersão de pigmentos orgânicos em cera de polipropileno metalocênica. [53] 78
Figura 4.1 – Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados 91
Figura 4.2 – Representação esquemática do equipamento de medição da pressão de filtro. [61] 96
Figura 5.1 – Termograma por DSC da resina de polipropileno 99
Figura 5.2 – Curvas reológicas da resina de polipropileno nas temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C. 100
Figura 5.3 – Curva da primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento da resina de polipropileno nas temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C. 101
Figura 5.4 – Cromatograma da resina de polipropileno 102
Figura 5.5 – Distribuição de tamanho de partícula do pigmento azul de ftalocianina de cobre 105
Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de partícula do pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico. 105
Figura 5.7 – Micrografia do pigmento azul de ftalocianina de cobre 106
Figura 5.8 – Micrografia do pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico 107

Figura 5.9 – Termogramas por DSC (a) cera de polipropileno (b) cera de polietileno oxidada (c) dispersantes com grupos afínicos 108
Figura 5.10 – Termogramas por TGA (a) cera de polipropileno (c) cera de polietileno oxidada e (c) dispersante com grupos afínicos 109
Figura 5.11 – Curvas reológicas das ceras de polipropileno, da cera de polietileno oxidada e do dispersante com grupos afínicos 110
Figura 5.12 – Estruturas químicas (a) cera de polipropileno (b) cera de polietileno oxidada (c) dispersantes com grupos afínicos 111
Figura 5.13 – Curvas de viscosidade em função de baixas taxas de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) em cera de PP; (b) em cera de PE oxidada; (c) em dispersante; e para o pigmento vermelho (d) em cera de PP; (e) em cera de PE oxidada; (f) em dispersante 113
Figura 5.14 – Curvas de viscosidade em função de altas taxas de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) em cera de PP; (b) em cera de PE oxidada; (c) em dispersante; e para o pigmento vermelho (d) em cera de PP; (e) em cera de PE oxidada; (f) em dispersante 115
Figura 5.15 – Razão de viscosidade em função da baixa taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) com cera de PP; (b) com cera de PE oxidada; (c) com dispersante; e para o pigmento vermelho (d) com cera de PP; (e) com cera de PE oxidada; (f) com dispersante 119
Figura 5.16 – Razão de viscosidade em função da alta taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) com cera de PP; (b) com cera de PE oxidada; (c) com dispersante; e para o pigmento vermelho (d) com cera de PP; (e) com cera de PE oxidada; (f) com dispersante 120
Figura 5.17 – Dependência do coeficiente de forma (k_E) na fração volumétrica de pigmento em polipropileno a 200°C (a) pigmento azul a baixas taxas de cisalhamento; (b) pigmento vermelho a baixas taxas de cisalhamento; (c) pigmento azul a altas taxas de cisalhamento; (d) pigmento vermelho a altas taxas de cisalhamento 121

Figura 5.18 – Curvas do recíproco da viscosidade em função da concentração volumétrica de pigmento à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} (a) pigmento azul + cera de PP; (b) pigmento azul + cera de PE oxidada; (c) pigmento azul + dispersante. 123
Figura 5.19 – Curvas do recíproco da viscosidade em função da concentração volumétrica de pigmento à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} (a) pigmento vermelho + cera de PP; (b) pigmento vermelho + cera de PE oxidada; (c) pigmento vermelho + dispersante. 124
Figura 5.20 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 126
Figura 5.21 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial 127
Figura 5.22 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 128
Figura 5.23 – Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro 129
Figura 5.24 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 130
Figura 5.25 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial 131
Figura 5.26 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 132
Figura 5.27 – Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro 133
Figura 5.28 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 134
Figura 5.29 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial 135

Figura 5.30 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 136
Figura 5.31 – Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro 137
Figura 5.32 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 138
Figura 5.33 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 140
Figura 5.34 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial 141
Figura 5.35 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Valor de Pressão de Filtro - estudo de planejamento fatorial completo 142
Figura 5.36 – Gráfico Pareto dos Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (B) modelo ajustado 143
Figura 5.37 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial 144
Figura 5.38 – Avaliação das diferenças entre os meios umectantes (a) para poder tintorial (b) para o valor de pressão de filtro 146
Figura 5.39 – Estudo comparativo da dispersão do pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico em resina de polipropileno nos diferentes meios umectantes estudados 147
Figura 5.40 – Estudo comparativo da dispersão do pigmento azul a base de ftalocianina de cobre em resina de polipropileno nos diferentes meios umectantes estudados 148
Figura 5.41 – Avaliação das diferenças entre os meios umectantes (a) para o poder tintorial (b) para o valor depressão de filtro 149
Figura 5.42 – Fotografia dos corpos-de-prova com maior e menor poder tintorial (a) VD06 (121,6%) e VD 14 (76,1%); (b) AD 08 (120,6%) e AD 24 (75,5%) 151

Figura 5.43 – Micrografia das amostras obtidas no delineamento de experimentos (a) Composição VD 06 (pigmento vermelho) (b) Composição AD 08 (pigmento azul) 152
Figura A.1 – Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 167
Figura A.2 – Gráfico de interações para a resposta Poder Tintorial 167
Figura A.3 – Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 168
Figura A.4 – Gráfico de efeitos principais para a resposta Valor de Pressão de Filtro 168
Figura A.5 – Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 169
Figura A.6 – Gráfico de efeitos principais para a resposta Poder Tintorial 169
Figura A.7 – Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 170
Figura A.8 – Gráfico de efeitos principais para a resposta Valor de Pressão de Filtro 170
Figura A.9 – Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 171
Figura A.10 – Gráfico de efeitos principais para a resposta Poder Tintorial 171
Figura A.11 – Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 172
Figura A.12 – Gráfico de efeitos principais para a resposta Valor de Pressão de Filtro 172
Figura A.13 – Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 173
Figura A.14 – Gráfico de interações para a resposta Poder Tintorial 173

Figura A.15 – Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados 174
Figura A.16 – Gráfico de interações para a resposta Poder Tintorial 175

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A – Constante de Hamaker

ANOVA – Análise da variância

BET (Brunauer, Emmett e Teller) – Área superficial específica

CPVC (*Critical Pigment Volume Concentration*) – Concentração volumétrica crítica de pigmento

cos α - Ângulo de contato

cos φ - Umectação

DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey e Overbeek) – teoria de estabilização

DMM – Distribuição de massa molecular

DOE – Delineamento de experimentos

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FPV (*Filter Pressure Value*) – Valor de pressão de filtro

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI (*Melt Flow Index*)– Índice de fluidez

MM – Massa molecular

n – índice de pseudoplasticidade

PB15 – *Pigment Blue* 15 é o *Color Index* do pigmento a base de ftalocianina de cobre

PE - Polietileno

PP – Polipropileno

PR48 – *Pigment Red* 48 é o *Color Index* do pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico

Re – Número de Reynolds

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho

S_m – Superfície específica

TGA – Análise termogravimétrica

β_{12} – Tensão de umectação

δ - espessura da camada

ϕ - Fração volumétrica

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

γ_1 – Tensão superficial do pigmento

γ_2 – Tensão superficial do meio

η - viscosidade

λ - Distância média entre partículas

$\sigma_{2,3}$ – Tensão interfacial

σ_c – Tensão superficial crítica

σ_t – Resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

Na manufatura de produtos obtidos a partir de materiais poliméricos é necessário atingir não somente a forma requerida, mas também o grau de homogeneidade adequado na composição e propriedades [1].

Quando a produção de insumos é destinada à fabricação de fibras e filamentos, cuja dimensão é na escala de mícrons, há alguns cuidados que devem ser tomado, tais como, manter a vazão de fluxo na saída da fieira constante, para assegurar a homogeneidade de espessura e evitar o entupimento dos orifícios da fieira, em razão dos seus diâmetros extremamente reduzidos [2].

As fibras de polipropileno têm uma ampla aplicação no segmento de não tecidos, onde os principais mercados são: produtos absorventes (fraudas), carpetes e estofamentos e produtos automotivos (forros, construção de assentos, filtros de ar dentre outros) [3]. Na maioria das aplicações industriais e bens de consumo costuma-se utilizar pigmentos coloridos para satisfazer as necessidades estéticas, comunicação, identificação, diferenciação ou, simplesmente para segurança e proteção [4].

Para facilitar a uniformidade da dispersão dos pigmentos nas fibras sem agregados e aglomerados, o pigmento tem que ser primeiramente incorporado em um veículo polimérico. Tal dispersão de pigmentos, com alta concentração, em polímero é conhecida como concentrado de cor. Como regra, os concentrados contêm o veículo polimérico, o pigmento e o dispersante. Alguns tipos de concentrados são obtidos com dois componentes: pigmento e polímero [5].

O método de coloração de fibra usando concentrados de cor foi originalmente desenvolvido para as fibras de polipropileno, as quais não podem ser satisfatoriamente coloridas pelo método de tingimento devido à natureza apolar das moléculas deste polímero, à ausência de “sítios reativos” na fibra para ancoramento do corante, tão bem como a natureza altamente hidrofóbica desta resina [6].

O desafio de pigmentar a resina por meio da incorporação de pigmentos durante o processo de extrusão está na escolha dos pigmentos adequados com estabilidade térmica na faixa de processamento da resina, e a obtenção de um padrão de dispersão capaz de conferir um ótimo poder de tingimento sem detrimento das propriedades mecânicas da fibra. Outro desafio é estabilizar a dispersão para evitar a reaglomeração das partículas de pigmentos o que impacta de forma desfavorável no processo reduzindo o poder tintorial do concentrado de cor e causando o entupindo das fieiras além da fragilização das fibras obtidas. O grau de dispersão do pigmento na resina é predominantemente dependente do tamanho de partícula, da forma e das características de superfície, como a polaridade [6] e da massa molecular, distribuição de massa molecular e da viscosidade da resina para promover a umectação ideal das partículas do pigmento. Como a resina de polipropileno possui uma elevada viscosidade, o processo de umectação é dificultado, neste caso, o uso de dispersantes de baixa viscosidade, tais como ceras e agentes umectantes podem auxiliar neste processo. A elevada viscosidade da resina tem como vantagem auxiliar no processo de dispersão, porque as elevadas tensões no polímero ajudam a quebrar os aglomerados.

Um outro desafio é o uso de pigmentos orgânicos no processo de coloração, pois devido ao tamanho de partículas serem menores que 1 μm, freqüentemente encontradas em tamanhos que variam de 0,3 μm a 0,5 μm, e elevada área superficial específica, tendem a se aglomerar e formar cristalitos, por razões de energia superficial [7].

Além das características dos pigmentos e dos aditivos dispersantes, há alguns princípios para a dispersão destes componentes em polímero fundido que devem ser avaliados, tais como, interações na interface pigmento-polímero, pigmento-dispersante e dispersante-polímero na preparação do concentrado, o comportamento reológico de concentrados no processo de dispersão de pigmentos tão bem como a mistura dos componentes no polímero [5].

As interações mútuas entre os componentes no processo de preparação dos concentrados de cor permitem formular suas composições e condições de

preparação, ambos a partir do ponto de vista de processamento básico e propriedades colorísticas, tais como poder tintorial e tonalidade. É necessário enfatizar os aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo de pigmentação no desenvolvimento de novos concentrados [5].

Com o conhecimento das características dos pigmentos e da formulação dos concentrados de cor, além da avaliação das condições ideais de processamento para atingir as características desejadas este projeto teve como principal objetivo a obtenção de um pigmento pré-disperso em uma resina termoplástica e distribuído de maneira uniforme por todo veículo, para facilitar a reprodução da cor sob condições normais de processamento no respectivo polímero de aplicação. Nenhum esforço adicional é então necessário em termos de tempo, energia e equipamento para distribuir a preparação de pigmento uniformemente por todo o polímero no processo de obtenção das fibras [7].

Este trabalho de Dissertação de Mestrado foi desenvolvido com o objetivo de estudar a obtenção de concentrados de cor monopigmentados com alta concentração de pigmento orgânico e dispersão adequada para aplicação em fibras e filamentos. Estes concentrados tiveram como base uma resina veículo de polipropileno (PP) homopolímero, um meio dispersante a base de cera de polipropileno metalocênica, cera de polietileno oxidada ou um dispersante com grupos afínicos e os pigmentos orgânicos de ftalocianina de cobre alfa estável (azul) ou laca de estrôncio (vermelho).

Para atingir este objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Determinar o teor máximo de pigmento a ser incorporado na resina com base na teoria da Concentração Volumétrica Crítica de Pigmentos;
- Caracterizar o grau de dispersão dos pigmentos na resina de PP.

2 ANÁLISE MERCADOLÓGICA

As fibras de polipropileno pertencem à categoria de fibras sintéticas, a qual é definida como fibras poliméricas obtidas de resinas derivadas do petróleo, assim como as fibras de poliéster, poliamida e acrílica [8].

As fibras de polipropileno foram introduzidas no mercado na década de 50. Do ponto de vista da indústria têxtil para vestuário e uso doméstico, o polipropileno não é uma fibra importante, entretanto suas características de resistência à umidade, elevada inércia química, leveza, resistência à abrasão e à ação de mofos e bactérias, aliada aos preços mais baixos e a melhoria continua na qualidade da resina forneceram grande versatilidade e têm sido fatores importantes no desenvolvimento de novos produtos e usos [8].

As principais aplicações das fibras de polipropileno são: filtros de cigarros, filtros técnicos, tecidos industriais, carpetes, produtos absorventes (fraldas) e usos automotivos [3]. O consumo industrial de fibras e filamentos de polipropileno no Brasil entre os anos de 2000 e 2007 está ilustrado na Figura 2.1.

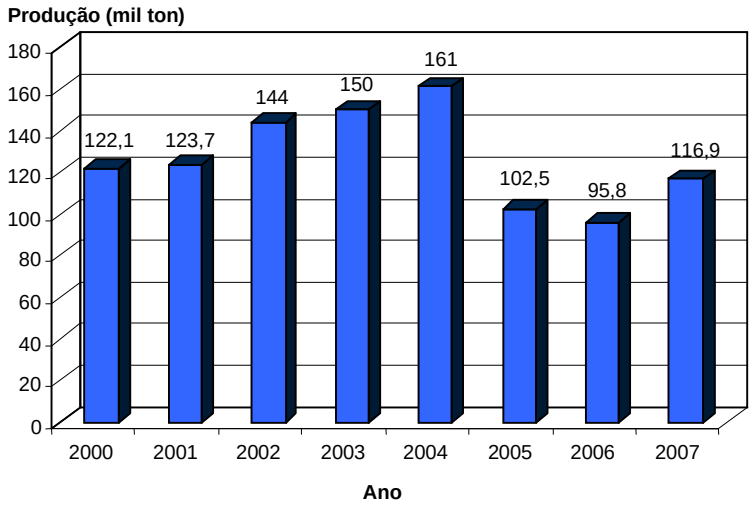


Figura 2.1 Consumo industrial de fibras e filamento de polipropileno no Brasil entre os anos de 2000 e 2007 [9]

Muitas aplicações exigem o uso de coloração quer seja por uma questão de mercadológica, meramente decorativa, ou quer seja por uma questão de segurança como forma de sinalização.

Deste modo o consumo de pigmentos também teve seu consumo aumentado. Conforme mostrado na Figura 2.2, o mercado mundial de pigmento produziu um total de 7,4 milhões de toneladas em 2006. 2,7 milhões de toneladas dos pigmentos foram consumidos pelos países da Ásia, seguido por 2,5 milhões de toneladas na Europa e 1,9 milhões de toneladas pela América do Norte. No estudo realizado a América do Sul, Austrália e África foram combinadas e identificadas como “Resto do mundo” com um uso combinado de 0,4 milhões de toneladas. Enquanto a demanda mundial aumentou em torno de 2,8% ao ano, de 2000 a 2006, a taxa de aumento no crescimento esperada é em torno de 2,9% para o ano de 2007 em diante. Portanto, estima-se que o volume de produção deverá alcançar 9,8 milhões de toneladas em 2016 [10].

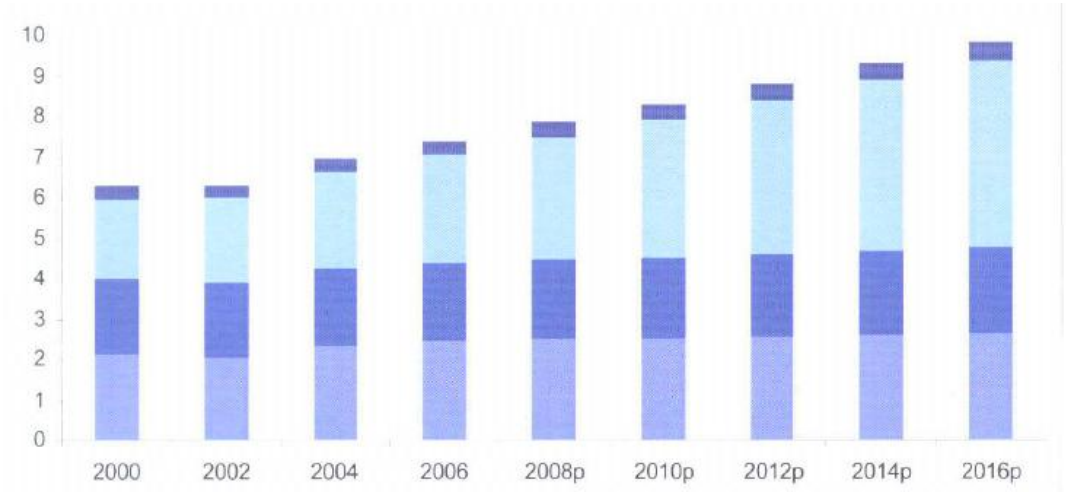


Figura 2.2 Uso mundial de pigmentos entre 2000 e 2016, divido por regiões em milhões de tonadas, evidenciando o aumento contínuo na demanda de pigmentos. “P” significa previsão. Europa América do Norte Ásia Resto do mundo [10]

O mercado de pigmento se divide em pigmentos orgânicos e inorgânicos. Conforme mostrado na Figura 2.3, os pigmentos inorgânicos foram responsáveis por 96% da demanda no ano de 2006. O mercado de

pigmentos inorgânicos é composto basicamente pelo dióxido de titânio, óxido de ferro e negro-de-fumo.

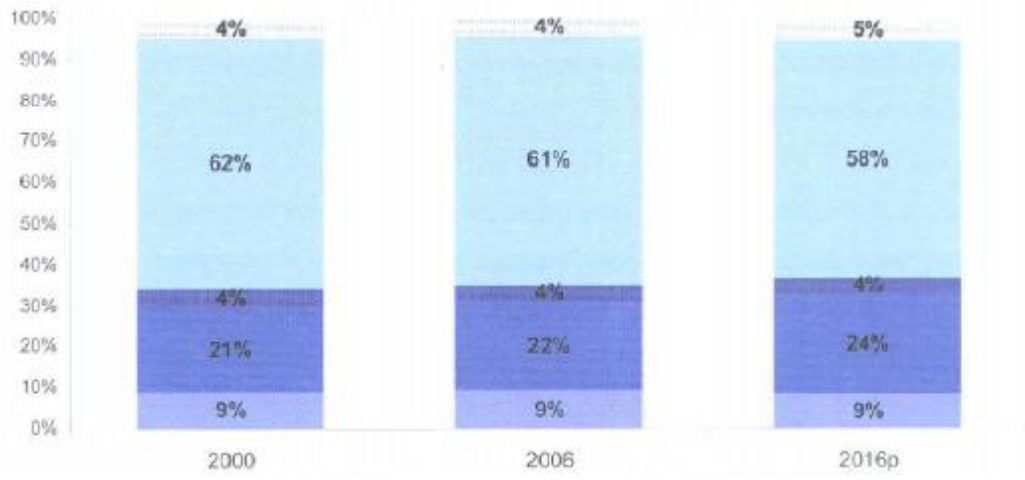


Figura 2.3 Demanda específica de pigmentos nos anos de 2000, 2006 e previsão para 2016. Negro-de-fumo Óxido de ferro Outros inorgânicos Dióxido de titânio Orgânicos [10]

Embora os pigmentos orgânicos representassem somente 4,3% da demanda em 2006, o setor ofereceu 28% do total receita. Conforme mostrado na Figura 2.4.

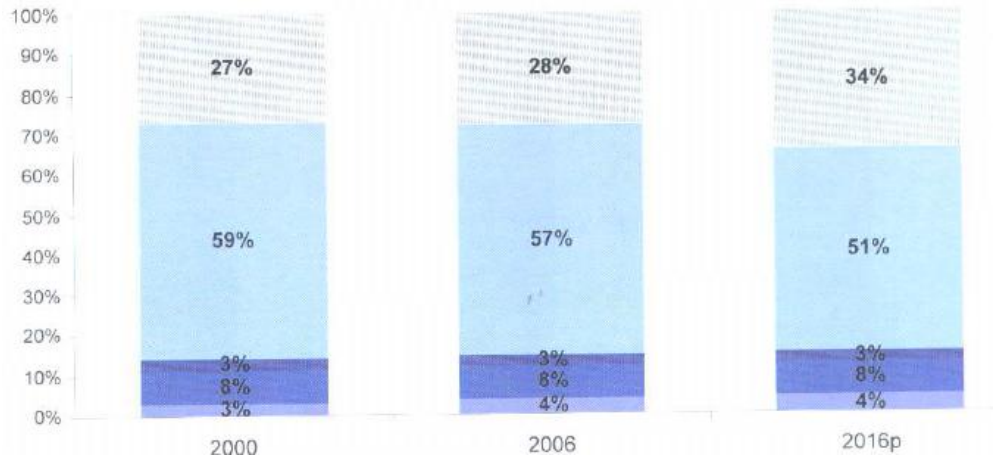


Figura 2.4 Divisão em faturamento dos pigmentos orgânicos visivelmente maior que a divisão em consumo nos anos de 2000, 2006 e previsão para 2016. Negro-de-fumo Óxido de ferro Outros inorgânicos dióxido de titânio orgânicos. [10]

A demanda mundial de pigmentos orgânicos alcançou aproximadamente 315.000 toneladas em 2006. Até 2012 estima-se um aumento na demanda global de 3,8% ao ano. De 2012 em diante estima-se um aumento de 3,4%. A produção estimada de pigmentos orgânicos para o ano de 2016 está torno de 450.000 toneladas. O aumento da demanda de pigmento orgânico é claramente maior que para pigmentos inorgânicos [10].

Uma das razões para o aumento desta demanda é o aumento do uso de pigmentos coloridos como oposição às variedades de pretos e brancos. Numerosas cores são capazes de serem produzidas com os pigmentos orgânicos, tornando-os particularmente atraentes. Eles são muito importantes nas indústrias automotiva, têxtil e de cosméticos. A indústria de plásticos com fabricação de peças para a indústria de celulares, computadores e outros mercados tem um efeito significante no mercado de pigmento. Além disso, há o movimento do “amigavelmente e ambientalmente correto” que proíbem o uso de pigmentos inorgânicos coloridos a base de cádmio, cromo e chumbo [10].

Dentro da demanda de aproximadamente 5% dos pigmentos orgânicos, 40% deste mercado é referente a produção de pigmentos orgânicos da classe dos azos, 25% é referente a produção da classe das ftalocianinas e 23% são da classe dos carbonil. Outras classes de pigmentos referem-se ao restante [5, 10].

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É conhecido que o poder tintorial, definido como a propriedade de um colorante conferir mais ou menos cor a um substrato, aumenta com o aumento do grau de dispersão deste colorante na matriz [7, 11]. Este efeito ocorre, porque o poder tintorial está diretamente relacionado com a habilidade de um pigmento absorver a luz. Esta absorção aumenta com a redução do tamanho da partícula e aumento da área superficial, até um ponto onde as partículas tornam-se translúcidas à luz incidente.

L. Lin [11] define a dispersão de pigmentos a partir dos pontos de vista:

- Da natureza físico-química das partículas do pigmento, a dispersabilidade é definida como a quantidade de energia requerida para distribuir a partícula do pigmento em um meio contínuo, onde cada partícula de pigmento é completamente envolvida pelo meio, e não mais fazendo contato permanente com outras partículas do pigmento;
- Microscópico, a facilidade de dispersão é determinada pelas forças existentes nas partículas ou entre as partículas primárias (ou agregados ou aglomerados), dentro do meio e entre as partículas de pigmentos e o meio;
- Macroscópico, a dispersabilidade é influenciada pelas forças de adesão e coesão que operam entre as partículas de pigmentos e as partículas de pigmentos com o meio.

A dispersão depende das características do colorante, da eficiência do processo de fabricação e da formulação adequada do produto.

Um sistema bem disperso e bem distribuído é aquele em que os aglomerados do colorante são reduzidos em partículas menores, distribuídas de modo uniforme e randômico por toda a matriz polimérica, sendo que essas partículas devem estar totalmente envolvidas pelo meio de dispersão de modo a evitar a re-aglomeração [12].

3.1 Princípios da dispersão de pigmentos em polímeros

Os pigmentos são usados primariamente pela sua habilidade de conferir cor e/ou opacidade em uma matriz. A eficácia neste uso depende não somente da habilidade intrínseca do pigmento de absorver ou espalhar a luz, mas também do tamanho da partícula e da uniformidade de distribuição alcançada na dispersão do pigmento no sistema [7].

O processo de manufatura de pigmentos é geralmente criado para produzir tamanho de partículas que proporcionem ótimas características espectrais, isto é, cor, poder tintorial e opacidade. Estas são as chamadas partículas primárias que variam de poucas centenas de mícrons até um mícron para a maioria dos pigmentos orgânicos e de um mícron ou mais para a maioria dos pigmentos inorgânicos [7].

Entretanto, estas partículas primárias tendem a agregar ou aglomerar durante a manufatura ou armazenamento formando amontoados de partículas várias vezes o seu tamanho intencionado.

Os agregados são definidos como partículas primárias que crescem unidas pela superfície. A área superficial total de um agregado é menor que a soma das superfícies individuais das partículas. Os agregados dificilmente são quebrados pelos processos de dispersão [13].

Os aglomerados são grupos de partículas primárias e/ou agregados, unidos por seus cantos e bordas, mas não crescem juntos, os quais podem ser separados pelo processo de dispersão. Pela definição, a área superficial total de um aglomerado pode diferenciar consideravelmente da soma das superfícies das partículas individuais [13]. Na Figura 3.1 são exemplificadas estas morfologias.

O objetivo da dispersão é reduzir estes agregados e aglomerados tão próximo quanto possível do tamanho da partícula primária e mantê-la neste estado.

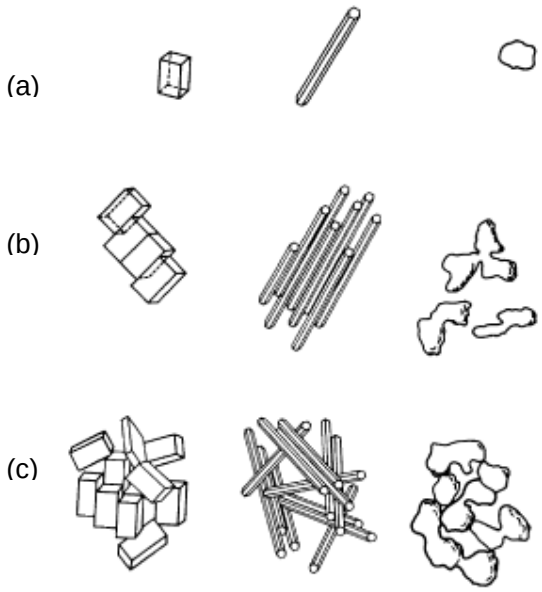


Figura 3.1 Ilustração das morfologias assumidas pelas partículas de pigmentos (a) partícula primária (b) agregado de partículas (c) aglomerado de partículas [14]

A dispersão é usualmente atingida por meio da combinação de vários mecanismos, que podem ocorrer simultaneamente durante a operação de mistura [15, 16]:

- Umectação inicial. Formação da mistura do pigmento com o meio dispersante;
- Redução de tamanho. Quebra dos aglomerados e agregados;
- Umectação total. Substituição do ar ao redor do pigmento pelo meio;
- Distribuição. As partículas, umectadas e reduzidas, de pigmento são distribuídas uniformemente por todo o meio;
- Estabilização. O sistema pigmentado, o qual é composto pelas partículas dispersas deverá ser estabilizado para prevenir a re-aglomeração.

Vários fenômenos físicos e químicos afetam diferentes aspectos do processo de dispersão. Interações químicas entre o pigmento e o meio influenciam fortemente a umectação das partículas sólidas e como elas são incorporadas no meio. Interações favoráveis entre os sólidos e o meio é um

pré-requisito para a boa dispersão.

3.1.1 Umectação inicial e redução de tamanho dos agregados/aglomerados

A umectação inicial é essencial para toda dispersão independente da qualidade da dispersão desejada e é independente de algumas medidas de afinidade ou compatibilidade entre o pigmento e o meio de dispersão. A afinidade, compatibilidade ou umectabilidade de dois materiais pode ser aumentada por meio de uma mudança nas características superficiais de um deles ou de ambos, utilizando, por exemplo, surfactantes. Os pigmentos variam substancialmente em sua composição química e características superficiais, o que acarreta em diferentes taxas de umectação de um dado sistema. Estas características intrínsecas dos pigmentos também explicam o porquê de não existir um único surfactante ideal para todas as dispersões [7].

A operação de umectação é primariamente função da:

- Energia de interação entre a superfície do pigmento e o meio;
- Parâmetros cinéticos (tais como, taxas de umectação e difusão);
- Os tamanhos estéricos e geometria dos componentes, incluindo a porosidade dos aglomerados e o tamanho molecular dos agentes de umectação;
- A reologia do meio de umectação.

As interações entre a superfície das partículas do pigmento e o meio que as circundam é a primeira consideração a ser feita no processo de umectação e são otimizadas no desenvolvimento e produção de pigmentos facilmente dispersáveis.

A termodinâmica específica das interfaces tem sido estudada para um número de pigmentos orgânicos e outros materiais. Este estudo fornece informações, tais como, se o meio que se espalhará sobre a superfície do pigmento por si próprio, se a operação requer energia ou se a superfície do sólido não é umectável dentre outros [7].

É possível encontrar a tensão superficial de um pigmento (γ_1), pela medição e comparação dos ângulos de contato (α), o qual reflete a atração relativa entre o meio e o sólido comparada à atração do meio por ele mesmo. A determinação experimental da tensão superficial do meio (γ_2) é a base a partir da qual se calcula a tensão interfacial (γ_{12}) e a tensão de umectação (β_{12}) pelo uso das seguintes equações:

Ângulo de contato: $$\cos \alpha = \frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{\gamma_2} \quad (3.1)$$

Tensão de umectação: $$\beta_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 = - \chi_2 \cdot \cos \alpha \quad (3.2)$$

Deste modo, quanto maior for o valor de β_{12}, maior será a facilidade em umectar a superfície. O aspecto cinético, isto é, a taxa de umectação ou tempo de umectação, é quantificado pela equação de Washburn modificada, uma versão simplificada da equação Hagen-Poiseuille para capilares cilíndricos é utilizada no caso de umectação incompleta. Usando a equação a seguir, a umectação é sempre assumida como sendo termodinamicamente permitida [7]:

$$t = \frac{V \cdot l \cdot 2\eta}{r^3 \cdot \pi \cdot \gamma_2 \cdot \cos\alpha} \quad (3.3)$$

Onde:

t = tempo de penetração

α = ângulo de contato

γ_2 = tensão superficial do meio

$\gamma_2 \cdot \cos\alpha$ = tensão de umectação

l = comprimento do capilar

η = viscosidade

r = raio do poro dentro dos aglomerados

V = volume líquido transportado

De acordo com a equação acima, o tempo t que é requerido para a umectação do pó é proporcional à viscosidade do meio que o circunda, a profundidade dos poros e o volume transportado. O tempo de umectação, por outro lado, é inversamente proporcional à tensão de umectação, a força motriz que promove a umectação, e o cubo do raio dos poros nos aglomerados.

A viscosidade do meio é, portanto, a única variável determinante do tempo de umectação durante o processamento do pigmento; ambos r e l são parâmetros estruturais específicos do pigmento e, portanto, constantes, o que também é verdadeiro para a tensão de umectação. A viscosidade, por outro lado, pode ser alterada sistematicamente pela modificação da composição e das condições de dispersão, como por exemplo, a temperatura [15].

A eficiência de qualquer operação de dispersão é essencialmente atribuída a dupla função de ruptura dos aglomerados e umectação da superfície do pigmento.

A redução do tamanho dos agregados e aglomerados geralmente é iniciada com o processo de umectação e, continua em outras operações designadas a realizar a ruptura mecânica dos mesmos. Os agregados são definidos como fortemente unidos num amontoado de partículas enquanto os aglomerados são mais moles e frouxos. A redução do tamanho dos agregados e aglomerados requer uma energia mecânica suficiente de modo que supere as forças que os mantêm unidos. Esta energia é usualmente fornecida pelo cisalhamento e/ou tensão de impacto. Em um processo de dispersão em meio fluido, deve ser primeiramente reconhecido que toda redução de tamanho ocorre pela transmissão da força de cisalhamento através da camada líquida que circunda o agregado ou pelo impacto do agregado “viajando” a altas taxas de velocidade contra uma superfície rígida. As características do meio são de extrema importância nestas circunstâncias, pois influenciam na eficácia com que a energia mecânica pode ser transmitida para a partícula e, também na seleção do equipamento de dispersão [15, 16].

As energias de ligação entre as partículas primárias em agregados e aglomerados de pigmentos variam consideravelmente em resistência. As variações na manufatura e tratamento dos pigmentos também produzem

diferentes combinações de frações fortes e fracas. Por esta razão, um pigmento pode apresentar melhores resultados que outros a baixas tensões de cisalhamento, mas ser inferior em tensões de cisalhamento maiores.

3.1.2 Umectação total e distribuição das partículas umectadas no sistema

A umectação total é a substituição do ar da interface pigmento-ar pelo meio (veículo). Este processo é muito importante em aplicações de pigmentos coloridos que requer alta transparência ou saturação em cores escuras, pois a opacidade e a redução da saturação são produzidas, respectivamente, pelo espalhamento de luz obtida nestas interfaces. A eficácia da transmissão do cisalhamento no processo de dispersão também depende do ótimo grau da umectação total obtida. O cisalhamento fornecido pelo equipamento de dispersão através do meio fluido poderia não surtir efeito nos aglomerados de pigmento a menos que uma ligação exista entre a superfície do pigmento e o meio, e isto é cumprido somente por meio da umectação total, além disso, outro benefício da substituição do ar é reduzir a atração entre as partículas [7].

As mesmas considerações discutidas para a umectação inicial também é aplicada aqui, isto é, compatibilidade e regra dos surfactantes. Entretanto, a tarefa torna-se mais difícil quanto menor é o tamanho da partícula envolvida, particularmente para pigmentos orgânicos com suas elevadas áreas superficiais e poros intersticiais microscópicos. Tais pigmentos freqüentemente requerem um aumento dos ciclos de dispersão para conseguir os resultados desejados [7].

Já para alcançar uma distribuição estatisticamente uniforme das partículas de pigmento em toda a unidade de volume do meio de aplicação é uma questão de escolha do equipamento adequado e do modo de operação e, também, das condições sob as quais o processo de dispersão é executado [15].

3.1.3 Estabilização

Uma das preocupações, da presente discussão, é a necessidade de estabilizar o sistema de partículas umectadas de pigmento no meio de dispersão de modo que o processo não se reverta. A estabilização, isto é, proteção contra a re-aglomeração é um assunto um tanto complexo e depende de vários parâmetros, incluindo a composição do meio, as características físicas e químicas dos diferentes componentes, a viscosidade do sistema e o efeito da camada adsortiva que cobre a superfície das partículas de pigmento. As forças de atração e repulsão são complexas e três destes conceitos são mencionados [7]. Todos eles consideram a adsorção como o processo chave para a estabilização, mas diferenciam as forças iônicas e estéricas:

- A teoria DLVO, teoria quantitativa da solidez coloidal baseada nas forças eletrostáticas foi desenvolvida simultaneamente por Deryaguin e Landau e por Verwey e Overbeek. Estes autores consideraram a camada adsortiva como um veículo com carga elétrica, causada pela adsorção de íons, que estabelece a mesma carga por toda partícula. O resultado é uma repulsão *Coulombiana* entre as partículas carregadas com a mesma carga que estabiliza a dispersão;
- Um mecanismo alegando interação estérica entre as moléculas adsorvidas na interface sólido-líquido, foi primeiramente proposto por Crowl,
- A teoria da repulsão entrópica por Clayfield e Lumb, que sugerem que a maior parte da camada macromolecular protetiva previne outras partículas de se aproximarem o suficiente para que forças atrativas causem a aglomeração.

A estabilização eletrostática ocorre quando as partículas possuem a mesma carga elétrica em suas superfícies, como resultado, uma repulsão ocorre. Este princípio é baseado na teoria DLVO. A carga ao redor da partícula é organizada em uma dupla camada, na qual cada camada possui cargas iguais. Quando duas partículas se aproximam uma da outra, as cargas da dupla camada se sobrepõem dando lugar a repulsão [17]. Ao mesmo tempo,

As forças de Van der Waals permitem a atração entre as partículas. Se a força de atração for maior que a força de repulsão, a dispersão será instável. Entretanto, se as forças repulsivas predominarem, o sistema estará estabilizado. A Figura 3.2 ilustra esta teoria. Como este mecanismo depende da separação das cargas iônicas, este efeito é relevante em sistemas com alta polaridade [18].

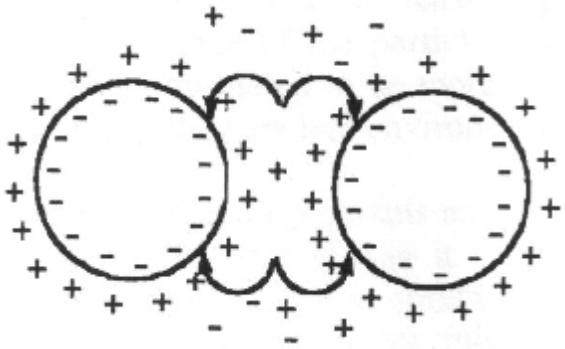


Figura 3.2 Estabilização eletrostática [18]

A estabilização estérica é dependente da estrutura e das dimensões das camadas de polímero adsorvidas. O polímero é adsorvido na superfície da partícula pelos chamados “grupos de ancoramento” ou segmentos que possuem forte afinidade química com a superfície. O restante do polímero é “estendido” pelo meio. Estas partes estendidas tornam-se o primeiro contato entre duas partículas que se aproximam. Certo grau de interpenetração entre as camadas do polímero da partícula de pigmento adjacente é possível. Como a concentração de cadeias solvatadas aumenta com a diminuição da distância, a energia livre do sistema aumenta. Como resultado da pressão osmótica as moléculas do meio, de menor massa molecular, começam a migrar para a zona das camadas de polímero inter-penetrantes e separam novamente as duas partículas até o menor nível de energia ser alcançado. Deste modo o equilíbrio é atingido entre a penetração e a repulsão, conforme evidenciado na Figura 3.3. O diâmetro da camada adsorvida determina se a distância entre as duas partículas é grande o suficiente para superar a força de atração de Van der Waals entre elas [18]. Na prática, é geralmente aceito que massa molecular de, pelo menos, 5000 g/mol é requerida para atingir uma distância suficiente (100

Angstron é considerada ótima para a maioria das partículas).

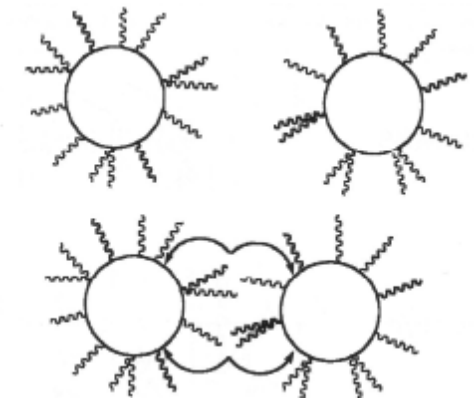


Figura 3.3 Estabilização estérica [18]

3.2 Forças predominantes no pigmento “seco” e que afetam o processo de dispersão

As partículas de pigmento no estado “seco” são unidas por forças de atração de diversas naturezas físico-químicas incluindo a força de Van der Waals e a força de “ponte líquida”. Estas forças de atração devem ser superadas de modo a dispersar as partículas do pigmento no meio. Por outro lado, o processo de dispersão é significantemente dependente da eficácia da transferência de energia da ferramenta de dispersão para as partículas unidas de pigmento, como resultado da presença da adesão e coesão dentro do sistema de dispersão [11].

L. Lin em seu trabalho explora vários conceitos relacionados à micro-colisão das partículas de pigmentos e as pontes líquidas.

A micro-colisão pode ser avaliada por meio da equação de Van der Waals. A força de Van der Waals é uma conseqüência da atração macroscópica entre um par de partículas e pode ser expressa como a energia potencial de atração V_A definida pela Equação 3.4.

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \mathrm{Ln}\left(\frac{s^2-4}{s^2}\right)\right] \qquad (3.4)$$

Onde, ***A*** é a constante de *Hamaker* e ***s*** = R/a, sendo ***a*** o raio da partícula esférica e ***R*** a distância entre as partículas esféricas.

Como pode ser observado na equação acima, a magnitude da força de atração de Van der Waals entre duas partículas de pigmento é inversamente proporcional a segunda potência da distância entre elas. Conseqüentemente, duas partículas de pigmento movem em direção uma da outra e a magnitude da força de atração de Van der Waals entre essas partículas de pigmento aumenta drasticamente. Como resultado, as partículas do pigmento são aproximadas umas das outras com uma velocidade acelerada. O impacto que é gerado quando duas partículas entram em contato pode ser consideravelmente forte. Além disso, dependendo da área, o ponto de colisão pode experimentar uma alta pressão causando alteração na geometria das duas partículas de pigmento que colidiram podendo alterar a natureza físico-química da região de colisão. Esta região pode ser denominada “solda plástica” [11].

Muitas partículas de pigmento podem ter formas alongadas e quando as mesmas são colocadas em contato por forças mecânicas como a gravidade e a força de aceleração de Van der Waals, uma pressão significante é criada nos pontos de contato. Como os pontos de contato desenvolvem altas pressões, a área de contato aumenta e como conseqüência a pressão é reduzida, permitindo uma complexa solda plástica entre as partículas de pigmento. Na Figura 3.4 é ilustrada a “solda plástica” proveniente do efeito da gravidade e da micro-colisão.

Em alguns casos as soldas plásticas resultam em ligação molecular intensa entre as partículas de pigmentos que estão em contato, o que consequentemente irá requer mais energia para separá-las. Esta é uma das razões pela quais pigmentos acomodados na parte de baixo de embalagens, como resultado de um longo período de armazenamento, usualmente requerem um considerável esforço para quebrá-los.

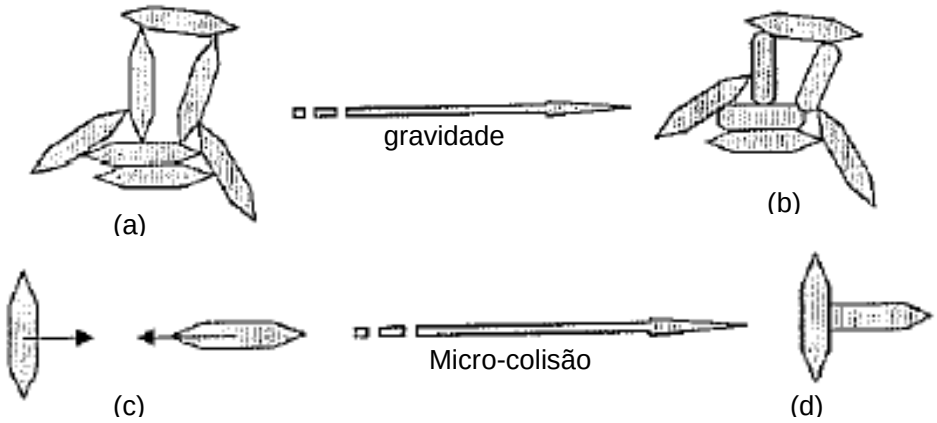


Figura 3.4 Ilustração esquemática da “solda plástica” em partículas de pigmentos (a) aglomerado de pigmentos antes da “solda plástica” (b) aglomerado de pigmentos após “solda plástica” (c) partículas primárias de pigmento antes da “solda plástica” (d) partículas primárias de pigmento após “solda plástica” [11]

O poder de coesividade também foi estudado por Rumpf. Em sua teoria a resistência à tração (σ_t) de um aglomerado de partícula depende do número de contatos partícula-partícula dentro do aglomerado tão bem como da resistência de um contato individual. Esta teoria diz que a resistência à tração varia com a fração em volume de sólidos ϕ no aglomerado de acordo com a Equação 3.5 [7, 11]:

$$\sigma_t = \frac{9\phi}{8(1-\phi)} \frac{A}{24h^2D} \qquad (3.5)$$

Onde ***A*** é a constante de Hamaker, ***D*** é o diâmetro efetivo das partículas que compõe o aglomerado, e ***h*** é a distância característica de separação entre os sólidos, usualmente de 4 Angstron. A constante de Hamaker é um parâmetro único que caracteriza a resistência da interação entre as partículas e pode ser usada, com relativo critério, para distinguir dois materiais. Esta teoria foi desenvolvida a partir de um modelo conceitual, em que uma partícula primária que compõe o aglomerado tem o formato esférico e é posicionada randomicamente dentro do aglomerado.

Feke e colaboradores estudaram a estabilidade e as características de

dispersão de pigmentos orgânicos aglomerados para a ftalocianina de cobre azul nas duas fases cristalinas de maior interesse comercial, fase-α (*Pigment Blue* 15:1) e fase-β (*Pigment Blue* 15:3). A Figura 3.5 mostra a curva de σ_t em função de $\phi/(1 - \phi)$ para os pigmento avaliados. A obtenção de linhas retas indica que o modelo de Rumpf é aplicável para os pigmentos estudados. As constantes de Hamaker foram calculadas e os resultados contam da Tabela 3.1.

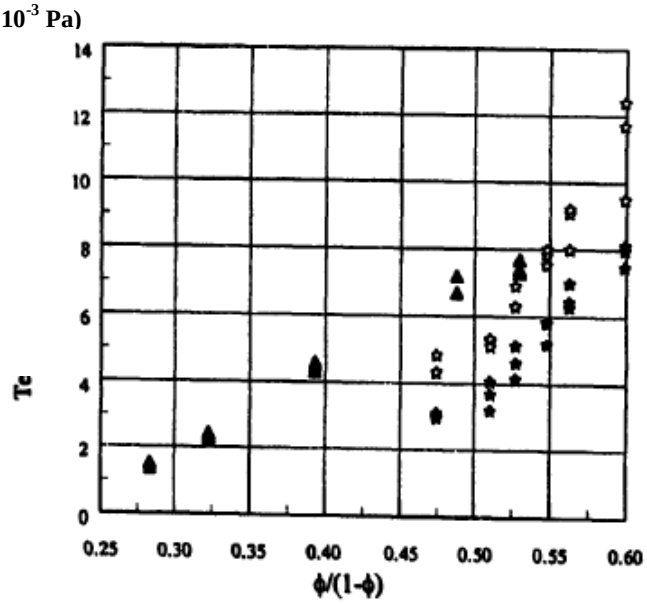


Figura 3.5 Resistência à tração (σ_t) de vários pigmentos a base de ftalocianina de cobre como função da $\phi/(1 - \phi)$. Os símbolos utilizados significam (▲) pigmento fase-α (☆) pigmento fase-β, como recebido e (★) pigmento fase-β, seco. [19]

Tabela 3.1 Constante de Hamaker e ϕ^0 para os pigmentos ftalocianinas [19]

Pó	**Constante de Hamaker ($X10^{21}J$)**	f^0
Ftalocianina de cobre - fase-α	1,98	0,170
Ftalocianina de cobre - fase-β, como recebido	2,34	0,290
Ftalocianina de cobre - fase-β, seco	1,74	0,292

Estes resultados podem ser interpretados em termos de morfologia das

partículas. Como o pó da fase-α tem mais poros e estrutura aberta que a fase-β, numa mesma condição de compactação do pó haverá um maior número de pontos de contato interligando as partículas na fase-α. Este resultado mostra uma rede mais extensa e é manifestado como maior resistência à tração. Extrapolando a resistência à tração para a tensão igual a zero, o carregamento mínimo de sólidos necessário para um pó compacto coesivo é obtido. A densidade de empacotamento (ϕ^0) mostra um valor menor para a fase-α sendo consistente com a notação de uma morfologia de partículas com estrutura mais aberta. Os resultados também mostram que a fase-β seco tem resistência à tração menor que o pó conforme recebido. A presença de pontes líquidas pode contribuir, de modo geral para a resistência à tração do pó com umidade [19].

As forças de ponte líquida desempenham um importante papel na determinação da dispersabilidade dos pigmentos. Este fenômeno pode ser explicado, assumindo duas partículas sólidas, esféricas, idênticas e eletricamente neutras que são colocadas em contato na atmosfera. Considerando que somente uma força de atração de Van der Waals atue sobre elas, é relativamente fácil separar as duas partículas. Assumindo que a área superficial total de ambas as partículas é $A_{SEPARADO}$ e que a área total da superfície da partícula exposta ao ar é $A_{CONTATO}$. Tem-se a relação, $A_{CONTATO} \approx A_{SEPARADO}$ [11].

Quando uma quantidade apreciável de água cobre as duas partículas, a área total da interface ar/água das partículas separadas, $A_{SEPARADO}$ será levemente maior que a das duas partículas em contato, $A_{CONTATO}$. Como mais umidade é absorvida pelas partículas, um filme de água mais espesso será formado resultando na criação de pontes líquidas entre duas partículas em contato, conforme ilustrado na Figura 3.6.

Para separar estas duas partículas uma quantidade de trabalho é requerida, $W_{SEPARAÇÃO}$, pode ser estimado por, $W_{SEPARAÇÃO} = g_{Água} (A_{SEPARADO} - A_{CONTATO})$, onde $g_{Água}$ é a tensão superficial da água.

(a) (b)

Figura 3.6 Ilustração esquemática da formação de pontes líquidas (a) área total ar/água. Interface é $A_{SEPARADO}$ (b) área total ar/água. Interface é $A_{CONTATO}$. [11]

É claro que enquanto a tensão superficial da água permanece constante a área total da interface água/ar das partículas em contato, $A_{CONTATO}$, e a área total da interface água/ar de duas partículas separadas, $A_{SEPARADO}$, muda com a quantidade de água absorvida. A quantidade de trabalho requerido para separar as duas partículas em contato, $W_{SEPARAÇÃO}$, muda com a quantidade de água absorvida. Possíveis situações são ilustradas na Figura 3.7.

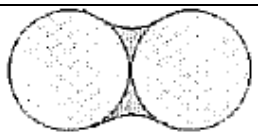
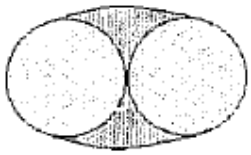
Pontes líquidas	**Diferença entre $A_{SEPARADO}$ e $A_{CONTATO}$**	**Trabalho requerido para separar duas partículas**
	$A_{SEPARADO} - A_{CONTATO} > 0$	$W_{SEPARAÇÃO} > 0$
	$A_{SEPARADO} - A_{CONTATO}$ = máximo	$W_{SEPARAÇÃO}$ = máximo
	$A_{SEPARADO} - A_{CONTATO} < 0$	$W_{SEPARAÇÃO} < 0$

Figura 3.7 Trabalho de separação de duas partículas devido as pontes líquidas [11]

A partir da Figura 3.7, está claro que o trabalho requerido para separar

duas partículas em contato aumenta com a quantidade de água absorvida. Quando a quantidade de água absorvida excede certo ponto, o trabalho requerido para separar as duas partículas em contato torna-se negativo. Isto implica que as partículas em contato serão separadas sem a ação de qualquer energia externa. Portanto, a quantidade de umidade absorvida na superfície das partículas de pigmento é crítico na determinação das forças de adesão entre duas partículas primárias de pigmento em contato ou as forças coesivas dentro dos agregados/aglomerados de pigmento. Pode-se deduzir então que pigmentos não hidrofóbicos podem dispersar mais facilmente em meio aquoso que em meio seco [11].

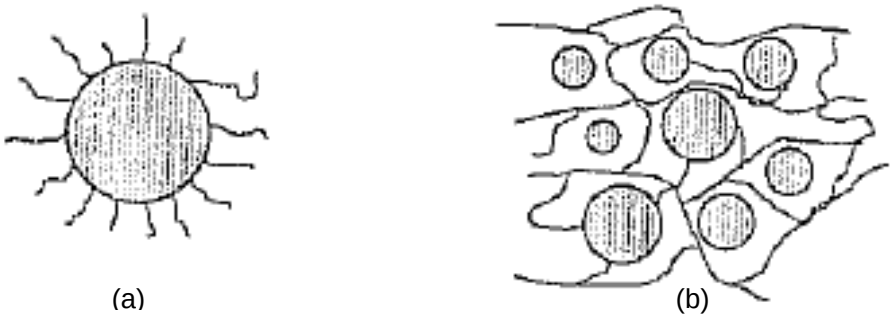
3.3 Modelos de dispersão tipo “aranha” e tipo “rede”

Entender a relação estrutural entre as partículas de pigmento e as cadeias moleculares do polímero é de significante importância.

Dependendo do tamanho das cadeias moleculares do polímero em relação ao tamanho das partículas do pigmento, pelo menos dois modelos poderiam ser propostos para descrever a estrutura do sistema de dispersão, designados como modelo “aranha” e modelo “rede”, ambos ilustrados na Figura 3.8 [11].

O modelo de dispersão tipo “aranha” consiste quando o polímero é linear e de cadeias curtas. Neste caso, uma dispersão de pigmento é composta pela partícula de pigmento tendo uma das pontas da cadeia macromolecular ligada à sua superfície enquanto tem a outra ponta estendida a partir do pigmento.

No modelo tipo “rede” o polímero é altamente ramificado e de cadeias longas, onde as partículas de pigmento são envolvidas por uma rede de macromoléculas do polímero.



(a) (b)

Figura 3.8 Ilustração esquemática dos modelos (a) “aranha” e (b) “rede” sendo = partícula do pigmento e = cadeia macromolecular [11]

Um sistema que possui características do modelo “aranha” dispersa o pigmento mais facilmente que no sistema que segue o modelo “rede”.

3.4 Seleção do método de dispersão

Os sistemas básicos de dispersão para plásticos são:

- Mistura a seco. Mistura do pigmento com as partículas de resina em misturadores de baixa a alta intensidade podendo ser realizada na temperatura ambiente ou em temperatura elevada (desde que não funda a resina e/ou os aditivos umectantes);
- Cisalhamento no fundido. Alto cisalhamento transmitido por meio do fluxo de resina via ação de malaxadores;
- Líquido. Impacto e/ou cisalhamento em veículo líquido (plastificante) ou soluções de polímeros ou monômeros.

Na prática a combinação destes processos é frequentemente empregada para tirar as vantagens que cada um oferece. Por exemplo, uma mistura seca intensiva antes da dispersão no fundido pode melhorar a qualidade da dispersão, tão bem como reduzir custos. O desenvolvimento do processo de dispersão por qualquer um destes processos é considerado empírico, dependendo fortemente do formulador com conhecimento sobre os pigmentos, do equipamento de dispersão e da resina. Entretanto, aplicações

da teoria da dispersão sugerem modos que estes procedimentos podem ser melhorados [15].

3.5 Misturadores estáticos

Os misturadores estáticos são conhecidos como misturadores sem movimento. Eles oferecem um maior controle do sistema em batelada produzindo lotes mais homogêneos com o mínimo tempo de residência. Os misturadores estáticos possuem insertos chamados de *elementos* os quais podem ser instalados em tubos, colunas ou reatores. O objetivo destes elementos é redistribuir o fluxo em direções transversais ao fluxo principal, isto é, nas direções radial e tangencial. A eficácia desta redistribuição é uma função do tipo e do número de elementos.

Um tipo de misturador estático utilizando na homogeneização térmica de polímeros fundidos são os tipos *Kenics, SMX* que produzem fluxos laminar e turbulento. [20]

Um misturador muito utilizado na área de concentrados de cores são os homogeneizadores de alta intensidade que promovem uma mistura combinando o fluxo gravimétrico e turbulento. Este tipo de homogeneizador é constituído de uma unidade de alta velocidade com lâminas apropriadas para cada resultado desejado. O tempo de mistura é tipicamente medido em minutos [21]. Um exemplo da construção de um misturador estático de alta intensidade é mostrado na Figura 3.9.

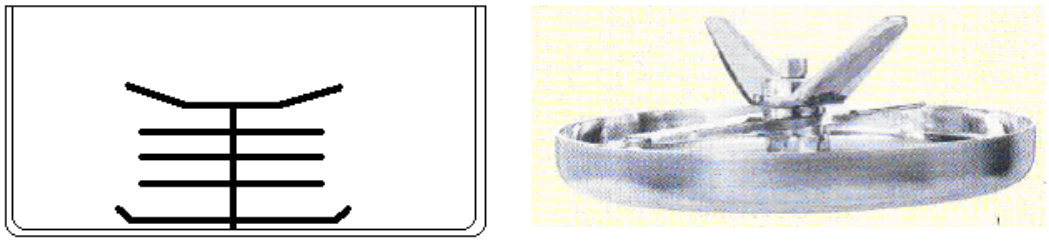


Figura 3.9 Características interna de um misturador de alta intensidade [21]

3.6 Extrusora dupla rosca

As extrusoras dupla rosca são utilizadas no processamento de materiais termoplásticos de difícil manuseio como formulações poliméricas alimentadas na forma de pós de baixa densidade volumétrica, materiais de fácil degradação, na preparação de compostos de termoplásticos com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais e de concentrados (*masterbatch*) de diversos aditivos e cores, todos estes processos que requerem condições especiais de fusão e mistura, aliada à elevada taxa de produção.

Nesse tipo de extrusora, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno na forma de uma figura de um “8 deitado” e, normalmente, as roscas estão intercaladas. As roscas podem girar no mesmo sentido (co-rotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional) [2][22], como mostrado na Figura 3.10.

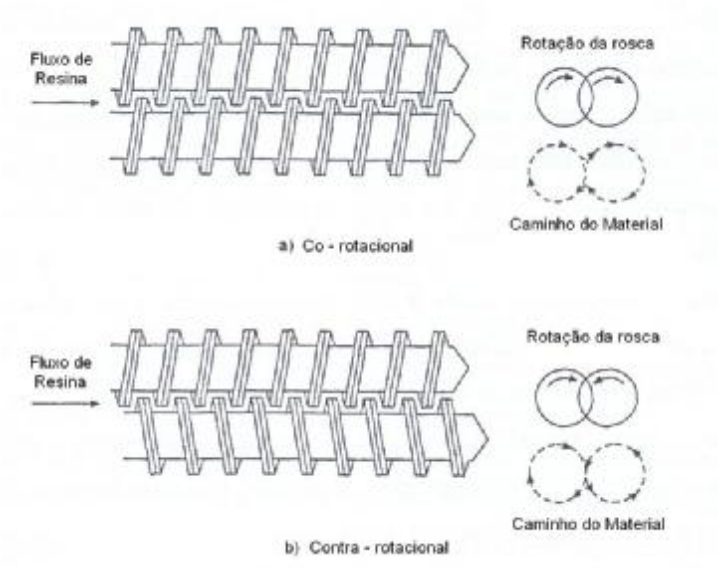


Figura 3.10 Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional [2]

Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca dentro do canal da outra funciona como uma espécie de pá, que empurra o material de forma positiva para frente; e este vai alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e

uniforme permite que a extrusora de rosca dupla seja uma bomba de transporte bem mais positiva e eficiente em relação à extrusora de rosca simples e, portanto, são recomendadas para operações de extrusão de alta taxa de produção [2][22].

A ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa que na extrusora de rosca simples, visto que na região de intercalação (junção) das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal de uma rosca para o canal da rosca adjacente. Nesta situação, tem-se o fluxo cisalhante e elongacional. Esta ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas co-rotacionais quando comparadas às roscas contra-rotacionais, devido à maior alternância de fluxo de uma rosca para a outra, conforme ilustrado na Figura 3.10. Também uma quantia maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do polímero fundido contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante. Assim é fornecido um maior aquecimento térmico em relação à extrusora de rosca única, ou até mesmo no caso da extrusora de rosca dupla contra-rotacional. A natureza auto-limpante das extrusoras de rosca dupla também contribui para reduzir a probabilidade de estagnação do polímero, sendo esta ação bem mais eficiente nas roscas co-rotacionais que nas roscas contra-rotacionais. Esta combinação de alta eficiência de mistura e aquecimento térmico rápido e uniforme para fusão, aliados à ação de auto-limpeza mais eficiente, torna a extrusora de rosca dupla co-rotacional ideal para operações que envolvam a mistura entre dois ou mais componentes que exijam uma dispersão eficaz.

No caso da extrusora de rosca dupla contra-rotacional, o material polimérico fundido é conduzido para a região de intercalação das roscas e vai se acumulando nesta região formando um banco de material no topo da junção, o qual é empurrado para frente ao longo da extrusora pelo movimento relativo dos filetes das roscas, conforme mostrado na Figura 3.10. Desta forma, uma quantia significativa do polímero é deslocada para frente com mínima ação de mistura, e história de aquecimento térmico e de cisalhamento não muito uniforme; porém com uma capacidade de bombeamento maior em

relação às roscas co-rotacionais, visto que a maior parte do material neste banco de junção é diretamente deslocada para frente, sem passar ao redor de cada rosca. Com a intercalação total das roscas, apenas uma pequena quantia de material passa no meio das duas roscas sob alto cisalhamento, enquanto a maior parte avança na direção axial da rosca sob baixo grau de cisalhamento. Isto resulta em baixa contribuição de calor por aquecimento térmico e viscoso e, portanto, em baixa temperatura do fundido. Por isso, as extrusoras de rosca dupla contra-rotacional são pouco utilizadas para o processo de mistura. [2][22]

As características de extrusoras de rosca dupla podem ser entendidas de uma forma mais clara por meio da análise das diferenças fundamentais entre as extrusoras de rosca simples e de rosca dupla.

A principal diferença entre elas é o tipo de transporte que o material polimérico está submetido. O transporte do polímero na extrusora de rosca única é do tipo fluxo induzido por arraste, devido ao movimento relativo entre a rosca e o barril, ou seja, arraste sob fricção do polímero, e fluxo devido à existência de uma queda de pressão ao longo do canal da rosca. [2][22]

Por outro lado, o transporte na extrusora de rosca dupla intercalada é sempre positivo para qualquer tipo de material. A eficiência de transporte positivo para extrusoras de rosca dupla depende somente de como o filete de uma rosca fecha o canal da outra rosca. O transporte é ainda mais positivo para extrusoras dupla rosca contra-rotacional com roscas intercaladas adequadamente [2][22].

O perfil de velocidade é outra diferença que deve ser considerada. Na extrusora de rosca simples, o perfil é também mais simples, onde o polímero fundido faz um movimento em zigue-zague dentro do canal da zona de dosagem, em direção a saída da rosca.

Na extrusora dupla rosca a situação é mais complexa e algumas vezes muito difícil de descrever. A região de intercalação é a mais difícil de ser visualizada, pois apresenta vazamento do fluxo, o que interfere no perfil de velocidade de transporte positivo. Por outro lado, os padrões de fluxo mais complexos que ocorrem na extrusora de rosca dupla são os responsáveis pela sua série de vantagens, tais como, boa qualidade de mistura, boa transferência

de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora. A única desvantagem é a dificuldade de se descrever o fluxo, o que dificulta a análise durante a simulação. Esta desvantagem faz com que seja difícil projetar um conjunto completo de duplas roscas [2][22].

As extrusoras dupla rosca, classificadas como co-rotacional e contra-rotacional, podem ainda ser sub-classificadas em intercaladas e não-intercaladas. Neste último caso as roscas se interpenetram ou ficam separadas a uma dada distância. As extrusoras de rosca dupla co-rotacional intercalada ainda podem ser subdivididas em extrusoras de baixa velocidade ou de alta velocidade. As primeiras são completamente intercaladas e são mais adequadas para a extrusão de perfis. A Figura 3.11 mostra como as roscas são ajustadas, de tal forma que o filete de uma rosca se posiciona no canal da outra [2][22].

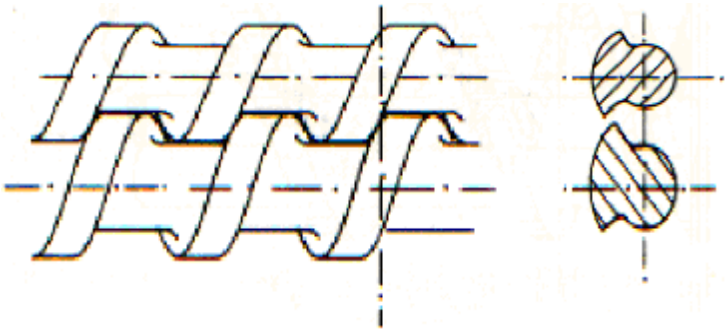


Figura 3.11 Geometria de rosca de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional completamente intercalada [22]

O ajuste do filete no canal parece formar uma região completamente vedada, impedindo qualquer vazamento. Por outro lado, a seção transversal da região intercalada revela a presença de grandes aberturas entre os canais das duas roscas, como pode ser observado na Figura 3.12.

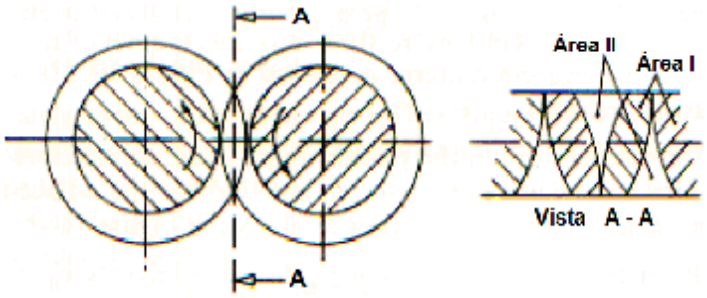


Figura 3.12 Vista da seção transversal das roscas completamente intercaladas de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional [22]

Estas aberturas diminuem a eficiência de transporte positivo deste tipo de extrusora. As velocidades das roscas na região intercalada estão em direções opostas. Assim, o material entrando na região intercalada apresentará pouca tendência em se mover por meio da região toda, a menos que existam espaços significativos entre os filetes e os canais [2][22], como pode ser observado na Figura 3.13.

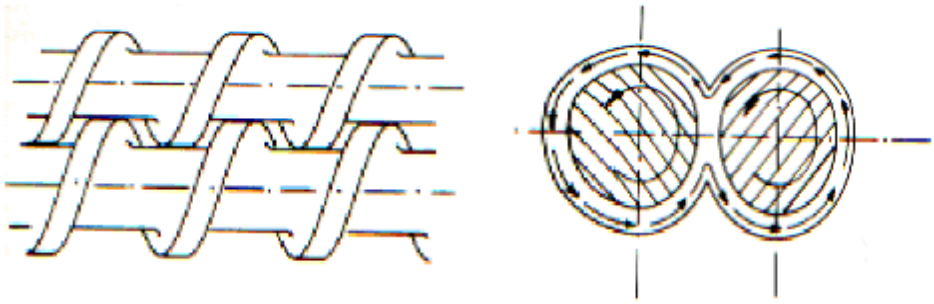


Figura 3.13 Detalhes do fluxo de material e espaços entre filetes e canais numa extrusora de rosca dupla co-rotacional [22]

Em razão das grandes aberturas entre os canais, o material que entra na região de intercalação tenderá a fluir no canal da rosca adjacente. O material fluirá percorrendo seu caminho em oito, como mostrado na Figura 3.13 e, simultaneamente, se moverá na direção axial. O material próximo ao flanco do filete passivo não poderá fluir para o canal da rosca adjacente, pois este espaço se tornou obstruído pelo topo do filete da rosca adjacente. Este

material, portanto, passará a se movimentar como um fluxo oscilatório local [2][22], conforme ilustrado na Figura 3.14.

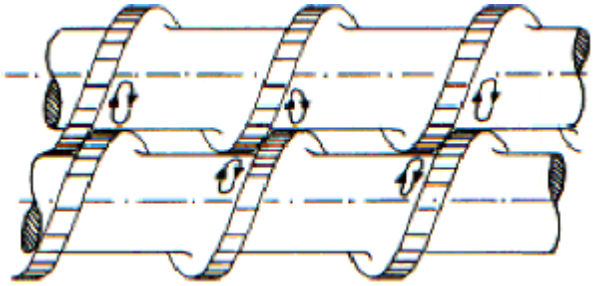


Figura 3.14 Fluxo oscilatório no flanco do filete passivo de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional [22]

A fração de material obstruído contribuirá para o transporte positivo na extrusora em questão. Se a área obstruída (área I na Figura 3.12) for larga em relação à área aberta (área II da Figura 3.12), as características de transporte das roscas se tornarão essencialmente positivas. Se ocorrer o inverso, as características de transporte serão consideravelmente reduzidas. Nesta última hipótese haverá um alargamento na distribuição de tempo de residência e a vazão se tornará mais dependente da pressão. No caso da extrusora dupla rosca co-rotacional completamente intercalada, existe uma característica de transporte relativamente positiva, pois sua geometria de rosca é tal que a área aberta é bem menor que a área obstruída. O aumento da restrição de espaço favorece ao aumento de pressão na região de intercalação, que por sua vez proporciona uma separação entre as roscas. Grandes separações entre as roscas podem gerar desgaste entre elas e o cilindro. Portanto, estas extrusoras deverão ser operadas em baixas velocidades para serem evitados grandes picos de pressão na região de intercalação [2][22].

As extrusoras dupla rosca co-rotacionais poderão ser operadas em elevadas velocidades se perfil da rosca for alterado, conforme mostra a Figura 3.15.

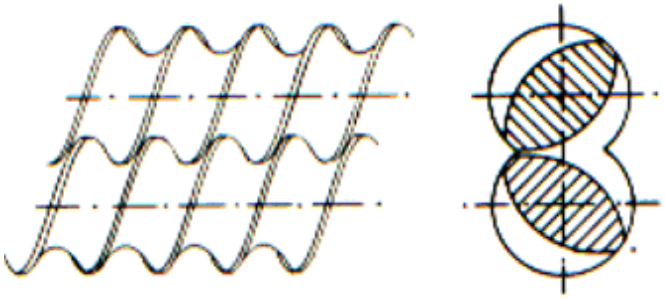


Figura 3.15 Geometria de filetes de roscas auto-limpantes em extrusora de rosca dupla co-rotacional [22][23]

Este perfil de rosca apresenta uma área de abertura significativa, na região de intercalação, entre o canal de uma rosca e o canal da rosca adjacente. Esta característica pode ser confirmada por meio da vista de topo conforme ilustrado na Figura 3.15, assim como pela vista da seção transversal da região de intercalação, conforme mostra a Figura 3.16 [2][22].

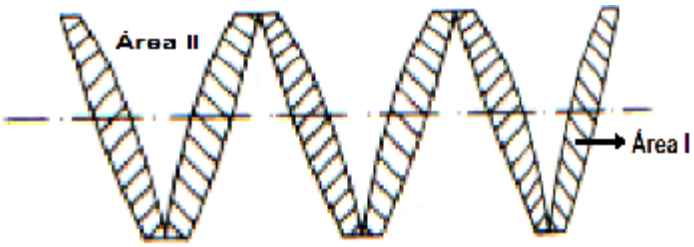


Figura 3.16 Seção transversal da região de intercalação de extrusora de rosca dupla co-rotacional auto-limpante [2]

Assim, a área aberta II é mais larga em relação à área obstruída I. Portanto, existe uma tendência mínima para a ocorrência de grandes picos de pressão na região de intercalação. Neste caso, as roscas podem ser projetadas com espaços relativamente pequenos entre elas, tornando-as completamente auto-limpantes, e a extrusora pode ser operada em altas velocidades. Por outro lado, suas características de transporte são essencialmente não-positivas com correspondentes curvas largas de distribuição de tempo de residência, e alta sensibilidade da vazão em relação à pressão gerada no interior do barril. Estas extrusoras são mais adequadas para os processos de mistura [2][22].

A característica de transporte não-positivo de extrusoras dupla rosca pode fazer com que elas trabalhem parcialmente cheias. A extrusora de rosca única e a de rosca dupla com característica de transporte positivo sempre trabalham cheias.

O avanço tecnológico no desenvolvimento das extrusoras dupla rosca levou à modulação das roscas e também do barril. A configuração da rosca pode ser alterada de acordo com a aplicação, mudando a seqüência, tipo e quantidade dos elementos ao longo do eixo da rosca, como mostrado na Figura 3.17. Já as partes seccionadas do barril podem ser alteradas conforme a posição de alimentação dos materiais ou dos pontos de degasagem [24].

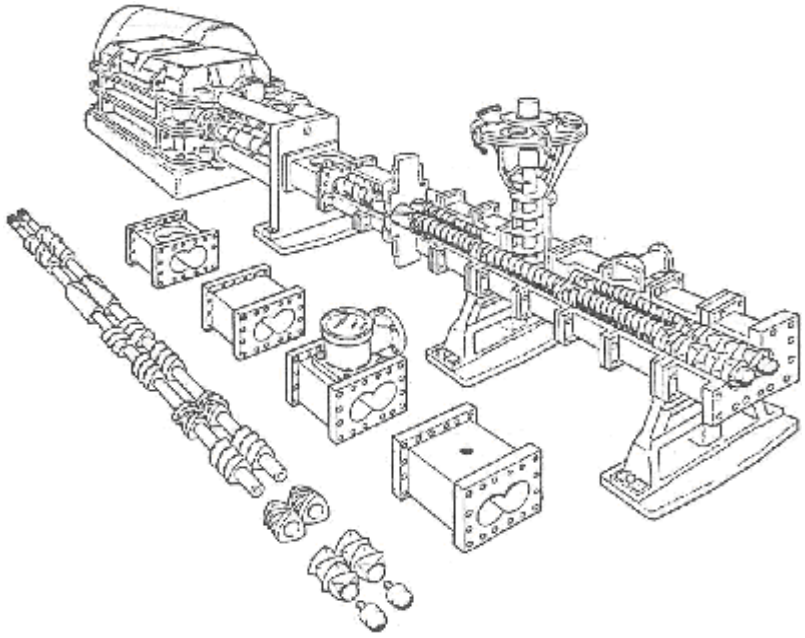


Figura 3.17 Imagem de uma extrusora de rosca dupla modular [24]

Em uma extrusora de dupla rosca modular, a configuração do perfil das roscas irá depender da função de cada uma de suas regiões e das características intrínsecas do material a ser processado. A Figura 3.18 ilustra as principais regiões ao longo do comprimento das roscas.

Figura 3.18 Principais regiões ao longo do comprimento das roscas [23]

De modo semelhante à extrusora de rosca simples, na região de alimentação, o polímero sólido que chega às roscas, por meio de um funil alimentador, o qual deve ser transportado de maneira rápida e eficiente para frente. Na região de plastificação, o polímero deverá ser completamente fundido, e para isso ele deve ser compactado, para eliminar o ar presente entre as partículas, e a fusão ocorrerá por aquecimento térmico (mantas elétricas) e mecânico (cisalhamento). Na região de mistura, toda a massa polimérica fundida é homogeneizada, tanto em termos de temperatura como de distribuição e dispersão de uma segunda fase presente. A última região é a responsável pelo controle da vazão [22].

Os elementos de condução são utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice conforme exemplificado na Figura 3.19. O passo de um elemento é definido como a distância entre duas hélices consecutivas, e o ângulo da hélice é aquele que ela faz com o eixo perpendicular ao diâmetro do elemento de rosca [25].

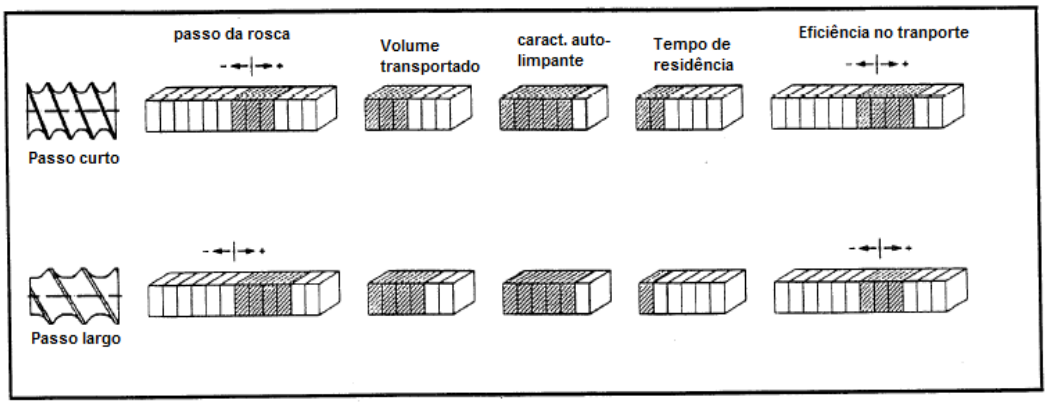
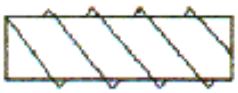
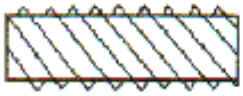
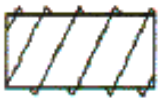


Figura 3.19 Características dos elementos de condução [26]

O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com uma vazão e uma velocidade constantes. Um passo largo é usado para gerar baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou de degasagem, porém o tempo de residência é pequeno. Um passo curto é usado para gerar alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, favorecendo o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento. A Tabela 3.2 contém alguns elementos de condução.

Tabela 3.2 Características e capacidade de transporte de elementos de condução [25]

Elementos	Característica	Capacidade de Transporte
	Passo direito e largo	Alta e rápida
	Passo direito e curto	Alta e lenta
	Passo esquerdo	Componente de contra-pressão

O elemento de rosca de passo reverso (ou esquerdo) gera fluxo contrário à direção da matriz. O passo de fluxo para frente deve sobrepor à resistência imposta pelo passo reverso, resultando em um aumento de pressão localizado. O grau de enchimento chega ao valor máximo na região imediatamente anterior a este elemento de rosca, criando uma vedação de fundido. O elemento de rosca de passo reverso pode ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura. Este último elemento aumenta o tempo de residência e o cisalhamento [25].

Os elementos de malaxagem são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura, como mostrado na Figura 3.20.

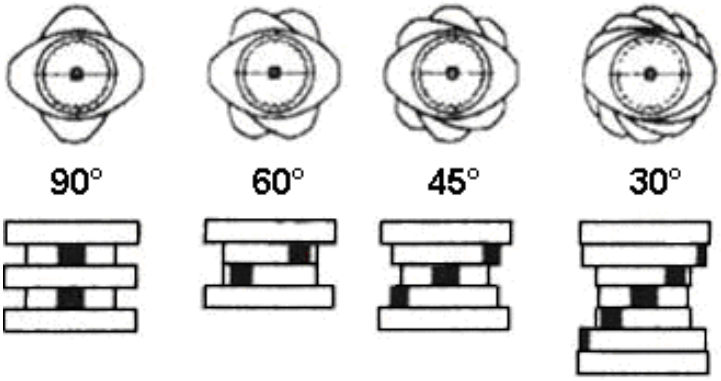


Figura 3.20 Elementos de malaxagem com os discos defasados [25]

Sucessivos discos permitem a mudança do material para canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial é dependente do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se o ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial [26].

Os discos podem ser agrupados com relação à direção de transporte conforme exemplificado na Figura 3.21.

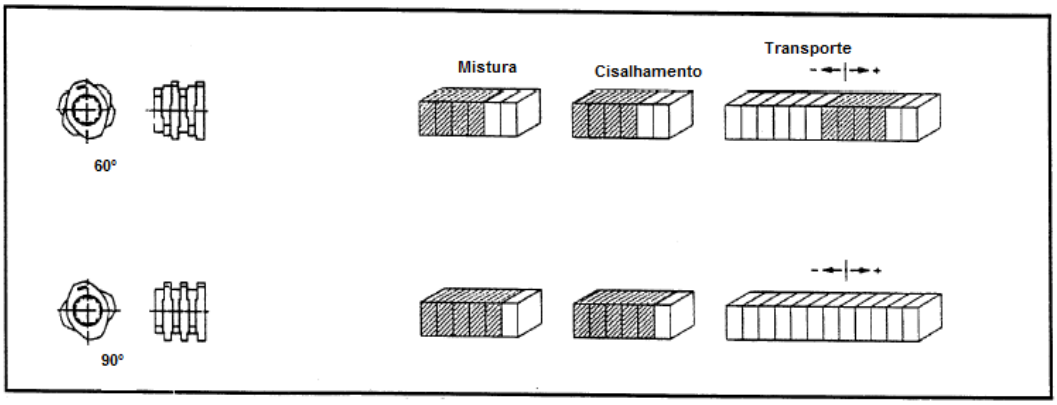
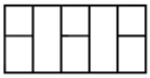


Figura 3.21 Características dos elementos de malaxagem [26]

Os de sentido direito ou positivo permitem a mistura do material por meio das aberturas formadas pelos ângulos equivalentes entre os discos. Os neutros não têm capacidade de transporte e dependem dos elementos positivos que

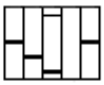
forçam o fluxo a sobrepor tais elementos. Por fim, os discos de sentido esquerdo ou negativo produzem uma contrapressão que é acompanhada de um aumento no grau de enchimento, no sentido contrário ao fluxo; entretanto, a queda de pressão é menor do que com elementos de condução de passo reverso, devido às aberturas formadas pelos ângulos entre sucessivos discos [25]. A Tabela 3.3 contém informações com base na direção de transporte dos elementos de malaxagem.

Tabela 3.3 Direção de transporte dos discos de mistura [25]

Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de transporte
	Neutro (90°)	Alta	Baixa
	Passo direito (30°)	Média	Alta
	Passo esquerdo (30°)	Média (poço fundo)	Componente de contra-pressão

Discos largos permitem fluxo na direção axial, tanto a favor como contra o fluxo, e aumentam o cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase. Discos estreitos promovem uma boa mistura distributiva radial e alta capacidade de transporte. A Tabela 3.4 contém informações com base na largura dos elementos de malaxagem.

Tabela 3.4 Largura dos discos de mistura [25]

Elementos	Característica	Mistura	Deformação de cisalhamento
	Discos largos	Baixa	Alta
	Discos médios	Média	Média
	Discos estreitos	Alta	Baixa

A configuração da rosca em cada região é diferente, conforme sua função. Para montagem do perfil da rosca na região de alimentação, o elemento de condução de passo direito e largo é usado para maximizar a entrada de material na extrusora, pois possui alta capacidade de transporte e baixo tempo de residência. Na configuração da rosca na região de plastificação, combinações de elementos de mistura com baixo ângulo de defasagem, pás misturadoras, elementos de mistura dentados e elementos de passo reverso são usados para fundir e homogeneizar o polímero, além de promover a mistura distributiva na presença de uma segunda fase, pois haverá uma maior circulação dos materiais nesta região. Já na região de mistura, o uso de elementos de mistura largos, elementos de mistura dentados e elementos de passo reverso irão favorecer a mistura dispersiva na presença de uma segunda fase. Por fim, no perfil da rosca na região de degasagem e na região próxima à entrada da matriz é utilizado o método de vedação de fundido e baixo grau de enchimento. A vedação de fundido é formada antes do orifício, usando elementos de passo reverso ou discos de mistura na direção contrária ao fluxo [25].

A mistura distributiva é ativada em uma extrusora dupla rosca co-rotacional com o uso de elementos de malaxagem estreitos e com pequenos ângulos entre os discos, hélices com interrupções e misturadores dentados. O aumento da contrapressão acompanhado do elemento de passo reverso e da válvula de orifício ajustável aumenta a circulação de material por meio dos espaços [27].

A mistura dispersiva utiliza elementos de mistura com discos largos e ângulos grandes, pois aplicam altas tensões e altas taxas de deformação sobre o material, além de elementos de condução de passo reverso, que aumentam o tempo de residência sob deformação, e misturadores dentados, que aumentam a eficiência deste tipo de mistura. O aumento do fluxo cisalhante por meio da região de alto cisalhamento é produzido com combinações dos discos largos e elementos que produzem contrapressão, como os elementos de passo reverso. No entanto, os dois tipos de mistura não acontecem separadamente dentro de uma extrusora de rosca dupla. Durante a mistura distributiva verifica-se a

presença de fluxos cisalhante e elongacional. Na Figura 3.22 observa-se a eficiência de mistura analisando a variação da distância média entre as partículas, λ, em função do tempo de mistura para os fluxos cisalhante e elongacional [27].

A distância média entre partículas aumenta linearmente, e com uma taxa elevada, em função do tempo de deformação durante o fluxo elongacional (Figura 3.22-b), enquanto que no cisalhamento a distância média entre partículas aumenta a uma taxa pequena e decrescente com o tempo de deformação (Figura 3.22-a)

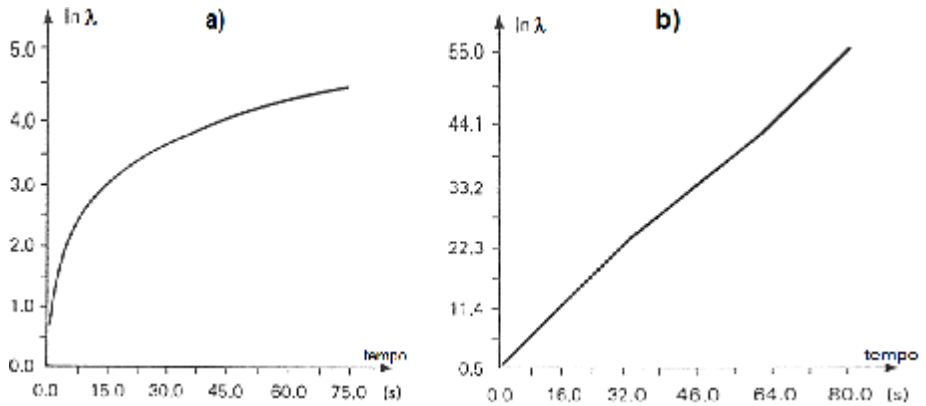


Figura 3.22 Distância entre duas partículas vizinhas, • , em função do tempo em um fluxo (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro [26]

O fluxo elongacional é mais eficiente que o fluxo cisalhante para promover a mistura. Como uma conseqüência, a elongação é sistematicamente favorecida em dispositivos de mistura, como ocorre ao longo de elementos de mistura na extrusora dupla rosca, conforme mostrado na Figura 3.23 [26].

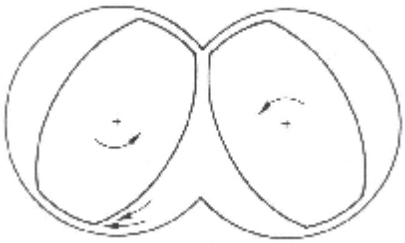
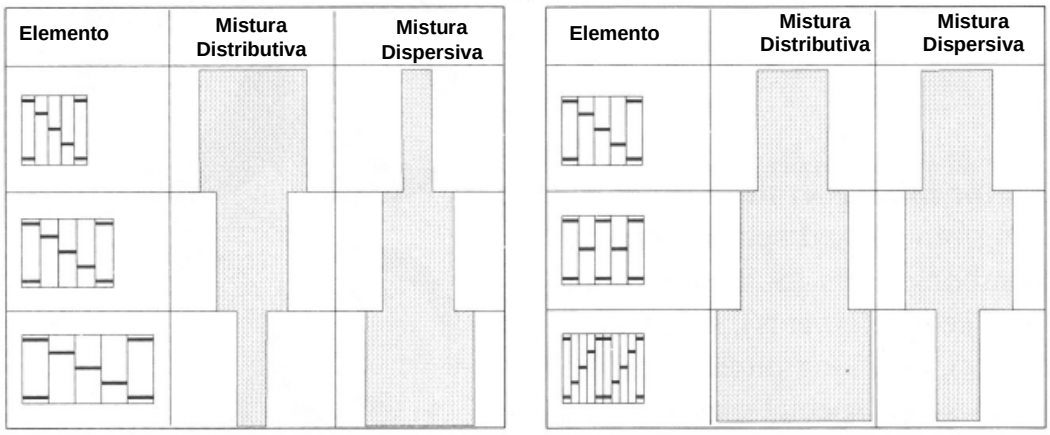


Figura 3.23 Dispositivo de mistura em fluxo elongacional, elemento de mistura em extrusora dupla rosca [27]

Tanto a mistura distributiva quanto a mistura dispersiva são introduzidas no processo de extrusão por meio dos elementos de malaxagem conforme mostrado na Figura 3.24.



(a) (b)

Figura 3.24 Elementos de malaxagem (a) efeito da largura na mistura distributiva e dispersiva (b) efeito do ângulo de escalonamento na mistura distributiva e dispersiva [27]

A intensidade relativa de cada componente depende do comprimento e do ângulo de escalonamento entre os discos. Para um ângulo de escalonamento constante (Figura 3.24a) o comprimento dos discos individuais aumenta a efetividade da orientação axial na superfície disponível para suportar a energia inserida por meio da transferência de tensão na região de altas taxas de cisalhamento. Isto resulta no aumento da dissipação viscosa. Ignorando a temperatura provável e o efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade do material, aumentando a largura do disco aumenta-se a mistura dispersiva por unidade de comprimento de mistura à custa da redução da mistura distributiva [27].

A incorporação de cargas pode ser realizada por (1) alimentação de todos os aditivos juntamente com o polímero, por conseguinte plastificando a mistura, (2) fundindo primeiramente o polímero, e então adicionar a carga por meio de um alimentador lateral, ou (3) usando ambos os métodos. Embora a mistura durante a plastificação seja mais efetiva, há alguns detrimentos

potenciais. Primeiro, a carga pode ser muito abrasiva causando o desgaste das seções da rosca e do barril. Segundo, a taxa de alimentação total pode ser reduzida por causa da limitação volumétrica devido a baixa densidade de empacotamento da carga. Terceiro, se a carga está presente em volume suficientemente significante, na forma tal que estas cargas segreguem do polímero alimentado formando “bolsas” localizadas de carga pura que podem ser comprimidas formando aglomerados. Estes aglomerados, que posteriormente devem ser quebrados para alcançar a distribuição de tamanho de partículas desejada, pode ser mais difícil para dispersar que as partículas na forma em que foram alimentadas. Isto é particularmente verdadeiro para *masterbatches* coloridos grau filme e grau fibras [27].

Uma questão que deve ser tratada no caso da alimentação lateral de cargas no polímero fundido é a geração de viscosidade apropriada para a transferência de tensão suficiente para romper os aglomerados. Se a carga torna-se encapsulada pelo polímero, as “cápsulas” são significantemente mais difíceis de serem quebradas na matriz [27].

Outro ponto a ser tratado está relacionado com a densidade de empacotamento da carga para remoção do ar aprisionado. Embora não esteja relacionado diretamente com a mistura, o ar aprisionado pode impor limitações no tipo de elementos de mistura que podem ser utilizados, tais como, elementos neutros ou elementos de passo reverso, podem atuar como selantes evitando a eliminação do ar. A melhor combinação de elementos depende particularmente do tipo de polímero e da carga. Entretanto, estas combinações devem ser feitas de modo a permitir que este ar seja eliminado [27].

Uma distribuição aleatória das partículas dos agregados dispersas e umectadas no polímero é conseguida a alta temperatura de processamento, viscosidade do concentrado baixa e um tempo de residência maior dentro da unidade de processamento.

3.7 Teoria de mistura

Na extrusão de polímeros, a mistura afeta significativamente as propriedades do material e a sua processabilidade. A homogeneização térmica do fundido é importante tanto para o controle do fluxo em materiais com forte dependência da viscosidade com a temperatura, como para a prevenção de pontos de calor onde pode ocorrer degradação térmica. Cargas ou outros aditivos presentes devem ser dispersos e distribuídos uniformemente na matriz polimérica para se obter as propriedades desejadas no compósito [1].

Dispersão significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com a mesma. Se ocorrer a total dispersão dos aglomerados, cada partícula terá interação total com o polímero, sendo inteiramente umectada pelo mesmo, e durante o uso do produto final, a transferência das tensões do polímero através dessa partícula isolada pode ser máxima. Durante a mistura são aplicadas forças, por meio da tensão mecânica do fundido polimérico, sobre os componentes do compósito e estas forças quebram os aglomerados. Estas forças dependem da viscosidade da matriz polimérica para que a dispersão seja eficaz [28]. Uma boa dispersão associada a uma boa distribuição pode seguir caminhos distintos, como os representados na Figura 3.25.

O nível das tensões que a matriz polimérica transfere para os aglomerados, na tentativa de quebrá-los, é diretamente proporcional à sua viscosidade ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$), considerando uma dada taxa de cisalhamento constante aplicada sobre a mistura. Se a viscosidade do polímero fundido for baixa, o nível das tensões transferidas aos aglomerados também será baixo, e o inverso ocorrerá caso a viscosidade da matriz polimérica seja elevada [1][28].

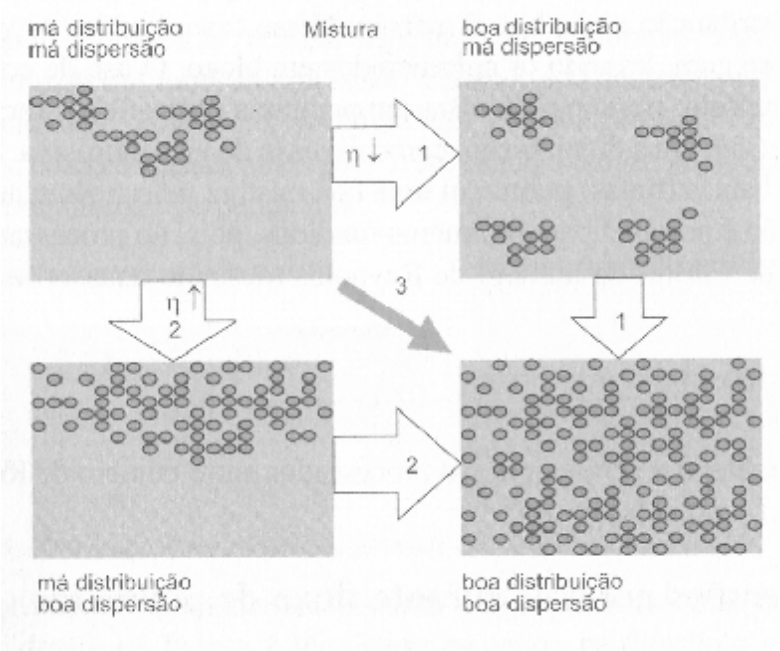


Figura 3.25 Possíveis rotas para misturar um polímero com uma segunda fase (aditivos) [28]

No caminho indicado por “1”, na Figura 3.25, a matriz polimérica apresenta baixa viscosidade, e neste caso primeiramente é gerada uma boa distribuição e má dispersão. Somente depois de muito tempo sob cisalhamento nestas condições, e assumindo que o polímero não degrade após todo este tempo, o estado final de boa distribuição e boa dispersão é atingido. Pelo caminho indicado por “2”, tem-se uma matriz polimérica de viscosidade elevada, e inicialmente se atinge boa dispersão e má distribuição. Somente após muito tempo sob cisalhamento nestas condições é que se pode, eventualmente, alcançar o estado final adequado, dependendo ainda das características elásticas do polímero para que ocorra boa distribuição. Pelo caminho indicado por “3”, mantendo-se inicialmente a matriz polimérica com alta viscosidade para ocorrer a dispersão e logo a seguir reduz-se a sua viscosidade para ocorrer boa distribuição, assim é atingido rapidamente o nível de boa mistura pretendido. Para realizar este último caminho, utiliza-se um perfil de temperatura ao longo do barril da extrusora, iniciando-se com baixa temperatura, e conseqüentemente alta viscosidade, na região de alimentação,

até atingir temperaturas maiores, ou seja, baixa viscosidade, já próximo à zona de controle da vazão [28].

A Equação 3.6 a seguir relaciona a energia necessária para dissipar as partículas, P, em função da viscosidade da matriz polimérica.

$$P = h \cdot \left(\dot{g} \right)^2 = \frac{F^2}{9 \cdot p^2 \cdot (r_1 \cdot r_2)^2 \cdot h} \tag{3.6}$$

Onde, F são as forças aplicadas pelo fundido polimérico sobre os aglomerados, r_1 e r_2 são as dimensões de duas partículas que formam um aglomerado, $\dot{g}$ a taxa de cisalhamento aplicada pela matriz sobre este aglomerado e η a viscosidade do fundido polimérico. Quanto menor a viscosidade, maior a energia de dissipação necessária [28].

Para baixas viscosidades necessita-se de alta energia para dissipação, e por isso, se trabalha com viscosidades altas. Na fusão, o polímero não permite que uma boa mistura ocorra, pois neste estado a viscosidade é muito baixa, e pela hierarquia de regimes viscosos ocorre apenas boa distribuição e não boa dispersão. Neste caso, regiões de viscosidade baixa escorregam levando os aglomerados em bloco. O uso de equipamentos onde o sistema passa por diversas temperaturas enquanto mistura, favorece ora a dispersão e ora a distribuição, como é o caso de uma extrusora [28].

O fluxo turbulento é um mecanismo muito eficiente para a mistura. O critério para manter um fluxo turbulento dentro de um tubo depende do número de Reynolds dada pela equação.

$$\mathrm{Re} = \frac{D \cdot v \cdot r}{h} \tag{3.7}$$

Onde, D é o diâmetro do canal por onde o fluido escoa, ν é a velocidade média do fluxo neste canal, ρ é a densidade do fluído e η é a sua viscosidade. Como regra geral, o número de Reynolds deve ser maior que 2100 para que o fluxo seja considerado turbulento. Mas devido à alta viscosidade dos polímeros

fundidos, o fluxo turbulento torna-se extremamente difícil de conseguir. Nos mais diversos tipos de processamento de polímeros, o número de Reynolds situa-se, geralmente, no intervalo entre 0,1 e 100. Então, o único mecanismo de mistura para os polímeros fundidos é o fluxo laminar com movimentos caóticos [28].

3.8 Concentrados de cor

Os concentrados de cor, também conhecidos como *Masterbatches*, podem ser definidos como sendo produtos da incorporação de altas quantidades de colorantes em veículo compatível com o polímero de aplicação, destinados a colorir resinas termoplásticas. De modo geral, um concentrado de cor consiste de um veículo polimérico, colorante e dispersante [12].

O motivo para o uso da técnica de *masterbatch* é que a coloração direta de resinas termoplásticas com pigmentos provoca problemas devido à má dispersão, os pigmentos tendem em cobrir a superfície dos equipamentos (*plate out*) de processamento sem ter uma boa dispersão na própria resina. O *masterbatch* é usado, também, para minimizar o risco de abrasão das extrusoras [29].

As propriedades requeridas para um concentrado de cor tendem a incluir não somente altos teores de pigmentos e boa dispersabilidade, mas também, pequenas influências nas diversas propriedades mecânicas da resina termoplástica a ser colorida [29].

Apesar da simplicidade de utilização, os concentrados envolvem composições complexas de colorantes e/ou aditivos, obedecendo a rígidos critérios em sua formulação e incorporação. Na formulação de um concentrado é importante a escolha do sistema mais adequado de coloração e aditivação. Os colorantes e aditivos deverão ter compatibilidade com o polímero a ser colorido, não migrarem, resistirem à temperatura de processamento do polímero, ter boa estabilidade à luz e às intempéries, poder tintorial, tonalidade,

pureza, dureza de grão adequada (facilidade de dispersão) e ser atóxico em muitos casos [12].

As condições ótimas para dispersar colorantes individuais podem diferir amplamente de acordo como o tamanho e forma da partícula, área superficial e polaridade. Enquanto alguns pigmentos necessitam de altas taxas de cisalhamento para se obter uma dispersão eficiente, outros necessitam de melhores condições de umectação e podem até mesmo sofrer danos quando submetidos a altas taxas de cisalhamento [19].

Várias patentes foram depositadas na área de concentrados de cor e todas têm como princípio a aplicação de concentrados de cor no processo de coloração de resinas termoplásticas e a melhoria do processo de dispersão.

Os primeiros estudos de dispersão de pigmentos em concentrados de cores poliolefínicos surgiram com **Hull e colaboradores** em 1971. A patente relata a melhoria da dispersão de materiais particulados em massas poliméricas e, especialmente o interesse na manufatura e uso deste sistema na forma de concentrados de cor que compreende basicamente, pigmentos dispersos em uma resina veículo [30].

As composições estudadas utilizam o veículo em polipropileno na faixa de 10% a 90% em peso, sendo deste total, uma quantidade preferível de 30% de polipropileno amorfo calculado sobre a quantidade de pigmento na fórmula. Os pigmentos, orgânicos e/ou inorgânicos, foram utilizados na faixa de 30% a 50% em peso. Aditivos, tais como, antioxidantes para melhorar a estabilização do processo e inibidores de corrosão, principalmente quando o pigmento empregado for a ftalocianina de cobre, para prevenir a aglomeração por interação do cobre com o polipropileno, podem ser utilizados [30].

As composições foram preparadas por fusão em misturadores tipo *Sigma Blade* na faixa de temperatura de 150°C a 250°C. O veículo é primeiramente fundido e o pigmento é incorporado aos poucos, sob agitação constante, para assegurar a boa dispersão. A agitação deve ser cuidadosa, mas não necessita ser rápida ou sob altas taxas de cisalhamento. Ao término da mistura, a composição é bombeada ou extrudada, resfriada e granulada [30].

A avaliação da dispersão foi realizada por meio de três métodos:

1) Análise direta do concentrado de cor, por meio de uma película obtida entre duas lâminas de microscópio e aquecidas na temperatura entre 150°C e 200°C. A amostra foi observada em microscópio com aumento de 100 vezes. A qualidade de dispersão foi julgada com base em dois aspectos, (a) uniformidade da cor proveniente da dispersão do pigmento e (b) ausência de aglomerado de partículas. A qualidade foi avaliada pelo critério de nota variando de 1 a 10, sendo que 1 indica excelente uniformidade na dispersão do pigmento e essencialmente nenhuma partícula aglomerada;

2) Os concentrados obtidos foram misturados com uma resina poliolefínica, em extrusora, na concentração de 1% em peso, e o mesmo procedimento 1 descrito acima foi realizado;

3) A composição obtida no procedimento 2, foi extrudada na forma de um filme fino e a dispersão foi avaliada conforme quatro aspectos: os aspectos (a) e (b) descritos acima e (c) avaliação visual do filme para constatação da uniformidade da cor e (d) avaliação visual para constatação da ausência de manchas ou grãos não uniformes de pigmentos.

Os resultados obtidos para os pigmentos orgânicos estudados estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Avaliação da qualidade da dispersão para as composições a base de pigmentos orgânicos [30]

Exemplo N°	**Pigmento**	**Qualidade da dispersão**		
		Concentrado de cor	**Concentrado de cor aplicado na resina**	**Filme**
5	*Hostaperm red*	Excelente, 3	Excelente, 3	Excelente, 2
7	*Zulu blue*	Bom, 5	Bom, 4	Bom, 4

Zeisberger, em sua patente depositada em 1973, relatou a utilização de composição pigmentada, a base de um veículo e um pigmento, para a coloração de fibras de polipropileno, com o objetivo de obter uma composição

de pigmento disperso uniformemente na matriz de polipropileno isotático fundido, para produzir alta intensidade de cor sem interferir no processo de extrusão e sem prejudicar a qualidade da fibra ou outro produto extrudado [31].

O autor propôs uma formulação baseada em cera de polipropileno sem umidade e com a presença de um agente de dispersão não iônico. A adição do agente de dispersão foi feita somente após a fusão completa da cera na temperatura entre 160°C e 180°C. O uso de blenda de cera com resina de polipropileno isotático também é permitida. Quando altas cargas de pigmento são incorporadas, o uso de misturadores pode se fazer necessário. Os melhores resultados foram obtidos usando dispersantes com valor de HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) menor que dez, o qual está na faixa de maior atração lipofílica [31].

Os agentes dispersantes são efetivos em quantidade entre 1% e 5% em peso de pigmento na fórmula. Concentrações muito altas até 10% ou 15%, não produzem melhorias significativas, além de encarecer a composição. A quantidade de pigmento não deve ser menor que 10%. Geralmente os pigmentos orgânicos são utilizados na faixa de 35% a 40%. Os surfactantes não iônicos preferíveis são a base de ésteres de glicerol e outro álcool polihídrico com alto teor de ácidos monocarboxílicos alifáticos devido o seu baixo custo, porém mono e diésteres, tais como, álcoois com ácido esteárico, palmítico ou oléico podem ser usados, mas são mais caros [31].

Para ilustrar esta invenção foi citado como exemplo a preparação de duas composições contendo: 66,5% de cera de polipropileno, 3,5% de agente dispersante (mistura de mono-glicerol com diestearato com valor de HLB de 3,2) e 30% de pigmento a base de ftalocianina de cobre tipo β, a mesma formulação foi repetida, porém utilizando 33,25% de cera de polipropileno e 33,25% de resina de polipropileno. Em ambos os casos uma composição uniforme e bem dispersa com elevada intensidade de cor foi obtida. Os mesmos resultados se repetiram utilizando o monooleato de sorbitol como agente dispersante [31].

Sakuma e Shimizy, em 1989 propuseram a obtenção de um concentrado de cor para a coloração de resinas termoplásticas para superar

vários problemas, como as resistências mecânica e térmica, e acrescentar algumas vantagens, tais como, boa produtividade, alto teor de pigmento incorporado, boa dispersabilidade e pouca ou nenhuma influência nas propriedades físicas e mecânicas [32].

As composições estudadas utilizaram como veículo uma resina de polipropileno com índice de fluidez de 10 a 50 g/10min sendo preferível o uso da resina em pó, para a produção de um concentrado de cor uniforme dentro de um intervalo de tempo mais curto. A quantidade de resina utilizada está compreendida na faixa de 11% a 30% em peso [32].

Os pigmentos que incluem tanto os orgânicos como os inorgânicos, em quantidade que pode variar de 10% a 80% em peso da composição.

E o uso de dispersantes, tais como, cera de polietileno, cera de polipropileno, estearatos de cálcio, zinco ou magnésio dentre outros, na quantidade compreendida entre 10 e 50% em peso da composição.

A composição utilizada no estudo da dispersão do pigmento orgânico está citada na Tabela 3.6. Os cinco ingredientes foram incorporados em misturador e granulados utilizando uma extrusora como diâmetro de rosca de 90 mm (exemplo 2) e de 35 mm (exemplo 2.1). O concentrado de cor obtido foi aplicado em uma resina de policarbonato na proporção de 3 partes de concentrado para 100 partes da resina. A mistura foi seca a 120°C por 2 horas e, em seguida, os corpos-de-prova foram moldados pelo processo de injeção [32].

Tabela 3.6 Composição da formulação estudada contendo pigmento orgânico [32]

Componentes	**Exemplos**	
	Exemplo 2.1	**Exemplo 2.1**
	%, em peso	**%, em peso**
Polipropileno	15	10
Pigmento Isoindolina (amarelo)	10	10
Dióxido de titânio	40	40
Cera de polietileno	20	20
Cera de polipropileno	15	20

Os resultados obtidos da avaliação da retenção das propriedades mecânicas, uniformidade na coloração e produtividade das composições acima, estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Resultados das avaliações realizadas nas composições estudadas [32]

	Retenção das propriedades mecânicas						
EX:	**Resist. Tração**	**Módulo de elasticidade em flexão**	**Resist. ao dobramento**	**Impacto Izod**	**Temp. de distorção térmica**	**Uniformidade da coloração**	**Produt. do concentrado de cor**
2.1	≤ 96%	≤ 96%	≤ 96%	≤ 96%	≤ 96%	≤ 96%	≥ 90%
2.2	≤ 96%	≥ 90%	90% a 96%	≤ 96%	≥ 90%	≤ 96%	≤ 96%

Varlet, em 1999 relata em sua invenção a melhoria do processo de coloração de resinas termoplásticas usando um *masterbatch* contendo pigmento. A composição deste *masterbatch* compreende o uso de uma resina obtida por catálise metalocênica como veículo para o pigmento, para melhorar a afinidade entre a resina termoplástica e o pigmento e, assim, melhorar a dispersão [33].

A composição do produto estudado compreende o uso de 45% a 55% de pigmento, orgânico ou inorgânico, e 43% a 55% de veículo. Aditivos como, antioxidante, lubrificantes, redutores de tensão superficial podem ser utilizados na proporção de 0% a 2% [33].

O autor conclui que o uso de resina metalocênica na produção do *masterbatch* não melhora somente os aspectos estéticos da mistura final e a dispersabilidade, mas também tem influência nas propriedades mecânicas do objeto obtido após o processamento da mistura. Na verdade, devido a melhor dispersão do pigmento no veículo, uma melhor cristalização é permitida, mostrando melhorias na resistência as fissuras sob tensões ambientais (*Stress cracking*) [33].

Hohner e colaboradores, em 2006 descrevem a obtenção de uma composição de polímero e pigmento usando cera poliolefínica produzida por catálise metalocênica para a produção de filmes finos de polietileno.

O objetivo desta invenção é obter uma melhoria na dispersão de

pigmentos, principalmente pigmentos orgânicos, utilizando a resina de polietileno com matriz para a produção de filmes e uma cera como auxiliar de dispersão [29].

As composições estudadas compreendem o uso da resina a base de polietileno como veículo, pigmentos orgânicos e cera como meio dispersante. A cera pode ser utilizada na forma de blenda com outros aditivos para realçar o efeito da dispersão, tais como, polietileno glicol, ceras do tipo politetrafluoretileno, amidas, montanas, naturais e poliolefinas polares, ésteres sorbitol, agentes umectantes dentre outros [29].

A obtenção dos *masterbatches* foi feita utilizando um misturador tipo Henschell, de 4 a 10 minutos, na temperatura ambiente e velocidade variando de 600 a 1500 rotações/minuto para distribuição estatística dos componentes na matriz. A mistura obtida é extrudada em extrusora dupla rosca co-rotacional com comprimento de rosca de 30 a 48D e perfil de temperatura de 30 a 230°C (zona de alimentação – matriz). A velocidade rotação compreendida entre 100 e 550 rotações/minuto, operando numa vazão de 4 a 30 kg/h [29].

A avaliação da qualidade da dispersão foi realizada utilizando o índice de filtro, o qual é definido conforme expressão: $D_P = (P_{max} - P_0)/m_{pigmento.}$ De acordo com esta definição, o índice de filtro mostra o grau de aumento da pressão por filtração de uma certa quantidade de pigmento disperso, e então, o grau de "bloqueio" do filtro pelo pigmento não disperso ou fracamente disperso, baseado na quantidade de pigmento empregado. A Tabela 3.8 mostra alguns exemplos de resultados obtidos [29].

Tabela 3.8 Resultados das avaliações realizadas nas composições estudadas [29]

Fórmula	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Tipo de cera	Metalocênica (Tipo 1)	Metalocênica (Tipo 2)	Metalocênica (Tipo 3)	Ziegler-PE	PEBD	PEBD oxidada
Quant. de cera	30%	30%	30%	30%	30%	30%
Tipo de pigmento	*Pigment Blue* 15:1	*Pigment Blue* 15:1	*Pigment Blue* 15:1	*Pigment Blue* 15:1	*Pigment Blue* 15:1	*Pigment Blue* 15:1
Teor de pigmento	30%	30%	30%	30%	30%	30%
Índice de filtro	3,4	3,6	3,4	4,6	4,8	4,6

3.9 Polipropileno

O polipropileno é uma resina termoplástica semicristalina, pertencente ao grupo das poliolefinas. Em seu estado natural, a resina é semitranslúcida a leitosa e de excelente coloração. O polipropileno é produzido por meio da polimerização em cadeia a baixa pressão do monômero propeno, usando um catalisador estereoespecífico, o qual tem como função controlar a posição do grupo metila (CH_3) na cadeia polimérica de forma ordenada, formando cadeias longas. Sua estrutura química pode ser representada pela Figura 3.26 [34].

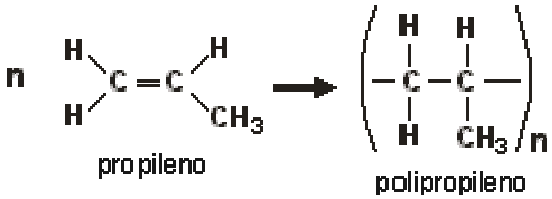


Figura 3.26 Estrutura química do polipropileno [34]

O polipropileno podem apresentar diferentes arranjos espaciais do grupo metila ($-CH_3$) em sua estrutura química, ou seja, diferentes taticidades (estereoquímica de polímeros). No tipo isotático, todos os grupos metila estão estericamente orientados no mesmo sentido. No tipo sindiotático, os grupos metila estão orientados de forma intercalada. Já nos tipos atáticos, a orientação do grupo substituinte (metila) é aleatória [35]. Todas as manifestações de taticidades do polipropileno podem ser observadas na Figura 3.27.

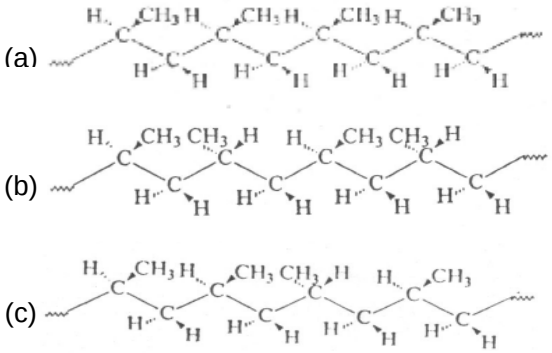


Figura 3.27 Diferentes arranjos espaciais assumidos pela macromolécula de polipropileno (a) isotático (b) sindiotático (c) atático [35]

A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático". Esta estrutura estereorregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 40 a 70% [34].

A forma isotática de polipropileno é obtida com o uso do catalisador adequado, o qual é responsável na condução da reação. O catalisador deve alinhar as moléculas para assegurar que eles encontrem a forma certa de se unirem à cadeia. Os catalisadores usados para a polimerização do propeno são, geralmente, uma mistura de compostos de titânio e alumínio [34].

O controle da estrutura molecular durante a polimerização, especificamente da isotaticidade, massa molecular, distribuição da massa molecular e a adição de comonômero durante a copolimerização, permite a produção de diversos tipos de polipropileno.

Os tipos de polipropileno englobam homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos, com índices de fluidez podendo variar entre 0,6 a 100 g/10min [36].

Os homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Os homopolímeros apresentam alta isotaticidade, e, por conseguinte elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor [36].

Os copolímeros randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. As moléculas de eteno são inseridas aleatoriamente, o que reduz a cristalinidade do material. Por este motivo, os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente que os homopolímeros [36].

Os copolímeros heterofásicos (muitas vezes também chamados de copolímeros de impacto ou de bloco) são produzidos em dois reatores em série, onde no primeiro se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar, então, estas duas fases os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas [36].

3.10 Dispersantes

A umectabilidade e a energia superficial afetam as forças de adesão entre o pigmento e o veículo polimérico e permite a separação das partículas individuais dos pigmentos agregados ou aglomerados. As forças de capilaridade nos poros do aglomerado atuam com pontes líquidas e o separa em partículas primárias. O fenômeno de superfície na interface, adsorção de dispersantes e frações de baixa massa molecular do veículo polimérico, bem como a orientação de segmentos macromoleculares contribuem para a criação de uma camada superficial, a qual pode influenciar positivamente nas condições de dispersão dos pigmentos e nas propriedades reológicas dos concentrados [5]. Apesar da alta superfície das pequenas partículas de pigmento no concentrado, a escolha do dispersante com propriedades ótimas permite a diminuição da viscosidade do concentrado e melhorar suas propriedades de fluxo, como regra. Finalmente, os dispersantes podem agir como estabilizantes do grau da dispersão dos pigmentos. Todas as funções do dispersante na preparação dos concentrados são conectadas com as interações dos componentes de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.28.

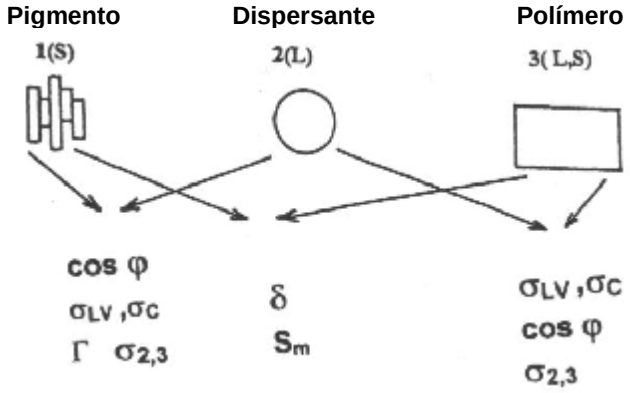


Figura 3.28 Interações pigmento-dispersante-polímero (S – sólido, L- líquido). Cos φ: umectação, σ_c: tensão superficial crítica; σ_{LV}: tensão superficial; $\sigma_{2,3}$: tensão interfacial; δ: espessura da camada superficial; S_m: superfície específica [5]

A interação pigmento-resina-dispersante representa condições termodinâmicas da dispersão do pigmento, onde a tensão superficial, a energia de superfície e também o fenômeno da adsorção representam quantidades importantes.

Finalmente, um pigmento disperso com tamanho de partículas menores e com maior área superficial é instável termodinamicamente e exibe tendência a reaglomeração. Neste caso, a polaridade do veículo polimérico é decisivo. Forças de atração mútuas entre as partículas do pigmento podem ser reduzidas com um dispersante ou agente estabilizante adequado [5].

Para a produção de monoconcentrados de cores é comum a utilização de dispersantes de baixa massa molecular para melhorar o processo de umectação das partículas do pigmento e a sua dispersão na matriz polimérica. De acordo com as patentes depositadas nesta área de estudo, os principais aditivos que podem ser utilizados com auxiliares no processo de dispersão são, por exemplo, polietileno glicol, ceras de politetrafluoretileno, polietileno, polipropileno, parafina, natural, parafinas macro e microcristalinas, ésteres de sorbitol, poliamidas, silicatos e agentes de umectação dentre outros [5].

De modo geral, os requisitos mais importantes para os agentes dispersantes são: partícula com menor tamanho possível, pouca ou nenhuma influência sobre as propriedades mecânicas do produto final, ausência de migração, boa compatibilidade com o polímero, boas propriedades de umectação, elevada estabilidade térmica e de coloração, estabilização durável da dispersão e propriedades reológicas estáveis e adequadas [5].

As ceras poliolefínicas, com auxílio de catalisadores metalocênicos, podem apresentar uma ampla gama de propriedades, tais como, dureza, viscosidade e coesão, características de fusão e a compatibilidade com polímeros, de acordo com a aplicação desejada.

Hess e Herrmann estudaram o uso da cera com meio dispersante para dois pigmentos, o *Pigment Red* 48:2 e o *Pigment Yellow* 155. A Figura 3.29 apresenta os resultados de valor de filtro e poder tintorial (desenvolvimento da cor) para o *Pigment Red* 48:2 [37].

O *Pigment Red* 48:2 possui baixa resistência ao cisalhamento. Quando

se utilizam ceras convencionais para o polipropileno, a baixa resistência ao cisalhamento se torna nítida. Devido à decomposição do pigmento, ocorre a formação de pontos pretos. Este efeito não é observado quando a cera metalocênica é utilizada [37].

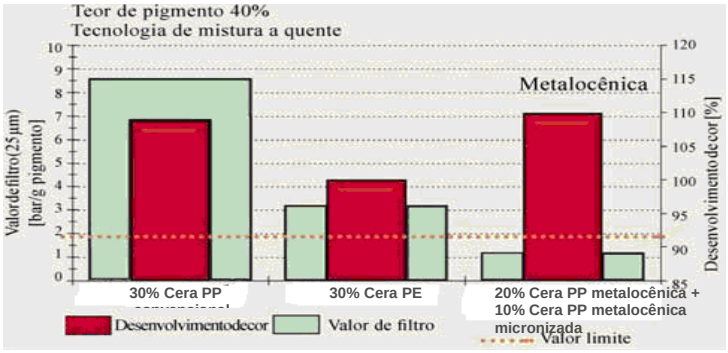


Figura 3.29 Estudo comparativo da dispersão do *Pigment Red* 48:2 em polipropileno usando diversos tipos de ceras e blendas de ceras como dispersante [37]

Outro pigmento de difícil dispersão é o *Pigment Yellow* 155, um pigmento de coloração forte, utilizado em fibras para carpetes. Por ser utilizado em fibras, o valor de pressão de filtro é de fundamental importância. Qualquer aglomerado levaria ao rompimento da meada. Sendo assim, o valor de filtro, de preferência, deve ser inferior a 2 bar. Os resultados de valor de filtro e poder tintorial podem ser observados na Figura 3.30. Pode-se observar que o uso da cera metalocênica de granulação fina apresentam valores de filtro abaixo de 2 bar e a combinação desta cera com outro tipo micronizado pode reduzir ainda mais este valor [37].

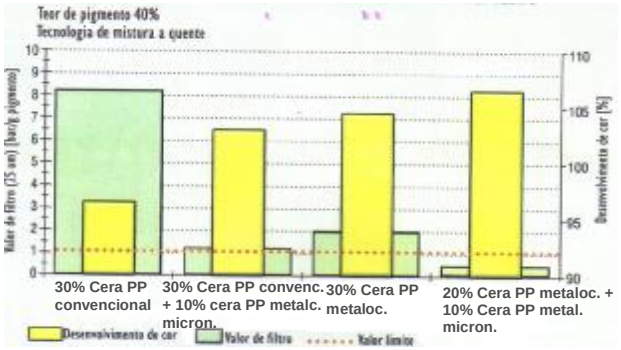


Figura 3.30 Estudo comparativo da dispersão do *Pigment Yellow* 155 em polipropileno usando diversos tipos de ceras e blendas de ceras como dispersante [37]

As ceras oxidadas de polietileno também são utilizadas como dispersantes, seja para a dispersão de pigmentos em masterbatches, propriamente dita, para a modificação da superfície ou para modificação polar de poliolefinas. Outra vantagem do uso desta cera como aditivo, é que ela atua como lubrificante no processamento de materiais plásticos [38].

O etileno homo e copolímero, que tem a natureza de plástico, pode ser reagido para produzir compostos polares via degradação oxidativa controlada. Polímeros oxidados, desta maneira, possuem um grupo funcional contendo oxigênio, isto é, grupo carboxil, ester e cetona, e devido à polaridade por eles fornecidas, tornam estes compostos apropriados para a preparação de dispersão [38].

As ceras de polietileno de baixa massa molecular podem ser oxidadas formando as ceras oxidadas, as quais são obtidas pelo contato do polímero fundido com um gás contendo oxigênio. As ceras oxidadas têm relativamente baixa massa molar e são mais macias que os polímeros oxidados [38].

Nesta área, há uma patente depositada por **Herrmann**, cujo objetivo é fornecer o uso de um novo polímero oxidado, para dispersão de preparações aquosas, como um material para ser adicionado em dispersão de pigmentos, neste caso os *materbatches*, ou para a modificação polar de poliolefinas [38].

Os agentes umectantes e dispersantes pertencem à família dos surfactantes (agente de superfície ativa). Eles são empregados se o pigmento possui elevada área superficial específica ou polaridade oposta ao meio em que será disperso. Suas característica e desempenho são especialmente direcionados para as interações na interface sólido-líquido, usualmente os agentes de superfície ativa contêm uma configuração balanceada polar-não-polar. Além de, promover a melhor umectação e facilitar a dispersão de certos pigmentos, estes agentes podem prevenir a aglomeração, reduzir a viscosidade do meio e prevenir a separação das cores em sistemas multipigmentado [18].

A partícula sólida pode ser caracterizada pelo potencial zeta, que mostra qual o grau de estabilização eletrostática possível, porém isto só é possível de ser obtido em meio líquido (aquoso ou não aquoso). A proposta de uso de

agente dispersante é alterar o potencial zeta na interface partícula-líquido para valores negativos de modo a eliminar as forças atrativas. Pelo aumento da carga na superfície as partículas experimentam uma forte repulsão. Esta forma de estabilização eletrostática é muito eficiente em sistemas que consistem de um único tipo de pigmento com o mesmo tipo de carga [18]. Os compostos que atuam sobre este mecanismo são os polifosfatos e os poliacrilatos, conforme estrutura mostrada na Figura 3.31.

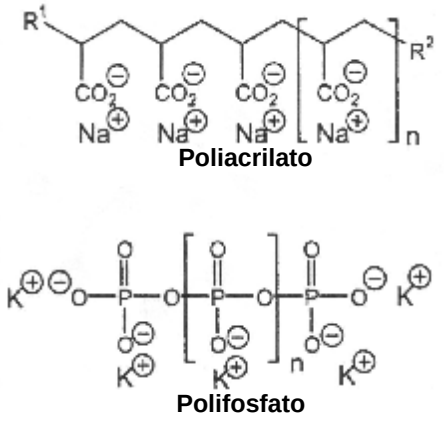


Figura 3.31 Estrutura química do agente dispersante para estabilização eletrostática [18]

Para mistura de pigmentos que possuem diferentes cargas elétricas torna-se praticamente impossível se beneficiar do efeito eletrostático, sendo importante neste caso, fazer uso da estabilização estérica. Compostos que atuam por meio deste mecanismo são principalmente baseados em polímeros obtidos pela técnica de polimerização via radicais livres, tais como estireno-anidrido maleico ou copolímeros acrílicos ou dispersantes que possuem grupos afínicos com o pigmento. A massa molecular é uma característica importante para os agentes dispersantes, não somente para acomodar todos os grupos de ancoramento necessários, mas também assegurar uma distância suficiente entre as partículas no processo de dispersão. O requerimento mínimo para estabilização estérica ocorre para massa molecular em torno de 5000 g/mol [18].

Para dispersantes de alta massa molecular a estabilização de partículas finamente dispersas é um desafio. Conseqüentemente mecanismos de ancoramento mais eficientes são requeridos. O estado da arte mostra uma série de arquiteturas poliméricas que são desenvolvidas para com esta proposta:

- Copolímeros randômicos: poliacrilatos e copolímero modificado de estireno com anidrido maleico;
- Copolímeros em bloco: poliuretano, poliésteres e poliacrilatos;
- Estrutura híbrida: poliuretano e poliésteres;

Estes polímeros podem ser lineares, ramificados ou graftizados.

Todas estas arquiteturas têm um aspecto em comum, elas possuem regiões com funcionalidade definida. Elas podem ser identificadas como um polímero formando a “espinha dorsal” com (a) grupos afínicos com pigmentos, (b) cadeias laterais que promovem o impedimento estérico, (c) grupos para aumentar a compatibilidade do sistema, conforme representado na Figura 3.32.

Uma grande variedade de grupos de ancoramento é mencionada, os quais podem ser classificados nas seguintes categorias:

- Grupos de ancoramento ácido: $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, incluindo suas formas neutralizadas;
- Grupos eletro-neutros: poliéter, anéis aromáticos e heterocíclicos;
- Grupos de ancoramento amínicos: anilina, imida, oxalinas, piridina.

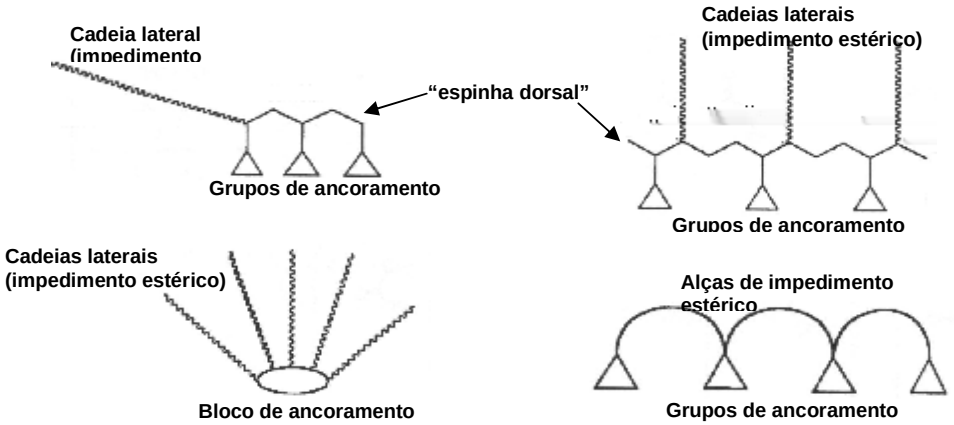


Figura 3.32 Possíveis estruturas dos dispersantes poliméricos [18]

Por razões práticas as cadeias laterais que promovem o impedimento estérico e o grupo que compatibiliza não podem ser absolutamente distinguidas. Para esta proposta, poliésteres baseados em ácidos graxos condensados, álcoois graxos com ácido hidroxi carboxílico e lactonas monohidroxi ou monocarboxi de cadeia linear podem ser presas à cadeia do polímero que forma a “espinha dorsal”. O polietileno e o polipropileno glicol contendo grupos ésteres são utilizados para construir o impedimento estérico [18].

Weimann e colaboradores estudaram a dispersão do *Pigment Yellow* 155 em formulação de *masterbatches* a base de polipropileno com o objetivo de estudar o efeito de diversos dispersantes, melhorar os custos e o desempenho do processo [39].

A composição estudada possuía 55% de resina de polipropileno (índice de fluidez de 50 g/10min), 30% do *Pigment Yellow* 155 e 15% de dispersante, podendo este ser, a cera de polipropileno, cera de polipropileno micronizada, cera metalocênica micronizada e dispersante oligomérico a base de ésteres poliacrílico. Foram avaliados o índice de pressão e o poder tintorial de cada composição, cujos resultados constam da Figura 3.33.

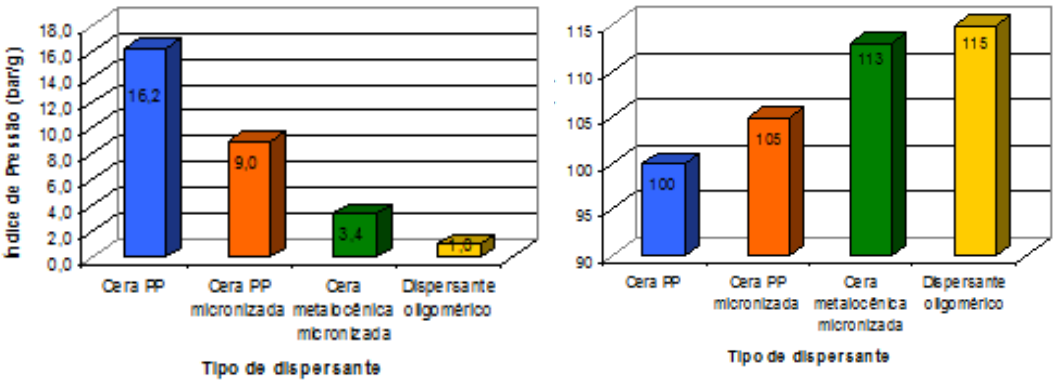


Figura 3.33 Comparação dos resultados de índice de filtro e poder tintorial para quatro composições com diferentes dispersantes [39]

Os resultados mostraram que, para uma mesma quantidade de dispersante, o uso do dispersante oligomérico apresentou melhor resultado de índice de pressão e poder tintorial devido às partículas do pigmento revestidas

com o dispersante estarem estabilizadas permitindo que a reaglomeração fosse minimizada [39].

A patente depositada em 1999 por **Berke e colaboradores** relata a utilização de um dispersante útil para a preparação de pigmentos para coloração de olefinas, com o objetivo de alcançar uma boa dispersão de pigmentos para a produção de fibras poliolefínicas coloridas, de modo a prevenir a ruptura da fibra causada pela presença de pigmentos aglomerados. O dispersante é composto por poli-α-olefina amorfa, cera polioefínica, polímero poliolefínico cristalino e um éster de ácido poliacrilato. O efeito sinergístico é obtido, em relação ao uso de seus componentes individuais [40].

A composição estudada continha 10% a 50% em peso de pigmento, de 5% a 40% em peso do dispersante e de 10% a 50% em peso de poliolefina adicional. A preparação de pigmento foi obtida em estado sólido por mistura a seco dos componentes em misturador tipo Henschel a 900 rpm por 10 minutos e, posterior mistura fundida em extrusora dupla rosca co-rotacional. Neste caso, atinge-se um grau de dispersão que exclui partículas com tamanho acima de 10 mícrons, além de altas taxas de produtividade. O grau de dispersão foi determinado por meio do teste de valor de pressão de filtro [40].

Nas Tabelas 3.9 e 3.10 são apresentados os resultados de alguns exemplos citados na patente.

Tabela 3.9 Resultados do teste de valor de pressão de filtro para a formulação contendo 50% de polipropileno (MFI = 20 g/10min), 30% de *Pigment Red* 48:2 e 20% do dispersante indicado na tabela [40]

Teste de valor de pressão de filtro (bar/g)	
Dispersante	**Valor de pressão de filtro**
45% de poli-α-olefina amorfa, 45% de cera poliolefínica e 10% de ácido poliacrílico.	5,7
Cera de polipropileno	14

Tabela 3.10 Resultados do teste de valor de pressão de filtro para a formulação contendo 50% de polipropileno (MFI = 20 g/10min), 30% de *Pigment Red* 57:1 e 20% do dispersante indicado na tabela [40]

Teste de valor de pressão de filtro (bar/g)	
Dispersante	**Valor de pressão de filtro**
45% de poli-α-olefina amorfa, 45% de cera poliolefínica e 10% de ácido poliacrílico.	2,7
Cera de polipropileno	6,4

3.11 Pigmentos orgânicos

Os pigmentos orgânicos são materiais particulados coloridos, os quais são praticamente insolúveis na maioria dos solventes e no meio no qual são incorporados por técnicas de dispersão adequada. Os pigmentos orgânicos conferem cor por meio de um processo seletivo de absorção e espalhamento da luz visível [7].

As propriedades de aplicação, tais como, tonalidade, poder tintorial, resistência à luz e ao intemperismo, resistência térmica, resistência aos solventes e migração de um pigmento orgânico são basicamente governadas pela sua constituição química. A constituição química do pigmento está inclusa no contexto dos parâmetros físicos, tais como geometria da célula unitária, padrão de rede do cristal (modificação), forma do cristal, além de, da área superficial específica, cristalinidade, distribuição de tamanho de partícula e estrutura superficial. As propriedades dos pigmentos são definidas por certos tipos de aplicação que podem ser otimizadas pelo ajuste de parâmetros físicos [7].

O fato de nem todos os pigmentos serem estáveis termicamente limita consideravelmente a sua utilização em sistemas que são processados em temperaturas elevadas. A estabilidade térmica é particularmente preocupante no processamento de fibras de polipropileno, poliéster e poliamida e em

coloração de polímeros de engenharia. A temperatura máxima que um pigmento é submetido durante o processamento varia de 260°C a 320°C por um tempo que pode variar de segundos a minutos. Poucos pigmentos orgânicos resistem a estas condições de aquecimento. A estabilidade térmica do pigmento não é função somente da composição química, mas também das condições de processamento, grau de dispersão e concentração do pigmento no meio [7].

A resistência térmica de um pigmento orgânico pode ser avaliada conforme metodologia descrita na norma DIN EN 12877, cujo teste é realizado nas resinas de polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), copoli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), policarbonato (PC) e poliamida (PA) com 1% de dióxido de titânio em processo de moldagem por injeção. O valor da resistência térmica reportado e a temperatura na qual para um tempo de permanência de 5 minutos a alteração de cor, delta E igual a 3, é obtido [7].

3.11.1 *Pigment Red* 48

Este pigmento é conhecido como ácido beta-oxinaftólico (***b**eta-**o**xy**n**ahtholic **a**cid* – BONA), o qual pertence a classe de pigmentos monoazóicos laqueados. São pigmentos que apresentam na sua estrutura modificações com grupos sulfônicos ou carboxila, que por sua vez são ligados a metais alcalinos terrosos ou manganês. A estrutura química geral, deste pigmento, está apresentada na Figura 3.34 [41][42].

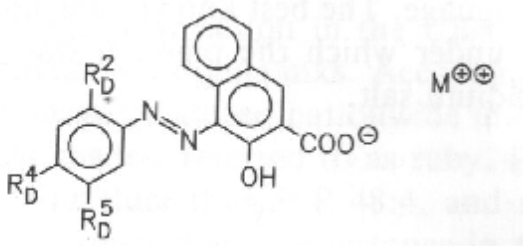


Figura 3.34 Estrutura química do *Pigment Red* 48:3, sendo R_D^2 = SO_3; R_D^1 = CH_3; R_D^5 = Cl e M = Sr [7]

Quanto à tonalidade, o *Pigment Red* 48:3, sal de estrôncio, é distintamente mais azulado que o *Pigment Red* 48:1, sal de bário, e notavelmente mais amarelado que o *Pigment Red* 48:2, sal de cálcio e levemente mais amarelado que o *Pigment Red* 48:4, sal de manganês. Este pigmento é estável termicamente até a temperatura de 240°C, se submetido ao excesso de temperatura, rapidamente a tonalidade da cor torna-se mais azul e opaca [41][42].

3.11.2 *Pigment Blue* 15

A ftalocianina de cobre azul é um complexo tetraazatetrabenzoporfina de cobre (II), conforme mostrado na Figura 3.35. A molécula adota uma estrutura planar completamente conjugada que exibe excepcional estabilidade. A célula unitária contém duas moléculas centro-simétrica [41][42].

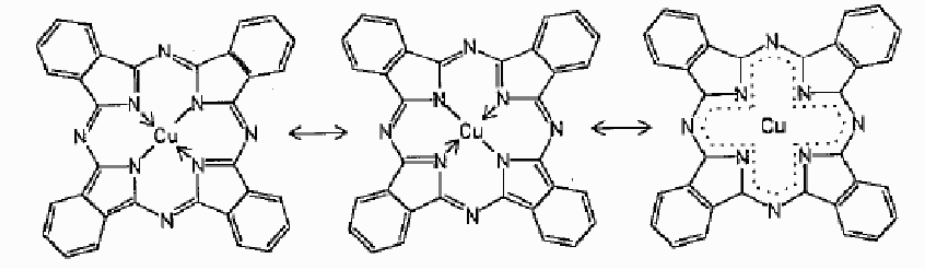


Figura 3.35 Estrutura química do *Pigment Blue* 15:1 (ftalocianina de cobre) [7]

A ftalocianina de cobre azul é polimórfica. Os difratogramas da Figura 3.36 apontam cinco diferentes modificações de cristais (α, β, γ, δ e ε). A estabilidade termodinâmica relativa das fases de cristal individual diminui na seguinte ordem: $\beta > \varepsilon > \delta > \alpha \approx \gamma$ [41][42].

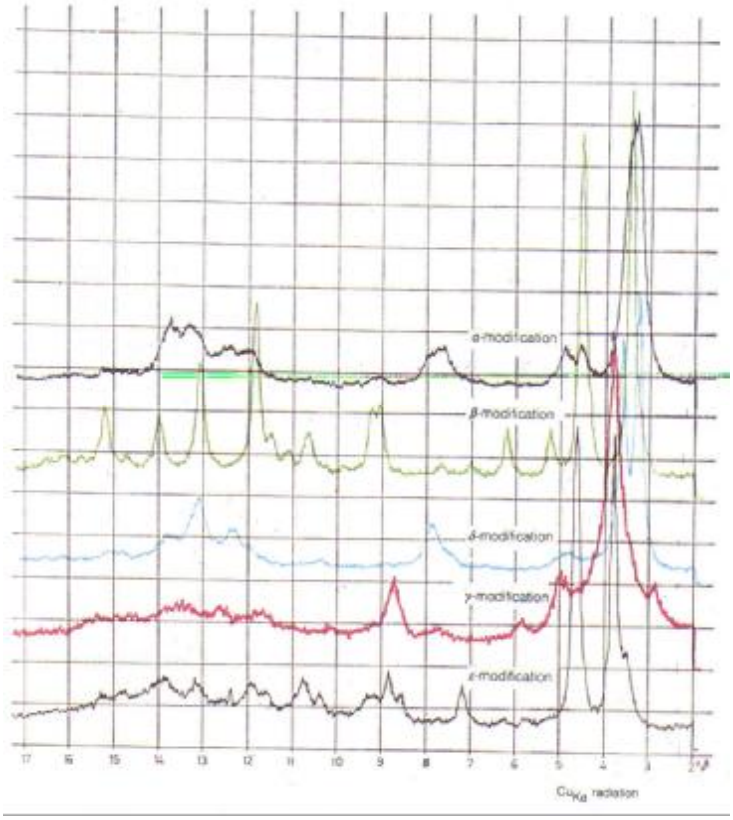


Figura 3.36 Difratogramas de raios-X das diferentes modificações cristalinas *do Pigment Blue* 15 [7]

O *Pigment Blue* 15:1 refere-se a forma α estabilizada da ftalocianina de cobre azul. Este pigmento possui boa resistência a solventes orgânicos, excelente resistência a luz e ao intemperismo e elevada estabilidade térmica (260°C podendo chegar a 300°C em alguns casos). A ftalocianina de cobre estabilizada é um pigmento que proporciona elevado poder tintorial em poliolefinas [41][42].

3.11.3 Características dos pigmentos orgânicos que influenciam no processo de dispersão

As propriedades de aplicação de um sistema veículo/partícula dependem muito da distribuição do tamanho de partícula do pigmento.

Aparentemente esta informação sugere uma correlação direta, seria fácil predizer as propriedades de aplicações de um sistema veículo/pigmento a partir de dados do pó do pigmento, se não fosse o fato que o tamanho de partícula de um pigmento em um meio não é normalmente o mesmo observado no pó [7].

Influência do tamanho de partícula no poder tintorial

A relação entre o tamanho de partícula e a habilidade de um sistema veículo/pigmento absorver a radiação eletromagnética visível, isto é, o poder tintorial de um pigmento em um meio de aplicação, é ilustrado na Figura 3.37 [7].

A habilidade de um dado pigmento absorver a luz aumenta com a diminuição do diâmetro da partícula e com o aumento da área superficial, até se aproximar de um ponto, onde as partículas são inteiramente translúcidas a luz incidente. A redução do tamanho da partícula além deste ponto não melhora o poder tintorial do sistema pigmentado [7].

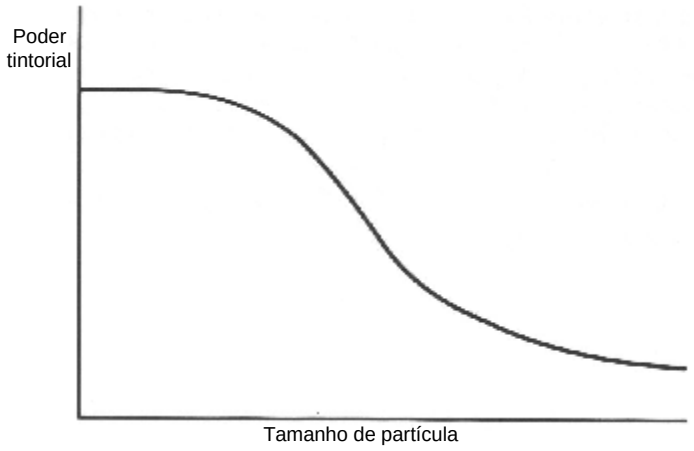


Figura 3.37 Relação entre tamanho de partícula e poder tintorial de um pigmento [7]

Influência do tamanho de partícula na dispersabilidade

Mantendo todas as condições de dispersão iguais, a dispersabilidade de um dado pigmento orgânico em um veículo particular é amplamente controlada pela distribuição de tamanho de partículas. Entretanto, os mecanismos latentes e a relação entre o tamanho de partícula e dispersabilidade são coisas complexas e não são fáceis de estudar. Embora o problema tenha sido discutido na literatura, muitas publicações falham ao prover informações detalhadas como o grau de aglomeração, estrutura superficial e preparação de pigmentos. Alguns estudos simplificam o problema por padronizar os pigmentos, por meio de uniformização de procedimentos, de modo a alcançar dispersabilidade igual e estrutura superficial igual ou similar [7].

A dispersabilidade de um pigmento depende do número de superfícies e bordas que podem por meio de forças superficiais atrativas unirem as partículas em agregados e aglomerados. Estas forças superficiais são funções do tamanho das partículas e da distribuição do tamanho. Teoricamente, partículas maiores têm menores forças superficiais e é mais fácil dispersar o aglomerado. Uma distribuição de partículas largas aumenta consideravelmente os números de pontos de adesão, permitindo que pequenas partículas se “colem” às partículas maiores. Simultaneamente, partículas pequenas preenchem totalmente ou parcialmente os interstícios e poros. Assim a superfície interna dos aglomerados, torna-se menos accessível de ser umectado pelo meio, e então reduz a taxa de umectação. Pigmentos com uma distribuição de tamanho de partícula estreita são, portanto mais facilmente dispersáveis comparados aos mesmos tipos de pigmentos com distribuição de tamanho de partículas mais larga [7].

Influência do tamanho de partícula no fluxo

A maioria do comportamento do fluxo e demanda reológicas de sistemas pigmentados são controlados essencialmente pelo tamanho de partícula do pigmento dispersado.

Comparativamente partículas grandes têm um ótimo poder de cobertura e consequentemente tem uma área superficial pequena para ser umectada. Os produtos resultantes exibem bom comportamento de fluxo e não são usualmente muito viscosos. Grandes quantidades de um dado pigmento podem ser trabalhadas no meio de aplicação sem afetar a reologia do sistema [7].

O efeito de tamanho da partícula pode ser negligenciado a altas taxas de cisalhamento, desde que a elevada viscosidade cisalhante é freqüentemente governada pela matriz, enquanto que a baixa viscosidade cisalhante é governada pela carga. Altas tensões de cisalhamento tendem não somente a quebrar as cargas aglomeradas, mas também causar redução do diâmetro e/ou comprimento, dependendo da forma da partícula. Complicações adicionais podem surgir à altas taxas de cisalhamento, que tendem a orientar partículas em diferentes graus dependendo do tamanho, rigidez, concentração e interações com a matriz [27].

Área superficial específica

A área superficial específica de um pigmento é a superfície em m^2 por um grama de pigmento. Valores típicos para pigmentos orgânicos variam entre 10 a 130 m^2/g [7].

A área superficial específica do pigmento, entretanto, não é um valor definitivo: é controlado por fatores tais como o método de determinação e os parâmetros experimentais. Dependendo do procedimento, os resultados experimentais podem refletir a geometria externa das partículas do pigmento ou também levar em consideração a área superficial interna, a qual é difícil para definir. Parâmetros tais como, tamanho molecular da substância adsorvida e geometria do pigmento, especialmente a porosidade, determinam quanto do total da área superficial específica é acessível para medição [7].

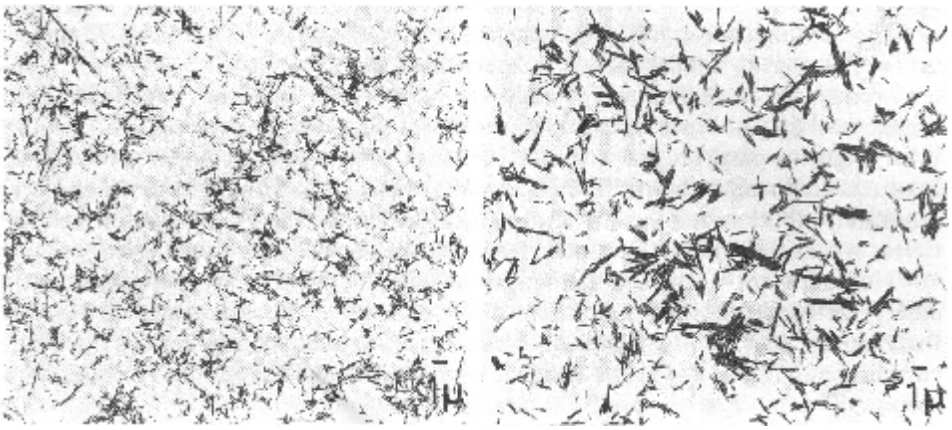
O método BET (Brunauer, Emmett e Teller), método de adsorção que trabalha com gases como o nitrogênio, argônio ou criptônio, é a técnica mais amplamente utilizada para medir a área superficial específica de pigmentos

orgânicos. Todos os métodos de adsorção de gás dependem da disponibilidade de toda superfície interna do pigmento, incluindo dentro dos aglomerados, para as moléculas do gás [7].

Em pigmentos orgânicos, entretanto, isto não é sempre verdadeiro, pois os resultados frequentemente obtidos são consideravelmente menores que os valores reais. Duas variedades de *Pigment Red* 168, cujas superfícies não sofrem um tratamento antes do experimento têm sido utilizadas para demonstrar este efeito.

O poder de cobertura superior da amostra 2 apresentada na Figura 3.38 foi relacionado com uma área superficial específica maior. Medições iniciais proporcionaram valores de 20,8 m^2/g e 36 m^2/g para as amostras 1 e 2, respectivamente, que permaneceu essencialmente constante mesmo após as amostras terem sido lavadas cuidadosamente com solventes orgânicos. Interessantemente, os resultados de BET contradizem as micrografias eletrônicas de ambas as amostras, as quais indicam que o tamanho de partícula da amostra 1 é relativamente pequena, enquanto que da amostra 2 é comparativamente mais grosso [7].

Os resultados experimentais mostram a tendência de aglomerados da amostra 1, os quais não estão disponíveis de serem umectados pela poliolefina e apresentam resistência à dispersão devido a não umectação pelo meio mesmo na presença de altas taxas de cisalhamento. A amostra 2, entretanto, dispersa facilmente sob as mesmas condições, o que melhora consideravelmente o poder tintorial. Os aglomerados na amostra 1 podem ser quebrados pela pré-dispersão da amostra numa cera fundida de polietileno de baixa massa molecular e simultaneamente aplicando força de cisalhamento no material antes de incorporar o pigmento na poliolefina. Não é surpresa que após o mesmo tratamento ter sido aplicados nas duas amostras, o poder tintorial e transparência da amostra 1 excedeu a amostra 2 [7].



Amostra 1: 20,8 m^2/g Amostra 2: 35,9 m^2/g

Figura 3.38 Micrografias eletrônicas do *Pigment Red* 168. O pigmento foi disperso em etanol utilizando ultrasom e vaporizado na lâmina de microscopia eletrônica [7]

3.12 Concentração máxima de pigmentos em polímeros fundidos

Muitas teorias utilizadas para predizer a viscosidade relativa de suspensões altamente carregadas contêm um termo que descreve a fração máxima de partículas empacotadas. Este termo, usualmente é dado pelo símbolo ϕ_{max}, que representa a concentração volumétrica máxima que pode ser alcançada, a qual corresponde ao ponto em que o fluxo viscoso cessa [43].

Esta concentração é definida como concentração volumétrica crítica de pigmentos (*Critical Pigment Volume Concentration – CPVC*), conceito amplamente utilizado no segmento de tintas, e é definida como sendo a proporção de volume de pigmento no volume do veículo, em que há meio suficiente para umectar todas as partículas de pigmento e preencher todos os vazios entre elas, não deixando excesso de veículo [44][45].

Holtzen, em seu estudo, determinou a concentração volumétrica crítica para dois tipos de dióxido de titânio dispersos em polietileno. Foram preparadas quatro formulações contendo 20%, 40%, 60% e 80% em peso de cada pigmento em resina de polietileno de baixa densidade, utilizando um

misturador interno. As curvas reológicas forma obtidas por reometria capilar (L/D = 15) na temperatura de 220°C, para as taxas de cisalhamento de $100s^{-1}$, $329s^{-1}$ e $775s^{-1}$. A concentração volumétrica de pigmento (ϕ) a 220°C para cada carga usada foi calculada a partir dos resultados de expansão térmica da resina. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 3.39. A curva foi construída utilizando a recíproca da viscosidade obtida na taxa de cisalhamento 550 s^{-1} de (η) em função da concentração volumétrica de pigmento (%). A linha foi extrapolada para o ponto onde a recíproca da viscosidade tende a zero (viscosidade infinitamente elevada). O valor obtido neste ponto é declarado como máximo de empacotamento possível ou a concentração volumétrica crítica [46].

A concentração volumétrica critica para composição contendo o dióxido de titânio tipo 1 é de 51,3% e para o dióxido de titânio tipo 2 é de 60,2% [46].

O modelo desenvolvido por **Bierwagen e Saunders**, indica que o empacotamento máximo para o pigmento a base de dióxido de titânio é de 0,68 (ϕ_{max} = 68%). Os valores encontrados no experimento acima, na temperatura de 220°C, estão abaixo do previsto pela teoria. Isto indica que a química da superfície das partículas permite mais ou menos fluxo de polímero fundido para preencher os interstícios entre elas [47].

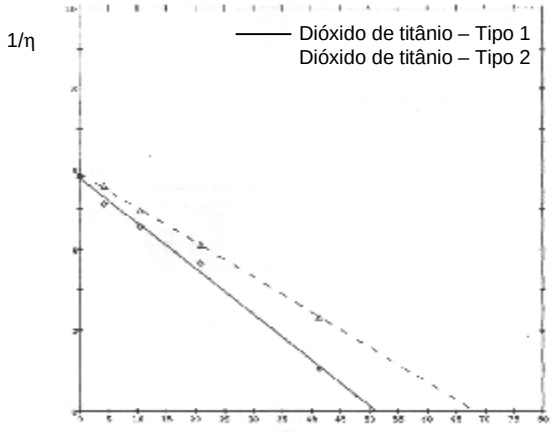


Figura 3.39 Recíproca da viscosidade obtida na taxa de cisalhamento de 550 s^{-1} (1/η) em função da concentração volumétrica de pigmento (%) para duas composições a base de PEBD com dois tipos de dióxido de titânio [46].

Efeitos significantes na reologia são usualmente observados em sistemas dispersos contendo cargas rígidas e reforços ou uma fase polimérica deformável. Em concentrações suficientemente elevadas, (acima de 10 % em volume), aumentando a concentração da fase rígida dispersa, os seguintes aspectos podem ocorrer [27]:

- Aumento na viscosidade, particularmente a baixas taxas de cisalhamento;
- Inferência com padrão de fluxo (orientação direcional de cargas, migração dependendo do perfil de fluxo);

Várias equações foram propostas para predizer a viscosidade cisalhante no polímero fundido contendo cargas de diferentes tamanhos e formas. A equação de Einstein foi utilizada na tentativa de relacionar a viscosidade do meio com a fração volumétrica de cargas, em estudos realizados há mais de 100 anos.

Einstein derivou a equação da viscosidade com base na teoria hidrodinâmica para dispersões diluídas de partículas esféricas pequenas, conforme apresentada na equação abaixo [48] [49].

$$\eta = \eta_0 (1 + k_E.\Phi) \qquad (3.8)$$

Onde η e η_0 são as viscosidade da dispersão e do meio, k_E é um coeficiente de forma e Φ a fração volumétrica de pigmento.

A equação de Mooney válida para toda variação de concentração, incorpora a fração máxima de empacotamento (ϕ_m).

$$Ln (\eta_c/\eta_m) = (K_e.V_f)/ (1 – V_f/\phi_m) \qquad (3.9)$$

O valor de K_e depende da razão de aspecto e do grau de aglomeração, é igual a 2,5 para esferas e $2,5/V_a$ para aglomerado de esferas (onde V_a é a fração em volume de aglomerado) e até 10 para forma de bastão, dependendo do grau de orientação, o que depende do taxa de cisalhamento [27].

Um outro exemplo de equação pode ser mostrado, onde os coeficientes A, B e ψ são funções das propriedades dos componentes, das características

de empacotamento e da razão de aspecto.

$$\eta_c/\eta_m = (1 + AB\Psi V_f)/ (1 - B\Psi V_f) \quad (3.10)$$

Inúmeras outras equações têm sido usadas para explicar observações experimentais pela incorporação de elevadas frações volumétricas, fatores de forma, razão de aspecto, características de empacotamento, parâmetros de interações e parâmetros de comportamento de fluxo não newtoniano [27].

Estudos do efeito da fração volumétrica e taxa de cisalhamento mostram que a viscosidade aumenta com o aumento da fração em volume de cargas e o efeito é mais pronunciado a baixas taxas de cisalhamento, não há mobilidade na fração máxima de empacotamento. Valores de escoamento (*yield*) devido à formação de redes estruturadas são possíveis a baixas taxas de cisalhamento e, usualmente, a altas cargas de partículas com dimensões abaixo de um mícron. Fundidos altamente carregados são tipicamente não newtonianos; altas taxas de cisalhamento tendem a orientar partículas com formas mais alongadas reduzindo a viscosidade efetiva do sistema [27].

Marcincin e colaboradores aplicaram estes conceitos em seu trabalho, onde foram estudadas quatro composições utilizando os pigmentos, *Pigment Yellow* 95 (diazo), *Pigment Green* 7 (ftalocianina de cobre clorada), *Pigment Red* 177 (antraquinona) e *Pigment Black* 7 (negro-de-fumo) dispersos em resina de polipropileno e dispersantes de baixa massa molecular e oligômeros com grupos funcionais polares [50].

As composições foram preparadas em homogeneizador de alta velocidade à temperatura constante de 80°C por 10 min. E as propriedades reológicas foram medidas em reômetro rotacional.

O coeficiente de forma k_E da equação 4.9 acima foi determinado e os resultados estão apresentados na Figura 3.40.

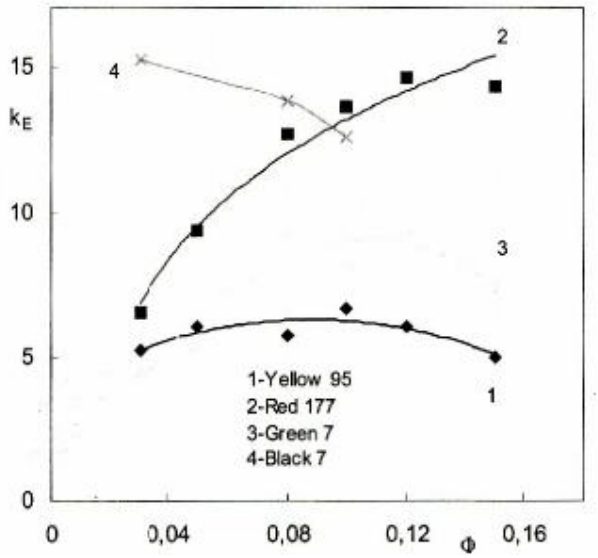


Figura 3.40 Dependência do coeficiente de forma (K_E) com a fração volumétrica de pigmento (Φ) em PP a 80°C. [50]

O coeficiente de forma (k_E) expressa a forma da partícula sólida e seus aglomerados. Os resultados da Figura 3.40 mostram valores de k_E significantemente maiores para o pigmento em PP que a forma esférica ideal ($k_E \approx 2,5$). A forma aglomerada para o *Pigment Yellow* 95 (diazo) e para o *Pigment Black* 7 (negro-de-fumo) não altera muito com a concentração de pigmento no polipropileno, mas k_E para o *Pigment Black* 7 é três vezes maior que o observado para o *Pìgment Yellow* 95. Um aumento moderado de k_E com o aumento da concentração de pigmento é exibida pelo *Pigment Green* 7 (ftalocianina de cobre clorada) e uma forte dependência com a concentração de pigmento é observada para o *Pigment Red* 177 (antraquinona). O negro-de-fumo e a antraquinona exibem uma forma assimétrica maior de partículas de pigmento em polipropileno [49][50].

A influência da viscosidade em função da concentração de pigmento pode ser avaliada por meio do desenho esquemático mostrado na Figura 3.41. Nesta figura, pode-se observar a região definida como a melhor área para a produção contínua de concentrados de cor [51].

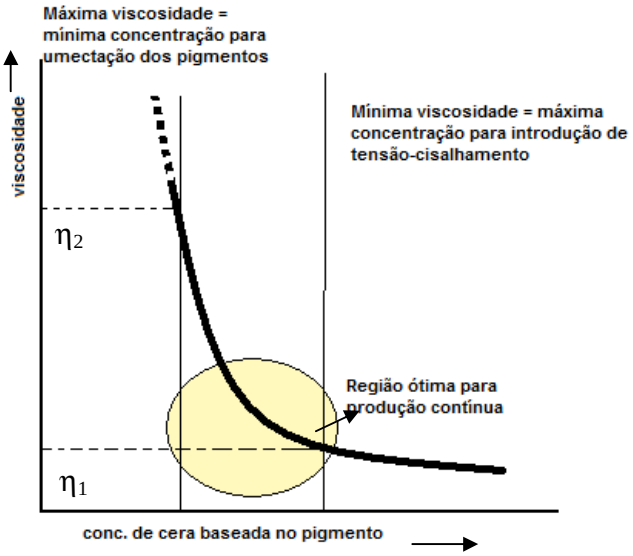


Figura 3.41 Definição da região ótima de trabalho em produção contínua de *masterbatch* [51]

3.13 Obtenção dos concentrados monodispersos

Para produzir concentrados de cores, dois processos são usados: a pré-mistura em misturadores estáticos de alta rotação e a extrusão em dupla rosca.

O processo de pré-mistura é amplamente usado pela indústria, onde a extrusora é alimentada por uma mistura homogênea de polímero, pigmento e agente dispersante. Em alguns casos estas pré-misturas são produzidas numa etapa anterior em misturadores universais em bateladas. Normalmente, esta pré-mistura alimenta a extrusora por meio de uma unidade de dosagem volumétrica [26].

A extrusora tem a função de dispersar e homogeneizar, isto é, dispersar e distribuir os pigmentos no polímero fundido.

Vários roscas, elementos de mistura e malaxagem permitem adaptar a geometria da rosca para a mistura ideal entre polímero, aditivo e pigmento.

A Figura 3.42 mostra a geometria, na qual podem ser obtidos os *masterbatches* grau fibra, que apresenta o maior desempenho para a melhor dispersão.

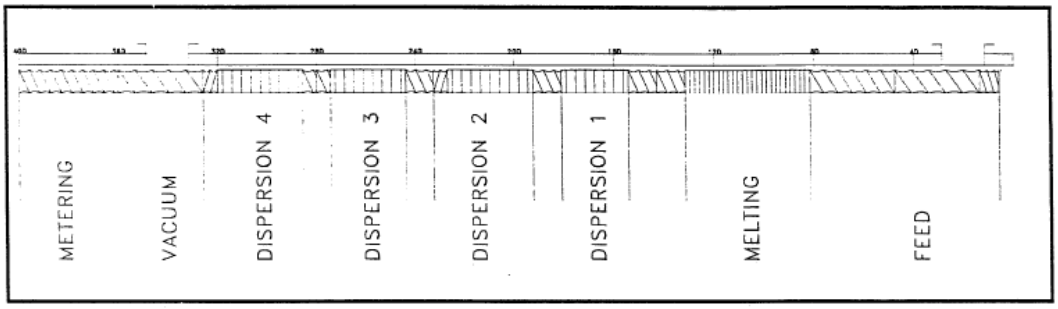


Figura 3.42 Perfil de rosca para alta dispersão em masterbatch, L/D = 40 com quatro zonas de dispersão [52]

A melhor dispersão é obtida por meio de quatro zonas de dispersão na extrusora dupla rosca. De modo a melhorar a mistura transversal, elementos de transporte de passo curto são incluídos após a segunda e a quarta zona de dispersão. Nas zonas de dispersão o barril é resfriado na capacidade máxima, de modo a neutralizar a energia térmica proveniente do cisalhamento. Deste modo, o superaquecimento do material pode ser evitado [52].

Pesquisas internas realizadas pela Clariant, apresentam o perfil de rosca mostrada na Figura 3.43, como sendo o perfil adequado para atingir a melhor dispersão em concentrados de cores e a Figura 3.44 apresenta o perfil de temperatura sugerido [53].

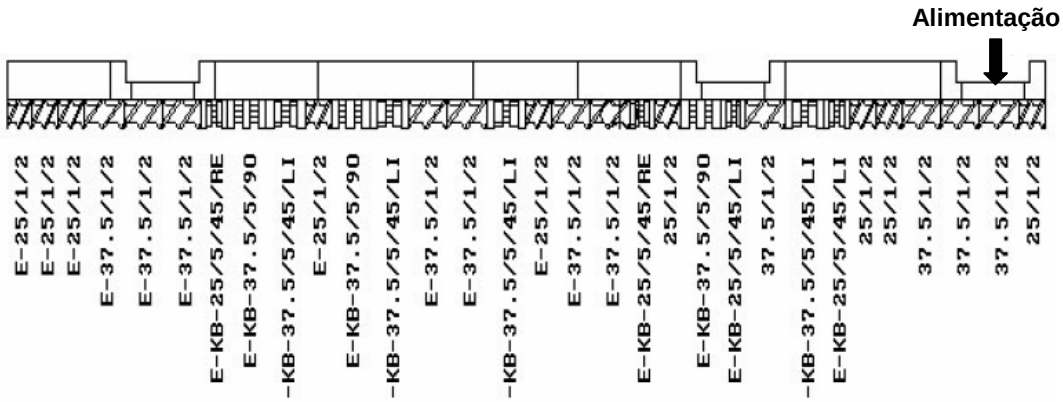


Figura 3.43 Perfil da extrusora dupla rosca para melhorar dispersão de pigmentos [53]

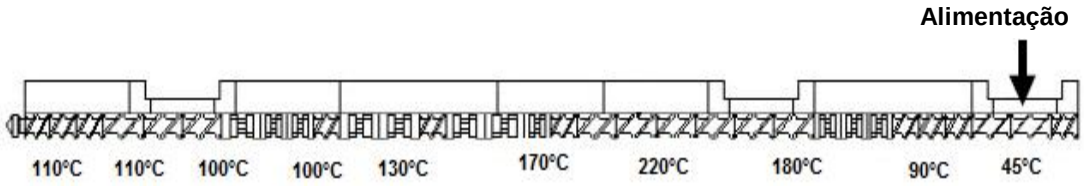


Figura 3.44 Perfil de temperatura sugerida para dispersão de pigmentos orgânicos em cera de polipropileno metalocênica [53]

Com base nos fundamentos teóricos e na revisão bibliográfica foi possível constatar a limitação de artigos publicados sobre concentrados de cor e dispersão de pigmento em polímero fundido, cuja maior parte das informações sobre estes tópicos foi obtida a partir da busca de patentes. Os artigos e livros referentes aos pigmentos orgânicos e dispersantes (umectantes) definem os conceitos de dispersão relacionados à área de tintas e, algumas vezes em soluções poliméricas, cujos modelos matemáticos estudados para predizer as propriedades finais do produto não podem ser aplicados diretamente aos sistemas poliméricos fundidos. A maioria dos trabalhos realizados sobre dispersão de pigmentos em polímeros fundidos foram estudos internos executados pelos próprios fabricantes de pigmentos e que nem sempre estão disponíveis para consulta pública.

Nesta dissertação pretendeu-se estudar a influência das características dos pigmentos orgânicos, tais como, área superficial específica, distribuição de tamanho de partícula e formato das partículas na dispersão e distribuição no polímero fundido com a finalidade de fornecer embasamento técnico sobre a coloração de plásticos, tema este muito difundido no mercado, porém baseado no empirismo.

Além disso, esta dissertação pretendeu abordar os conceitos de CPVC, amplamente utilizado na área de tintas, visando identificar a formulação ótima do concentrado de cor. Este conceito foi aplicado por **Holtzen**, no estudo da dispersão de dióxido de titânio em polietileno, o que sugeriu a possibilidade de estender este conceito aos pigmentos orgânicos, porém como as características de tamanho e forma das partículas são muito diferentes entre as classes de pigmentos orgânicos e inorgânicos, algumas adaptações no método

foram realizadas o que tornou este estudo inédito na área de coloração de polímeros.

Outra proposta deste trabalho foi definir as melhores condições de processamento por meio de um delineamento de experimentos, além da montagem do perfil de rosca da extrusora com base nas curvas reológicas obtidas para a resina selecionada para este estudo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno

O polipropileno homopolímero de alta fluidez e distribuição estreita de massa molecular (resina de especificação H 214, fornecida pela Braskem) foi utilizado como veículo polimérico para a produção dos concentrados de cor. Conforme informações do fabricante, esta resina é obtida pelo processo Ziegler-Natta, sendo indicada para a extrusão de filamentos contínuos para cordas, tapetes e malharias e, também, para não tecidos pelo processo *Spunbonded*. Na Tabela 4.1, encontram-se as propriedades típicas da resina, segundo o fabricante.

Tabela 4.1 Propriedades típicas da resina de PP

Propriedade	Método	Valor
Índice de Fluidez (230ºC/2,16Kg)	ASTM D 1238	30 g/10min
Densidade	ASTM D 792	0,905 g/cm^3

4.1.2 Pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15)

O *Pigment Blue* 15:1 com estrutura química a base de ftalocianina de cobre azul α estável, (nome comercial Azul Sólido PV A4R, fornecida pela Clariant) foi utilizado como uns dos pigmentos para a produção dos concentrados de cor. Conforme informações do fabricante, esta matéria-prima pertence à classe de pigmentos de alto desempenho que possuem fácil dispersão em plástico, são especificamente adequados para aplicações em fibras e tem limite de valor de filtro de pressão controlado conforme norma EN

13900-5 “Determinação de valor de filtro de pressão (FPV)”. Na Tabela 4.2 encontram-se as propriedades típicas deste pigmento, segundo o fabricante.

Tabela 4.2 Propriedades típicas do pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15:1).

Propriedade	Método	Valor
Resistência térmica	DIN EN 12877	300 °C
Densidade	ISO 787 – parte 23	1,61 g/cm^3

4.1.3 Pigmento ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48:3)

O *Pigment Red* 48:3 com estrutura química a base de laca de estrôncio, (nome comercial Graftol Vermelho Fogo 3RLP, fornecido pela Clariant) foi utilizado como uns dos pigmentos para a produção dos concentrados de cor. Conforme informações do fabricante, esta matéria-prima pertence à classe de pigmentos que variam de clássicos à nova química orgânica e tem limite de valor de filtro de pressão controlado conforme norma EN 13900-5 “Determinação de valor de filtro de pressão (FPV)”. Na tabela 4.3 encontram-se as propriedades típicas deste pigmento, segundo o fabricante.

Tabela 4.3 Propriedades típicas do pigmento ácido beta-oxonaftólico (*Pigment Red* 48:3).

Propriedade	Método	Valor
Resistência térmica	DIN EN 12877	240 °C
Densidade	ISO 787 – parte 23	1,84 g/cm^3

4.1.4 Ceras PP metalocênica e PE oxidada

A cera de polipropileno metalocênica (nome comercial Licocene PP 1602, fornecida pela Clariant) foi utilizada como um dos meios umectantes.

Conforme informações do fabricante, esta cera pertence à categoria de ceras especiais desenvolvidas para melhorar a dispersão de pigmentos em resina de polipropileno em filmes finos e fibras. Na Tabela 4.4, encontram-se as propriedades típicas da cera, segundo o fabricante.

Tabela 4.4 Propriedades típicas da cera de polipropileno.

Propriedade	Método	Valor
Ponto de amolecimento	ASTM D 3104	~88 °C
Viscosidade	DIN 53018 a 170 °C	~7000 mPa.s
Densidade	ISO 1183	~0,87 g/cm^3

A cera de polietileno oxidada (nome comercial A-C 629A, fornecida pela Honeywell) foi utilizada como um dos meios umectantes. Conforme informações do fabricante, esta cera pelo fato de ser oxidada possui uma polaridade que melhora a dispersão de pigmentos em resina poliolefínicas. Na Tabela 4.5, encontram-se as propriedades típicas da cera oxidada, segundo o fabricante.

Tabela 4.5 Propriedades típicas da cera de poletileno oxidada

Propriedade	Método	Valor
Ponto de gota	ASTM D 3954	101 °C
Viscosidade	Brookfield a 140 °C	200 cps
Densidade	ASTM D 1505	0,93 g/cm^3

4.1.5 Dispersante com grupos afínicos

O dispersante com grupos afínicos à base de carbonila (nome comercial Solplus DP310, fornecida pela Lubrizol) foi utilizado como um dos meios umectantes. Conforme informações do fabricante, este dispersante é de alto desempenho recomendado para aplicações em fibras de polipropileno e poliamida. Na Tabela 4.6, encontram-se as propriedades típicas deste dispersante, segundo o fabricante.

Tabela 4.6 Propriedades típicas do dispersante com grupos afínicos.

Propriedade	Método	Valor
Temperatura de fusão	Não informado	105,5 °C
Densidade	Não informado	0,952 g/cm^3

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização da resina termoplástica

Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento de fusão da resina foi analisado por meio do ensaio de DSC (ASTM D 3418), realizado em equipamento Mettler Toledo, modelo DSC822^e, utilizando o nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL/min. As taxas de aquecimento e resfriamento foram mantidas constantes em 10°C/min. O procedimento adotado para a obtenção dos termogramas foi: aquecimento a partir de 25°C até 200°C e permanência de 10 minutos nesta temperatura para eliminar toda a história térmica e de cisalhamento de processamentos anteriores; somente depois o polímero foi resfriado até 25°C, e logo em seguida, aquecido novamente até 180°C.

Caracterização reológica

O comportamento reológico da resina foi avaliado por meio de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), a baixas e altas taxas de cisalhamento, nas temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C, conforme condições descritas a seguir:

Baixas taxas de cisalhamento: a curva reológica foi obtida em reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific, de deformação controlada, em geometria de placas paralelas de 25 mm e distância entre placas de 1 mm, em

ambiente inerte de nitrogênio. A faixa de taxa de cisalhamento explorada foi de 0,01 s^{-1} a 10 s^{-1}.

Altas taxas de cisalhamento: a curva reológica foi obtida em reômetro capilar, marca Instron, com capilar de comprimento (l) de 25,52 mm e diâmetro (d) de 0,76 mm e, portanto, razão l/d igual a 33. A faixa de cisalhamento explorada foi de 10 s^{-1} a 1500 s^{-1}. Este ensaio foi executado conforme norma ASTM D 3835.

Determinação da massa molecular (MM) e da distribuição de massa molecular (DMM)

A massa molecular e a distribuição de massa molecular foram determinadas pela técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. As condições de análise utilizadas foram: solvente 1,2,4 triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1 g/L de BHT, na temperatura de 140°C e fluxo de 1 mL/min. Este ensaio foi realizado pela Braskem conforme normas ISO 16014 partes 1, 2 e 4 e norma ASTM D 3016.

4.2.2 Caracterização dos pigmentos

Determinação da área específica e do tamanho e volume de poros por BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A área específica superficial e o tamanho e volume de poros dos pigmentos foram determinadas por meio da análise da isoterma de adsorção pelo método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), no equipamento Quantachrome Autosorb, da Quantachrome Corporation utilizando com gás de adsorção o nitrogênio.

Determinação da umidade

A umidade dos pigmentos foi determinada em balança de infravermelho da marca Denver Instruments, modelo Mark 2HP e determinada conforme metodologia proposta na norma ASTM D 6980. A amostra foi aquecida a partir da temperatura de 30°C até 100°C e mantida nesta temperatura até massa constante.

Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partículas foi realizada em analisador de tamanho de partículas por espalhamento de *laser* em equipamento da OMEC Technology, marca Easysizer 20. Ensaio realizado pela Clariant.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os pigmentos foram dispersos no ultrassom com tolueno e observados por MEV marca Philips FEG modelo XL30 e operado na voltagem de 20kV, com o objetivo de analisar o tamanho e o formato das partículas.

4.2.3 Caracterização das ceras e do dispersante

Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento de fusão das ceras e do dispersante foi analisado por meio dos ensaios de DSC baseado na norma ASTM D 3418, realizado em equipamento Mettler Toledo, modelo DSC822^{e}, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL/min. As taxas de aquecimento e resfriamento foram mantidas constantes em 10°C/min. O procedimento adotado para a obtenção dos termogramas foi: aquecimento a partir de 25°C até 200°C e permanência de 10 minutos nesta temperatura para eliminar toda a

história térmica e de cisalhamento de processamentos anteriores; somente depois o polímero foi resfriado até 25°C, e logo em seguida, aquecido novamente até 180°C.

Avaliação da estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das ceras e do dispersante foi verificada por meio da análise termogravimétrica (TGA). Os ensaios foram realizados em um equipamento da Mettler Toledo, modelo SDTA 851^{e}, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min, a partir de 25°C até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Caracterização reológica

O comportamento reológico das ceras e do dispersante foi avaliado por meio de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), a baixas taxas de cisalhamento, na temperatura de 200°C, conforme condições descritas a seguir:

Baixas taxas de cisalhamento: a curva reológica foi obtida em reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific, de deformação controlada, em geometria de cilindros concêntricos (“Box Couette”), com diâmetro nominal do cilindro externo de 34 mm e do cilindro interno 32 mm. Volume utilizado de aproximadamente 13,5 mL. A faixa de taxa de cisalhamento explorada foi de 0,01 s^{-1} a 100 s^{-1}.

4.2.4 Obtenção das composições para a determinação da concentração volumétrica crítica (CPVC)

Preparação das amostras

As formulações utilizadas para a determinação da concentração volumétrica crítica (CPVC) foram definidas com base nas patentes de Hohner e

colaboradores [29], Hull e colaboradores [30], Zeisberger [31], Sakamura e Shimizu [32] e Varlet [33], bem como de orientações de fornecedores. Conforme apresentadas nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7 Formulações utilizadas no estudo do CPVC para o pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15:1)

Componentes	**Formulações (% peso)**											
	A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**A10**	**A11**	**A12**
Polipropileno	60	55	50	45	60	55	50	45	85,5	78	71	63,5
Pigment Blue 15:1	10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20	25
Cera de PP	30	30	30	30								
Cera PE oxidada					30	30	30	30				
Dispersante									4,5	7	9	11,5

Tabela 4.8 Formulações utilizadas no estudo do CPVC para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48:3)

Componentes	**Formulações (% peso)**											
	V1	**V2**	**V3**	**V4**	**V5**	**V6**	**V7**	**V8**	**V9**	**V10**	**V11**	**V12**
Polipropileno	60	55	50	45	60	55	50	45	85,5	78	71	63,5
Pigment Red 48:3	10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20	25
Cera de PP	30	30	30	30								
Cera PE oxidada					30	30	30	30				
Dispersante									4,5	7	9	11,5

O teor de dispersante utilizado foi com base na dosagem recomendada pelo fornecedor, sendo utilizado 45% sob a quantidade de pigmento presente na fórmula.

As formulações foram preparadas em homogeneizador de alta rotação, marca M. H. Equipamentos, com capacidade de 250 g. Todos os componentes de cada fórmula foram adicionados simultaneamente no equipamento e as

formulações foram fundidas por cisalhamento utilizando uma velocidade de rotor de 5450 rpm.

A massa fundida obtida foi prensada em prensa quente da marca Luxor (pressão máxima de trabalho de 210 Kgf/cm^2) a 200°C para a obtenção de uma placa fina, seguida de resfriamento em prensa fria da marca M. H. Equipamentos, utilizando água na temperatura de 18°C. A placa foi picotada em guilhotina para a obtenção de pequenos pedaços de concentrado da dimensão dos grânulos da resina.

Caracterização reológica

O comportamento reológico das formulações foi avaliado por meio de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), a baixas e altas taxas de cisalhamento, na temperatura 200°C, conforme condições descritas a seguir:

Baixas taxas de cisalhamento: a curva reológica foi obtida em reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific, de deformação controlada, em geometria de placas paralelas de 25 mm e distância entre placas de 1 mm, em ambiente inerte de nitrogênio. A faixa de taxa de cisalhamento explorada foi de 0,01 s^{-1} a 10 s^{-1}.

Altas taxas de cisalhamento: a curva reológica foi obtida em reômetro capilar, marca Instron, com capilar de comprimento (l) de 25,52 mm e diâmetro (d) de 0,76 mm e, portanto, razão L/D igual a 33. A faixa de cisalhamento explorada foi de 10 s^{-1} a 1500 s^{-1}. Este ensaio foi executado conforme norma ASTM D 3835.

A concentração volumétrica crítica de pigmento (CPVC) foi determinada para uma taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1}, construindo-se um gráfico do inverso da viscosidade pela concentração volumétrica de pigmentos. O ponto extrapolado da curva no qual a recíproca da viscosidade tende a zero, foi definido como a concentração volumétrica crítica de pigmento. Esta taxa de cisalhamento foi escolhida porque sabe-se que a baixas taxas de cisalhamento

as interações polímero-pigmento-dispersante são menos particuladas do que à altas taxas de cisalhamento.

4.2.5 Processamento das formulações

A formulação definida por meio do cálculo do CPVC foi misturada em misturador estático Henschell, nas condições descritas na Tabela 4.9. Foram adotadas duas seqüências de mistura:

- Pigmento e cera/dispersante e após um minuto de homogeneização foi adicionada a resina em pó;
- Resina e cera/dispersante e após um minuto de homogeneização foi adicionado o pigmento.

Após a homogeneização prévia as amostras foram extrudadas em extrusora dupla rosca co-rotacional da marca Fresia Macross 46 mm, L/D 38 e velocidade máxima de rotação de 400 rpm. Os fios obtidos foram resfriados em água, secos e granulados.

Tabela 4.9 Condições de mistura das formulações em misturador estático

Condições	**Composição (pigmento azul ou vermelho + resina)**		
	Cera PP	**Cera PE Oxidada**	**Dispersante**
Velocidade de mistura, mínima (rpm)	1000	1000	1000
Velocidade de mistura, máxima (rpm)	1770	1770	1770
Temperatura de mistura (°C)	90	50	60
Temperatura de descarregamento (°C)	30	30	30
Tempo de mistura (min)(*)	12 a 26	2,5 a 8,5	4 a 10

(*) Em função da velocidade de mistura. Maior a velocidade, menor o tempo de mistura.

A mistura à temperatura ambiente foi impossibilitada, pois à medida que o homogeneizador entrava em funcionamento, o cisalhamento gerado pelo movimento do rotor elevava a temperatura da mistura. Para melhorar o controle deste parâmetro, optou-se pela mistura em temperatura elevada. A temperatura de mistura foi definida com base em observações práticas durante o experimento, sendo que a temperatura máxima de trabalho foi verificada como sendo aproximadamente 50°C abaixo da temperatura máxima de fusão de cada meio umectante (cera ou dispersante).

Definição do perfil de rosca da extrusora dupla rosca

O perfil de rosca da extrusora foi definido com base no comportamento reológico da resina e nos perfis de rosca estabelecidos nos estudos de Sauer e Hess. Na região da alimentação, foram utilizados elementos de condução de passo largo para maximizar a entrada das matérias-primas na extrusora. Na região de plastificação foram utilizadas combinações de elementos de mistura de baixo e alto ângulo para promover as misturas dispersiva e distributiva, respectivamente, além de elemento de passo reverso, uma nova região de elementos de condução de passo largo foi introduzida seguida por uma nova seqüência de elementos de mistura de baixo e alto ângulo e assim sucessivamente até completar o perfil da rosca. Na finalização do perfil da rosca foi utilizada uma seqüência curta de elementos de condução para não haver tempo de o polímero relaxar e perder toda a dispersão obtida durante o processamento.

O perfil de rosca desenvolvido para este trabalho é representado esquematicamente na Figura 4.1.

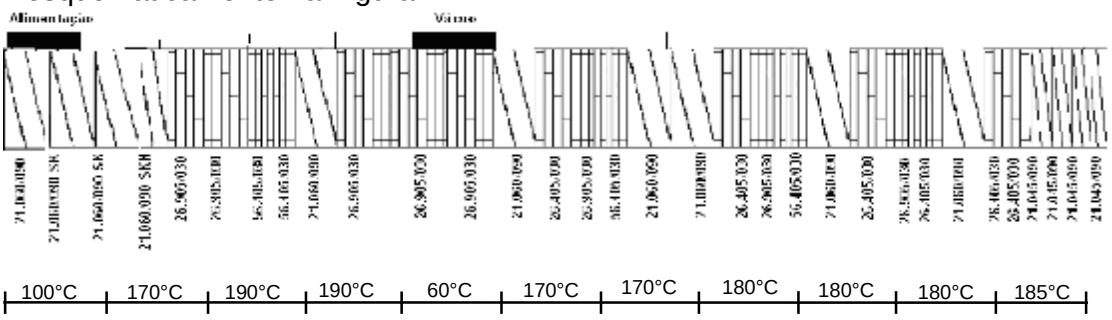


Figura 4.1 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados

Os elementos 21 são de condução de passo direito, sendo que os designados com a sigla SK são de ângulo reto e o SKN é de transição. Os elementos 26 são de malaxagem de passo direito e os elementos 56 são de malaxagem de passo esquerdo.

O perfil de temperatura adotado para o processamento das formulações foi de: 100°C (zona 1 - alimentação), 170°C (zona 2), 190°C (zona 3), 190°C (zona 4), , 60°C (zona 5 – degasagem), 170°C (zona 6), 170°C (zona 7), 180°C (zona 8), 180°C (zona 9), 180°C (zona 10) e 185°C (zona 11 – matriz). Este perfil de temperatura é um pouco abaixo do perfil estabelecido por Martins [55] em seu trabalho, devido o uso da resina em pó favorecer a troca de calor e fundir mais rápido e devido ao elevado teor de cera/dispersante na formulação.

Delineamento de experimentos

Um planejamento de experimentos baseado em princípios estatísticos permite a extração do máximo de informação útil do sistema em estudo fazendo um número mínimo de experimentos de forma econômica e eficiente.

O delineamento de experimentos consiste de séries de execuções, ou testes, nos quais mudanças intencionais são feitas simultaneamente para variáveis de um processo, e respostas são observadas. O delineamento de experimentos pode ser utilizado para determinar quais fatores têm um efeito significativo em uma resposta, identificar o efeito de uma interação entre duas variáveis, otimizar o desempenho de um processo, reduzir o tempo de desenvolvimento de novos produtos, reduzir a variação em um processo e determinar configurações ótimas de fatores, que otimizam todas as respostas, incluído considerações de custo e segurança [56].

Em um planejamento de experimentos, o primeiro passo a ser tomado é definir quais são os fatores e o intervalo de variações razoáveis para cada um e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que podem ser controladas e as respostas são as variáveis de saída do sistema e que podem ser ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores [57].

Para este estudo foi adotado o experimento fatorial completo em dois níveis (2^k, onde k é o número de fatores ou variáveis independentes). Um experimento fatorial completo mede todas as combinações dos níveis dos fatores experimentais. As combinações dos níveis dos fatores representam as condições experimentais nas quais as repostas são mensuradas. Cada condição experimental é um ensaio e cada resposta medida é uma observação. A lista das combinações é chamada de matriz de planejamento. No planejamento de experimentos costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+1) e (-1), respectivamente [57].

O trabalho foi conduzido em um nível de significância (α) de 0,05, o qual corresponde a um intervalo de 95% de confiança. O intervalo de confiança é um intervalo de valores que inclui o valor verdadeiro do parâmetro da população, com uma determinada probabilidade, denominada nível de confiança [59]. Ao tomar decisões finais sobre um delineamento de experimentos fatorial, um nível α baixo pode ser apropriado (por exemplo, 0,05). Ao analisar muitos fatores que contribuem para a variabilidade da resposta, é adequado escolher um nível α alto, de modo que os termos “limites” sejam retidos e levados em consideração em análises posteriores [56].

Para identificar os efeitos e as interações entre os fatores mais significativos, são utilizadas técnicas estatísticas analíticas e gráficas. A técnica analítica mais comumente utilizada é a Análise de Variância (ANOVA), que divide a variação total em variação resultante dos efeitos principais, dos efeitos de interação e do erro. A técnica gráfica pode ser avaliada pelo gráfico de Pareto dos efeitos.

A significância estatística pode ser avaliada pelo nível-p, admitindo que os erros sigam uma distribuição normal. Quanto menor o valor de p, mais forte é a evidência de interação [58]. O valor p é comparado com nível de significância (α) estabelecido para o estudo, às interações e efeitos dos fatores significativos existem somente se o valor p for menor que o nível de significância.

Todo o estudo de delineamento de experimentos, desde a matriz de planejamento até a obtenção e análise dos resultados, foi conduzido utilizando o *software* estatístico MINITAB 15.

As variáveis selecionadas neste estudo foram: seqüência de mistura, velocidade de mistura e velocidade da rosca de extrusão. A matriz de planejamento está apresentada na Tabela 4.10. Esta matriz foi repetida para cada composição estudada, sendo a mesma seqüência repetida seis vezes (dois pigmentos e três meios dispersantes).

Os principais efeitos observados para a avaliação dos fatores e de suas interações mais significativas foram os valores de filtro de pressão e o poder tintorial.

Tabela 4.10 Matriz de planejamento do experimento

Seqüência de execução do experimento	**Seqüência de mistura(*)**	**Velocidade de mistura**	**Velocidade da rosca de extrusão**
1	A	1800	400
2	B	1800	400
3	A	1000	400
4	A	1800	200
5	B	1000	200
6	B	1800	200
7	A	1000	200
8	B	1000	400

(*) **A:** mistura da resina com a cera ou dispersante por um minuto, seguida da adição do pigmento e mistura até atingir a temperatura definida na Tabela 5.9 para cada meio dispersante.

B: mistura do pigmento com a cera ou dispersante por um minuto, seguida da adição da resina e mistura até atingir a temperatura definida na Tabela 5.9 para cada meio dispersante.

4.2.6 Caracterização das formulações

Avaliação da dispersão por meio do valor de pressão de filtro

A avaliação do grau de dispersão das composições testadas nas diversas condições definidas no delineamento de experimentos foi determinada por meio do valor de pressão de filtro (DIN EN 13900-5). Os ensaios foram realizados em um equipamento da Filtertest Weber modelo ET 20207, tela de filtro aço inox PZ25L; malha 33-37 microns. A resina utilizada para teste foi o PP H 105 da Braskem com índice de fluidez de 40 g/10min. Rotação e pressão da bomba de 18 rpm e 50 bar, respectivamente. O teste foi conduzido a 220°C utilizando como composição 12,5 g do concentrado e 187,5 g de resina virgem o que equivale a 5 g de pigmento puro.

O valor de pressão de filtro consiste da diferença entre a pressão inicial e a pressão máxima gerada numa extrusora com um conjunto de telas definido relacionada com o teor de pigmento presente na composição avaliada [60].

O teste se baseia em passar por uma extrusora de rosca simples uma resina teste (neste caso, PP H 105) para estabilizar o equipamento (pressão inicial) em seguida a mistura é adicionada, que consiste do concentrado de cor e um polímero básico para teste. A mistura é forçada a passar por um conjunto de telas, antes da qual se localiza uma bomba de engrenagem que controla a velocidade do fluxo e mantém a vazão constante, a seguir se encontra um transdutor de pressão da massa fundida onde a leitura da pressão é realizada. O teste é então finalizado com a resina teste. A diferença entre a pressão inicial e a pressão máxima é usada para calcular o valor de pressão de filtro (*filter pressure value – FPV*) [60].

Na Figura 4.2 é apresentada uma representação esquemática do equipamento de medição do valor de pressão de filtro.

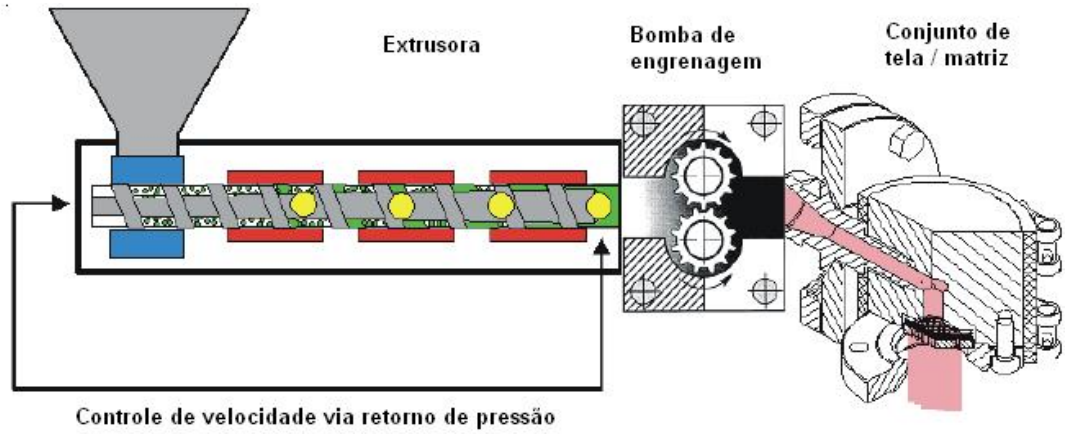


Figura 4.2 Representação esquemática do equipamento de medição da pressão de filtro [61].

O valor de pressão de filtro (FPV) definido como o aumento de pressão por grama de colorante é calculado usando a equação:

$$FPV = (p\text{máx} - ps)/\ mc \qquad (4.1)$$

Onde: FPV = valor de pressão de filtro em bar/g

*p*s = pressão inicial

*p*máx = pressão máxima

*m*c = quantidade de colorante utilizado no teste

Avaliação da dispersão por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para corroborar com o resultado obtido pela avaliação do valor de pressão de filtro (FPV), foram realizadas as análises das micrografias de diversas composições com melhores e com o piores resultados de dispersão determinado pelo valor de pressão de filtro (FPV) e poder tintorial.

Para a realização deste ensaio as amostras foram preparadas por prensagem dos grânulos para a obtenção de uma lâmina muito fina e foram observadas por MEV marca Philips FEG modelo XL30, operado na voltagem de 20kV.

Determinação do poder tintorial

O poder de tingimento das composições foi analisado por meio do espectrofotômetro. As composições obtidas foram diluídas em 100 partes de resina na proporção de 1:15 (uma parte de pigmento para 15 partes de dióxido de titânio) conforme norma DIN 53235. Para homogeneidade da cor, estas composições diluídas foram misturadas em homogeneizador de alta rotação, seguidas de prensagem para a obtenção das chapas.

As chapas foram analisadas no espectrofotômetro marca Datacolor, modelo Spectraflash SF600®.

A determinação do poder de tingimento é uma medida relativa realizada entre as composições estudas e foi avaliada conforme metodologia descrita na norma ISO 7724. Quanto maior o poder de tingimento melhor foi a dispersão obtida [7].

Determinação do índice de fluidez

A alteração do índice de fluidez (ASTM D 1238) da resina na presença do pigmento e da cera ou dispersante foi realizada em um equipamento da Ceast, modelo Type 6542, com corte manual. O ensaio foi realizado seguindo o procedimento da ASTM D 1238 nas seguintes condições de ensaio: temperatura de 230°C e massa de 2,16 Kg.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

Resina de polipropileno

A Figura 5.1 apresenta o termograma obtido por DSC da resina de polipropileno (H214) obtido durante o segundo aquecimento, após a eliminação da história térmica do material.

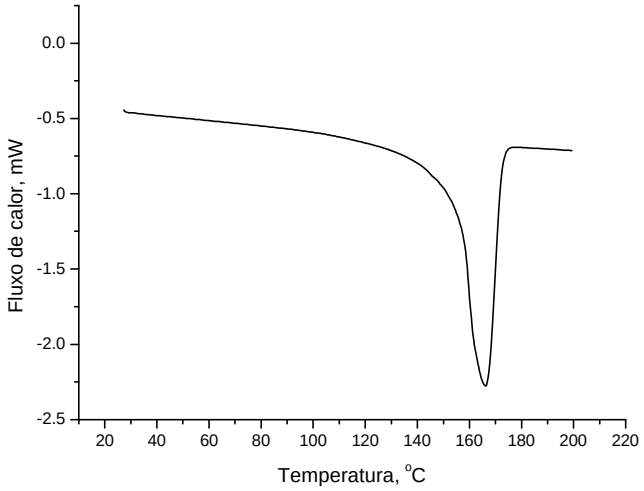


Figura 5.1 Termograma por DSC da resina de polipropileno

Pelo termograma, pode-se observar que a faixa de fusão da resina de polipropileno se inicia em aproximadamente 156°C e termina em 172°C, apresentando um pico endotérmico máximo em 166°C, definido com a temperatura de fusão cristalina (Tm) da resina.

Com base na temperatura de fusão cristalina foram definidas as temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C para a avaliação do comportamento reológico da resina. Estas temperaturas foram escolhidas por estarem na temperatura de equilíbrio termodinâmico, ou seja, o polímero está totalmente amorfo e toda história térmica do polímero foi eliminada. As curvas reológicas obtidas estão apresentadas na Figura 5.2.

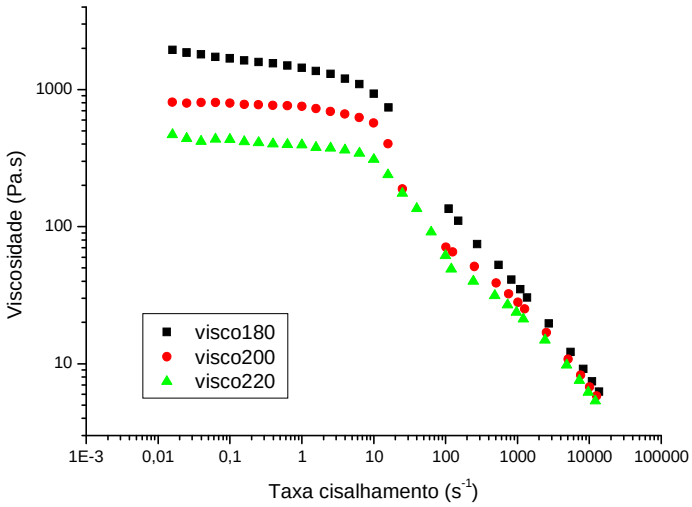


Figura 5.2 Curvas reológicas da resina de polipropileno nas temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C.

Pode-se observar um platô newtoniano na região de baixas taxas de cisalhamento até 10 s^{-1}, aproximadamente. Nesta região também se observa que a viscosidade atinge patamares maiores a medida que a temperatura de ensaio é reduzida, porém a diferença de viscosidade entre as curvas nas três temperaturas estudadas tende a se igualar quando altas taxas de cisalhamento são atingidas.

Por meio das curvas reológicas é possível verificar que esta resina de polipropileno é sensível à temperatura a baixas taxas de cisalhamento, mas a variação de temperatura quando se trabalha a altas taxas de cisalhamento não é significante. Este fator é de extrema importância para a definição das condições mais adequadas de processamento deste material.

Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores do índice de pseudoplasticidade (n) encontrados para a resina de polipropileno.

Pode-se verificar por meio destes resultados que a resina se torna mais pseudoplástica a medida que a temperatura é reduzida.

Tabela 5.1 Índice de pseudoplasticidade (n) da resina de PP nas três temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	n
180	0,40
200	0,48
220	0,53

Outra informação importante obtida do ensaio reológico é a primeira diferença de tensões normais (N1), a qual nos fornece um indicativo de quão elástica é resina. Na Figura 5.3 é apresenta a curva N1.

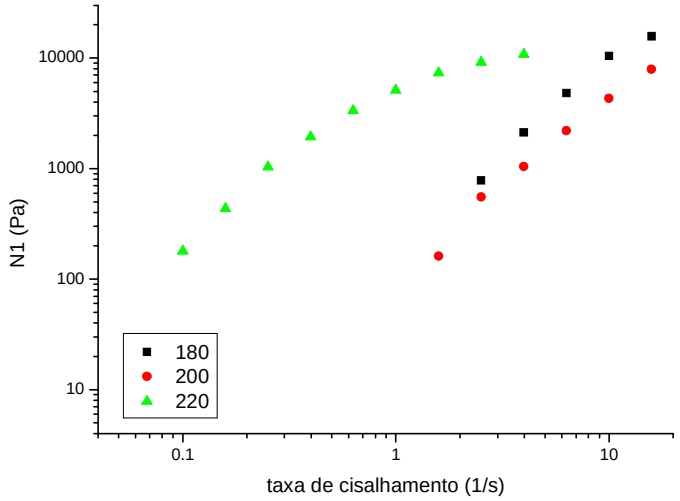


Figura 5.3 Curva da primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento da resina de polipropileno nas temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C.

Observa-se na curva acima que a resina de polipropileno na temperatura de 220°C torna-se elástica a uma taxa de cisalhamento menor do que às temperaturas de 180°C e 200°C. Este comportamento está relacionada com o efeito do aumento do volume livre do polímero. Isto significa que durante a etapa de processamento, mesmo a taxas de cisalhamento pequenas, a resina de PP apresentará elevada elasticidade. Logo, o ideal é que as temperaturas de processamento sejam menores do que 220°C, principalmente na última

zona da extrusora, para que os efeitos elásticos sejam minimizados, evitando que ao voltar ao estado emaranhado todo o grau de dispersão e distribuição das partículas no meio obtido ao longo do processo seja perdido.

Na Figura 5.4 é apresentada a curva de distribuição de massa molecular da resina de polipropileno e na Tabela 5.2 constam os valores da massa molecular numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e a polidispersividade (Mw/Mn). O resultado obtido foi em duplicata.

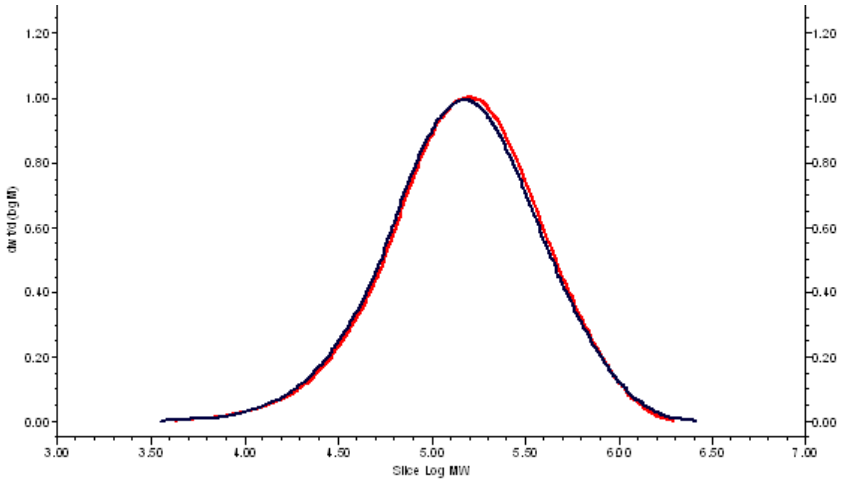


Figura 5.4 Cromatograma da resina de polipropileno

Tabela 5.2 Massas molares e polidispersividade da resina de polipropileno

Amostra	Mn	Mw	Mw/Mn
1	93.627	223.343	2,39
2	90.609	222.168	2,45
Média	**92.118**	**222.756**	**2,42**

Pode-se observar pelo cromatograma que a resina de polipropileno possui uma distribuição de massa molecular estreita e levemente assimétrica, contendo mais segmentos de cadeia de baixa massa molecular. O valor de polidispersividade é condizente com polímeros obtidos pelo processo de adição, cujo valor encontra-se entre 2 e 5 [59].

Pigmentos a base de ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15:1) e ácido beta-oxinaftólico (Pigment Red 48:3)

Na Tabela 5.3 constam os valores da área superficial específica, volume e raio médio dos poros, para os pigmentos estudados.

Tabela 5.3 Análise dos pigmentos por BET

Pigmento	**Área superficial especifica (m^2/g)**	**Volume dos poros (cm^3/g)**	**Raio médio dos poros (Å)**	**Relação $A_{superficial}/V_{poros}$**
Ftalocianina de cobre	70	0,0352	33,97	1988,64
Ácido beta-oxinaftólico	29,46	0,0747	49,27	394,38

Observam-se nos resultados apresentados acima que a área superficial específica destes pigmentos estão situados dentro da faixa típica para pigmentos orgânicos que varia de 10 m^2/g a 130 m^2/g [7]. O pigmento azul de ftalocianina de cobre apresenta um valor de área específica um pouco acima do dobro do valor observado para o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico. Isto mostra, indiretamente, que o tamanho médio das partículas da ftalocianina de cobre é menor e as partículas tendem a ser aglomerar mais e a interagir de forma diferente com o meio onde serão dispersas.

O volume dos poros do pigmento de ftalocianina de cobre é praticamente a metade do valor encontrado para o pigmento de ácido beta-oxinaftólico, o que sugere uma maior dificuldade da penetração do meio nos interstícios dos aglomerados. A distribuição de tamanho de poros está relacionada com a infiltrabilidade do meio nos interstícios dos aglomerados gerando as forças hidrodinâmicas capazes de separá-los nas partículas primárias. Este fator é primordial para o controle das mistura dispersiva, pois esta mistura é governada pela competição entre as forças hidrodinâmicas que atuam sobre o aglomerado e as forças coesivas que mantém o aglomerado unido [19].

A relação $A_{superficial}$ / V_{poros} para o pigmento a base de ftalocinanina de cobre é aproximadamente 5 vezes maior que o valor encontrado para o pigmento a bse de ácido beta-oxinaftólico. Esta relação tem impacto direto no processo de mistura dispersiva, pois quanto menor é o valor desta relação o pigmento dispersa mais facilmente no meio.

Um outro parâmetro importante de ser analisado é o teor de umidade. Os resultados obtidos para ambos os pigmentos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Umidade

Pigmento	**Teor de umidade (%)**
Ftalocianina de cobre	0,77
Ácido beta-oxinaftólico	0,59

A umidade presente no pigmento de ftalocianina de cobre é um pouco superior à observada para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico. Este parâmetro está relacionado com a formação das pontes líquidas entre as partículas, as quais podem reforçar a coesividade do aglomerado e, em alguns casos onde a força de capilaridade exceder a coesividade inerente do aglomerado, o processo de infiltração poderá rearranjar a estrutura do aglomerado, alterando o mecanismo de dispersão [53].

FEKE e colaboradores trabalharam com o pó do pigmento de ftalocianina de cobre azul (fase β) na forma como recebido (1,8% de umidade) e seco (0% de umidade) e os resultados demonstraram que o pó seco apresentou menor resistência à tração (calculada pela teoria de Rumpf) que o pó como recebido. A presença das pontes líquidas contribuiu de modo geral no aumento da resistência à tração do pó úmido [19].

Neste trabalho optou-se em não secar os pigmentos, pois uma secagem prévia poderia inviabilizar a aplicação industrial deste estudo.

Também foram avaliadas as distribuições de tamanho de partícula dos dois pigmentos estudados. Nas Figuras 5.5 e 5.6 estão apresentadas as curvas

obtidas para o pigmento azul de ftalocianina de cobre e o pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico, respectivamente.

Pelas curvas de distribuição granulométrica pode-se verificar que o tamanho de partícula médio (D50) para o pigmento azul é de 0,050 μm e para o pigmento vermelho é de 0,270 μm.

O pigmento azul de ftalocianina de cobre apresenta uma curva de distribuição de tamanho de partícula estreita e levemente assimétrica negativa (deslocada para valores mais baixos). A faixa de variação do diâmetro equivalente das partículas é de 0,01 μm a 0,10 μm.

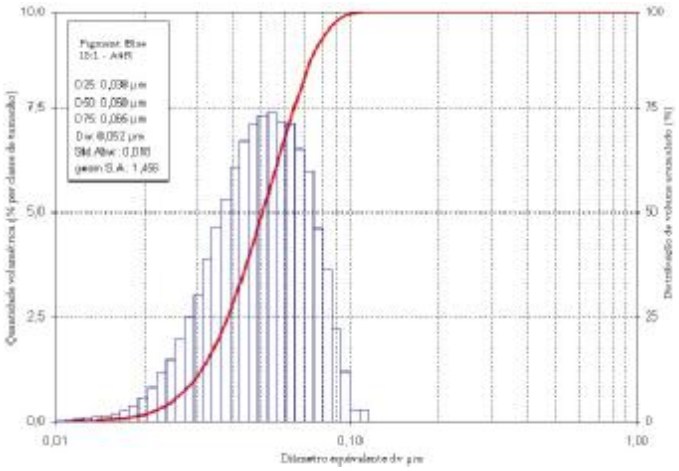


Figura 5.5 Distribuição de tamanho de partícula do pigmento azul de ftalocianina de cobre

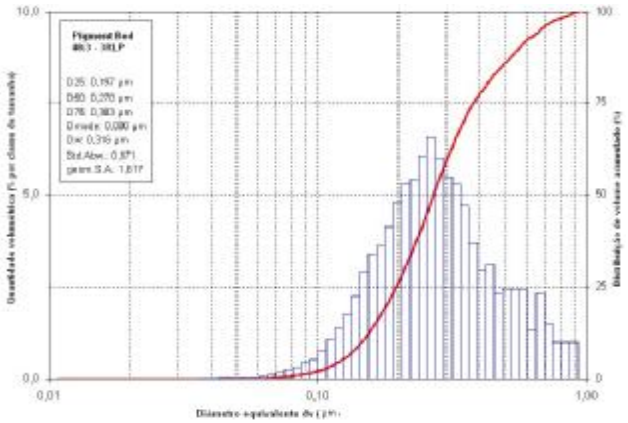


Figura 5.6 Distribuição de tamanho de partícula do pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico

O pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico apresenta uma curva de distribuição de tamanho de partícula larga e um pouco mais simétrica. A faixa de variação do diâmetro equivalente das partículas é de 0,06 μm a 1 μm.

O tamanho médio e o formato das partículas dos pigmentos foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas micrografias estão apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8 para o pigmento azul de ftalocianina de cobre e o pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico, respectivamente.

Pode-se observar que para uma mesma resolução (200 nm) as partículas do pigmento azul apresentam tamanhos bem menores que o observado para o pigmento vermelho. Estes resultados corroboram com os valores obtidos na distribuição de tamanho de partícula e de área superficial específica obtida pela técnica de BET.

A forma das partículas também é um parâmetro importante. Observa-se que o pigmento azul de ftalocianina de cobre apresenta formas irregulares enquanto o pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico apresenta formas de bastonetes.

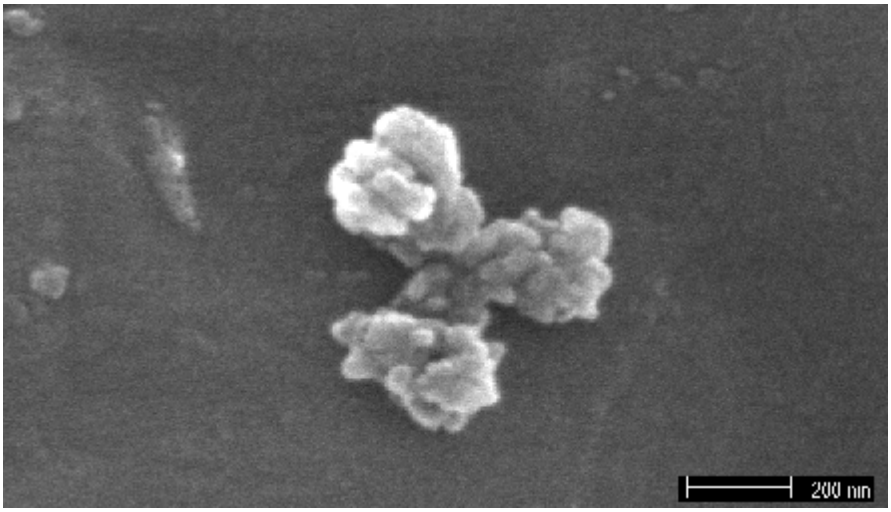


Figura 5.7 Micrografia do pigmento azul de ftalocianina de cobre

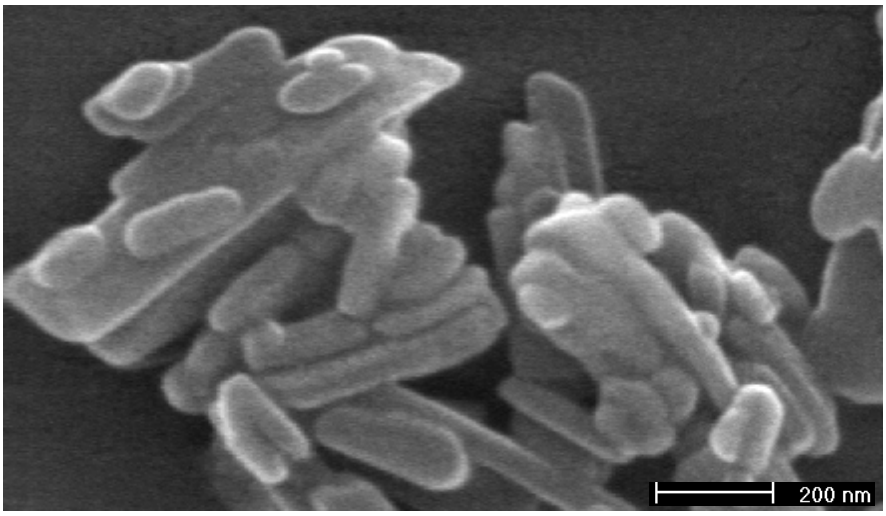


Figura 5.8 Micrografia do pigmento vermelho de ácido beta-oxinaftólico

A forma das partículas está relacionada com a energia de superfície, pois quanto mais irregular é a partícula, maior é a energia envolvida. Se o tamanho da partícula é muito pequeno, a área superficial é maior e com isso uma maior energia superficial é esperada, estes fatores afetam diretamente o processo de dispersão do pigmento no meio, além de ter influência direta no comportamento reológico do composto (alteração de viscosidade) [4]. Na Figura 5.9 estão apresentados os termogramas obtidos por DSC das ceras de polipropileno (Licocene PP 1602) e de polietileno oxidada (A-C 629A) e do dispersante com grupos afínicos (Solplus DP310) obtidos durante o segundo aquecimento, após a eliminação da história térmica dos materiais.

Pode-se observar que os três termogramas apresentam comportamentos similares com dois picos de fusão bem definidos. Esses picos estão relacionados com a distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas das ceras/dispersante [62].

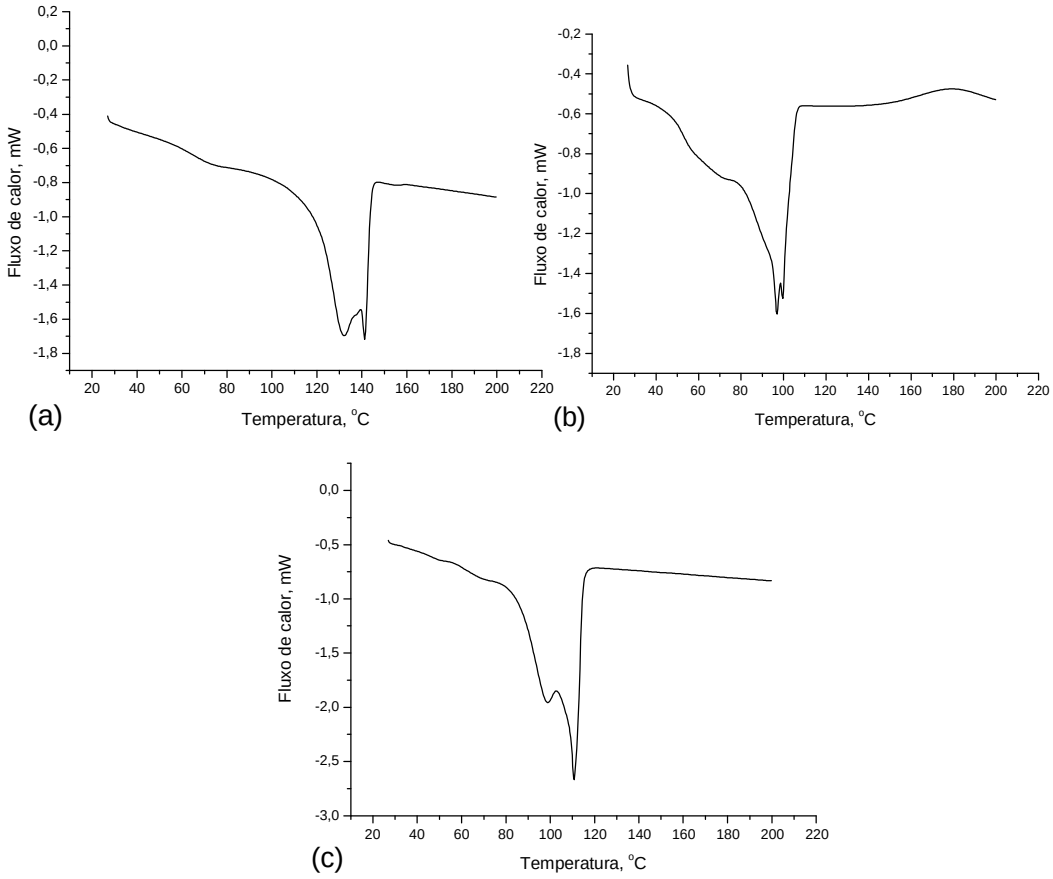


Figura 5.9 Termogramas por DSC (a) cera de polipropileno (b) cera de polietileno oxidada e (c) dispersante com grupos afínicos

Na Tabela 5.5 estão apresentadas as temperaturas de início e término da fusão, indicando uma faixa larga que varia entre 64°C e 75°C, bem como a indicação da temperatura máxima de fusão. A temperatura máxima de fusão foi utilizada para definir a máxima temperatura de mistura das composições durante o processamento, uma vez que este componente é o fator mais restritivo da fórmula no que se refere à temperatura. A temperatura ideal de mistura mostrou-se ser aproximadamente 50°C abaixo da temperatura máxima de fusão observada.

Tabela 5.5 Temperaturas obtidas nos termogramas por DSC das ceras/dispersante

Matéria-prima	Temperatura de inicio de fusão (°C)	Temperatura de término de fusão (°C)	Temperatura máxima de fusão (°C)
Cera de PP	72,3	144,0	141,2
Cera de PE oxidada	39,8	104,6	96,9
Dispersante com grupos afínicos	40,1	114,6	110,7

As ceras e o dispersante também foram caracterizados quanto à sua estabilidade térmica, conforme apresentado na Figura 5.10 por meio dos termogramas obtidos pelo TGA.

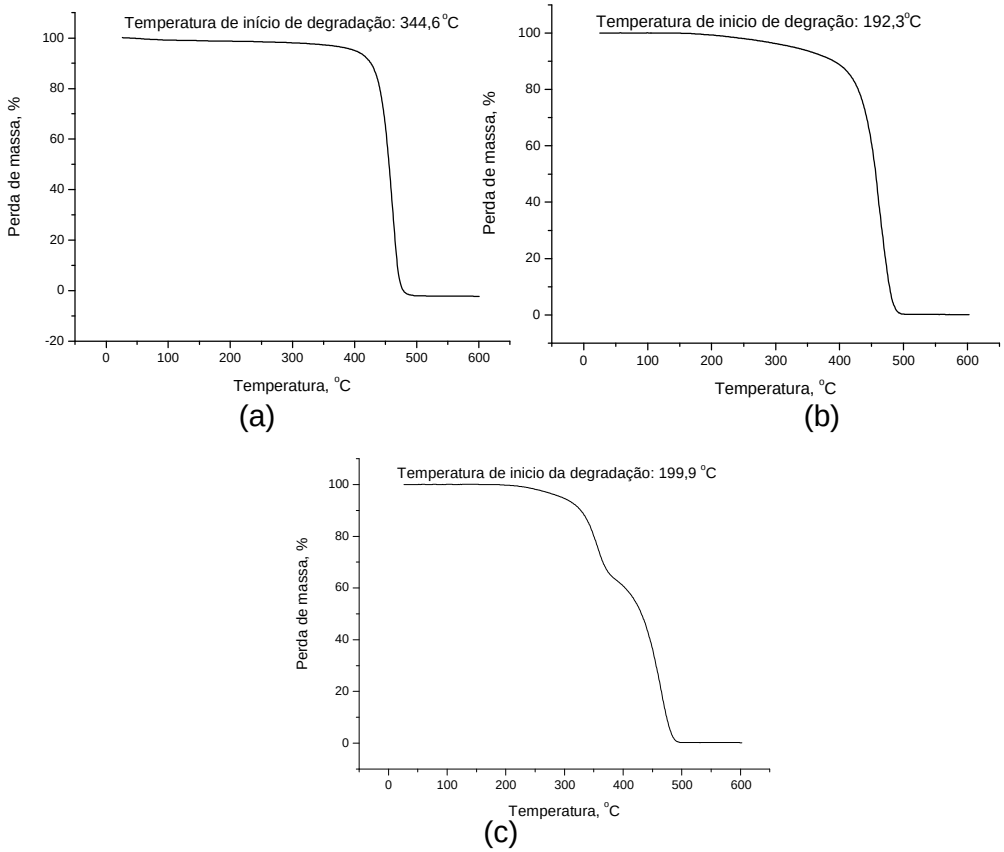


Figura 5.10 Termogramas por TGA (a) cera de polipropileno (b) cera de polietileno oxidada e (c) dispersante com grupos afínicos

Por meio das curvas acima, pode-se observar que o início da degradação de cada uma das matérias-primas estudadas é 344,6°C, 192,3°C e 199,9°C, respectivamente para a cera de polipropileno, a cera de polietileno oxidada e o dispersante com grupos afínicos. Estas temperaturas de início de degradação foram os fatores mais restritivos na definição do perfil de temperatura da extrusora dupla rosca utilizada na obtenção das composições, sendo que o perfil de temperatura definido não ultrapassou a temperatura de 190°C durante o processamento.

Quanto ao comportamento reológico, observa-se na Figura 5.11 que o dispersante (Solplus DP 310) apresenta menor viscosidade, seguida pela cera de polipropileno (Licocene PP 6102) e da cera de polietileno oxidada (AC 629A) que apresentou a maior viscosidade. Com base nestes resultados é previsto que o dispersante com menor viscosidade tendesse a ter um efeito maior de molhamento das partículas de pigmento, desde que a tensão superficial fosse a mesma.

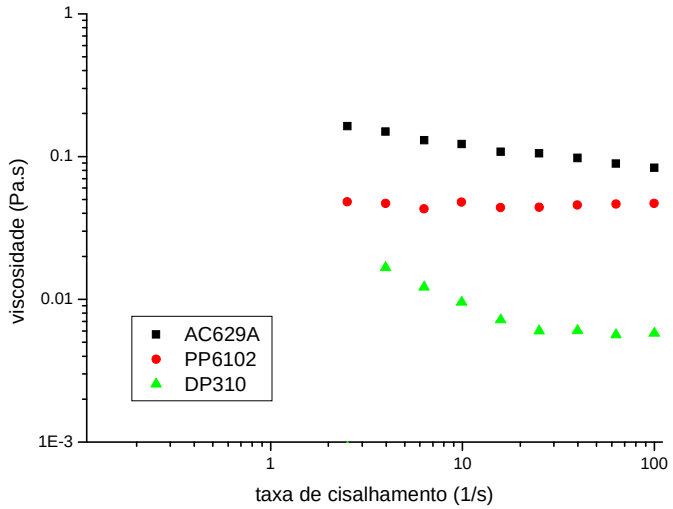
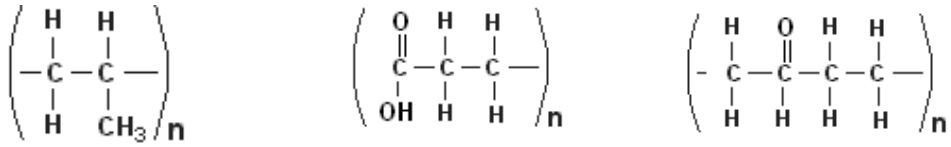


Figura 5.11 Curvas reológicas das ceras de polipropileno, da cera de polietileno oxidada e do dispersante com grupos afínicos

Outro fator que contribui para uma boa dispersão é a polaridade das ceras e do dispersante. Na Figura 5.12 são mostradas as estruturas químicas das ceras e do dispersante utilizados neste estudo. A cera de polipropileno é constituída por uma cadeia olefínica sendo considerada apolar. A cera de

polietileno oxidada possui um grupo carboxila (COOH) que confere a estrutura uma característica muito polar. Já o dispersante contém em sua estrutura grupos carbonila (C=O) que lhe confere uma característica levemente polar [63].



(a) (b) (c)

Figura 5.12 Estruturas químicas (a) cera de polipropileno (b) cera de polietileno oxidada e (c) dispersante com grupos afínicos

Com base na viscosidade e na polaridade dos meios dispersantes utilizados, espera-se um melhor desempenho da cera de polietileno oxidada ou do dispersante com grupos afínicos. Apesar da cera de polietileno oxidada ser altamente polar, a mesma apresentou o maior valor de viscosidade o que pode dificultar um pouco o processo de umectação das partículas do pigmento.

5.2 Caracterização reológica das composições

Comportamento reológico a baixas taxas de cisalhamento

A Figura 5.13 apresenta os resultados da caracterização reológica em regime permanente a baixas taxas de cisalhamento das composições utilizadas nesse estudo. Pode-se observar para todas as composições estudadas que a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta demonstrando um comportamento pseudoplástico mesmo a baixas taxas de cisalhamento comparada ao comportamento da resina de polipropileno.

O pigmento azul apresenta comportamento reológico distinto na presença de cada um dos dispersantes utilizados. Na composição em que foi utilizada a cera de polipropileno, este pigmento não apresentou um padrão, ou seja, a composição com maior teor de pigmento apresentou um

comportamento intermediário entre as curvas com menor teor de pigmento. Quando este pigmento foi misturado com a cera de polietileno oxidada a viscosidade inicial foi maior para as composições com maior teor de pigmento orgânico, sendo que na faixa de 0,1 a 1 s^{-1} foi observada uma inversão no comportamento das composições, onde a formulação com maior carregamento de pigmento apresentou uma queda mais brusca de viscosidade para a mesma faixa de taxa de cisalhamento em que as demais composições estudadas. Já na presença do dispersante com grupos afínicos as curvas se comportaram semelhantemente as composições com cera de polietileno oxidada, porém observa-se uma tendência de todas as curvas convergirem para um mesmo valor de viscosidade.

Para o pigmento vermelho na presença de cera de polipropileno observou-se que quanto maior o teor de pigmento na composição maior é a variação da viscosidade. Foi constatado que este pigmento na presença da cera de polietileno oxidada, para as composições V6 (com 15% de pigmento) e V7 (com 20% de pigmento), a variação do teor de pigmento não influenciou no comportamento reológico. Quando este pigmento foi avaliado na presença do dispersante com grupos afínicos, observou-se um comportamento oposto ao do pigmento azul, as curvam tenderam a divergir para taxas de cisalhamento maiores.

Estas curvas sugerem que há um tipo de cera/dispersante adequado para cada tipo de pigmento e que não é possível generalizar um único sistema dispersante para todas as classes química de pigmento. Uma possível explicação para isto se deve ao fato de que as interações pigmento-resina-dispersante representam as condições termodinâmicas da dispersão, onde a tensão superficial, a energia interfacial juntamente com o fenômeno da adsorção representa quantidades importantes e são diferentes para cada sistema estudado [5].

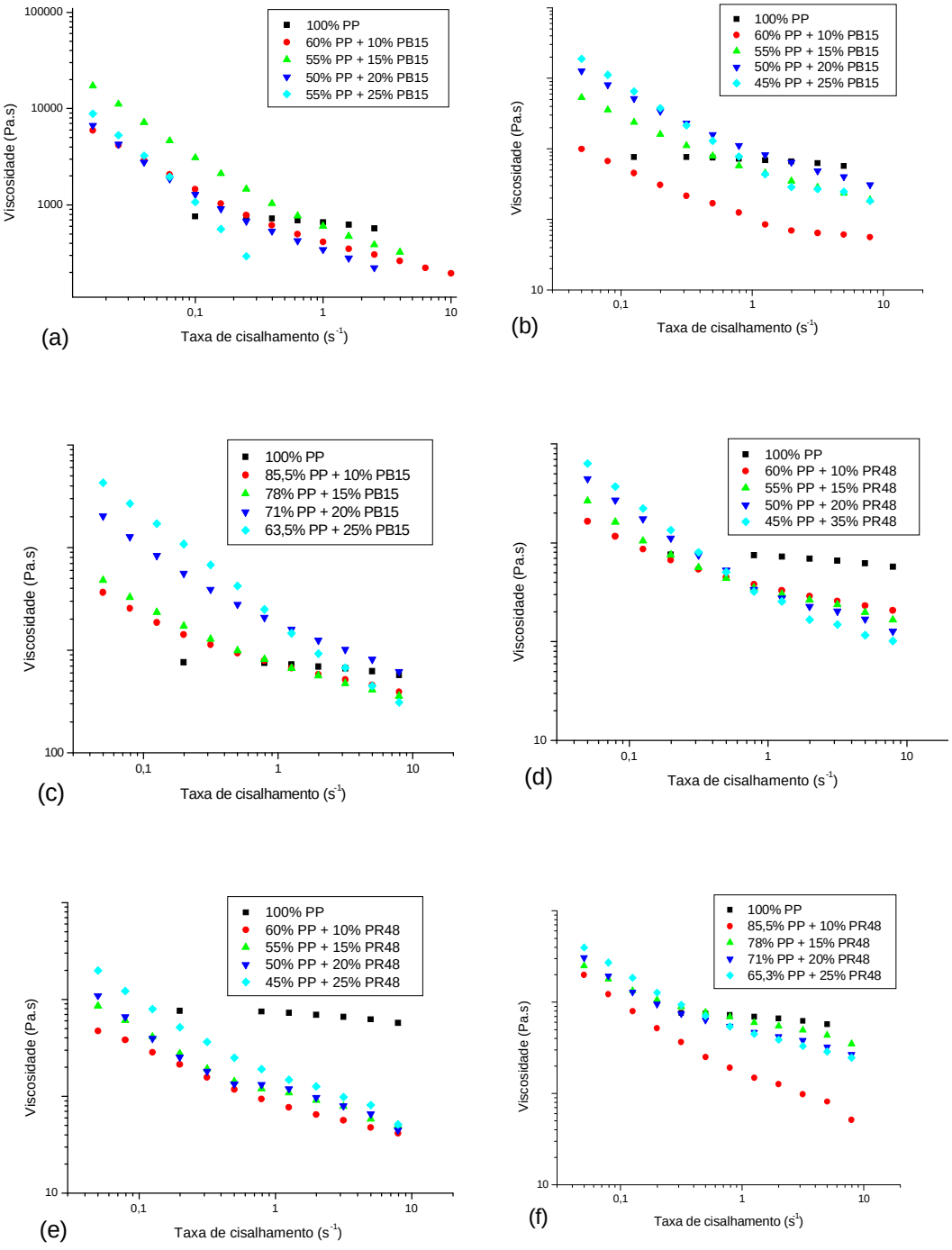


Figura 5.13 Curvas de viscosidade em função da baixa taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) em cera de PP; (b) em cera de PE oxidada; (c) em dispersante; e para o pigmento vermelho (d) em cera de PP; (e) em cera de PE oxidada; (f) em dispersante

Comportamento *reológico a altas taxas de cisalhamento*

Na Figura 5.14, estão apresentados os resultados da caracterização reológica em regime permanente a altas taxas de cisalhamento das composições utilizadas nesse estudo. Nota-se que o comportamento para os dois pigmentos foi muito semelhante nas condições avaliadas. Também foi observado que, a elevadas taxas de cisalhamento o comportamento reológico das composições se tornam menos dependentes do teor de pigmento nas fórmulas.

Para o pigmento azul percebe-se que o uso do dispersante com grupo afínico desloca a curva para valores maiores de viscosidade quando comparada com as curvas (a) e (b), com cera de polipropileno e cera de polietileno oxidada, respectivamente, para uma mesma taxa de cisalhamento.

No caso do pigmento vermelho um comportamento irregular foi observado na presença da cera de polietileno oxidada (curva e), sendo que não foi possível a obtenção da curva reológica para a composição com menor teor de pigmento (formulação V5 com 10% de pigmento) pelo fato desta composição apresentar uma viscosidade extremamente baixa, fluindo pelo capilar sem a aplicação da força necessária para a realização do ensaio.

De modo geral, as curvas reológicas de todas as composições formuladas com as ceras (PP e PE oxidada) apresentaram níveis de viscosidade abaixo da resina de polipropileno pura para todas as taxas de cisalhamento estudadas. Isto ocorreu devido o elevado teor de cera na formulação (30%). No caso das composições formuladas com o dispersante com grupos afínicos a alteração da viscosidade em função da taxa de cisalhamento não foi significante, pois nestas composições prevalece o elevado teor de resina.

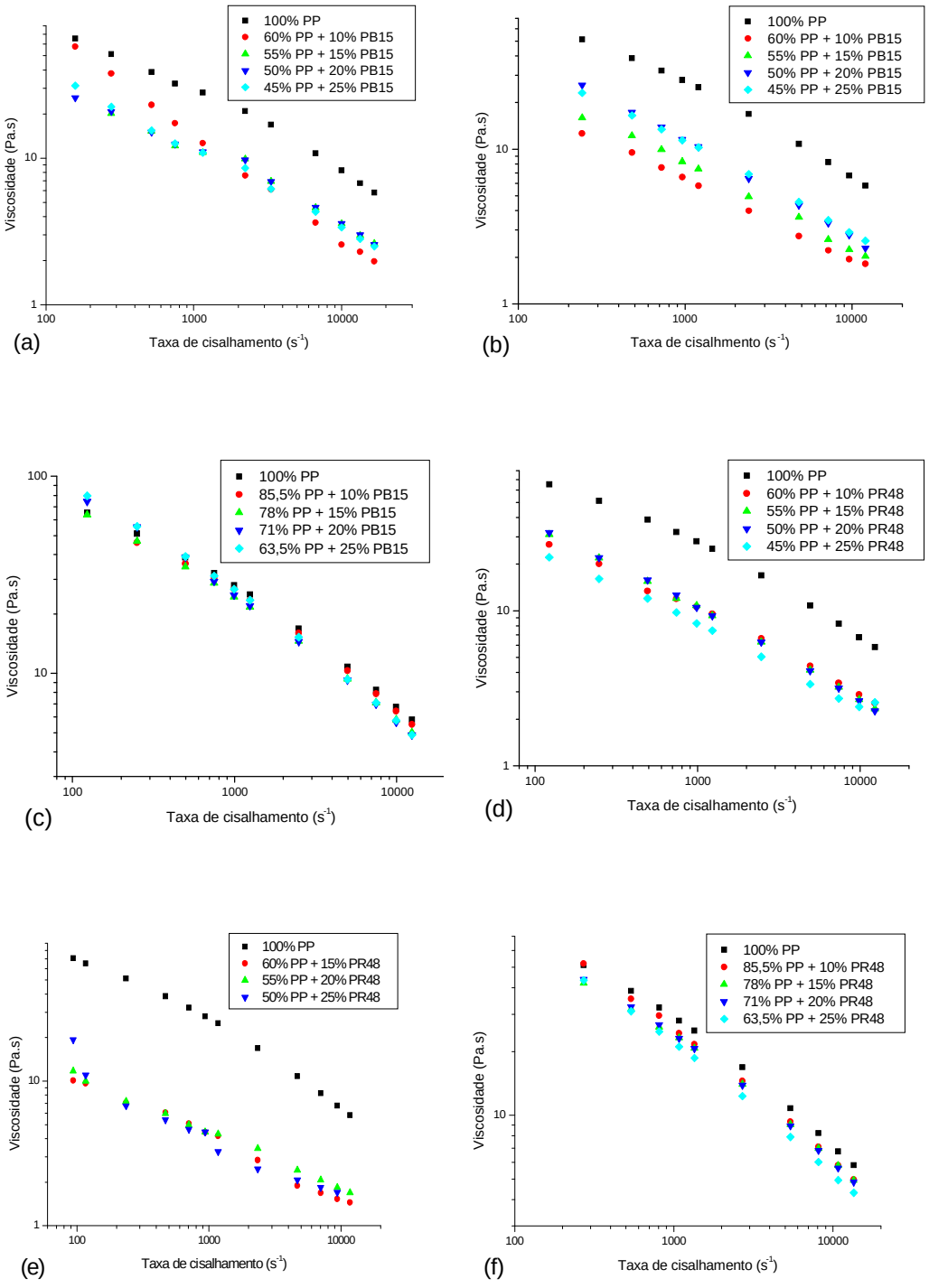


Figura 5.14 Curvas de viscosidade em função da alta taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) com cera de PP; (b) com cera de PE oxidada; (c) com dispersante; e para o pigmento vermelho (d) com cera de PP; (e) com cera de PE oxidada; (f) com dispersante

A presença do pigmento orgânico, independente da classe química e do teor presente na fórmula, influencia no comportamento reológico da resina de polipropileno. O polipropileno apresenta um comportamento de “Plástico de Bigham”, ou seja, parte-se de uma tensão inicial o que significa que há a formação de um pseudo-sólido, sendo que os maiores efeitos foram observados nas curvas obtidas a baixas taxas de cisalhamento onde o comportamento do polipropileno passou de Newtoniano para Pseudoplástico ou Plásticos de Bingham.

Os valores de índice de pseudoplasticidade (n) e o coeficiente de correlação linear (R^2) das curvas obtidas por reometria de placas paralelas e por reometria capilar estão apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente.

Tabela 5.6 Valores de n e R^2 para as curvas obtidas por reometria de placas paralelas

Composições	**n**	**R^2**	**Composições**	**n**	**R^2**
A1	0,46	0,97	V1	0,29	1,00
A2	0,10	1,00	V2	0,13	1,00
A3	0,23	0,93	V3	0,13	1,00
A4	0,17	0,94	V4	0,15	1,00
A5	0,15	1,00	V5	0,45	0,99
A6	0,13	1,00	V6	0,21	1,00
A7	0,14	0,73	V7	0,14	1,00
A8	0,15	1,00	V8	0,01	1,00
A9	0,26	1,00	V9	0,01	1,00
A10	0,22	1,00	V10	0,32	1,00
A11	0,12	1,00	V11	0,06	1,00
A12	0,01	1,00	V12	0,18	1,00

Os valores de índice de pseudoplasticidade obtidos para as composições estudadas a baixas taxas de cisalhamento foram de modo geral bem baixos caracterizando um sistema fortemente pseudoplástico.

Tabela 5.7 Valores de n e R^2 para as curvas obtidas por reometria capilar

Composições	n	R^2	Composições	n	R^2
A1	0,25	0,99	V1	0,56	1,00
A2	0,59	0,97	V2	0,50	0,99
A3	0,62	0,98	V3	0,39	1,00
A4	0,56	0,99	V4	0,47	1,00
A5	0,47	1,00	V5	---	---
A6	0,43	1,00	V6	0,70	0,98
A7	0,47	1,00	V7	0,66	0,99
A8	0,47	1,00	V8	0,43	0,84
A9	0,51	1,00	V9	0,39	1,00
A10	0,45	1,00	V10	0,55	1,00
A11	0,44	1,00	V11	0,49	1,00
A12	0,47	1,00	V12	0,44	1,00

Os valores de índice de pseudoplasticidade determinados para todas as composições estudadas ficaram em torno do valor obtido para a resina de polipropileno (n=0,4774 à 200°C).

Foi observada uma maior dispersão dos resultados para as composições formuladas com o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre e cera de polipropileno (formulações A1 a A4) e com o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico e a cera de polietileno oxidada (formulações (V5 a V8), sendo que a diferença entre o maior e o menor valor encontrado foi de 0,37 e 0,27, respectivamente.

Observa-se também, que as composições a base de pigmento azul de ftalocianina de cobre e cera de polietileno oxidada (A5 a AA8) não alteraram o índice de pseudoplasticidade da resina de polipropileno pura, enquanto as composições formuladas com o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico e cera de polietileno oxidada (V5 a V8) apresentaram, na média, os maiores valores de índice de pseudoplasticidade.

Determinação da razão de viscosidade (h_d/ h_m)

Nas Figuras 5.15 e 5.16 estão apresentadas às curvas reológicas da razão de viscosidade em função de baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente.

De acordo com a teoria de Taylor uma menor tensão interfacial é desenvolvida durante o processamento para valores de razão de viscosidade próximas de 1, o que resulta em partículas menores e mais bem dispersas.

Observa-se nas curvas a baixas taxas de cisalhamento que a condição acima é encontrada na faixa de taxa de cisalhamento de $1s^{-1}$ a $10s^{-1}$ para o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre e cera de polipropileno (Figura 5.15a) e com dispersante (Figura 5.15c), em torno de $1s^{-1}$ para a formulação de pigmento azul com cera de polietileno oxidada (Figura 5.15b). No caso das formulações com o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico em cera de polipropileno, somente as formulações com 10% e 15% de pigmento apresentaram valores de razão de viscosidade em torno de 1 para taxas de cisalhamento próximas de $0,1s^{-1}$ (Figura 5.15d). O mesmo ocorreu para o pigmento vermelho e o dispersante onde somente as formulações com teor de pigmento acima de 15% na composição e com taxas de cisalhamento próximas de $0,1s^{-1}$ apresentaram razão de viscosidade em torno de 1 (Figura 5.15f). No caso do pigmento vermelho com cera de polietileno oxidada, todas as formulações avaliadas apresentaram razão de viscosidade abaixo de 1, sendo este valor reduzido a medida que a taxa de cisalhamento aumentou.

Nas curvas de razão de viscosidade em função das altas taxas de cisalhamento, foi observado que todas as formulações contendo cera na composição independente do tipo de pigmento apresentaram valores de razão de viscosidade abaixo de 1. Somente as formulações contendo o dispersante com grupos afínicos apresentaram valores mais próximos de 1 na faixa de taxa de cisalhamento do processo de extrusão (entre $100s^{-1}$ e $1000s^{-1}$)[64].

Para sistemas que apresentam razão de viscosidade elevada (maior que 1) as forças viscosas que quebram as partículas não sobrepõe as forças interfaciais que as mantêm coesas [65].

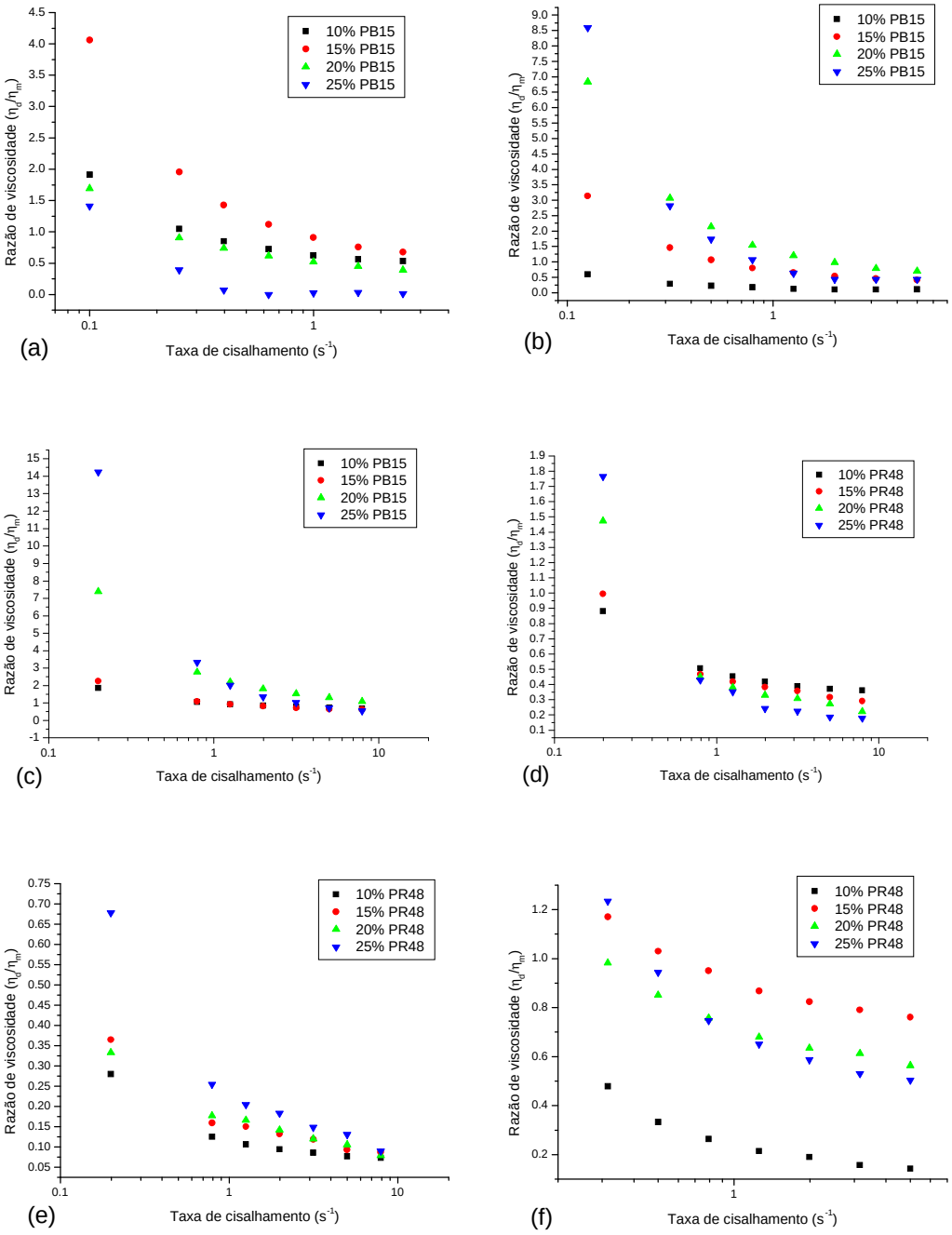


Figura 5.15 Razão de viscosidade em função da baixa taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) com cera de PP; (b) com cera de PE oxidada; (c) com dispersante; e para o pigmento vermelho (d) com cera de PP; (e) com cera de PE oxidada; (f) com dispersante

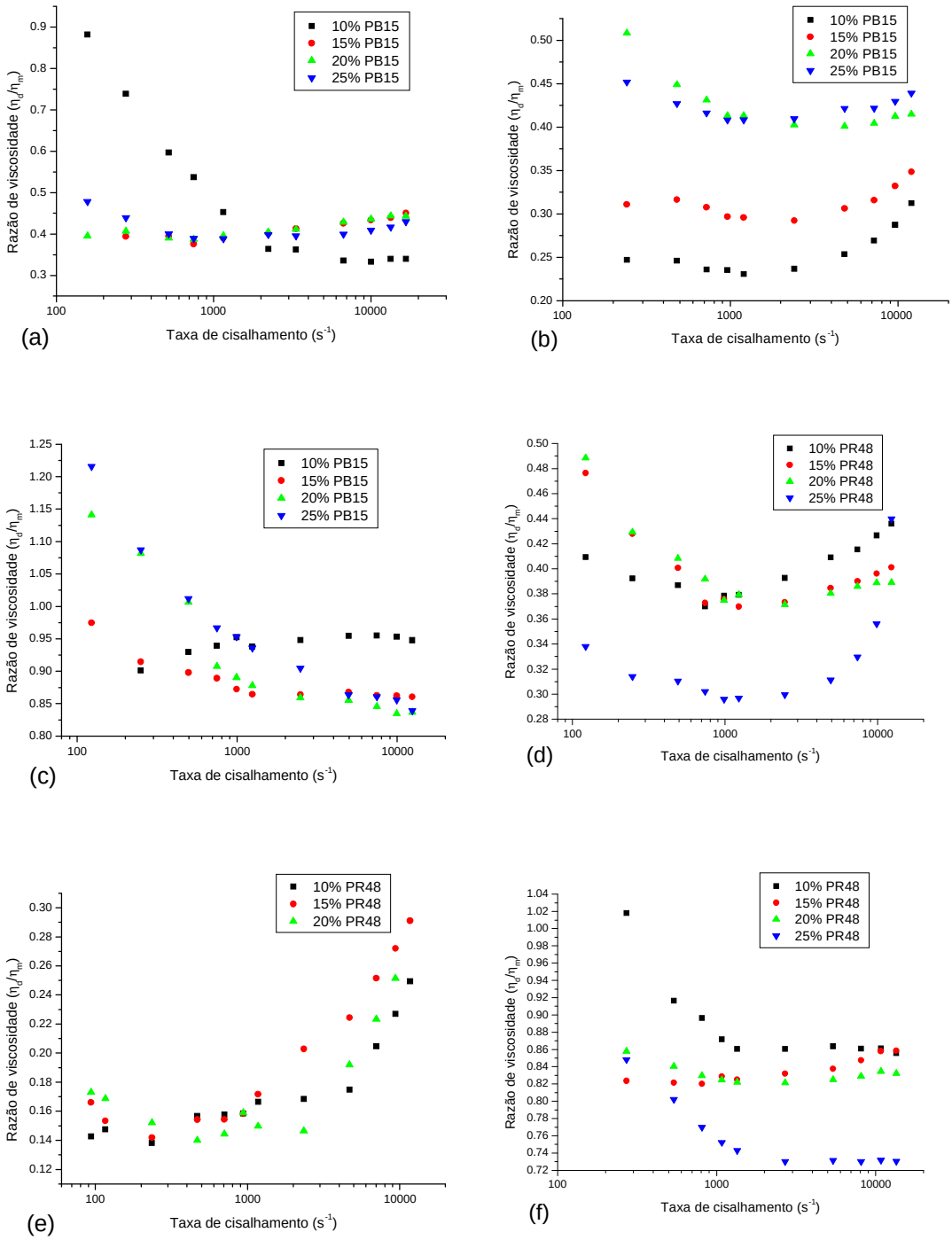


Figura 5.16 Razão de viscosidade em função da alta taxa de cisalhamento a 200°C para o pigmento azul (a) com cera de PP; (b) com cera de PE oxidada; (c) com dispersante; e para o pigmento vermelho (d) com cera de PP; (e) com cera de PE oxidada; (f) com dispersante

Para sistemas que apresentam razão de viscosidade baixa (menor que 1) os agregados/aglomerados de partículas podem ser deformados ou rearranjados, mas não quebram.

Determinação do coeficiente de forma (k_E) utilizando a equação de Einstein (Equação 4.9)

Na Figura 5.17 estão apresentados os gráficos do coeficiente de forma em função da fração volumétrica de pigmento na formulação.

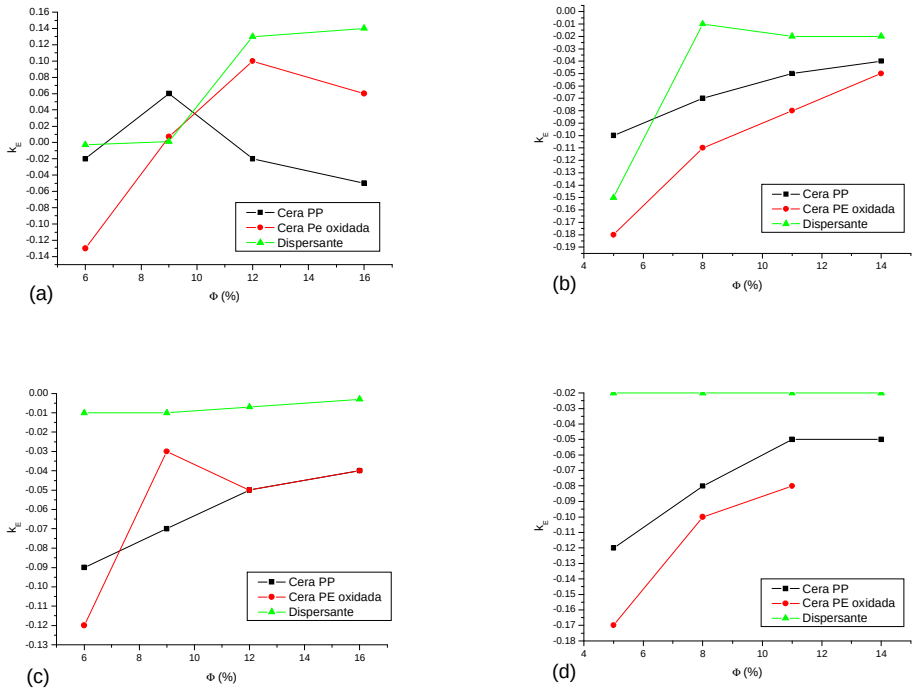


Figura 5.17 Dependência do coeficiente de forma (k_E) na fração volumétrica de pigmento em polipropileno a 200°C (a) pigmento azul a baixas taxas de cisalhamento; (b) pigmento vermelho a baixas taxas de cisalhamento; (c) pigmento azul a altas de cisalhamento; (d) pigmento vermelho a altas taxas de cisalhamento.

Os valores de coeficiente de forma para os dois pigmentos estudados, a baixas e altas taxas de cisalhamento e independente do meio dispersante

foram abaixo de 2,5, valor de k_E aproximado para partículas na forma esférica ideal.

A forma aglomerada para ambos os pigmentos é muito pouco alterada com a concentração volumétrica de pigmento na resina de polipropileno, porém o valor de k_E para o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre na presença do dispersante é maior que os valores de k_E para o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico no mesmo meio, o que representa que este pigmento exibe uma forma assimétrica maior das partículas de pigmento em resina de polipropileno a baixas taxas de cisalhamento.

Para as altas taxas de cisalhamento o comportamento de ambos os pigmentos nos diversos meios umectantes são similares.

Determinação da concentração volumétrica crítica (CPVC) dos pigmentos

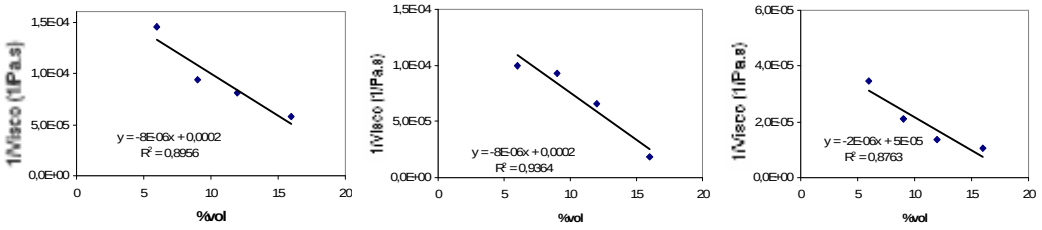
A presença de cargas com dimensões nanométricas pode levar a um aumento na viscosidade à taxa de cisalhamento zero (viscosidade Newtoniana, η_0), além de uma maior pseudoplasticidade para sistemas com boa dispersão e distribuição das partículas, conforme constatado pelos gráficos apresentados na Figura 6.13. O aumento da viscosidade nesta região indica o efeito de interações fortes entre o pigmento e a matriz polimérica [66].

Baseado no exposto acima foram utilizados os valores de viscosidade determinados para a menor taxa de cisalhamento estabelecida (0,01 s^{-1}) para o estudo da concentração volumétrica crítica de pigmento orgânico na resina de polipropileno. Os dados utilizados neste estudo estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Viscosidade obtida para as composições à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1}

Composições	Viscosidade (Pa.s)	Composições	Viscosidade (Pa.s)
A01	6891,66	V01	7838,23
A02	10731,45	V02	16276,20
A03	12398,60	V03	29137,70
A04	17389,65	V04	41544,80
A05	9989,22	V05	1239,63
A06	10806,10	V06	3204,28
A07	15101,30	V07	5351,95
A08	55590,00	V08	9700,98
A09	28781,10	V09	5292,90
A10	47500,50	V10	8814,81
A11	74060,00	V11	13286,00
A12	94680,00	V12	15142,20

Com base nos valores apresentados na Tabela 5.5 foi calculado o recíproco da viscosidade (1/η) e o mesmo foi apresentado num gráfico em função da concentração volumétrica de pigmento na composição. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.18 e 5.19.

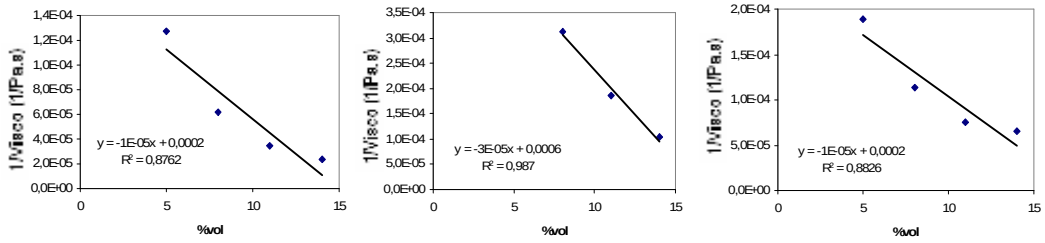


(a) **(b)** **(c)**

Figura 5.18 Curvas do recíproco da viscosidade em função da concentração volumétrica de pigmento à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} (a) pigmento azul + cera de PP; (b) pigmento azul + cera de PE oxidada; (c) pigmento azul + dispersante

Observa-se uma correlação boa dos resultados sendo os valores obtidos de R^2 iguais a 0,8956, 0,9354 e 0,8763, respectivamente, para o pigmento azul com cera de PP, pigmento azul com cera de PE oxidada e pigmento azul com dispersante. Utilizando a equação da reta apresentada na Figura 5.17 e extrapolando a curva para y = 0 (viscosidade tendendo a infinito) obtém-se o valor de 25% vol que corresponde a 40,25% em peso de pigmento na composição.

Para as composições com o pigmento vermelho observa-se valores de R^2 de 0,8762, 0,987 e 0,8826, respectivamente para as composições com cera de PP, cera de PE oxidada e dispersante. Da mesma forma, extrapolando a curva para y = 0 (viscosidade tendendo a infinito) obtém-se o valor de 20% vol que corresponde a 37% em peso de pigmento na composição.



(a) **(b)** **(c)**

Figura 5.19 Curvas do recíproco da viscosidade em função da concentração volumétrica de pigmento à taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} (a) pigmento vermelho + cera de PP; (b) pigmento vermelho + cera de PE oxidada; (c) pigmento vermelho + dispersante

Baseado nos resultados obtidos pelo cálculo do CPVC, foi definida a composição com 40% de pigmento para a realização dos estudos de variáveis de processo por meio do delineamento de experimentos (DOE). Estes resultados corroboram com os estudos realizados por Hess e Herrmann [37], onde foram obtidos baixos valores de pressão de filtro em composições com 40% de pigmento orgânico.

Na Tabela 5.9 estão apresentadas as composições utilizadas na próxima etapa deste estudo.

Tabela 5.9 Composição das formulações para estudo do DOE

Componentes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Pigmento azul	40	40	40	---	---	---
Pigmento vermelho	---	---	---	40	40	40
Cera de PP	30	---	---	30	---	---
Cera de PE oxidada	---	30	---	---	30	---
Dispersante(*)	---	---	18	---	---	18

(*) 45% calculado sobre a quantidade de pigmento presente na composição

5.3 Delineamento de experimentos (DOE)

O estudo de delineamento de experimento foi conduzido para cada uma das composições listadas na Tabela 5.9 seguindo a seqüência de execução e os parâmetros estabelecidos na Tabela 4.10.

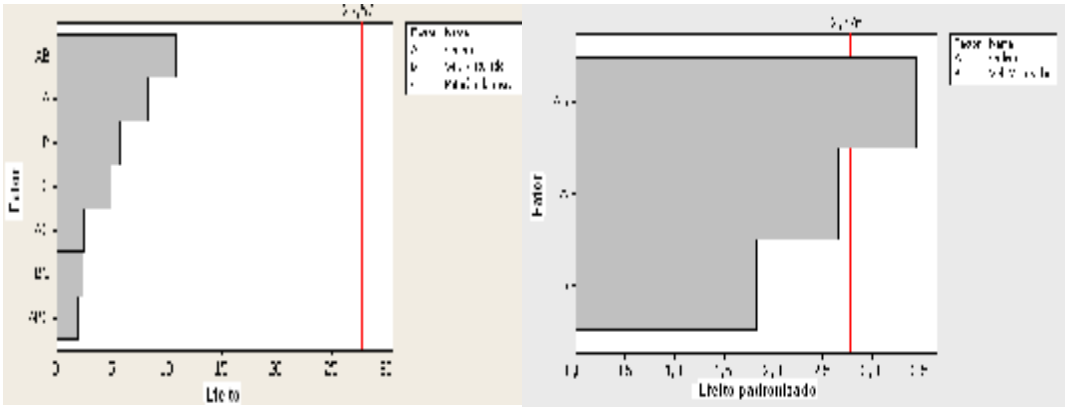
Pigmento ácido beta-oxinaftólico (Pigment Red 48) e cera de polipropileno (Composição C4 – Tabela 5.9)

Os resultados de poder tintorial e de valor de pressão de filtro obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.10. Os testes estão codificados como VD (V – vermelho e D – DOE) na seqüência de 1 a 8 de obtenção das amostras.

Tabela 5.10 Resultados do DOE para o pigmento vermelho e a cera de PP

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
VD 1	100,0	1,2
VD 2	101,9	1,4
VD 3	104,5	1,4
VD 4	117,5	1,6
VD 5	118,5	1,0
VD 6	121,6	1,2
VD 7	97,7	1,4
VD 8	109,3	1,4

Iniciou-se a avaliação estatística dos resultados pela elaboração de um planejamento fatorial completo para o resultado de poder tintorial, onde todas as combinações dos níveis dos fatores experimentais foram determinadas. Nesta primeira avaliação verificou-se que, para este estudo, não foi observado nenhum efeito principal e nem interações significativas. O modelo do planejamento foi ajustado removendo as interações com maior valor-p sempre obedecendo a seqüência de remoção dos fatores sendo, primeiro os fatores de terceira ordem, depois os de segunda ordem e os de primeira ordem sem impacto no efeito. O gráfico Pareto de efeitos (Figura 5.20) mostra estas avaliações.



(a) (b)

Figura 5.20 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder Tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

O gráfico Pareto de efeitos exibe os termos de cima para baixo em ordem decrescente de importância e a linha vermelha de referência no nível de significância α = 0,05 indica que qualquer barra que se estenda além desta linha é um efeito significativo. Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que somente a interação de segunda ordem (velocidade do misturador e a ordem da mistura dos componentes) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelo valor obtido na análise de ANOVA (Tabela 5.11), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente

para a interação de segunda ordem dos fatores apresentados no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.11 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Ordem da mistura dos componentes	0,057
Velocidade do misturador	0,140
Interação entre ordem da mistura e velocidade do misturador	0,026

A fim de verificar qual é a melhor configuração para o resultado de poder tintorial deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.21.

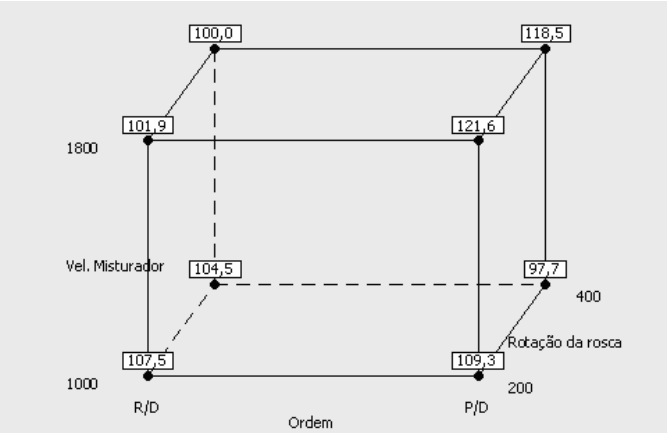
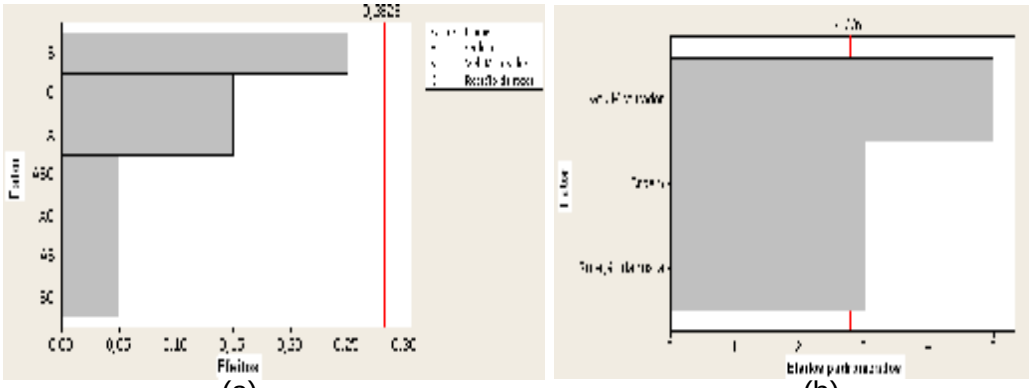


Figura 5.21 Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial

O gráfico de cubo mostra o efeito das interações e auxilia na determinação das configurações ótimas. Nele pode-se visualizar facilmente o efeito das configurações dos níveis (inferior e superior) para os três fatores estudados simultaneamente. Cada ponto representa uma combinação única de níveis de fatores. Para o gráfico apresentado na Figura 5.21, observa-se que a melhor resposta de poder tintorial foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 200 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura pigmento/dispersante.

Seguindo o mesmo raciocínio para a análise dos resultados de valor de pressão de filtro, pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.22.



(a) (b)

Figura 5.22 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que os fatores principais (velocidade do misturador, a ordem da mistura dos componentes e a rotação da rosca) apresentaram efeitos significativos sobre o resultado de valor de pressão de filtro.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.12), onde os valores-p são menores que o nível de significância α, para os três fatores principais (primeira ordem) apresentados no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.12 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Ordem da mistura dos componentes	0,040
Velocidade do misturador	0,007
Rotação da rosca	0,040

Para verificar qual é a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.23.

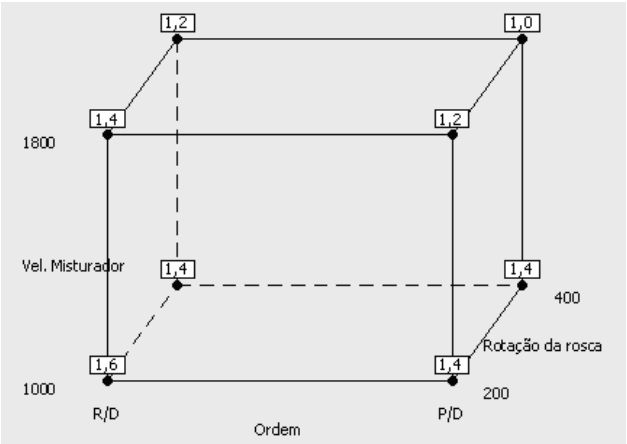


Figura 5.23 Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de valor de filtro de pressão foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 400 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura pigmento/dispersante.

De modo geral, analisando comparativamente os resultados obtidos para o poder tintorial e para o valor de pressão de filtro, pode-se definir que as condições que maximizam ambos os resultados simultaneamente é quando se trabalha com alta velocidade do misturador (1800 rpm) e na seqüência de mistura do pigmento com dispersante. Uma pequena divergência existe em relação à rotação da rosca, porém um bom resultado é obtido na rotação de 400 rpm (menor valor de filtro com poder tintorial de 18,5% maior).

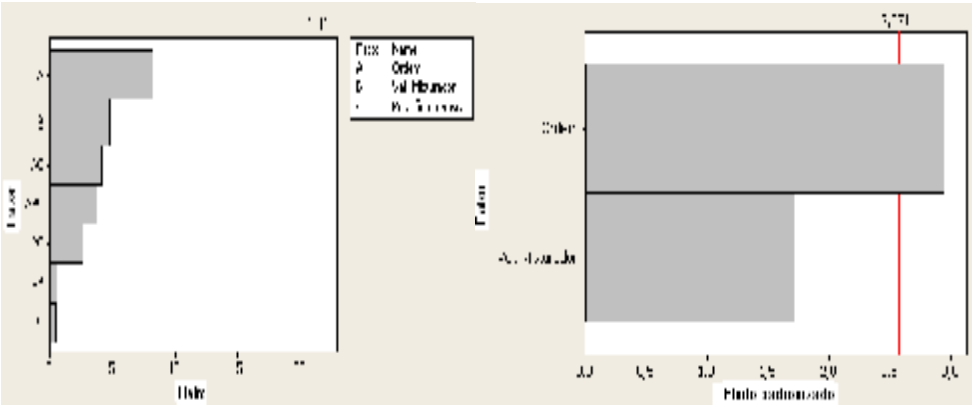
Pigmento ácido beta-oxinaftólico (Pigment Red 48) e cera de polietileno oxidada (Composição C5 – Tabela 5.9)

Os resultados de poder tintorial e de valor de filtro de pressão obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.13. Os testes estão codificados como VD (V – vermelho e D – DOE) na seqüência de 9 a 16 de obtenção das amostras.

Tabela 5.13 Resultados do DOE para o pigmento vermelho e a cera de PE oxidada

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
VD 9	100,0	1,2
VD 10	103,5	1,2
VD11	103,1	1,2
VD 12	108,9	0,8
VD 13	119,8	1,2
VD 14	109,7	1,0
VD 15	108,1	1,2
VD 16	110,8	1,0

Observar-se pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.24.



(a) (b)

Figura 5.24 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator principal (a ordem da mistura dos componentes) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.14), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator principal “ordem da mistura” (primeira ordem) apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.14 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Ordem da mistura dos componentes	0,032
Velocidade do misturador	0,148

De modo a verificar a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.25.

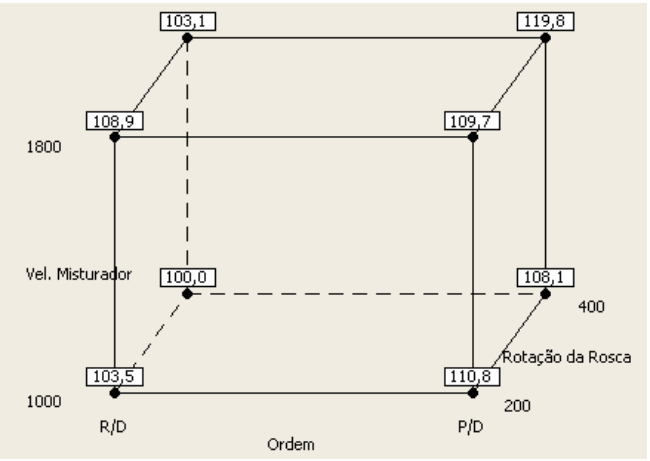
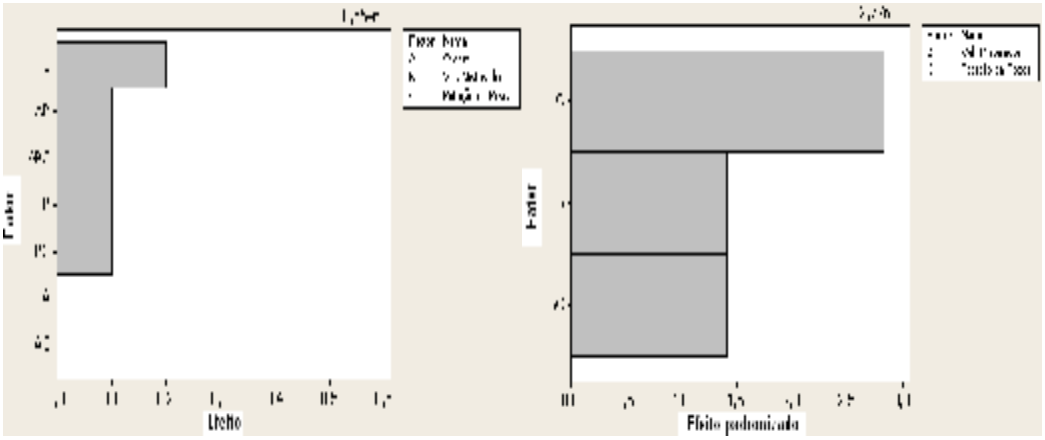


Figura 5.25 – Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de poder tintorial foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 400 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura pigmento/dispersante.

Com relação ao valor de pressão de filtro, pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.26.



(a) (b)

Figura 5.26 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta para o valor de pressão de filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator principal (rotação da rosca) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.15), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator principal “rotação da rosca” (primeira ordem) apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.15 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	**Valor-p**
Rotação da rosca	0,047
Velocidade do misturador	0,230
Rotação da rosca e velocidade do misturador	0,230

Para verificar qual é a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.27.

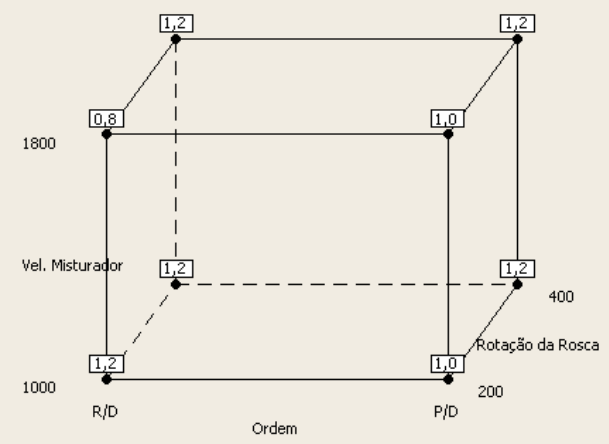


Figura 5.27 Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de valor de pressão de filtro foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 200 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura resina/dispersante.

Analisando comparativamente os resultados obtidos para o poder tintorial e para o valor de pressão de filtro para este grupo de resultados, pode-se definir que as condições que maximizam ambos os resultados simultaneamente é quando se trabalha com alta velocidade do misturador (1800 rpm) e na seqüência de mistura do pigmento com dispersante, uma vez que a seqüência de mistura não apresentou influência no resultado de valor de filtro de pressão conforme mostrado na Figura A.6 do Apêndice A. Uma pequena divergência existe em relação a rotação da rosca, porém os melhores resultados de poder tintorial foram obtido na rotação de 400 rpm, enquanto que os melhores valores de filtro de pressão foram obtidos na rotação de 200 rpm.

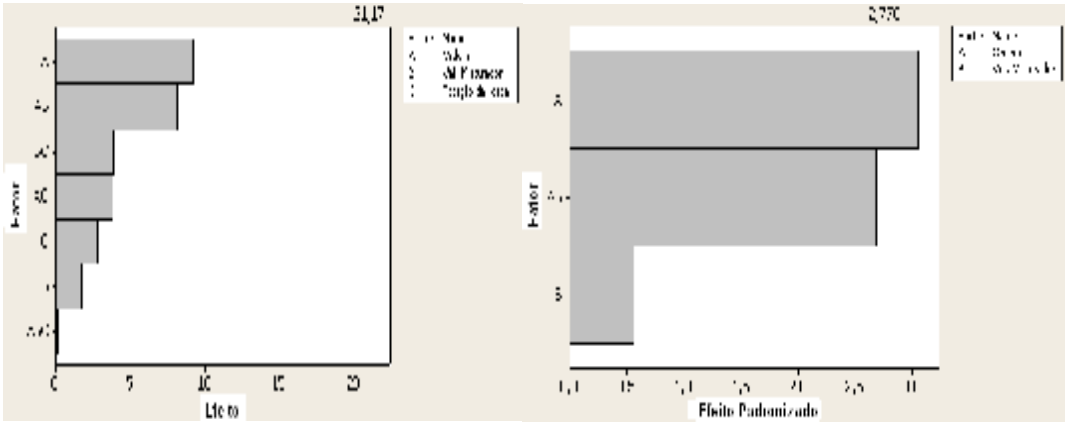
Pigmento ácido beta-oxinaftólico (Pigment Red 48) e dispersante com grupos afínicos (Composição C6 – Tabela 5.9)

Os resultados de poder tintorial e de valor de pressão de filtro obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.16. Os testes estão codificados como VD (V – vermelho e D – DOE) na seqüência de 17 a 24 de obtenção das amostras.

Tabela 5.16 Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
VD 17	100	1,2
VD 18	97,3	1,2
VD19	86,5	1,4
VD 20	91,2	1,4
VD 21	86,6	1,2
VD 22	76,1	1,4
VD 23	89,0	1,6
VD 24	86,5	1,4

Pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.28.



(a) (b)

Figura 5.28 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator principal (a ordem da mistura dos componentes) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.17), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator principal “ordem da mistura” (primeira ordem) apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.17 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Ordem da mistura dos componentes	0,038
Velocidade do misturador	0,603
Velocidade do misturador e ordem da mistura	0,055

De modo a verificar a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.29.

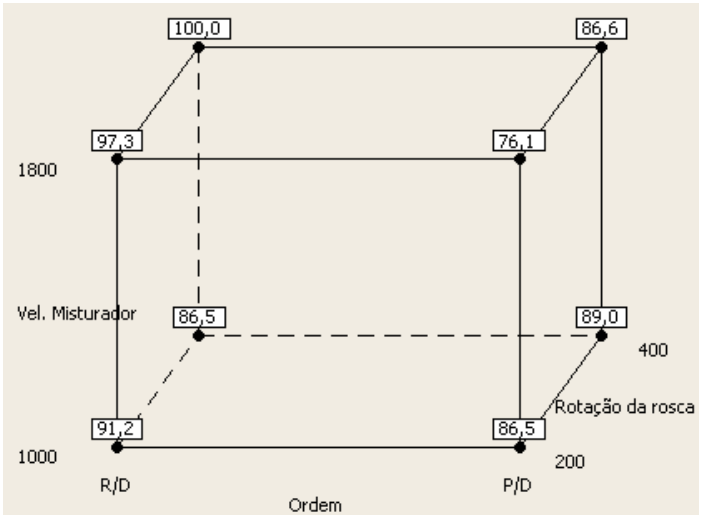
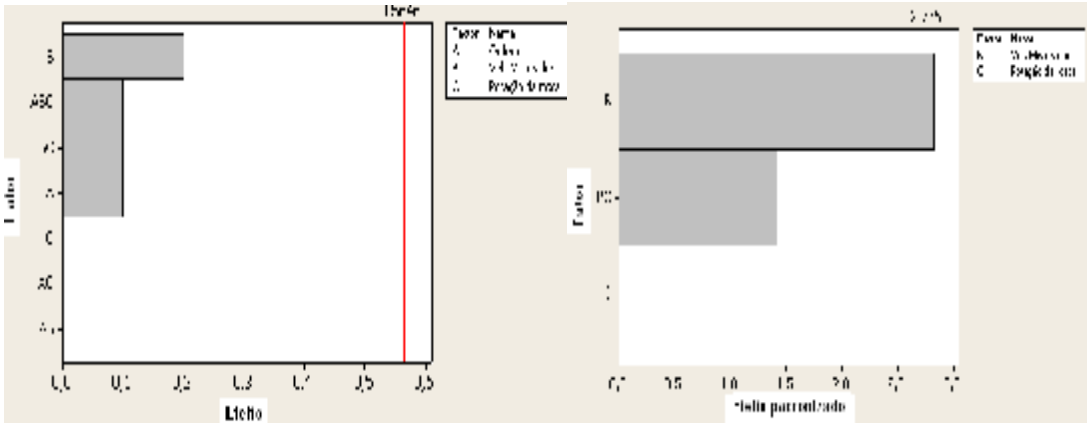


Figura 5.29 Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de poder tintorial foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 400 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura resina/dispersante.

Com relação ao valor de pressão de filtro, pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que

nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.30.



(a) (b)

Figura 5.30 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta para o valor de pressão de filtro (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator principal (velocidade do misturador) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.18), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator principal “velocidade do misturador” (primeira ordem) apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.18 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Rotação da rosca	1,000
Velocidade do misturador	0,047
Rotação da rosca e velocidade do misturador	0,230

Para verificar a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.31.

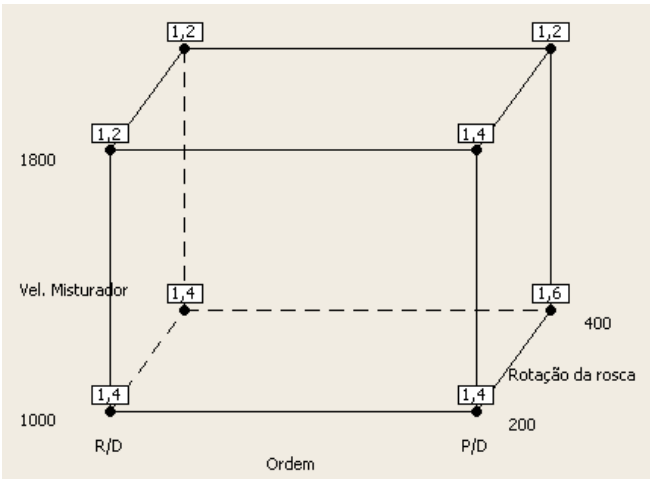


Figura 5.31 Gráfico de cubo para a resposta Valor de Pressão de Filtro

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de valor de pressão de filtro foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, porém é independente da rotação da rosca e da ordem da mistura, uma vez que três pontos com bons resultados (1,2 bar/g) foram observados.

Fazendo uma análise comparativa entre os resultados obtidos para o poder tintorial e para o valor de pressão de filtro para este grupo de resultados, pode-se definir que as condições que maximizam ambos os resultados simultaneamente é quando se trabalha com alta velocidade do misturador (1800 rpm), com rotação de rosca de 400 rpm e na seqüência de mistura da resina com dispersante.

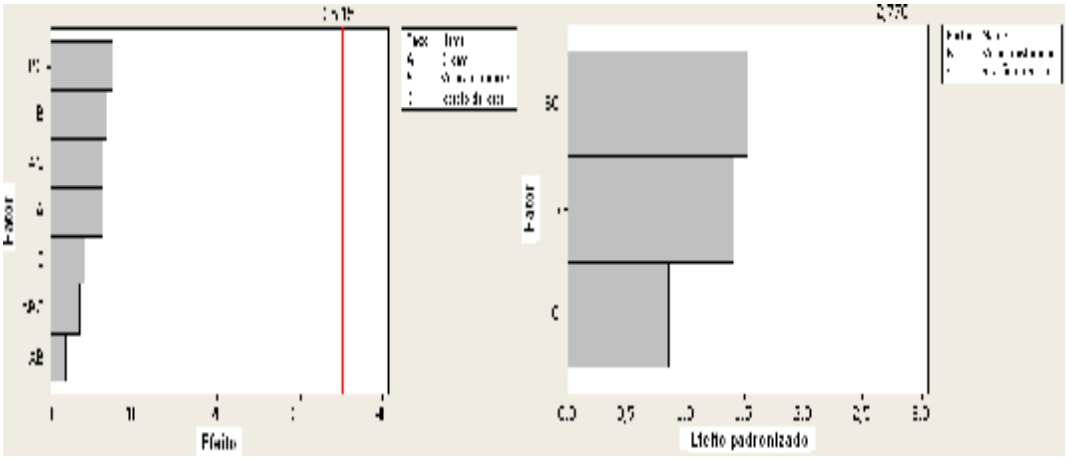
Pigmento ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15) e cera de PP (Composição C1 – Tabela 5.9)

Os resultados de poder tintorial e de valor de filtro de pressão obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.19. Os testes estão codificados como AD (A – azul e D – DOE) na seqüência de 1 a 8 de obtenção das amostras.

Tabela 5.19 Resultados do DOE para o pigmento azul e a cera de PP

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
AD 1	100,0	> 15
AD 2	106,5	> 15
AD 3	101,0	> 15
AD 4	115,3	> 15
AD 5	114,1	> 15
AD 6	101,1	> 15
AD 7	111,9	> 15
AD 8	120,6	> 15

Pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada e este resultado se manteve mesmo aplicando o estudo do modelo ajustado na Figura 5.32.



(a) (b)

Figura 5.32 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

A velocidade do misturador, a rotação da rosca e a ordem de mistura, bem como suas interações não parecem ser significativas. Isto pode indicar que todas as combinações são igualmente boas ou um indicativo de um problema com o modelo escolhido.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.20), onde todos os valores-p são maiores que o nível de significância α.

Tabela 5.20 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Rotação da rosca	0,442
Velocidade do misturador	0,234
Rotação da rosca e velocidade do misturador	0,202

Todos os valores de pressão de filtro foram acima de 15 bar/g desarmando o equipamento de ensaio, portanto não foi possível realizar um tratamento estatísticos com os resultados obtidos.

Tanto para os valores obtidos no ensaio de poder tintorial como para os valores obtidos no ensaio de valor de pressão de filtro não foi possível definir os fatores e/ou interações com maior significância nos resultados. Uma explicação para este fato ter ocorrido pode ser que os fatores escolhidos para a realização do delineamento de experimentos não foram os ideais para afetar a variável resposta.

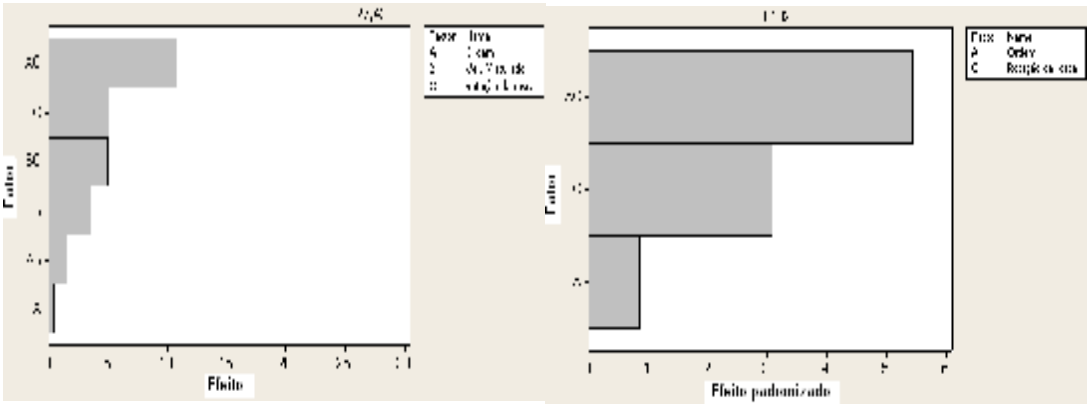
Pigmento ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15) e cera de Polietileno oxidada (Composição C2 – Tabela 5.9)

Os resultados de poder tintorial e de valor de filtro de pressão obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.21. Os testes estão codificados como AD (A – azul e D – DOE) na seqüência de 9 a 16 de obtenção das amostras.

Pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.33.

Tabela 5.21 Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
AD 9	100	> 15
AD 10	79,2	> 15
AD 11	---	> 15
AD12	79,1	> 15
AD 13	88,1	> 15
AD 14	88,9	> 15
AD 15	81,1	11,2
AD 16	91,8	> 15



(a) (b)

Figura 5.33 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Pode-se verificar que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator de segunda ordem (ordem da mistura dos componentes e rotação da rosca) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos na análise de ANOVA (Tabela 5.22), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator de segunda ordem da mistura e rotação da rosca apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.22 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Ordem da mistura dos componentes	0,454
Rotação da rosca	0,054
Rotação da rosca e ordem da mistura	0,012

Para verificar qual é a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.34.

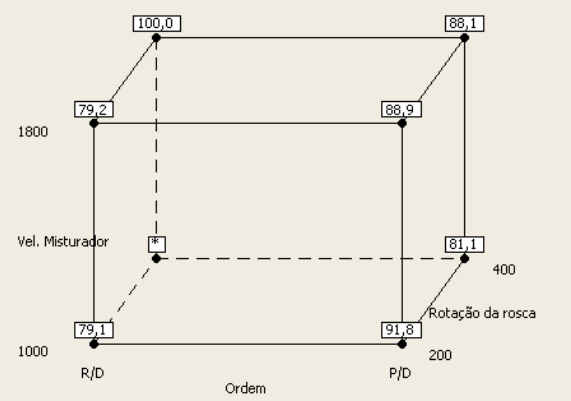


Figura 5.34 Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de poder tintorial foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 400 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura resina/dispersante.

Com relação ao valor de pressão de filtro, pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, e este resultado se manteve mesmo aplicando o estudo do modelo ajustado conforme apresentado na Figura 5.35.

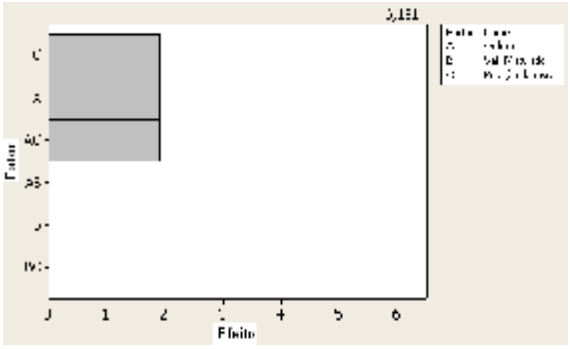


Figura 5.35 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta do valor de pressão de filtro - estudo de planejamento fatorial completo

Todos os fatores estudados, bem como as suas interações não foram significativas. Isto pode indicar que todas as combinações são igualmente boas ou um indicativo de um problema com o modelo escolhido.

Este resultado é confirmado na análise de ANOVA (Tabela 5.23), onde o programa não conseguiu determinar todos os valores-p para este sistema estudado (erro padrão para os efeitos é igual a zero).

Tabela 5.23 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	**Valor-p**
Rotação da rosca	*
Ordem da mistura	*
Rotação da rosca e ordem da mistura	*

Por meio dos valores obtidos no ensaio de valor de pressão de filtro não foi possível definir os fatores e/ou interações com maior significância nos resultados. Conforme comentado para o grupo de resultados das formulações AD1 a AD8, os fatores escolhidos para a realização deste delineamento de experimentos não foram os ideais para afetar a variável resposta avaliada.

Pigmento ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15) e dispersante com grupos afínicos (Composição C3 – Tabela 5.9)

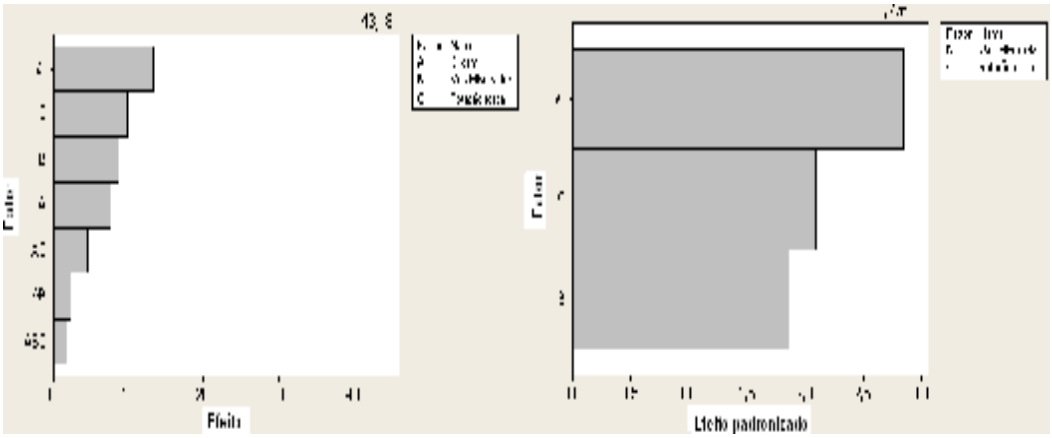
Os resultados de poder tintorial e de valor de pressão de filtro obtidos a partir do delineamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.24.

Os testes estão codificados como AD (A – azul e D – DOE) na seqüência de 17 a 24 de obtenção das amostras.

Tabela 5.24 Resultados do DOE para o pigmento vermelho e o dispersante

Codificação	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
AD 17	100,0	> 15
AD 18	109,8	> 15
AD 19	104,1	> 15
AD20	83,8	> 15
AD 21	96,3	> 15
AD 22	93,6	> 15
AD 23	101,5	> 15
AD 24	75,5	> 15

Pode-se observar pelo gráfico de Pareto dos efeitos obtido no planejamento fatorial completo que nenhum dos fatores e/ou suas interações apresentaram impactos significativos na resposta observada, porém ao aplicar o modelo ajustado algumas interações começam a ser observadas conforme apresentado na Figura 5.36.



(a) (b)

Figura 5.36 Gráfico Pareto de Efeitos para a resposta Poder tintorial (a) estudo de planejamento fatorial completo (b) estudo do modelo ajustado

Verifica-se que os resultados analisados para este grupo de dados indicam que o fator de segunda ordem (velocidade do misturador e rotação da rosca) apresentou efeito significativo sobre o resultado de poder tintorial.

Este resultado é confirmado pelos valores obtidos pela análise de ANOVA (Tabela 5.25), onde o valor-p é menor que o nível de significância α, somente para o fator de segunda ordem da mistura e rotação da rosca apresentado no gráfico de Pareto dos efeitos.

Tabela 5.25 Valores-p obtidos pela análise de ANOVA

Fatores	Valor-p
Velocidade do misturador	0,137
Rotação da rosca	0,105
Rotação da rosca e velocidade do misturador	0,047

A fim de verificar qual é a melhor configuração para o resultado de valor de pressão de filtro deste grupo, foi utilizado o gráfico fatorial de cubo, conforme Figura 5.37.

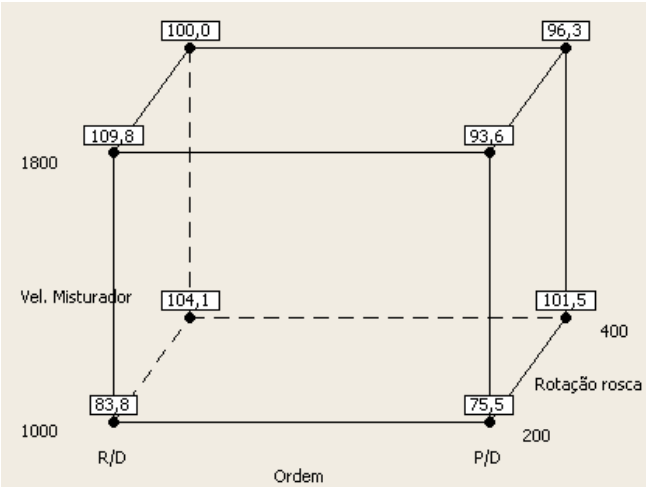


Figura 5.37 Gráfico de cubo para a resposta Poder Tintorial

O gráfico de cubo mostra que a melhor resposta de poder tintorial foi obtida com 1800 rpm de velocidade do misturador, 200 rpm de rotação da rosca e para a ordem de mistura resina/dispersante.

Todos os valores de pressão de filtro obtidos foram acima de 15 bar/g desarmando o equipamento de ensaio, portanto não foi possível realizar um tratamento estatísticos com resultados obtidos.

Com os valores obtidos no ensaio de valor de pressão de filtro não foi possível definir os fatores e/ou interações com maior significância nos resultados obtidos, podendo ter ocorrido um equívoco na escolha dos fatores selecionados para o estudo da variável resposta.

Para todos os estudos estatísticos realizados nestes delineamentos de experimentos, foram obtidos os gráficos de resíduo da probabilidade normal e dos resíduos em função da ordem dos dados. Estes gráficos confirmam que a análise estatística realizada é válida para o conjunto de valores estudados, pois os resultados obtidos seguem uma distribuição normal.

Também foram obtidos os gráficos de interações, para os casos onde fatores de segunda ordem apresentaram maior significância na resposta obtida, e os gráficos de efeitos principais, para os casos onde a maior significância na resposta foi proveniente dos fatores de primeira ordem.

Estes gráficos estão apresentados no Apêndice A.

Análise comparativa dos meios umectantes para o pigmento beta-oxinaftólico (Pigment Red 48)

Na Tabela 5.26 constam os valores médios obtidos do poder tintorial e do valor de pressão de filtro para o pigmento vermelho beta-oxinaftólico nos três meios umectantes.

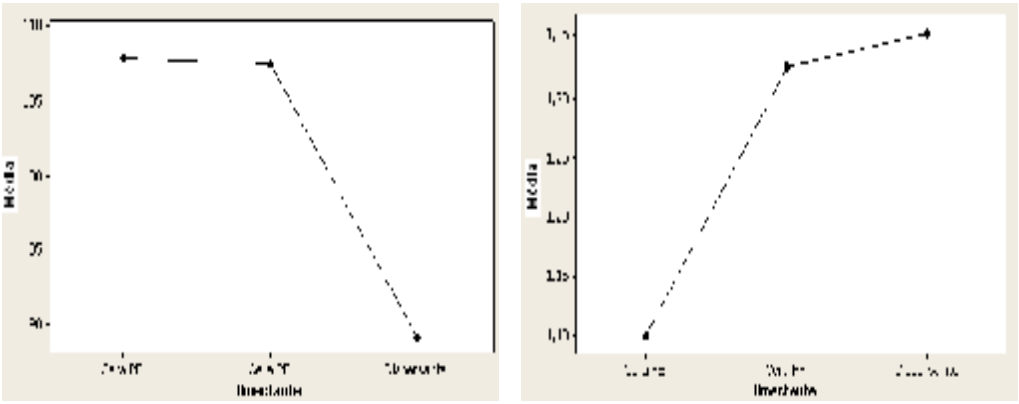
Tabela 5.26 Valores médios de poder tintorial e valor de pressão de filtro do pigmento vermelho para os três meio umectantes

Meio umectante	**Poder tintorial (%)**	**Valor de pressão de filtro (bar/g)**
Cera de polipropileno	107,62	1,32
Cera de polietileno oxidada	107,99	1,10
Dispersante com grupos afínicos	89,15	1,35

Foi realizada uma avaliação estatística para verificar se há diferenças entre as médias. O gráfico da Figura 5.38 ilustra o resultado obtido.

Os gráficos da Figura 5.38 mostram que não há diferenças significativas entre os resultados de poder tintorial para a cera de polipropileno e para a cera de polietileno oxidada, porém a média obtida para o dispersante com grupos afínicos é significativa. Estes resultados mostram que um bom resultado de poder tintorial foi obtido com ambas as ceras avaliadas.

No caso do valor de pressão de filtro a diferença entre as médias obtidas para a cera de polipropileno e o dispersante com grupos afínicos não foi significante, porém em relação à cera de polietileno oxidada a diferença é observada. Com estes resultados pode-se verificar que um bom resultado de valor de pressão de filtro foi obtido com a cera de polietileno oxidada.



(a) (b)

Figura 5.38 Avaliação das diferenças entre os meios umectantes (a) para poder tintorial (b) para o valor de pressão de filtro

Mesmo apresentando diferenças entre as médias do valor de pressão de filtro, todas as composições estudadas apresentaram valores abaixo de 2 bar/g, que conforme **Hess e Hermann** este é um valor tido como referência para que não ocorra rompimento do multifilamento durante o processo de fabricação [36].

Desta forma pode-se afirmar que a melhor cera a ser utilizada com o pigmento vermelho a base de beta-oxinaftólico é a cera de polietileno oxidada. Apesar desta cera ter apresentado o maior valor de viscosidade dentre os meios umectantes estudados, o que poderia ter dificultado a umectação das

partículas, ela também apresenta a maior polaridade. Como esta cera possui uma excelente configuração balanceada polar-não-polar ela atuou na interface pigmento – resina, reduzindo a viscosidade do monoconcetrado e evitando a reaglomeração. Pode-se verificar que os resultados otimizados apontados pelo delineamento de experimentos foram para a mistura do dispersante com o pigmento, o que possivelmente gerou um modelo de dispersão tipo “aranha” atingindo o objetivo proposto para este trabalho [11, 18]. O gráfico apresentado na Figura 5.39 ilustra os resultados obtidos.

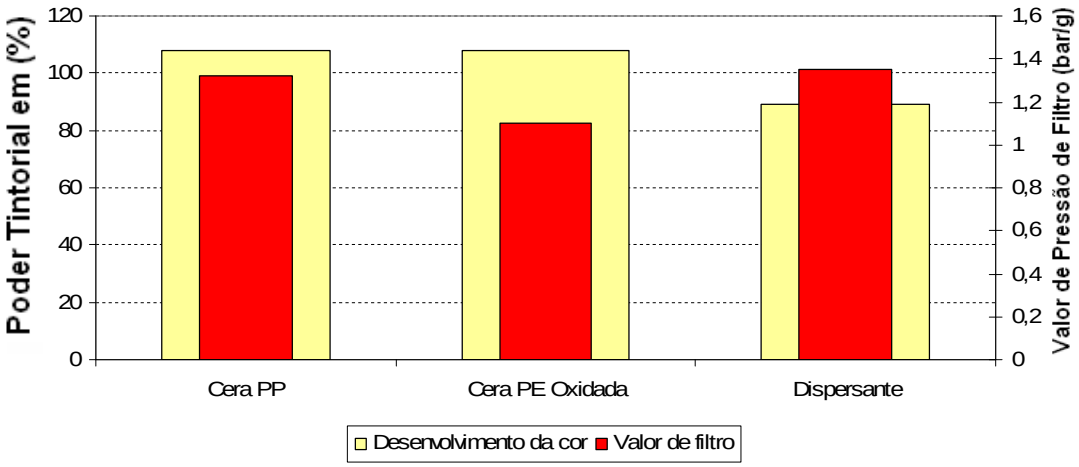


Figura 5.39 Estudo comparativo da dispersão do pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico em resina de polipropileno nos diferentes meios umectantes estudados.

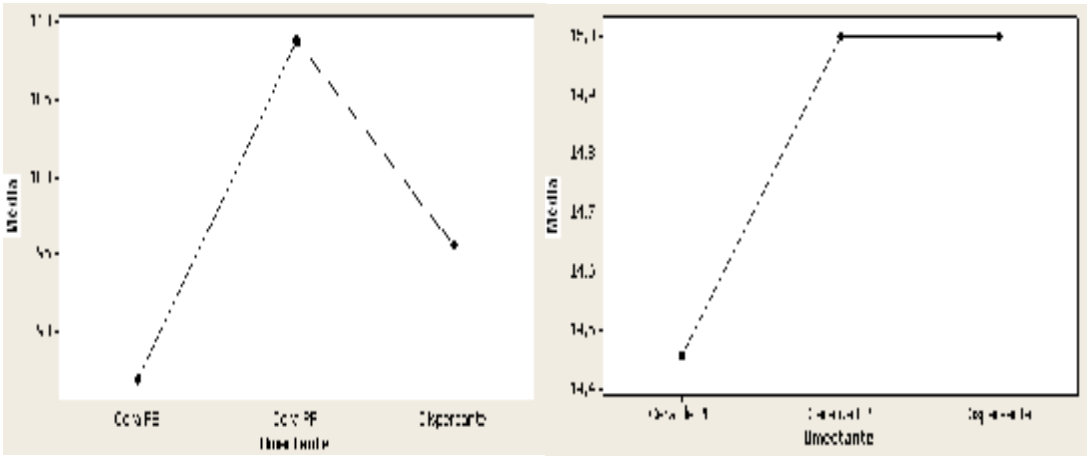
Análise comparativa dos meios umectantes para o pigmento ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15)

Na Tabela 5.27 constam os valores médios obtidos do poder tintorial e do valor de pressão de filtro para o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre nos três meios umectantes.

Tabela 5.27 Valores médios de poder tintorial e valor de pressão de filtro do pigmento azul para os três meio umectantes

Meio umectante	Poder tintorial (%)	Valor de pressão de filtro (bar/g)
Cera de polipropileno	108,81	> 15
Cera de polietileno oxidada	86,89	14,5
Dispersante com grupos afínicos	95,58	> 15

Foi realizada uma avaliação estatística para verificar se há diferenças entre as médias. O gráfico da Figura 5.40 ilustra o resultado obtido.



(a) (b)

Figura 5.40 Avaliação das diferenças entre os meios umectantes (a) para poder tintorial (b) para o valor de pressão de filtro

O gráfico da Figura 5.40a mostra que há diferenças significativas entre os resultados de poder tintorial para os três meios de umectação estudados. Sendo que o melhor resultado médio de poder tintorial foi obtido utilizando a cera de polipropileno. No caso do valor de pressão de filtro não foram verificadas diferenças significativas entre os meios umectantes, sendo que uma sutil melhoria no resultado foi observada para a cera de polietileno oxidada.

Os resultados de valor de pressão de filtro ficaram muito aquém do esperado, uma vez que as valores almejados eram abaixo de 2 bar/g, e os

melhores valores de poder tintorial foram obtidos com a cera de polipropileno. Como a cera de polipropileno é apolar acredita-se que a interação polímero-dispersante-pigmento gerou uma dispersão seguindo o modelo tipo “rede” [11]. Pelo fato desta cera possuir uma viscosidade intermediária entre os outros dois meios umectantes estudados, ela pode ter umectado razoavelmente o pigmento, permitindo atingir os níveis de poder tintorial observados. Contudo, os fatores de maior impacto neste resultado não puderam ser identificados pelo experimento realizado. O gráfico apresentado na Figura 5.41 ilustra os resultados obtidos.

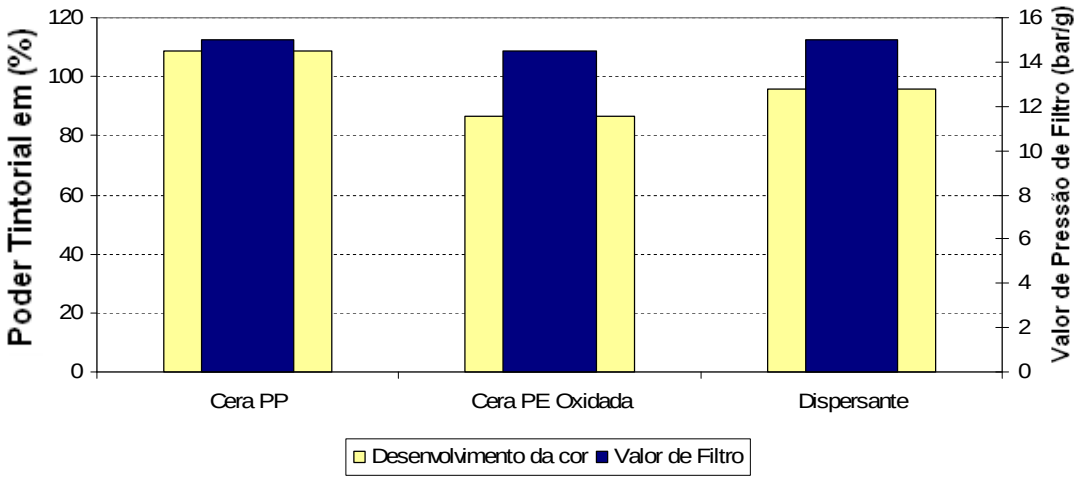


Figura 5.41 Estudo comparativo da dispersão do pigmento azul a base de ftalocianina de cobre em resina de polipropileno nos diferentes meios umectantes estudados.

Análise comparativa dos pigmentos ftalocianina de cobre (Pigment Blue 15) e ácido beta-oxinaftólico (Pigment Red 48)

Foi constatado que as condições para dispersar cada tipo de pigmento podem variar entre as diferentes classes químicas destes materiais, sendo influenciado pela área superficial específica, tamanho e forma das partículas dentre outros [19].

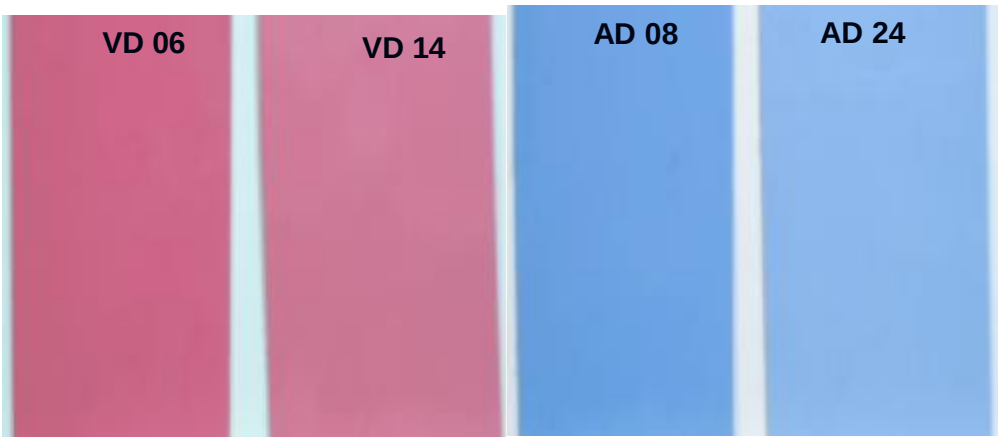
O fato de o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico ter atingido o valor de pressão de filtro esperado, bem como valores expressivos de poder tintorial e o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre não ter atingido os resultados esperados, está relacionado com suas próprias características estruturais. O pigmento azul apresentou valor da área específica (70 m^2/g) quase duas vezes e meia maior comparada ao pigmento vermelho (29 m^2/g), conforme comentado por **Marcincin** em seu trabalho, pigmentos com maior área superficial são instáveis termodinamicamente e exibem tendência a re-aglomeração [5]. Este pode ter sido um dos fatores que explica os resultados ruins de dispersão obtidos pelo valor de pressão de filtro. O pequeno volume de poro encontrado para este pigmento (0,035 cm^3), também pode ter dificultado a penetração do meio umectante devido à baixa força de capilaridade gerada pelos mesmos.

Quanto ao tipo e tamanho das partículas, pode-se observar que o pigmento azul além de possuir um tamanho médio de partícula inferior ao pigmento vermelho sendo de 0,050 microns e 0,270 microns, respectivamente, ele também apresenta partículas com formatos irregulares. A forma das partículas está relacionada com a energia superficial, pois quanto mais irregular é a partícula maior é a energia envolvida e mais difícil se torna o processo de dispersão. Este é outro fator que corrobora com os valores de pressão de filtro encontrados.

Quanto à umidade dos pigmentos e a possível formação de pontes líquidas, não pôde ser avaliada, pois não havia referências de valores na literatura que indicassem exatamente a influência do teor de umidade, além do que, estes teores podem assumir valores críticos diferentes para cada classe de pigmento. **Feke e colaboradores** avaliaram o efeito da umidade para a ftalocianina de cobre em diferentes morfologias, porém seus estudos foram comparativos entre o pó seco e conforme recebido. Neste trabalho, optou-se em não secar os pigmentos por questões de limitação na produção dos concentrados.

Esperava-se neste trabalho que os melhores resultados de poder tintorial fossem obtidos com os menores resultados de valor de pressão de

filtro, uma vez que o maior tingimento só pode ser obtido atingindo um excelente grau de dispersão, porém analisando os resultados obtidos para o pigmento vermelho verificou-se que este efeito não foi o observado na prática, onde a composição com melhor valor de pressão de filtro (0,8 bar/g) apresentou um poder tintorial de 108,95 (8,9% mais intenso que a referência) enquanto que a formulação com melhor poder tintorial, 121,6% (21,6% mais intenso que a referência) apresentou um valor de pressão de filtro de 1,2 bar/g. A diferença de poder tintorial pode ser observada na Figura 5.42 abaixo.



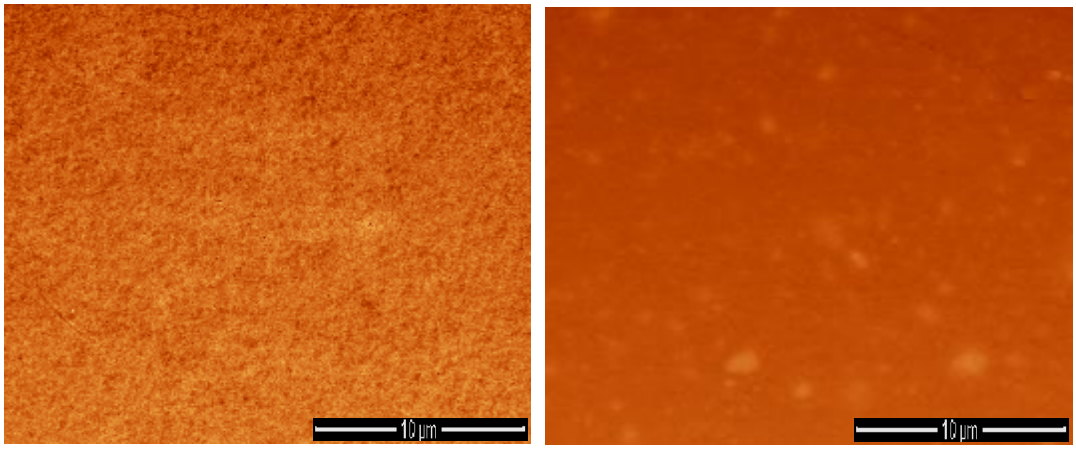
(a) (b)

Figura 5.42 Fotografia dos corpos-de-prova com maior e menor poder tintorial (a) VD 06 (121,6%) e VD 14 (76,1%) (b) AD 08 (120,6%) e AD 24 (75,5%)

Pode-se atribuir estas diferenças à sensibilidade do método utilizado para a medição da dispersão. A abertura de tela utilizada no ensaio de valor de pressão de filtro foi em torno de 33 a 37 microns, isto significa que se a amostra continha aglomerados/agregados, porém em dimensões inferiores a abertura da malha do filtro utilizado os mesmos poderiam passar pela abertura da tela sem afetar o valor de pressão de filtro. Neste caso, o teste de avaliação do poder tintorial foi muito mais sensível à dispersão das partículas que o equipamento de medição da dispersão das mesmas.

As micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que o pigmento vermelho apresentou uma morfologia mais refinada e uma distribuição mais homogênea no meio

enquanto que para o pigmento azul observou-se a presença de agregados/aglomerados e uma distribuição heterogênea no meio. Provavelmente estes aglomerados observados foram responsáveis pelos elevados valores de pressão de filtro encontrados. Foram analisadas diferentes amostras de cada pigmento utilizado e as características observadas na Figura 5.43 são representativas de cada grupo estudado.



(a) (b)

Figura 5.43 Micrografia das amostras obtidas no delineamento de experimentos (a) Composição VD 06 (pigmento vermelho) (b) Composição AD 08 (pigmento azul)

Outra propriedade avaliada para as composições estudadas foi o índice de fluidez.

Para um bom desempenho de um concentrado em termos de homogeneização, sua viscosidade deve ser necessariamente inferior à da resina de aplicação, ou seja, o concentrado deve ser sempre mais fluido. Desta forma, durante a plastificação da mistura nos filetes da rosca, o concentrado é o primeiro a sentir o efeito da temperatura e do cisalhamento e a plastificar-se, homogeneizando-se rapidamente no polímero de aplicação. Se o concentrado for mais viscoso, corre-se o risco da fibra ter áreas de maior concentração de colorantes que outras, podendo causar manchas [12]. Apesar das composições estudadas terem sido obtidas a partir de uma resina grau fibra com índice de fluidez de torno de 26 g/10min, a adição dos meios umectantes elevou os

valores de índice de fluidez para todas as composições analisadas conforme os resultados apresentados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28 Índice de fluidez das composições estudadas

Composições	**Índice de fluidez (g/10 min)**
C1	> 100
C2	> 100
C3	66
C4	> 100
C5	> 100
C6	85

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o objetivo principal deste trabalho foi parcialmente atingido, uma vez que o grau de dispersão adequado para aplicação em fibras e filamentos foi alcançado somente para um dos pigmentos estudados.

A alta concentração de pigmento na resina de polipropileno foi estudada com base na teoria da concentração volumétrica crítica (CPVC) onde se conclui que é possível aplicar esta teoria, amplamente divulgada na área de tintas, também para os materiais poliméricos, porém alguns ajustes no modelo foram necessários para adequar a realidade dos polímeros fundidos. As principais conclusões obtidas neste estudo foram:

- O teor máximo do pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15) foi de 25% em volume que corresponde a 40,25% em peso de pigmento na composição foi independente do tipo de agente umectante utilizado;
- O teor máximo do pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) foi de 20% em volume que corresponde a 37% em peso de pigmento na composição foi independente do tipo de agente umectante utilizado.

No estudo das variáveis de processo por meio do delineamento de experimentos observou-se que as condições ótimas de processo que maximizam os resultados de poder tintorial e valor de pressão de filtro variaram para cada sistema estudado sendo possível concluir que:

- Para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) e a cera de polipropileno as condições de processo que maximizaram os resultados foram obtidas com a velocidade do misturador estático de 1800 rpm, a rotação da rosca de 400 rpm e utilizando a seqüência de mistura pigmento-dispersante-resina;
- Para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) e a cera de polietileno oxidada as condições de processo que maximizaram os resultados foram obtidas com a velocidade do

misturador estático de 1800 rpm e seqüência de mistura pigmento-dispersante-resina. Uma pequena divergência ocorreu em relação à rotação da rosca, pois o melhor resultado de poder tintorial foi obtido na rotação da rosca de 400 rpm e o melhor valor de pressão de filtro foi obtido na rotação da rosca de 200 rpm. Neste caso, é preciso definir qual dos dois resultados é mais importante para a aplicação final desejada e optar pela maior ou menor rotação da rosca;

- Para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) e o dispersante com grupos afínicos as condições de processo que maximizaram os resultados foram obtidas com a velocidade do misturador estático em 1800 rpm, a rotação da rosca de 400 rpm e utilizando a seqüência de mistura resina-dispersante-pigmento;
- Para o pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) e os três meios umectantes utilizados (cera de polipropileno, cera de polietileno oxidada e dispersante com grupos afínicos) não foram possíveis definir os fatores que impactariam no resultado final. Este fato pode ter ocorrido devido os fatores escolhidos para a realização do delineamento de experimentos não terem sido ideais para afetar a variável resposta para estes sistemas estudados.

Os valores médios obtidos do valor de pressão de filtro para todas as composições estudadas com o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) e os três meios umectantes, apresentaram valores abaixo de 2 bar/g.

Os melhores resultados de poder tintorial e valor de pressão de filtro para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) foram obtidos utilizando a cera de polietileno oxidada.

No caso do pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) e os três meios umectantes avaliados, os valores de pressão de filtro ficaram muito aquém do esperado, em média 15 bar/g, porém bons resultados de poder tintorial foram obtidos com a cera de polipropileno.

Estes resultados levam a concluir que há um meio umectante adequado para cada tipo de pigmento, visto que resultados bons de poder tintorial para o pigmento vermelho a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) foram obtidos com a cera de polietileno oxidada enquanto os melhores resultados de poder tintorial para o pigmento azul a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15) foram obtidos com a cera de polipropileno.

O fato de ter sido obtido excelentes resultados de valor de pressão de filtro para o pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) e o mesmo não ter se repetido para o pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15) está relacionado com as características intrínsecas de cada classe de pigmento, tais como, área superficial específica, tamanho, forma e distribuição das partículas.

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que os sistemas compostos pelo pigmento a base de ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red* 48) apresentaram uma morfologia mais refinada e uma distribuição mais homogênea no meio enquanto que para o pigmento a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15) a presença de agregados/aglomerados e uma distribuição heterogênea no meio foi observada.

Cada método utilizado para avaliar a dispersão, poder tintorial, microscopia eletrônica de varredura e valor de pressão de filtro, possui precisão diferente, sendo observado que o método de avaliação do poder tintorial foi muito mais sensível para detectar a dispersão que o método de valor de pressão de filtro. Isto pode estar relacionado com o tamanho da abertura da malha normalizada utilizada neste equipamento. Provavelmente a sua precisão poderia ser alterada se fosse trabalhada com malhas mais fechadas (de menor abertura).

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar outros tipos de meios umectantes, tais como, estearatos metálicos, ceras micronizadas, polietileno glicol ou blendas destes componentes para identificar qual o meio mais adequado para atingir a dispersão adequada do pigmento azul a base de ftalocianina de cobre (*Pigment Blue* 15);

- Estudar outros sistemas com pigmentos verdes, amarelos, laranjas etc de modo a definir o melhor meio umectante, bem como as melhores condições de processamento;

- Avaliar a dispersão de pigmentos orgânicos em perfil de rosca utilizada para nanocompósitos, uma vez as dimensões das partículas dos pigmentos orgânicos são de dimensão muito próxima às partículas nanométricas;

- Avaliar a dispersão de pigmentos orgânicos por meio de outras técnicas analíticas, tais como, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedade reológica em regime oscilatório;

- Aplicar a teoria da concentração volumétrica crítica de pigmento (CPVC) para outras resinas como, polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear, relacionando as características elásticas destas resinas com a quantidade máxima de pigmento incorporado;

- Realizar um novo estudo de DOE comparativo entre o pigmento seco e o pigmento conforme recebido.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MATTHEWS, g. Polymer Mixing Technology. Applied Science Publishers, London, 1982.

[2] SOUSA, J. A.; HAGE Jr., E. Extrusão de termoplásticos. Apostila de curso – NRPP/DEMa/UFSCar: São Carlos, 2006.

[3] RONG, H; KANNADAGULI, M. Olefin Fiber. United Kingdon, 2004. Acesso à página da internet. **www.web.utk.edu,** em 28.06.2008.

[4] HAO, Z; IQBAL, A. Some aspects of organic pigments. **Chemical Society Reviews**, 26, p 203-213, 1997.

[5] MARCINCIN, A. Modification of fiber-forming polymers by additives. **Progress in Polymer Science**, 27, p. 853-913, 2002.

[6] AHMED, S.I; SHARMEY, R.; CHRISTIE, R.M.; MATHER, R.R. Comparison of the performance of selected powder and masterbatch pigments on mechanical properties of mass coloured polypropylene filaments. **Coloration Technology**, 122, p. 282-288, 2006.

[7] HERBST, W; HUNGER. K. Industrial Organic Pigments. VCH, Weinheim, 1993.

[8] ROMERO, L.L.; VIEIRA, J.O. W.M.; MARTINS, R. A.; MEDEIROS, R. A. L. Relatório Setorial – Fibras artificiais e sintéticas. Brasília, 1995. Acesso à página da internet **www.finep.gov.br**, em 28.06.2008.

[9] Consumo Industrial de fibras e Filamentos de 1970 a 2007. ABIT, São Paulo, 2007. Acesso à página da internet **www.abit.org.br**, em 12.06.2009.

[10] Market Study: Pigments. Volume I. Ceresana Research, Konstanz, 2007.

[11] LIN, L. Mechanisms of pigment dispersion. **Pigment and Resin Technology**, 32, p. 78-88, 2003.

[12] HELMAN, H. Os bastidores da cor – manual de consulta. Cromex, São Paulo, 2004.

[13] Zweifel, H. Plastics Additives Handbook. 5º edição. Hanser Plublishers, Munich, 2001.

[14] VAN DE VELDE, K; WASSENHOVE, V. V.; KIEKENS, P. Optical analyses of pigment particles in colour concentrates and polypropylene yarns. **Polymer Testing**, 21, p. 675-689, 2002.

[15] REEVE, T. B.; DILLS, W. L. Pigment Dispersion and Rheology in Plastics. **28th Annual Technical Conference of the Society fo Plastics Engineers**, New York, 1970.

[16] Principles of Pigment Dispersion in Plastics. Trabalho interno realizado na Du Pont, Delaware, 1997. Acesso à página da internet **www.dupont.com/tipure/plastics,** em 19.06.2000.

[17] BROWN, R. F. G.; CARR, C., TAYLOR, M. E. Effect of particle surface potencial and ionic strength on pigment distribution. **Progress in Organic Coatings**, 30, p. 195-206, 1997.

[18] PIRRUNG, F. O. H.; QUEDNAU, P. H.; AUSCHRA, C. Wetting and Dispersion Agents. **Chimia**, 56, p. 170-176, 2002.

[19] FEKE, D.L; QI LI, MANAS-ZLOCZOWER, I. Comparison of stability and dispersion characteristics of organic pigment agglomerates. **Powder Technology**, 92, p 17-24, 1997.

[20] THAKUR, R. K.; VIAL, Ch.; NIGAM, K. D. P.; NAUMAN, E. B; DJELVEH, G. Static Mixers in the process industries – a Review. **Trans IChemE,** 81, part A, p. 787-826, 2003.

[21] Acesso à página da internet **http://www.reimelt-henschel.de**, em 29.06.2008.

[22] RAUWENDAAL, C. Polymer extrusion. Hanser Publishers: Cincinnati, 2001.

[23] ANDERSEN, P. G. The Werner and Pfleiderer twin-screw co-rotating extruder system em Plastics compounding – equipament and processing, editor Todd, D. B. Hanser Publishers: Munich, 1998.

[24] DREIBLATT, A.; EISE, K. Intermeshing co-rotating twin-screw extruders em Mixing in polymer processing, editor RAUWENDAAL, C. Marcel Dekker Inc.: New York, 1991.

[25] CALUMBY, R. B. R. Determinação das curvas de tempo de residência de elementos de rosca numa extrusora dupla rosca. Dissertação de mestrado, UFSCAR, São Carlos, 2002.

[26] STEINER, R. The production of colour masterbatches. **Proceedings Masterbatch 98,** Düsseldorf, Alemanha, 1998.

[27] MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. Mixing and compounding of polymers – theory and practice. Hanser Publishers: New York, 1994.

[28] MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. Editora Artliber: São Paulo, 2005.

[29] HOHNER, G; BOTT, R; HESS, R. Dispersion of pigments in polyolefins. US Patent 7,087,668 B2, 08.08.2006.

[30] HULL, D.C. HAGEMEYER, J. Jr.; ETTER Jr., R. L. Polyolefin pigment concentrates. US Patent 3,629,186, 12.21.1971.

[31] ZEISBERGER, R. Pigment Composition for Coloring Polypropylene. US Patent 3,767,444, 10.23.1973.

[32] SAKAMURA, N.; SHIMIZU, H. Color concentrates. US Patent 4,810,733. 03.07.1989.

[33] VARLET, J-L, P. A. Masterbatch Composition. European Patent EP 0 902 045 A1, 17.03.1999.

[34] MANO, E. B. Introdução a Polímeros. Edgar Blücher, São Paulo, 1994.

[35] Curso básico intensivo de plásticos (CBIP). **Jornal do Plástico**, p.44-44, 1999.

[36] Acesso à página da internet **http://www.novapetroquímica.com.br,** em 21.06.2008.

[37] HESS, R; HERRMANN, H. Ceras/polímeros feitos sob medida por catálise metalocênica. **Plástico Moderno,** p. 30-36, 2005.

[38] HERRMANN, H. F; HOHNER, G. Polymer Oxidates and their use. US Patent 6,384,148 B1, 05.07.2002.

[39] WEIMANN, M; BECHTHOLD, N.; STADTMUELLER, S. Pigment Dispersion in Masterbatch Formulation. Goldschmidt, Germany, pp 109-116, 2002.

[40] BERKE, F; SCHRENK, V.; SCHEIBA, M.; SCHAEFER, W.; HAHN, G. Dispersants for pigment concentrates. US Patent 5,880,193, 03.09.1999.

[41] MÜLLER, A. Coloring of plastics (Fundamentals – colorants – preparations). Editora Hanser. Munich, 2003.

[42] LUBS, H. A. The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments. Robert E. Krieger Publishing, New York, 1972.

[43] SMITH, M. J. Measurement of the Rate at which Pigments Disperse During Mixing. **Powder Technology**, 5, p. 229-236, 1971.

[44] RODRÍGUEZ, M. T., GRACENA, J. J.; KUDAMA, A. H.; SUAY, J. J. The influence of pigment volume concentration (PVC) on the propertieis of na epoxy coating – Part I Thermal and Mechanical Properties. **Progress in Organic Coating**, 50, p. 62-67, 2004.

[45] FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes. Editora Edgard Blücher , São Paulo, 2005.

[46] HOLTZEN, D. A. Determination of Maximum Pigment Loading in Polymer Melts. . Trabalho interno realizado na Du Pont, Delaware, 2000. Acesso à página da internet **www.dupont.com/tipure/plastics,** em 15.10.2002.

[47] BIERWAGEN, G. P.; SAUNDERS, T. E. Studies of the Effects of Particle Size Distribution on the Packing Efficiency of Particles. **Powder Technology**, 10, p. 111-119, 1974.

[48] TODA, K.; FURUSE, H. Extension of Einstein's Viscosity Equation to That for Concentrated Dispersions of Solutes and Particles. **Journal of Bioscience and Bioengineering,** Vol. 102, N° 6, p. 524-528, 2006.

[49] OSMAN, M. A; ATALLAH, A.; SCHWEIZER, T.; ÖTTINGER, H. C. Particle-particle and particle-matrix interations in calcite filled high-density polyethylene – steady shear. **Journal of Rheology,** Vol. 48, Nº 5, p. 1167-1184, 2004.

[50] MARCINCIN, A.; UJHELYIOVÁ, A.; HRICOVÁ, M. Processing of the organic pigment dispersion in polypropylene and polypropylene fibres. **Vlákna a textile,** 9, p.3-11, 2002.

[51] SAUER, M. High torque or high volume? – What is the right choice for the production of masterbatch. **Proceedings Masterbatch 98,** Düsseldorf, Alemanha, 1998.

[52] MARCINCIN, A.; ZEMANOVÁ, E.; BENISKA, J. Rheological properties and filtration ability of organic pigment dispersion in polypropylene. **Progress and Trends in Rheology,** 11, p. 323-325, 1988.

[53] HESS, H. Dispersing aids for the new millennium. Trabalho interno realizado pela Clariant GmbH, divisão de Pigmentos & Aditivos, Frankfurt, Alemanha, 2006.

[54] FEKE, D. L.; BOYLE, J. F.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Hidrodinamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion. **Powder Technology,** Volume 153, p. 127-133, 2005.

[55] MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. Estudo determina as melhores condições de processamento do polipropileno. **Plástico Industrial**, fev, p. 24-33, 2002.

[56] Apostila do Treinamento Minitab 15 – DOE Experimentos Fatoriais. Globaltech, Minas Gerais, 2008.

[57] BARROS NETO B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E.; Como fazer experimentos. 2ª edição, editora UNICAMP, Campinas, 2003.

[58] DRUMOND, F. B., WERKEMA, M. C. C. e AGUIAR, S. Análise de variância: comparação de várias situações. Editora QFCO, Minas Gerias, 1996.

[59] LOTTI, C. Influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas de sistemas poliméricos moldados por injeção e sua predição através de redes neurais artificiais. Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, PPG-CEM/DEMa/UFSCar, Brasil, 2004.

[60] Norma DIN EN 13900-5 – Pigments and extenders – Methods of dispersion and assessment of dispersability in plastics, julho, 2005.

[61] JAKOB, B – Filter pressure value test (FPV test) – a new standard to examine masterbatches white and black colorants, LR-49 E. Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha, 2003.

[62] CANEVAROLO Jr., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artliber, São Paulo, 2003.

[63] MONTEIRO, M. Aprovar UEA. Universidade do Estado do Amazonas, N° 3, Ano IV, Manaus, 2002.

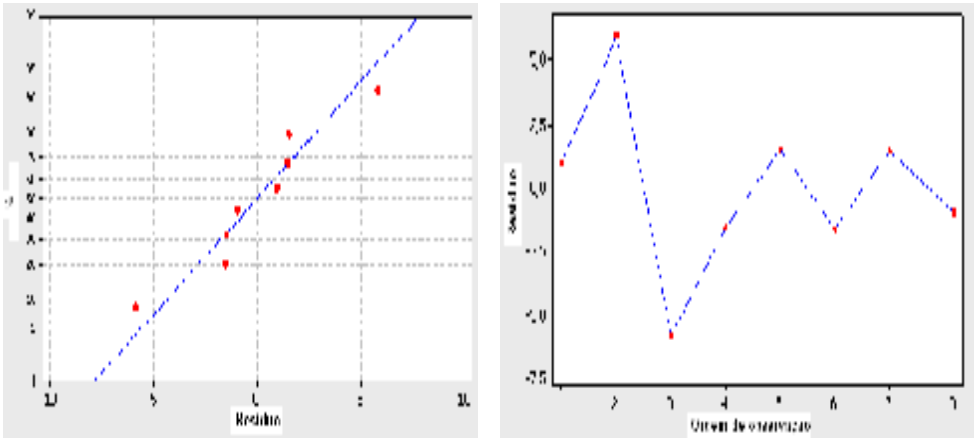
[64] BRETAS, R. E.S.; D'ÁVILA, M.A. Reologia de polímeros fundidos. Editora EduFSCar, São Paulo, 2005.

[65] BECKER, D; HAGE, E.; PESSAN, L. A. Influência da característica dos compatibilizantes nas propriedades interfaciais e na morfologia de fases das blendas aPa/SAN. 17° CBCIMat, 2006.

[66] BELLUCCI, F.; CAMINO, G.; FRACHE, A.; RISTORI, V.; SORRENTINO, L; IANNACE, S.; BIAN, X.; GUARDASOLE, M; VACCARO, S. **e-polymer**, paper n^{o}. 14, 2006. Disponível em: www.e-polymer.org (acessado em 20.03.2009)

APÊNDICE A

Gráficos de resíduo e gráficos de interações/efeitos principais para o pigmento ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48*) e cera de polipropileno (Composição C4 – Tabela 6.6)



(a) (b)

Figura A.1 Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

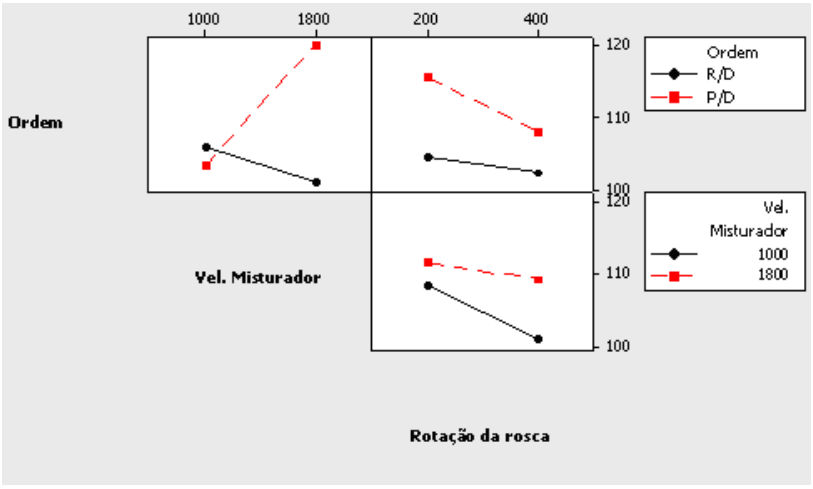
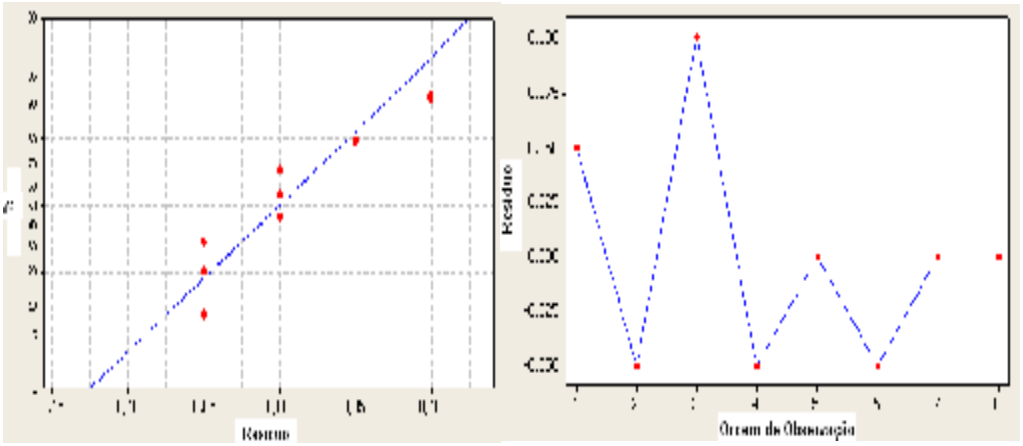


Figura A.2 Gráfico de interações para a resposta Poder Tintorial

No gráfico de interações pode ser verificado que a interação entre a ordem da mistura e a velocidade do misturador é importante. Observa-se que para a ordem de mistura pigmento/dispersante, o efeito é maior para

velocidade alta de mistura, porém quando a velocidade de mistura é baixa observa-se que há uma tendência ao melhor resultado de poder tintorial invertendo a ordem de mistura. A interação entre a ordem de mistura e a rotação da rosca, bem como a velocidade do misturador e a rotação da rosca não são importantes.



(a) (b)

Figura A.3 Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Pressão de Filtro (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

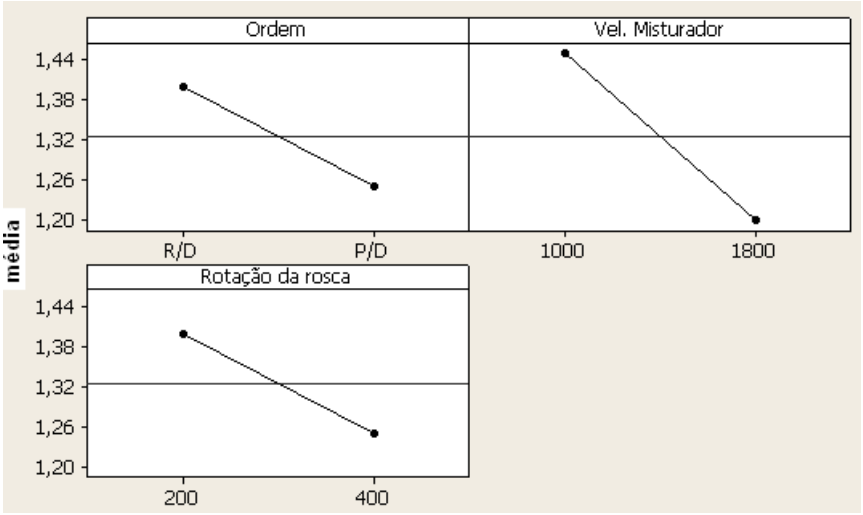
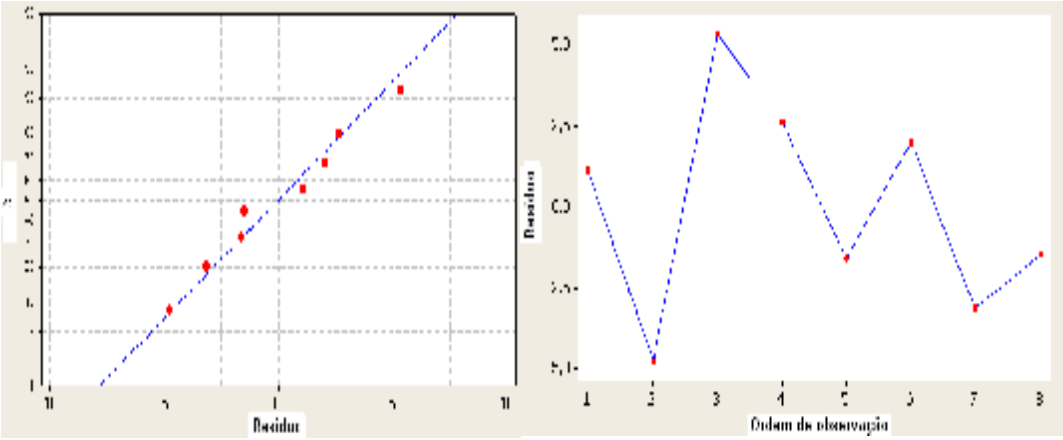


Figura A.4 Gráfico de efeitos principais para a resposta valor de pressão de filtro

Pode-se observar que o valor de pressão de filtro é menor para a ordem de mistura pigmento/dispersante, para a velocidade do misturador de 1800 e para a rotação da rosca de 400 rpm, conforme demonstrado no gráfico de cubo.

Gráficos de resíduo e gráficos de efeitos principais para o pigmento ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48*) e cera de polietileno oxidada (Composição C5 – Tabela 5.6)



(a) (b)

Figura A.5 Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

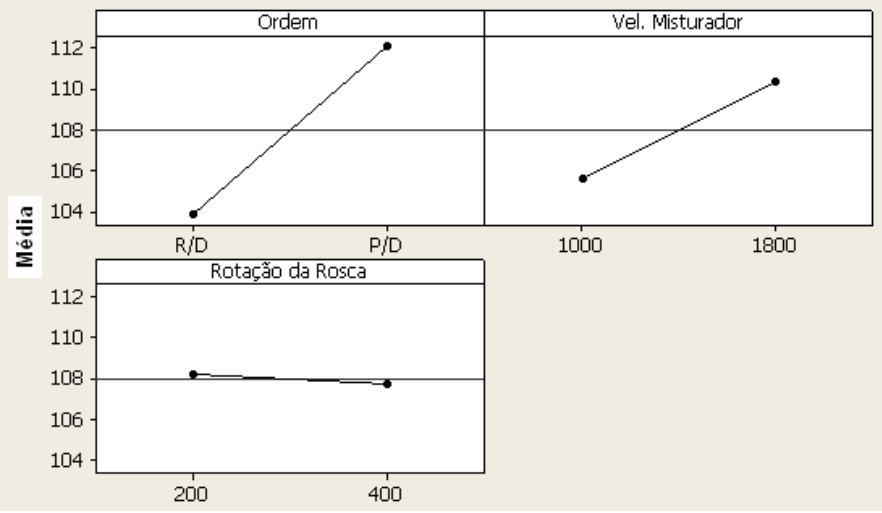
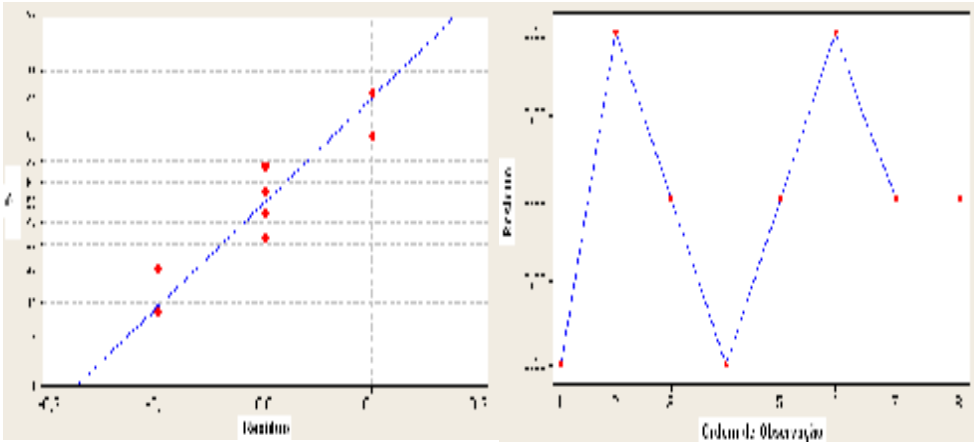


Figura A.6 Gráfico de efeitos principais para a resposta poder tintorial

Observa-se no gráfico de efeito principais que o valor de poder tintorial é maior para a ordem de mistura pigmento/dispersante e para a velocidade do misturador de 1800 rpm. A rotação da rosca não tem influência significante no poder tintorial para este grupo de dados.



(a) (b)

Figura A.7 Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Filtro de Pressão (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

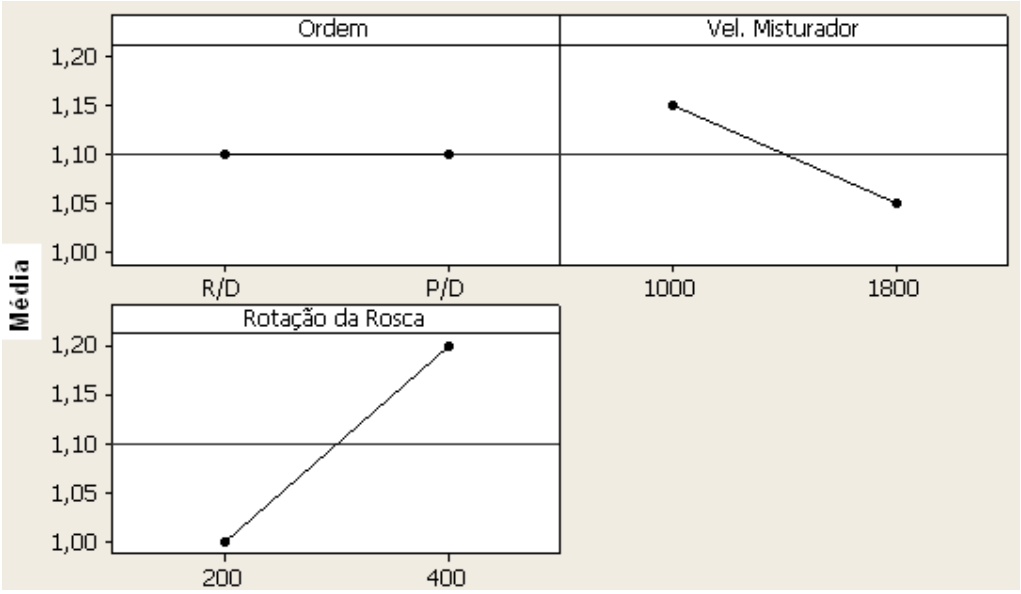
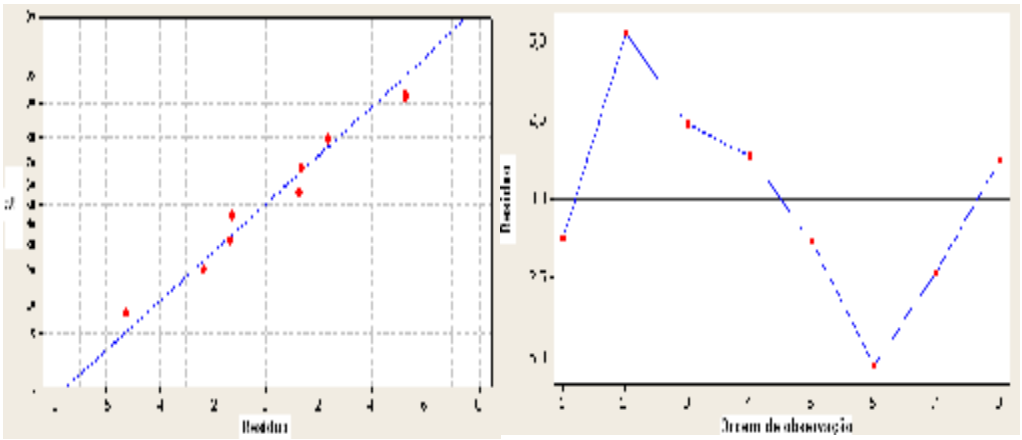


Figura A.8 Gráfico de efeitos principais para a resposta valor de pressão de filtro

O gráfico de efeitos principais mostram que o valor de pressão de filtro é menor para a velocidade do misturador de 1800 rpm e para a rotação da rosca de 200 rpm. A ordem da mistura não tem influência significante no poder tintorial para este grupo de dados.

Gráficos de resíduo e gráficos de efeitos principais para o pigmento ácido beta-oxinaftólico (*Pigment Red 48*) e dispersante com grupos afínicos (Composição C6 – Tabela 5.6)



(a) (b)

Figura A.9 Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

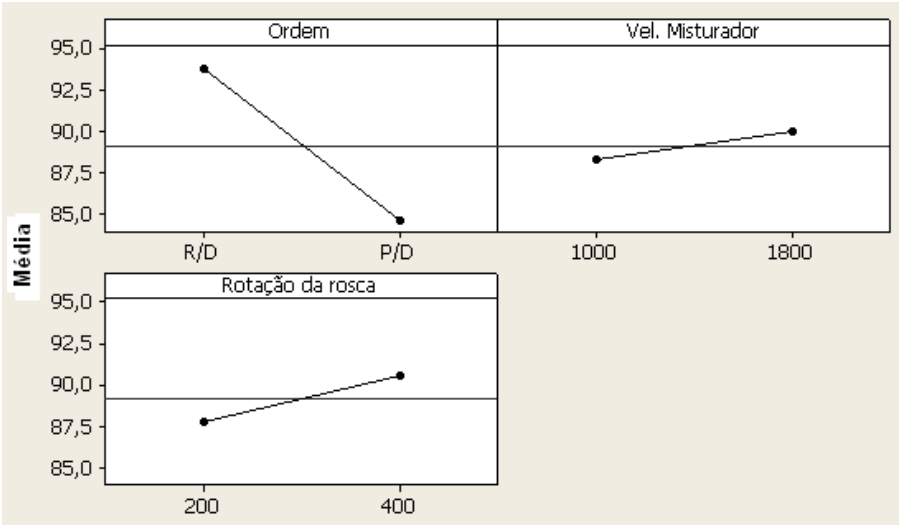
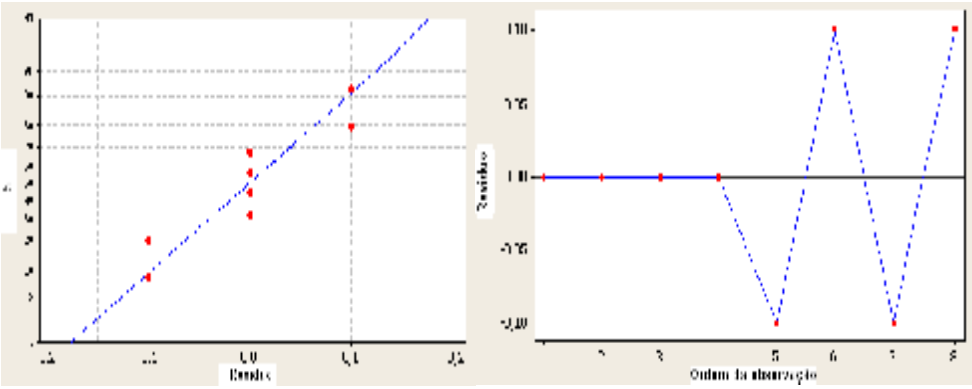


Figura A.10 Gráfico de efeitos principais para a resposta poder tintorial

Pode-se observar que o valor de poder tintorial é maior para a ordem de mistura resina/dispersante e para a velocidade do misturador de 1800 rpm e rotação de rosca de 400 rpm.



(a) (b)

Figura A.11 Gráficos de resíduos para a resposta Valor de Filtro de Pressão (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

Pode-se observar pelo gráfico da Figura A.11a que os pontos descrevem aproximadamente uma linha reta indicando que não há desvios substanciais de uma distribuição normal. E pelo gráfico da Figura A.11b observa-se que os resíduos aparecem, no início, de forma não aleatória em torno de zero, o que poderia indicar que os resíduos não são independentes ao longo do tempo, porém após a quinta observação a aleatoriedade da distribuição dos pontos em torno do zero passa a ser observada.

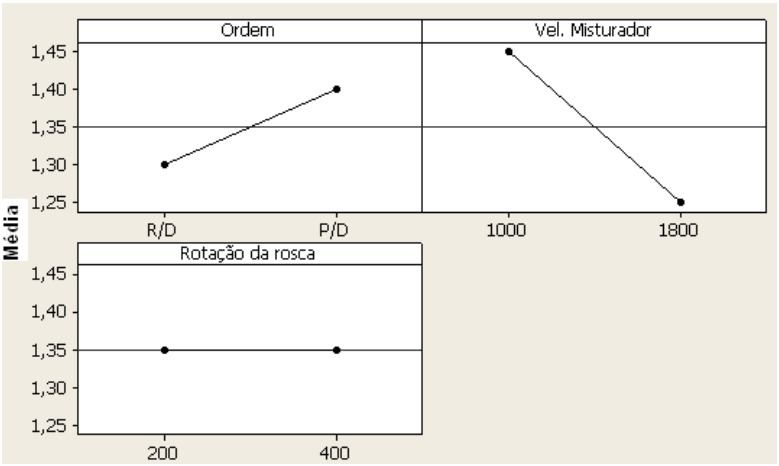
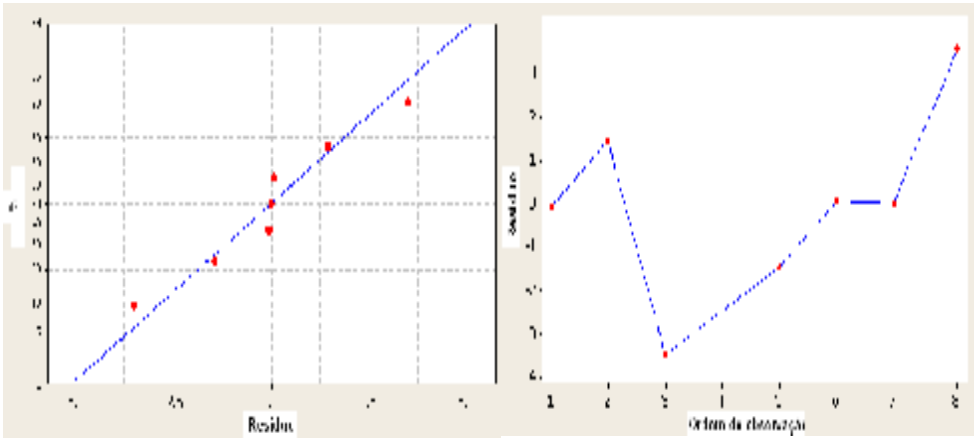


Figura A.12 Gráfico de efeitos principais para a resposta valor de pressão de filtro

Observa-se que o valor de pressão de filtro é menor para a velocidade do misturador de 1800 rpm e para a ordem de mistura resina/dispersante. A rotação da rosca não tem influência no valor de filtro de pressão para este grupo de dados.

Gráficos de resíduo e gráficos interações para o pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) e cera de polietileno oxidada (Composição C2 – Tabela 5.6)



(a) (b)

Figura A.13 Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

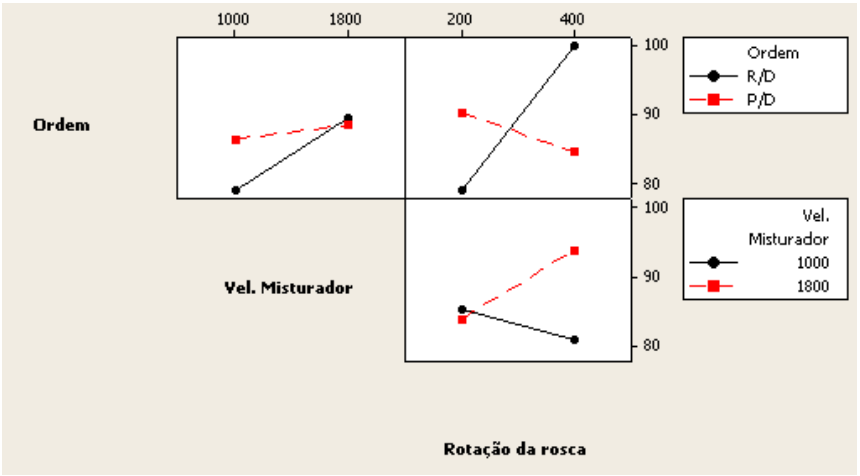
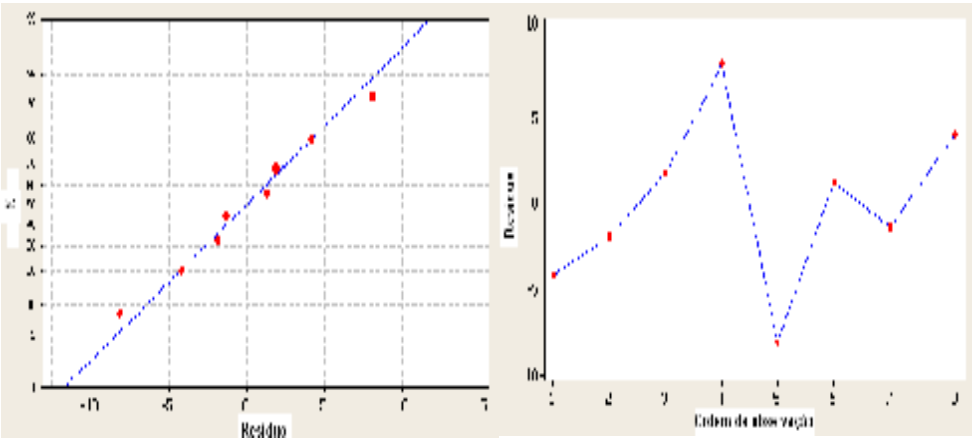


Figura A.14 Gráfico de efeitos principais para a resposta poder tintorial

No gráfico de interações pode ser verificado que a interação entre a ordem da mistura e a rotação da rosca é importante. Observa-se que para a ordem de mistura resina/dispersante, o efeito é maior para a rotação de rosca maior, porém quando a velocidade de mistura é baixa observa-se que há uma tendência ao melhor resultado de poder tintorial invertendo a ordem de mistura. A velocidade maior do misturador também proporciona melhor poder tintorial.

Gráficos de resíduo e gráfico de interações para o pigmento ftalocianina de cobre (*Pigment Blue 15*) e dispersante com grupos afínicos (Composição C3 – Tabela 5.6)



(a) (b)

Figura A.15 Gráficos de resíduos para a resposta Poder Tintorial (a) probabilidade normal (b) resíduos em função da ordem dos dados

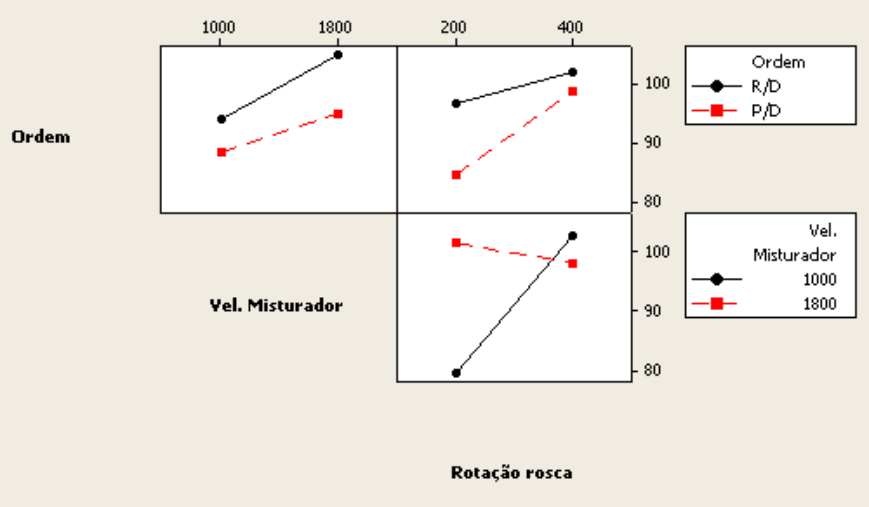


Figura A.16 Gráfico de efeitos principais para a resposta poder tintorial

O gráfico de interações mostra que independente da ordem de mistura, a velocidade do misturador e a rotação da rosca maior resultam num maior poder tintorial.

Quando os pontos do gráfico de resíduos da probabilidade normal descrevem aproximadamente uma linha reta indica que não há desvios substanciais de uma distribuição normal. Os pontos apresentados no gráfico de resíduos da ordem dos dados devem aparecer aleatoriamente distribuídos em torno do zero.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo