

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

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NEGRO DE FUMO E CARBONATO
DE CÁLCIO MICRO E NANOPARTICULADO NAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS, COLORIMÉTRICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE**

Juliano Martins Barbosa

São Carlos

2021

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

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NEGRO DE FUMO E CARBONATO
DE CÁLCIO MICRO E NANOPARTICULADO NAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS, COLORIMÉTRICAS E MECÂNICAS DE FILMES DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE**

Juliano Martins Barbosa

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

São Carlos

2021

Se você ver a Lua, você verá a beleza de Deus ...
Se você ver o Sol, você verá o poder de Deus ...
Se você ver o espelho, você verá a Melhor Criação de Deus

Charles Chaplin

DEDICATÓRIA

A minha amada esposa Carolina, meus pais Fernando e Cidinha, meus irmãos Rodrigo e Michel, minhas cunhadas Suzana e Juliana e meus sobrinhos queridos Davi, Arthur e Heitor pelo apoio e incentivo.

Sem este apoio, incentivo e paciência em todos os momentos não teria conseguido concluir este trabalho.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011)

Engenheiro de Materiais pela Universidade Mackenzie (2005)

Bacharel em Química pela Universidade Mackenzie (2001)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Juliano Martins Barbosa, realizada em 30/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho (USP)

Prof. Dr. José Donato Ambrósio (Proj. Desenv. Eng. Mater.)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador do mundo em que vivemos e que me concede força, equilíbrio e discernimento necessários em tudo o que vivencio;

Aos meus pais, Fernando e Cidinha, os principais responsáveis pelos meus valores, por ensinarem a ser o homem que sou e por sempre estarem ao meu lado;

A Carolina, esposa de valor inestimável, companheira de tantos momentos, por me dar equilíbrio e compreender minha dedicação a esse trabalho, além do apoio incondicional.

Aos meus irmãos Rodrigo e Michel, suas esposas Suzana e Juliana e nossos amados sobrinhos Davi, Arthur e Heitor, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

A minha sogra Maria Antônia, ao Arthur, Oscar, Fabi, Livia e Bianca pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, ensinamentos transmitidos e paciência neste trabalho.

A Cromex pelo apoio e fornecimento dos materiais, além de permitir o uso dos equipamentos para realização dos experimentos.

Ao VP da Cromex, Glauco Ricardo Moraes, pelo apoio e incentivo e a toda equipe Técnica, em especial, Giovanni Dias, Márcia Melo, Denis Dias, Clemencio Santos, Roberto Herrero, Rogério Lima, Pedro Marques, Daniel Coco, Matheus Melo, Eduardo Frederiche, Flavia Alves, Edilson Ramos, Thiago Freitas, André Gonsalves, Fabio Meireles, Reginaldo Godoy, Jonas Ramalho, Vitor Melo e Cristiano Gomes pela ajuda e pelas experiências trocas.

Aos colegas professores do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, pelo apoio e incentivo.

Ao Instituto SENAI de Inovação Mario Amato em São Bernardo do Campo, na figura da Prof^a Dr^a. Ana Clélia Babetto no apoio para preparação das amostras.

Ao pessoal do grupo de Processamento e Propriedades de Polímeros do DEMA, principalmente ao Cesar Beatrice e Nelson Larocca pelo imenso apoio e auxílio nos ensaios de caracterização, sem os quais não teria como executar.

A todos os professores e funcionários do DEMA.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho, em função da motivação tecnológica, estudou-se a influência da incorporação de negro de fumo (NF) e carbonato de cálcio (CaCO_3), ambos com diferentes tamanhos de partícula, nas propriedades reológicas, colorimétricas e mecânicas de filmes de polietileno de baixa densidade. Selecionou-se três diferentes tipos de NF, com tamanhos de partícula de 15, 38 e 75nm e combinados, gerando um delineamento de experimentos (DOE) com 19 fórmulas dispersar em PEBD, via extrusão em rosca dupla. Tais formulações foram avaliadas em função de propriedades de desempenho e processabilidade, como Poder Tintorial, Filter Test, Índice de Fluidez (MFI) e Viscosidade vs Taxa de Cisalhamento (baixas e altas taxas). Determinou-se que a melhor formulação foi a combinação entre partículas pequenas (P) e médias (M), obtendo-se maior poder tintorial e menor viscosidade. Assim, esta foi estudada variando-se o processamento, em função da velocidade da rotação (N) e vazão de alimentação (Q), para modulação da Energia Específica (EE) que, contribuiu na melhor dispersão dos pigmentos e da carga. Por fim, uma vez definido a formulação e processo (600 rpm e 10 kg/h), adicionou-se o CaCO_3 , tanto micro ($D_{50} = 2,5 \mu\text{m}$) quanto nanoparticulado ($D_{50} = 40 \text{ nm}$) nas concentrações de 10% e 20% em massa, com o objetivo de melhoria do aspecto econômico e ganho em propriedades mecânicas, mantendo o poder tintorial, transmitância total, *filter test* e viscosidade já obtida, contudo o CaCO_3 possui alto índice de refração e atuou como pigmento branco de baixo desempenho, o que fez o poder tintorial diminuir, o *filter test* aumentar e interferiu na viscosidade da matriz. Observou-se alteração nestas propriedades, contudo, em menor intensidade com a nanopartícula a 10% (**F18-P03-N10**). O melhor balanço de propriedades deve estar associado à aplicação da formulação como extrusão ou injeção que requerem características específicas do concentrado (*masterbatch*).

Palavras-chave: Negro de fumo; Carbonato de Cálcio, PEBD; Poder Tintorial; Viscosidade; Energia Específica;

ABSTRACT

INFLUENCE OF INCORPORATION OF CARBON BLACK AND MICRO AND NANOPARTICULATE CALCIUM CARBONATE ON THE RHEOLOGICAL, COLORIMETRIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE FILMS

In this work, the influence of incorporation of Carbon Black (CB) and CaCO_3 , both with different particle sizes, on the rheological, colorimetric and mechanical properties of LDPE films were studied. Three different types of CB were selected, with particle sizes of 15, 38 and 75 nm and combined together, generating a DOE with 19 combinations dispersed in LDPE by twin screw extrusion. Such formulations were evaluated in function of performance and processability properties, such as Tint Strength, Filter Pressure Value (FPV), Melt Flow Index (MFI) and Viscosity. It was determined that the best formulation was a combination between small (P) and medium (M) particles, obtaining the highest tinting and lowest viscosity. Thus, it was studied by varying the process, depending on the speed of the screw (ω) and feed rate (ϕ), to modulate the Specific Mechanical Energy (SME) which, can contribute to better dispersion of pigments. Finally, once formulation and process had been defined (600 rpm and 10 kg/h), CaCO_3 was added, micro ($D_{50} = 2.5 \mu\text{m}$) and nanoparticulate ($D_{50} = 40 \text{ nm}$) sizes at 10% and 20%, aiming to improve the economic aspect and gain in mechanical properties, maintaining the tinting strength, total transmittance, FPV and viscosity already obtained, however CaCO_3 has a high refractive index and acted as low-performance white pigment, decreasing the tinting and increasing the FPV, in addition to interfering in the viscosity. Changes in these properties were observed, however, to a lesser extent with nanoparticulate filled at 10% (F18-P03-N10). The best balance of properties is directly associated with the final application of the formulation such as extrusion or injection molding that require specific characteristics of the concentrate.

Keywords: Carbon Black; Calcium Carbonate; LDPE; Tinting Strength; Viscosity; Specific Energy

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais:

- MARTINS BARBOSA, J.; PESSAN, L. A.; Influence of the Trimodal mixture of carbon blacks on the colorimetric properties of low density polyethylene films: Part 1; In 16° CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros, Ouro Preto – MG; Outubro, 2021
- MARTINS BARBOSA, J.; PESSAN, L. A.; Influence of Specific Energy Extrusion in trimodal mixture of carbon blacks on the colorimetric properties of low density polyethylene films: Part 2; In 16° CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros, Ouro Preto – MG; Outubro, 2021

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações Gerais.....	1
2 JUSTIFICATIVA.....	7
2.1. Objetivos.....	7
3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	9
3.1. Matérias-primas.....	9
3.1.1. Polietileno.....	9
3.1.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE).....	10
3.1.2. Colorantes para polímeros.....	11
3.1.2.1. Negro de fumo.....	11
3.1.2.1.1. Microestrutura e Morfologia do negro de fumo.....	13
3.1.2.1.2. Processo <i>Furnace Black</i>	24
3.1.2.1.3. Processo <i>Gas Black</i>	26
3.1.2.1.4. Processo <i>Lampblack</i>	28
3.1.2.1.5. Processo <i>Thermal Black</i>	30

3.1.2.1.6.	Comparativo entre os Processos Produtivos.....	32
3.1.3.	Cargas Minerais.....	32
3.1.3.1.	Propriedades típicas das Cargas.....	33
3.1.4.	Carbonato de Cálcio	34
3.1.4.1.	Classificação do carbonato de cálcio	35
3.1.4.2.	Principais características do carbonato de cálcio	37
3.1.4.3.	Carbonato de cálcio nanoparticulado	37
3.2.	Comportamento Mecânico: Materiais Compósitos Particulados....	39
3.2.1.	Modelamento do módulo de elasticidade.....	40
3.2.2.	A Lei das misturas	41
3.2.3.	Mistura e empacotamento de partículas.....	43
3.2.3.1.	Empacotamento de partículas	43
3.2.3.2.	Empacotamento de partículas em Compósitos Poliméricos....	46
3.3.	Definições básicas sobre o Comportamento Reológico de Materiais Compósitos.....	48
4	REVISÃO DA LITERATURA	53
5	MATERIAIS E METÓDOS.....	65
5.1.	Materiais	65
5.1.1.	Pigmentos.....	65
5.1.2.	Carbonato de Cálcio Nanoparticulado	65
5.1.3.	Carbonato de Cálcio Microparticulado	66
5.1.4.	Polietileno	66
5.2.	Desenvolvimento do Trabalho	67
5.3.	Delineamento dos Experimentos (DOE).....	68
5.3.1.	Preparação dos Concentrados	72

5.3.2.	Preparação dos Compostos	72
5.4.	Caracterização dos materiais	72
5.4.1.	Caracterização das Matérias primas	73
5.4.1.1.	Caracterização do negro de fumo	73
5.4.1.2.	Caracterização do carbonato de cálcio	73
5.4.1.3.	Caracterização do polietileno de baixa densidade	73
5.4.2.	Caracterização dos Concentrados e do Composto	74
6	RESULTADOS E DISCUSÃO	79
6.1.	Etapa 01 – Seleção da Melhor proporção	79
6.2.	Etapa 02 – Variação de Processo	97
6.3.	Etapa 03 – Adição de Carga Mineral.....	115
6.4.	Etapa 04 – Avaliação Geral.....	126
7	CONCLUSÕES	131
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura típica do negro de fumo	3
Figura 1.2 – Condição de empacotamento das partículas	4
Figura 3.1 – Diagrama esquemático e genérico do processo de fabricação de negro de fumo [14].....	12
Figura 3.2 – Diagrama esquemático do reator de combustão para o processo <i>Furnace Black</i> [14].....	13
Figura 3.3 – Características morfológicas da hierarquia e estrutura do negro de fumo [14].....	14
Figura 3.4 – Agregado de Negro de Fumo Composto por Partículas Primárias coalescidas (ampliação 280.000X) [13]	15
Figura 3.5 – Estrutura do negro de fumo em múltiplas escalas: (a) Modelo dos agregados primários; (b) Modelo estruturado da partícula primária; (c) Modelo de arranjo de domínios turbostáticos em lamelas [13].	16
Figura 3.6 – Fases de Formação do negro de fumo: (a) Atomização e vaporização do óleo de matéria-prima; (b) Nucleação das partículas primárias e inicial crescimento de superfície; (c) Colisão de partículas primárias para formar agregados, com crescimento superficial contínuo; (d) desidrogenação, carbonização e possível oxidação secundária (levando à porosidade) até extinção da reação [13].....	17
Figura 3.7 – Principais características conferidas ao polímero pelo pigmento negro de fumo em função do tamanho de partícula primária [14].....	18
Figura 3.8 – Classes morfológicas dos agregados de negro de fumo, categorizados em: (a) esférico, (b) elipsoidal, (c) linear ou (d) ramificado [13]	19
Figura 3.9 – Principais características conferidas ao polímero pelo pigmento negro de fumo em função da estrutura [14]	20
Figura 3.10 – Características Morfológicas: relação partícula primária vs estrutura [19].....	21

Figura 3.11 – Características Morfológicas: relação partícula primária vs estrutura e principais propriedades de desempenho [19].....	21
Figura 3.12 – Esquema do reator no processo <i>Furnace Black</i> [18].....	25
Figura 3.13 – Esquema do reator no processo <i>Gas Black</i> [18].....	27
Figura 3.14 – Esquema do reator no processo <i>LampBlack</i> [18].....	29
Figura 3.15 – Esquema do reator no processo <i>Thermal Black</i> [18].....	31
Figura 3.16 – Comparativos entre os processos produtivos [18].....	32
Figura 3.17 – Morfologia de partículas das principais cargas minerais [6]	33
Figura 3.18 – Representação das células unitárias do carbonato de cálcio [6]	35
Figura 3.19 – Reações envolvidas na obtenção do carbonato de cálcio precipitado [21].....	36
Figura 3.20 – Processo <i>HGRP</i> para produção de carbonato de cálcio nanoparticulado [22]	38
Figura 3.21 – Sistemas com isodeformação (a) e com isotensão (b) [27].....	42
Figura 3.22 – Curva Típica de Viscosidade vs Taxa de Cisalhamento para um polímero fundido (hipotético) [32]	49
Figura 3.23 – Índice da Lei das potencias para polímeros e pseudoplasticidade, adaptado de BRETAS [32]	50
Figura 5.1 - Fluxograma de trabalho definido conforme delineamento de experimentos	68
Figura 5.2 - Modelo de Misturas (<i>Simplex Lattice</i> Grau 4) da ETAPA 01	69
Figura 5.3 – Ilustração do perfil da rosca utilizada no processamento [56]	71
Figura 5.4 – Exemplo de escala de cinza no Poder Tintorial do negro de fumo (do autor)	75
Figura 5.5 – Representação das Placas de Abertura para leitura do poder tintorial [58].....	75
Figura 5.6 – Desenho esquemático da determinação do FPV [59]	76

Figura 5.7 – Desenho esquemático da determinação do negro de fumo [60]..	76
Figura 5.8 – Corpo de prova ISO527-2 Type 5B [61].....	77
Figura 6.1 – Gráfico de Contorno das propriedades das misturas	80
Figura 6.2 – Corpos de Prova preparados para medição do poder Tintorial....	82
Figura 6.3 – Matriz de correlação entre Poder Tintorial e MFI na ETAPA 01 ..	83
Figura 6.4 – Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total	85
Figura 6.5 - Micrografias das amostras F06 e F18 em MO com 200X, observando os aglomerados de pigmento na matriz polimérica.	86
Figura 6.6 – Micrografias das amostras F01 até F19 em MO com 200X.....	90
Figura 6.7 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento das formulações na ETAPA 01	91
Figura 6.8 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento das formulações na ETAPA 01 (detalhamento)	91
Figura 6.9 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento dos melhores balanços de fórmulas na ETAPA 01	93
Figura 6.10 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas para os melhores balanços de fórmulas na ETAPA 01	94
Figura 6.11 – Micrografias das amostras F05, F06, F10, F13, F17 e F18 em MO com 400X, observando os aglomerados de pigmento	96
Figura 6.12 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento – F13 e F18..	98
Figura 6.13 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas – F13 e F18.....	98
Figura 6.14 – Curvas de G' e G'' vs Frequência angular – F13 e F18.....	99
Figura 6.15 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular – F13 e F18.....	100
Figura 6.16 – Gráfico de Contorno da avaliação do processo para F13 (75/00/25).....	101

Figura 6.17 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular da F13 na ETAPA 01 e 02.....	102
Figura 6.18 – Gráfico de Contorno da avaliação do processo para F18 (25/75/00).....	103
Figura 6.19 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular das F18 na ETAPA 01 e 02.....	104
Figura 6.20 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre Poder Tintorial.....	105
Figura 6.21 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre Filter Test	105
Figura 6.22 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre MFI	106
Figura 6.23 - Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total	107
Figura 6.24 – Efeito da EE sobre o Poder Tintorial e <i>Filter test</i> em F13 e F18	109
Figura 6.25 – Efeito da EE sobre o MFI em F13 e F18	109
Figura 6.26 – Curvas de G' e G'' vs Frequência angular – F13 e F18 na ETAPA 01 e 02	110
Figura 6.27 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas – F13 e F18	111
Figura 6.28 - Micrografias das amostras do grupo F13 em MO com 200X	113
Figura 6.29 - Micrografias das amostras do grupo F18 em MO com 200X	113
Figura 6.30 - Micrografias comparativas das amostras dos grupos F13 e F18 em MO com 400X.....	114
Figura 6.31 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO ₃ sobre poder tintorial.....	116
Figura 6.32 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO ₃ sobre Filter Test	117

Figura 6.33 - Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total para família F18	118
Figura 6.34 – Curva DSC no resfriamento das amostras F00 (00/00/00) e família F18	119
Figura 6.35 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO ₃ sobre MFI	121
Figura 6.36 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular – F18-P03 com CaCO ₃ micro e nanoparticulado.....	122
Figura 6.37 – Curvas de G' e G'' por Frequência angular – F18-P03 com CaCO ₃ micro e nanoparticulado	123
Figura 6.38 – Curvas de Viscosidade por Taxa de cisalhamento em altas taxas – F18-P03 com CaCO ₃ micro e nanoparticulado	124
Figura 6.39 - Micrografias comparativas das amostras F18-P03 com CaCO ₃ micro e nanoparticulado em MO com 200X	125
Figura 6.40 – Determinação do Módulo Elástico dos filmes a 5% em PEBD. 127	
Figura 6.41 – Determinação da Resistência à Tração na Fmax dos filmes a 5% em PEBD	128
Figura 6.42 – Determinação da Deformação Específica na Fmax dos filmes a 5% em PEBD	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação dos processos de manufatura e matéria-prima	23
Tabela 3.2 – Principais características químicas do carbonato de cálcio	35
Tabela 3.3 – Principais propriedades físicas do carbonato de cálcio	35
Tabela 5.1 - Principais propriedades dos negros de fumo	65
Tabela 5.2 – Principais propriedades do carbonato de cálcio nanoparticulado	66
Tabela 5.3 – Principais propriedades do carbonato de cálcio microparticulado	66
Tabela 5.4 - Principais propriedades do polietileno de baixa densidade.....	67
Tabela 5.5 – Detalhamento das formulações definidas para a ETAPA 01.....	69
Tabela 5.6 – Definição dos parâmetros de processamento na ETAPA 02	71
Tabela 5.7 – Formulações com adição de carbonato de cálcio	72
Tabela 5.8 - Caracterização dos concentrados e dos compostos.....	74
Tabela 6.1 – Resultados dos ensaios preliminares de caracterização.....	79
Tabela 6.2 – Leitura do Poder Tintorial versus Imagens dos cortes com branco	82
Tabela 6.3 – Transmitância Total dos Filmes a 5% e 40 μm de espessura e correlação com o poder tintorial	84
Tabela 6.4 – Índice da Lei das Potencias em altas taxas de cisalhamento	95
Tabela 6.5 – Avaliação da influência do processamento nos resultados	100
Tabela 6.6 – Leitura do Poder Tintorial vs Imagens dos cortes com branco..	106
Tabela 6.7 – Transmitância dos Filmes a 5% e 40 μm de espessura.....	107
Tabela 6.8 – Influência da Energia Específica sobre as propriedades da F13108	
Tabela 6.9 – Influência da Energia Específica sobre as propriedades da F18108	
Tabela 6.10 - Índice da Lei das Potências em altas taxas de cisalhamento – F13 e F18.....	112
Tabela 6.11 – Influência da adição de CaCO_3 nas propriedades de F18-P03	115

Tabela 6.12 – Leitura do Poder Tintorial vs Imagens dos cortes com branco	117
Tabela 6.13 – Transmitância dos Filmes à 5% e 40 μm de espessura	118
Tabela 6.14 – Valores de T_c e ΔH_c correlacionados a Transmitância dos Filmes à 5% e 40 μm de espessura	120
Tabela 6.15 - Índice da Lei das Potências em altas taxas de cisalhamento – F18-P03 com CaCO_3 micro e nanoparticulado.....	124
Tabela 6.16 - Influência da adição de CaCO_3 nas propriedades sob Tração.	126

SIMBOLOS E ABREVIACOES

ABS	terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
Al(OH) ₃	tr�oxido de alumínio
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CAS number	Chemical Abstracts Service
CB	carbon black
D ₅₀	tamanho médio de 50% das partículas
D ₉₈	tamanho médio de 98% das partículas
DRX	difraco de raios-X
DSA	dodecil-anidrido-succínico
DSC	differential scanning calorimetry
E	módulo de Young
EDS	energy dispersive system
EE	energia específica de processamento
EPR	borracha de etileno-propileno
FPV	Filter Pressure Value
FT-IR	infravermelho por transformada de Fourier
GPa	giga Pascal
HGRP	High gravity reactive precipitation
MA	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFI	melt flow index
Mg(OH) ₂	dióxido de magnésio
MgCO ₃	carbonato de magnésio

mmHg	milímetros de mercúrio
MO	microscopia óptica
MOLP	microscopia óptica de luz polarizada
MoS ₂	Sulfeto de molibdênio
N	Velocidade de rotação da rosca da extrusora (rpm)
NF	negro de fumo
nm	nanômetro
NPCC	nano precipitated calcium carbonate
NSA	Absorção de Nitrogênio em Área Superficial
OAN	Absorção de Óleo
PE	polietileno
PET	poli (tereftalato de etileno)
PEAD	polietileno de alta densidade
PMMA	poli (metil-metacrilato)
PP	Polipropileno
PP-g-AA	polipropileno enxertado com ácido acrílico
PP-g-MA	polipropileno enxertado com anidrido maleico
PS	poliestireno
PTFE	poli (tetra-fluor etileno)
PVC	poli (cloreto de vinila)
Q	Vazão de alimentação da extrusora (kg/h)
rpm	rotações por minuto
Sb ₂ O ₃	trióxido de antimônio
SME	Specific Mechanical Energy
SrO	óxido de estrôncio

TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TiO ₂	dióxido de titânio
TMA	thermal mechanical analysis
UV	radiação ultra-violeta
ZnO	óxido de zinco
μm	micrometro
ω	velocidade angular (rad.s ⁻¹)

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Os polímeros são macromoléculas orgânicas, de origem sintética ou natural. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais.

Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor [1].

Os polímeros comercialmente úteis são sintetizados a partir de moléculas menores (monômeros) num processo denominado polimerização. Além disso, as propriedades de um polímero podem ser modificadas e melhoradas pela adição de pequenas quantidades de aditivos ou maiores quantidades, no caso de cargas minerais [2].

Na modificação das propriedades dos polímeros pode-se recorrer ao Princípio da Ação Combinada, isto é, a obtenção de um material multifásico que possua uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades dos materiais, individualmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente distintas e separadas por uma interface [2].

Para isso pode-se recorrer à adição de cargas à matriz polimérica. Podemos destacar entre estas o Negro de Fumo (*Carbon Black* – CB) e o Carbonato de Cálcio (*Calcium Carbonate* – CaCO_3), que podem conferir ao polímero melhores propriedades mecânicas sob tração ou impacto, alterar as propriedades ópticas além de contribuir para a redução de custo do artefato.

O negro de fumo é utilizado com o objetivo de desenvolver principalmente reforço em polímeros, com destaque para os elastômeros, conferindo substancial resistência mecânica [3].

Embora produzido desde a antiguidade remota, o negro de fumo só começou a ser fabricado em escala industrial a partir de 1870, para atender às

necessidades da indústria de tintas. A descoberta das propriedades reforçantes do negro de fumo na borracha, ocorrida nos primeiros anos do século XX, elevou este produto à condição atual de carga mais importante para esta indústria, sendo mesmo indispensável em muitas outras aplicações.

O termo reforço, em tecnologia de polímeros, significa aumento do desempenho mecânico, principalmente em resistências ao rasgamento, à tração e à abrasão. O reforço causado por cargas é mais efetivo em elastômeros não cristalizáveis. Uma consequência prática do reforço é o aumento na vida útil do artefato final de borracha [3].

O efeito do negro de fumo nas propriedades dinâmicas de elastômeros difere quantitativamente de um elastômero para outro, e depende do tipo de processamento. O efeito é função principalmente do estado da dispersão do negro de fumo, tanto em relação ao tamanho e número de aglomerados, quanto da distância de separação entre eles [3].

Além do amplo uso como agente de reforço em borracha, pode ser utilizado como agente colorante para a pigmentação, confere proteção à radiação UV, aumenta a condutividade elétrica da matriz e influência nas propriedades reológicas dos polímeros, tintas e revestimentos [4].

As propriedades reológicas das suspensões de negro de fumo são muito importantes, tanto sob o ponto de vista acadêmico quanto industrial, pois trazem informações sobre o comportamento em fluxo dos materiais e como se comportam durante o processamento.

Estas propriedades mudam com a morfologia das partículas e se arranjam em: partículas, agregados e aglomerados, como a Figura 1.1 ilustra [4].

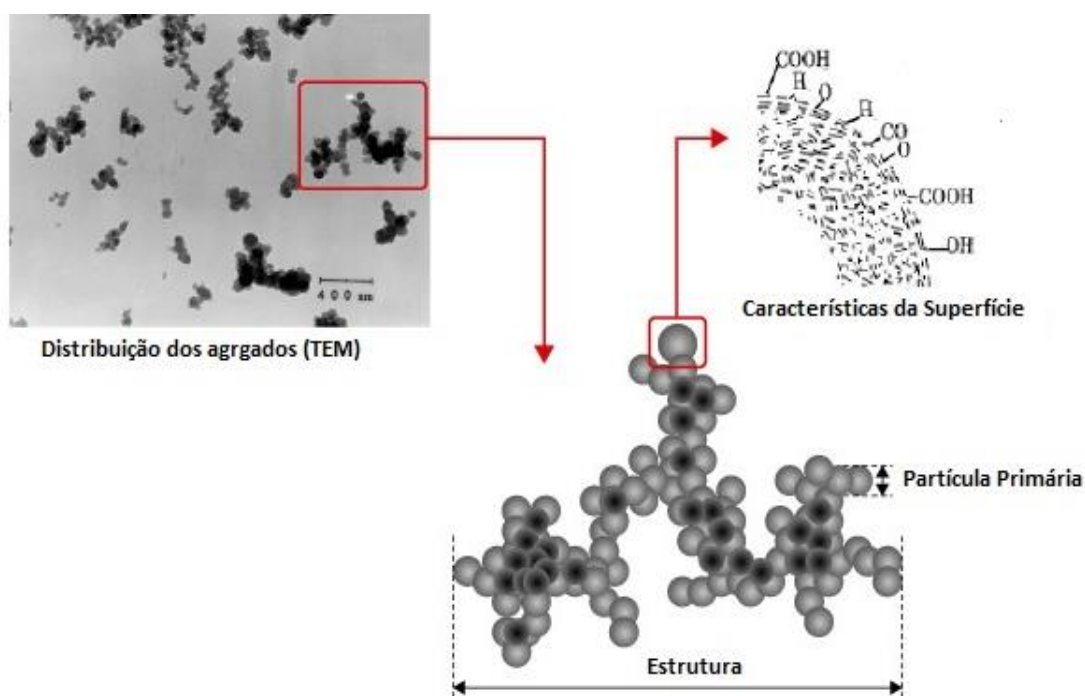


Figura 1.1 – Estrutura típica do negro de fumo

A partícula é a unidade esférica primária caracterizada por sua área superficial, medida pela Absorção de Nitrogênio em Área Superficial (NSA) e expressa em m^2/g .

O Agregado se refere a um corpo de partículas primárias ligadas covalentemente e representa a estrutura fundamental na suspensão de negro de fumo. Estes agregados são definidos por seu valor de Absorção de Óleo (OAN) e expresso em $\text{cm}^3/100\text{g}$. Frequentemente assumem variados arranjos como esferoide, elipsoidal, linear e super-ramificado.

Finalmente o Aglomerado é um grupo de agregados ligados através de Ligações secundárias. A magnitude desta força vinculativa pode mudar com propriedades químicas das partículas, bem como os meios de suspensão, a forma e tamanho dos aglomerados. Essa mudança estrutural é sensivelmente percebida por meio de respostas reológicas das suspensões. Em geral, um aumento da concentração de negro de fumo e uma diminuição no tamanho da partícula, melhoram e até mesmo evitam a formação de aglomerados, aumentando assim a viscosidade [4].

Quanto às propriedades ópticas relacionadas ao poder de tingimento do pigmento, estas estão relacionadas ao tamanho da Partícula Primária, isto é, quanto menor a partícula, maior a área superficial total e mais intensa será a coloração desenvolvida.

Neste ponto, existe um conflito, pois se deseja o maior rendimento possível da coloração e para isso é necessário uma partícula primária pequena e preferencialmente com pequena estrutura de agregados, para influenciar pouco na viscosidade do meio assim possibilitar o processamento em condições normais, isto é, o uso de partículas pequenas possibilita maior rendimento colorimétrico, mas seu uso tende a aumentar a viscosidade do meio significativamente, o que traz dificuldades de processamento.

Desta forma, pode-se recorrer à mistura de partículas, visando desenvolver sinergia entre diferentes tamanhos de partícula e influenciar minimamente no incremento da viscosidade do meio, atuando com uma estrutura com empacotamento bimodal ou trimodal [5].

Este tipo de comportamento é claramente observado em partículas cerâmicas e deseja-se avaliar se pode ser desenvolvido com mistura de diferentes tipos de negro de fumo, como ilustrado na Figura 1.2

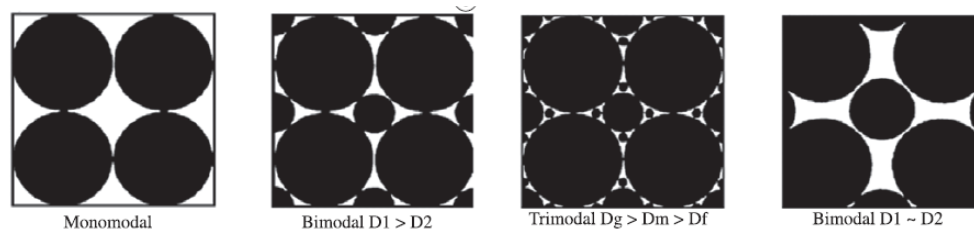


Figura 1.2 – Condição de empacotamento das partículas

Além da mistura de diferentes tipos de negro de fumo, também podemos adicionar à formulação um segundo elemento de enchimento como uma carga mineral.

Um tipo de compósito muito utilizado é formado pela incorporação de cargas minerais em uma matriz polimérica. As cargas minerais mais utilizadas

são talco, mica, sílica e carbonato de cálcio, em quantidades que variam de 10 a 40% em massa [2].

A utilização de cargas minerais está associada à diminuição do custo do artigo polimérico, contudo, este não é mais o único propósito. Podemos citar melhoras nas propriedades mecânicas, tais como, módulo de tração e flexão, resistência ao impacto, bem como excelente propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [6].

O consumo mundial de CaCO_3 Natural (*Ground Calcium Carbonate* – GCC) é de 20 milhões de toneladas por ano para D_{50} de até $10\mu\text{m}$ (fina) e mais 27 milhões de toneladas por ano para D_{50} acima de $44\mu\text{m}$ (#325 mesh). Os maiores consumidores destas cargas são Ásia (53%) e América do Norte (17%). Já o mercado brasileiro, corresponde a 934 mil toneladas por ano, sendo 63% grossa e 37% fina. Quanto ao CaCO_3 precipitado (*Precipitated Calcium Carbonate* – PCC), o consumo mundial é da ordem de 8 milhões de toneladas por ano [7].

Nos últimos tempos, com o avanço tecnológico e aplicações cada vez mais técnicas, necessitamos cada vez mais de materiais com alto desempenho, principalmente materiais poliméricos, com isso, novas tecnologias são requeridas.

Visando este avanço, a utilização de cargas minerais tem evoluído constantemente para atender tais necessidades, com isso, despontam: as nanopartículas, cargas condutivas, cargas com superfície modificada, cargas compatibilizadas, cargas de reforço com baixo custo, dentre outras [6].

Além das cargas presentes no estudo, é importante selecionar a matriz polimérica. Atualmente as poliolefinas conquistaram significativo espaço na cadeia do plástico, principalmente em virtude das embalagens. Assim, podemos destacar o polietileno (PE) que é um dos polímeros mais utilizados na indústria, em diversas aplicações, com isso os estudos com as misturas entre PE e CaCO_3 ganham cada vez mais importância. Além da redução de custo, a utilização de carbonatos de cálcio diferenciados, pode melhorar as propriedades mecânicas do produto final. Comumente, utiliza-se CaCO_3 com

tamanho médio de partícula da ordem de 1 a 50 μm , obtendo-se determinadas propriedades. Atualmente, encontra-se CaCO_3 precipitado (*nano precipitated calcium carbonate* – NPCC), com tamanhos de partícula da ordem de 20 a 100nm [8].

A utilização de cargas minerais com tamanho de partícula nanométrica confere propriedades diferenciadas e superiores, quando comparadas à mesma carga com tamanho de partícula micrométrica.

O compósito resultante de polímero e carga mineral, normalmente apresenta uma forte interação interfacial entre os componentes da mistura. Em geral, elementos macroscópicos reforçadores possuem imperfeições e, em virtude disso, a perfeição estrutural tem sido cada vez mais estudada utilizando-se elementos reforçadores menores, chegando à escala nanométrica dos materiais pesquisados. [8]

Desta forma, o desafio neste trabalho é possibilitar que a utilização de concentrados de pigmento (masterbatch), produzido com misturas de diferentes tipos de negro de fumo e carbonato de cálcio, com distintos tamanhos de partículas, melhorem as características do polietileno utilizado para produção de diferentes produtos como filmes, chapas ou peças. Com isso, espera-se melhora nas propriedades ópticas, com maior capacidade de tingimento, e com pouca influência nas propriedades reológicas.

2 JUSTIFICATIVA

O presente estudo, realizado na modalidade **Desenvolvimento Tecnológico** é justificado pela necessidade de estudos, elaboração de formulações e avaliação de processamento produtivo de concentrados de pigmento (*masterbatch*) a base de negro de fumo e cargas minerais, de forma a conferir aos artefatos poliméricos, uma coloração mais intensa possível com a menor dosagem, sem alterar as propriedades reológicas com o aumento da viscosidade do meio, o que impõe ao equipamento de processamento maior consumo energético além da possível degradação não desejada do polímero em função do excesso de cisalhamento.

Além disso, o aspecto econômico também deve ser observado, a fim de tornar o produto comercial, assim, a adição de uma carga mineral de enchimento, como o carbonato de cálcio, tem a função de reduzir custo da formulação, mas essa adição pode interferir nas propriedades mecânicas do polímero, além de conferir opacidade aos filmes. A variação do tamanho da partícula desta carga pode ter funções e comportamentos distintos, inclusive quando são utilizadas misturas de partículas.

É sabido que o CaCO_3 atua como pigmento branco em tintas e papéis, por isso seu efeito conjunto com o negro de fumo deve ser avaliado, evitando assim resultados antagônicos em intensidade de cor.

2.1. Objetivos

Estudar e desenvolver formulações e processo produtivo de concentrado de pigmento (*masterbatch*), contendo negro de fumo e CaCO_3 , ambos com diferentes tamanhos de partícula para a produção de filmes de polietileno de baixa densidade, com propriedades reológicas, colorimétricas e mecânicas otimizadas. As propriedades serão estudadas em função de diferentes combinações de proporções entre os componentes, buscando a otimização entre os mesmos, visando o desenvolvimento máximo de cor (poder tintorial), menor incremento na viscosidade e menor interferência nas propriedades mecânicas.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1. Matérias-primas

3.1.1. Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem em cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes [9].

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e estrutura semicristalina.

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos. O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% neste mesmo período e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu 2% [9]. Já em 2018, o consumo de polímeros no Brasil foi de 7,2 milhões de toneladas, das quais 21% de PP, 13,6% de PVC, 12,7% de PEAD, 11,8% de PEBDL e 8,8% de PEBD [10], representando um crescimento de 85% frente as 3,9 milhões de toneladas consumidas em 2000 [11].

3.1.1.1. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de síntese de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional.

Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero.

Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho permite identificar que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas [9].

Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesma massa molar. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos.

Quanto às propriedades, o PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis, podendo ser processado de diferentes maneiras. Assim sendo, são aplicados como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras [9].

3.1.2. Colorantes para polímeros

Após o surgimento dos polímeros e sua produção em larga escala, observou-se a necessidade de identificação por cores, além da estética. Essa diferenciação é usada em diversas áreas de aplicações, e um exemplo comum são as cores de fios e cabos, lixeiras de coleta seletiva, itens de segurança entre outras aplicações.

A indústria de colorantes sintéticos vem crescendo em tecnologias de obtenção de moléculas de alto desempenho para a indústria de plásticos, pois se espera destes materiais, estética e identificação por cores de aplicação específicas, como fios e cabos.

São considerados colorantes as substâncias que conferem cor ao polímero, sendo para estética, identificação ou proteção da matriz polimérica.

Acredita-se que estas substâncias sintéticas surgiram a partir do século XVII, sendo utilizados principalmente na indústria têxtil e, no século XX, iniciou-se a sua utilização na Indústria do plástico [12].

São subdivididos em corantes e pigmentos, sendo este último classificado em orgânicos e inorgânicos. Os corantes são definidos como substâncias solúveis na matriz, enquanto os pigmentos não se dissolvem e se apresentam com insolúveis na matriz polimérica, permanecendo como uma fase distinta; normalmente com pequeno tamanho de partícula [2][12].

3.1.2.1. Negro de fumo

O negro de fumo é uma forma particulada de carbono elementar ou também conhecido como carbono industrial. Embora este seja constituído de carbono elementar, como as duas formas cristalinas do carbono – diamante e grafite – existentes na natureza, o negro de fumo difere química e fisicamente destas formas puras e mais cristalinas do carbono [13].

Este pigmento é um dos materiais mais escuros e mais amplamente difundidos e conhecidos. Quimicamente, o negro de fumo é uma forma coloidal de carbono elementar, produzido em reatores especialmente projetados,

operando em temperaturas internas na faixa de 1400 a 2000 °C, diferentes graus de negro de fumo podem ser produzidos com tamanhos e estruturas de agregados variados [18].

Produzido industrialmente com propriedades claramente definidas, como tamanho de partícula primária, superfície e estrutura, é um produto de alta tecnologia que pode ser fabricado com parâmetros e propriedades bem definidas. Normalmente contém mais de 95% de carbono puro com quantidades mínimas de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio.

As características dependem principalmente do processo ou método de fabricação e, portanto, sua classificação se dá com base nestas informações.

Os métodos de fabricação incluem diferentes processos, denominados em função dos mecanismos de pirólise ou da fonte de matéria prima, como por exemplo *Furnace Black*, *Gas Black*, *LampBlack* ou *Thermal Black*. Mais de 95% da produção anual de negro de fumo mundial é realizada pelo processo *Furnace Black* [18].

O produto destes processos é o pigmento negro de fumo, constituído de carbono, fabricado pela pirólise controlada, em fase de vapor e combustão parcial de hidrocarbonetos. Um fluxograma do processo é observado na Figura 3.1, ilustrando o processo [14].

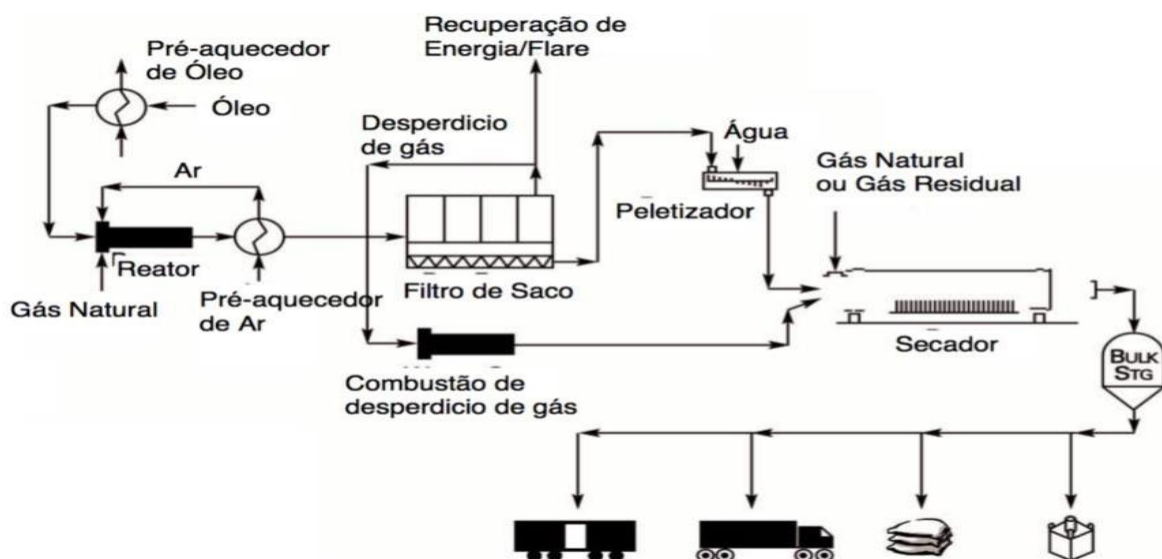


Figura 3.1 – Diagrama esquemático e genérico do processo de fabricação de negro de fumo [14]

Na Figura 3.2 temos um detalhamento da etapa produtiva em reator para o processo *Furnace Black*, que é o mais comum para produção de negro de fumo.

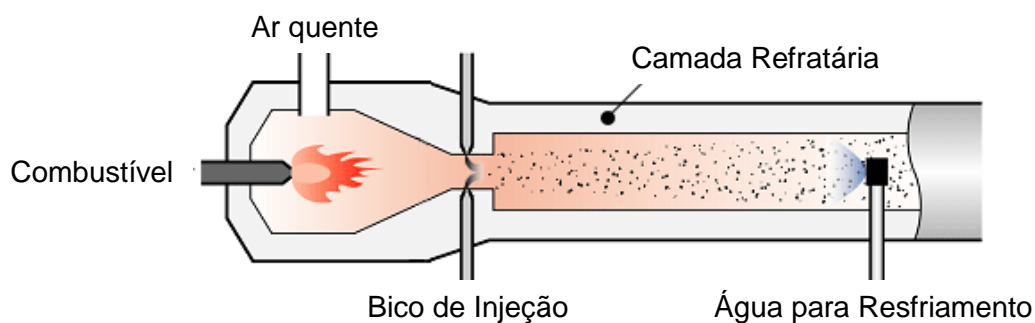


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do reator de combustão para o processo *Furnace Black* [14]

3.1.2.1.1. Microestrutura e Morfologia do negro de fumo

Composto principalmente por carbono elementar, obtido a partir da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos, se apresenta sob a forma de agregados de morfologia aciniforme que são compostos de partículas primárias esféricas que exibem a uniformidade de tamanhos de partículas primárias dentro de um determinado agregado e camadas turbostráticas no interior das partículas primárias [14].

Apresenta uma hierarquia de características morfológicas: partículas primárias, agregados e aglomerados. Destaca-se que o bloco de construção fundamental de negro de fumo é a partícula primária e quase nunca existem isoladamente, contudo, estão solidamente unidas por ligações covalentes em agregados. Esta organização é apresentada na Figura 3.3

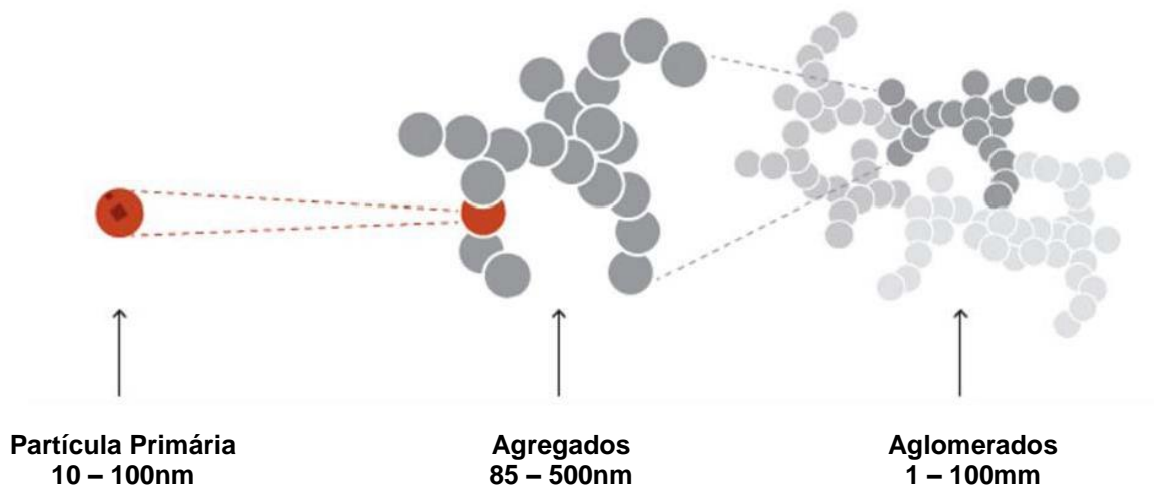


Figura 3.3 – Características morfológicas da hierarquia e estrutura do negro de fumo [14]

As partículas primárias são de natureza conceitual, isto é, uma vez que o agregado é formado, a partícula primária deixa de existir, eles deixam de ser discretos e não têm fronteiras físicas entre eles, não sendo encontrado como partícula unitária. Uma vez produzidos, os agregados individuais unem-se por ligações secundárias (*Van der Waals*) para formar aglomerados.

Aglomerados não se decompõem em componentes menores, a menos que seja aplicada força adequada (por exemplo, força de cisalhamento). A partícula primária e o tamanho dos agregados são propriedades distributivas e variam em função do grau de negro de fumo.

Micrografias produzidas por microscopia de transmissão (MET) demonstram que, enquanto a partícula primária e o tamanho do agregado variam muito dentro de um determinado grau de negro de fumo, o tamanho da partícula primária é essencialmente uniforme dentro de um agregado individual. Seguindo a definição ASTM D3053-20a [20] e aplicando a terminologia da Organização Internacional para a Normalização (ISO), o negro de fumo é considerado um material nanoestruturado [14].

O tamanho da partícula primária está na escala nanométrica. No entanto, partículas primárias típicas não existem em estado isolado do

pigmento. Uma vez que as partículas primárias são ligadas covalentemente entre si, a distribuição do tamanho das partículas primárias não é relevante para o negro de fumo. As partículas primárias esféricas ligam-se solidamente ou se coalescem em conjunto para formar entidades discretas, chamados agregados, como apresentado na Figura 3.4.

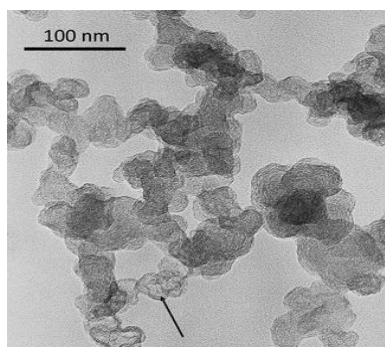


Figura 3.4 – Agregado de Negro de Fumo Composto por Partículas Primárias coalescidas (ampliação 280.000X) [13]

Os Agregados são estruturas robustas, capazes de resistir às forças de cisalhamento, sendo as menores unidades dispersáveis. Aglomerados são difíceis de medir com precisão já que se quebram quando as forças de cisalhamento são aplicadas. Normalmente, o negro de fumo é fornecido e introduzido no mercado sob a forma de *pellets* (ou seja, pó aglomerado para facilitar o manuseio e reduzir a formação de pó em suspensão no ambiente). O tamanho destes *pellets* é geralmente inferior a um milímetro.

A micrografia mostra que as partículas de negro de fumo são constituídas por redes hexagonais planares de átomos de carbono, e por não estarem ordenadas tridimensionalmente, constituem estruturas consideradas de natureza paracristalina. Estas redes ou camadas hexagonais são similares às encontradas no grafite, mas no negro de fumo elas estão mais afastadas, são menores e menos extensas, e não tem nenhuma orientação vertical. Por isso, o negro de fumo é dito ter uma estrutura semi-grafítica de três a quatro camadas hexagonais combinadas em cristalitos ou feixes, que se juntam para formar as partículas primárias ou fundamentais do negro de fumo [13].

Sua estrutura é apresentada na Figura 3.5 onde se observa a morfologia estrutural em detalhes.

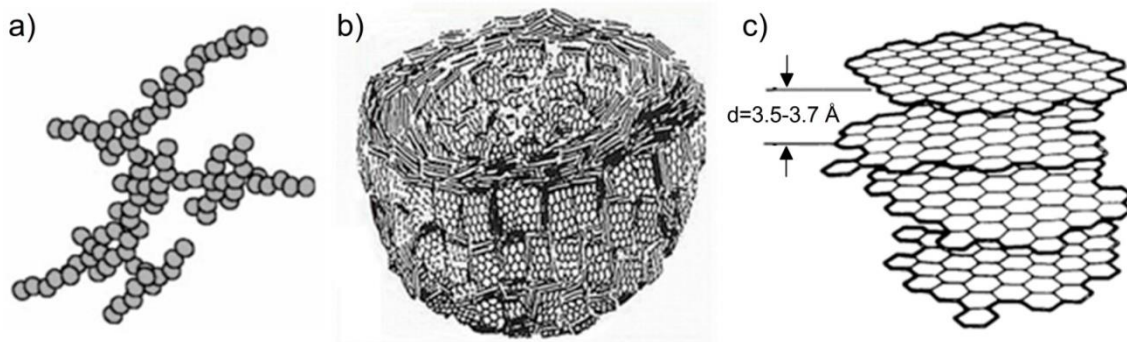


Figura 3.5 – Estrutura do negro de fumo em múltiplas escalas: (a) Modelo dos agregados primários; (b) Modelo estruturado da partícula primária; (c) Modelo de arranjo de domínios turbostáticos em lamelas [13].

De acordo com a literatura, estas partículas esféricas semi-grafíticas exibem um diâmetro variando de aproximadamente 10 até 100 nm, e com área superficial entre 25 e 1500 m²/g. Quando agrupadas as partículas primárias formam as unidades características do negro de fumo, os chamados agregados primários. Muitos tipos de negro de fumo, especialmente aqueles utilizados em plásticos, são subsequentemente convertidos em grânulos de maior densidade para facilitar o manuseio [13].

O mecanismo de formação, embora não seja compreendido completamente, acredita-se que ocorra por meio das seguintes fases como atomização, nucleação e início do crescimento, colisão das partículas para formação dos agregados e finalmente desidrogenação para finalização extinção da reação, como ilustrado na Figura 3.6 abaixo.

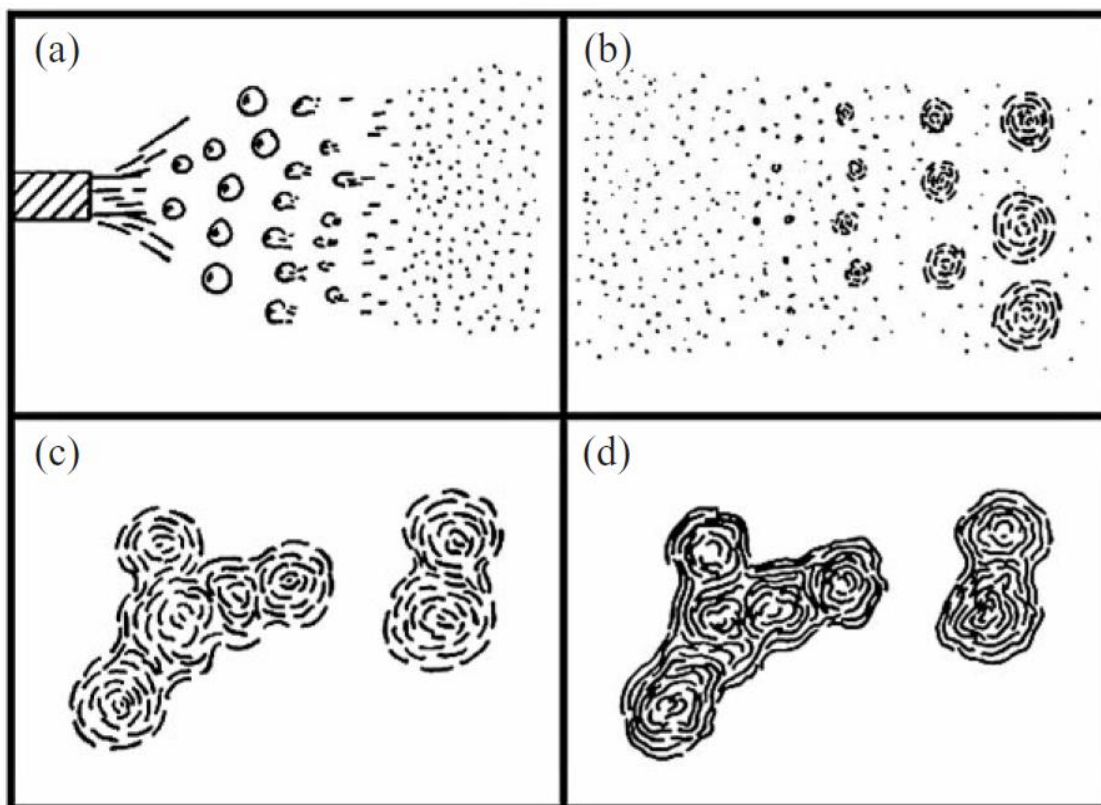


Figura 3.6 – Fases de Formação do negro de fumo: (a) Atomização e vaporização do óleo de matéria-prima; (b) Nucleação das partículas primárias e inicial crescimento de superfície; (c) Colisão de partículas primárias para formar agregados, com crescimento superficial contínuo; (d) desidrogenação, carbonização e possível oxidação secundária (levando à porosidade) até extinção da reação [13]

O tamanho da partícula pode ser determinado com precisão apenas por microscopia eletrônica, por exemplo, via ASTM D3849 [15]. No entanto, outros testes como tonalidade, índice de iodo e Nitrogênio em Área Superficial (NSA) [16], também podem dar indicações do tamanho relativo das partículas [13].

A faixa típica de tamanho de partículas obtidas por processos via reator tipo forno são de 10 até 100 nm. A distribuição do tamanho das partículas também pode desempenhar papel fundamental na eficiência do pigmento. Por exemplo, para determinado tamanho médio de partícula, uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla dará uma menor área de superfície e tonalidade, resultando em menor viscosidade, menor poder tintorial em plásticos e propriedades de histerese mais baixas em borrachas.

Na Figura 3.7 observam-se as principais propriedades, em função do tamanho da partícula [14].



Figura 3.7 – Principais características conferidas ao polímero pelo pigmento negro de fumo em função do tamanho de partícula primária [14]

O tamanho dos agregados e as propriedades de distribuição também são melhores determinados por microscopia eletrônica. No entanto, a absorção de Dibutilftalato (DBPA), conforme norma ASTM D2414 [17] também é comumente usado para determinar a estrutura dos negros de fumo em relação uns aos outros. Os agregados podem ser categorizados em quatro tipos básicos: (a) esferoidal, (b) elipsoidal, (c) linear ou (d) ramificado, como apresentado na Figura 3.8. Cada negro de fumo contém uma distribuição desses tipos, com as estruturas grandes e volumosas, contendo mais agregados ramificações e linear, e as pequenas, contendo agregados mais elipsoidais e esferoidais [13].

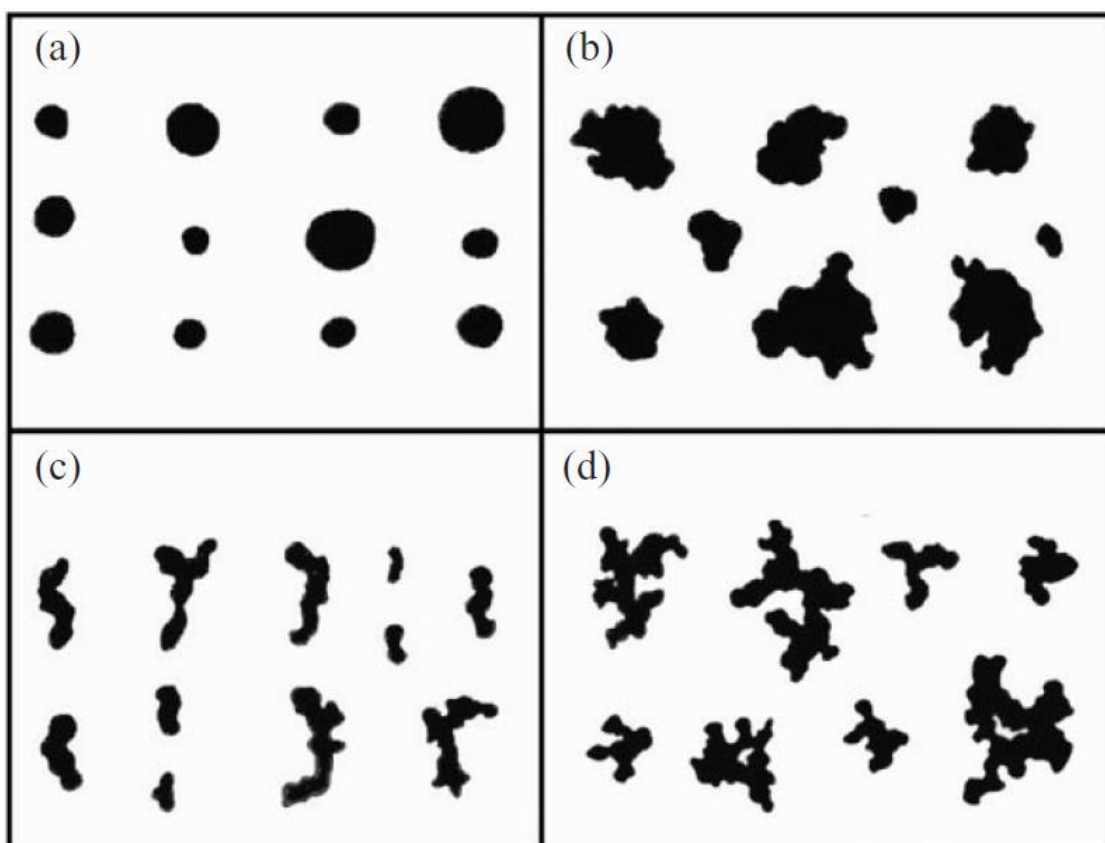


Figura 3.8 – Classes morfológicas dos agregados de negro de fumo, categorizados em: (a) esférico, (b) elipsoidal, (c) linear ou (d) ramificado [13]

Também é interessante notar que os agregados lineares e ramificados tendem a se desagregar em algum grau durante a mistura intensa. No entanto, nenhum agregado pode ser dividido em partículas primárias individuais, ainda assim, os agregados exibem uma morfologia anisotrópica, tendendo a possuir natureza mais bidimensional ou plana do que originalmente se acreditava. Na Figura 3.9 temos as principais propriedades, em função da estrutura [14].



Figura 3.9 – Principais características conferidas ao polímero pelo pigmento negro de fumo em função da estrutura [14]

A morfologia do negro de fumo é determinada pela combinação da PARTÍCULA PRIMÁRIA e da ESTRUTURA, conforme Figura 3.10, e isso trazem diferentes propriedades e características ao pigmento, que impacta diretamente na processabilidade de misturas com o mesmo e em seu desempenho, como apresentado na Figura 3.11 [19].

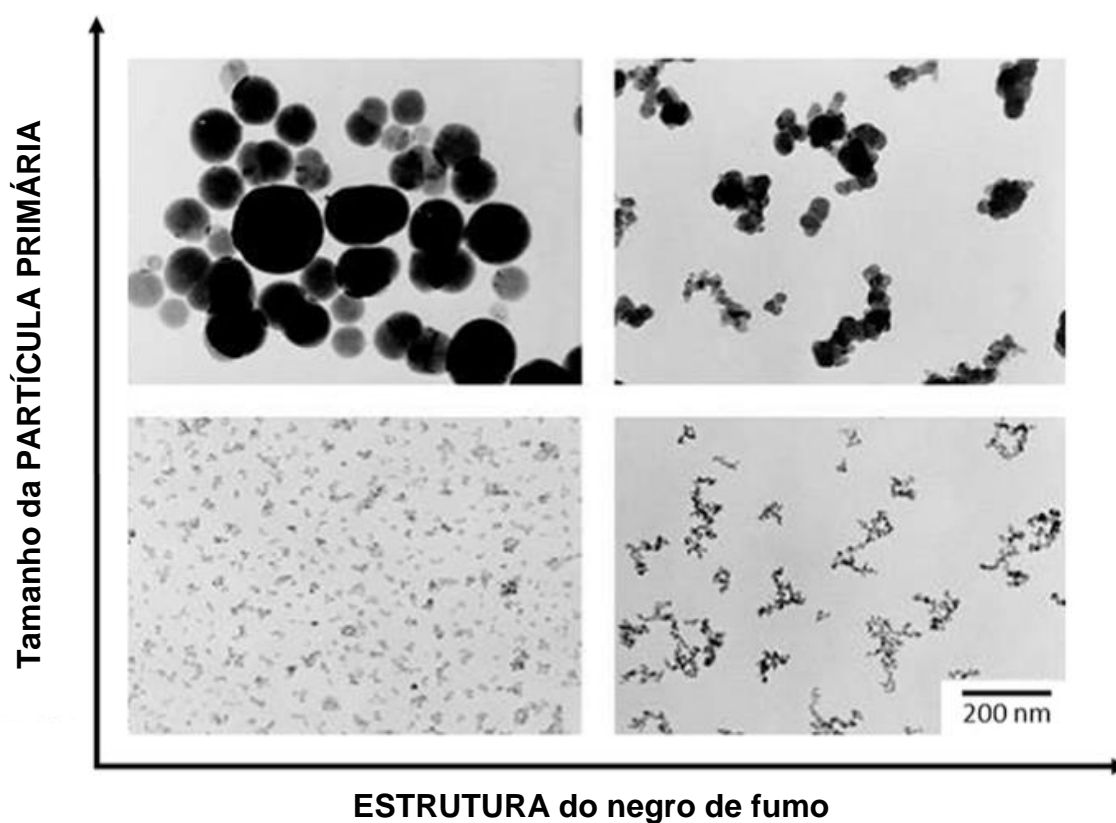


Figura 3.10 – Características Morfológicas: relação partícula primária vs estrutura [19]

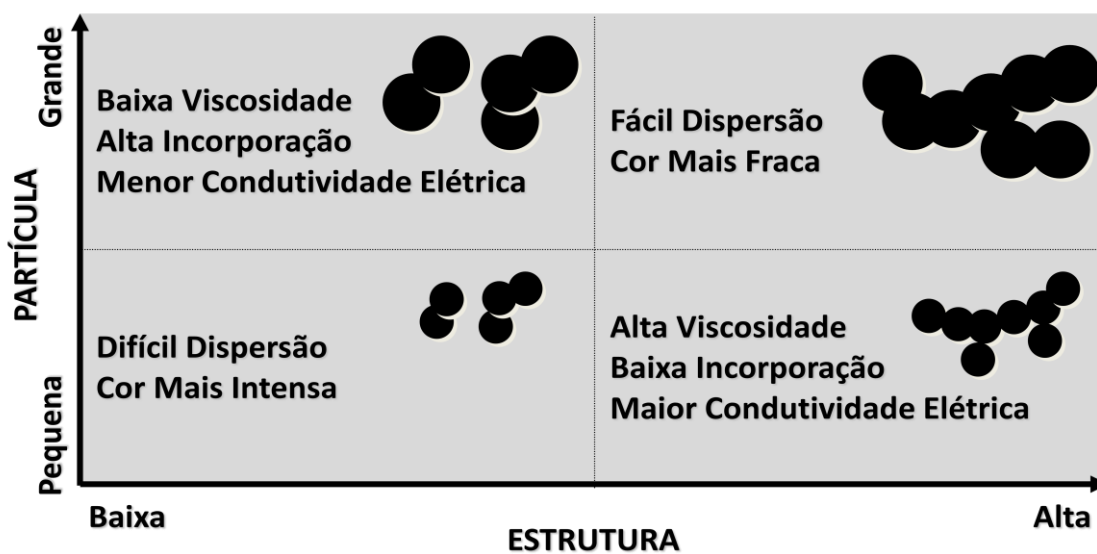


Figura 3.11 – Características Morfológicas: relação partícula primária vs estrutura e principais propriedades de desempenho [19]

Do ponto de vista químico é importante classificar os processos produtivos de fabricação de negro de fumo em duas categorias, sendo a primeira de COMBUSTÃO INCOMPLETA e a segunda de DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA de hidrocarbonetos, dependendo da presença ou ausência de oxigênio. O processo via combustão incompleta, denominado decomposição termo-oxidativo é de longe o mais importante. Em termos de escala produtiva, o segundo processo, ou seja, a decomposição térmica de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio é muito limitada [13].

Os processos termo-oxidativos podem ser subdivididos posteriormente de acordo com certos critérios de fluxo. A formação de negro de fumo em um fluxo turbulento é diferente daquele em difusão via chama. Uma caldeira doméstica de aquecimento central via óleo, pode servir como um exemplo de chama turbulenta, enquanto um exemplo bem conhecido de uma difusão via chama é uma vela acesa. Olhando mais de perto, a chama de uma vela consiste em várias zonas divididas em camadas. Na zona mais externa, onde existe oxigênio suficiente, o hidrocarboneto queima quase completamente. Simultaneamente, calor é gerado que derrete e vaporiza a cera.

A próxima zona interna é caracterizada por uma deficiência de oxigênio, na qual a taxa de difusão de oxigênio é menor do que a taxa de reação de decomposição, o que leva a formação do carbono, e faz a chama brilhar. Normalmente os produtos de decomposição formados são queimados assim que alcançam a zona externa contendo oxigênio, mas se um objeto frio for mantido na chama, a temperatura de reação diminuir e a combustão serão reduzidas na medida em que as partículas de carbono não são mais queimadas, e sim depositadas na superfície do objeto frio [13].

Este processo representa um sistema aberto, já que o oxigênio do ar circundante tem livre acesso às chamas de difusão e qualquer falta de oxigênio é localizado e temporário.

Por outro lado, a formação de negro de fumo em um sistema turbulento, requer um sistema fechado em fluxo via reator. As vantagens deste sistema são claras, pois os componentes da reação podem ser introduzidos em

quantidades precisamente controladas e independentes uns dos outros, dando ao processo uma flexibilidade considerável. Além disso, um sistema fechado evita a perda de negro de fumo da unidade produtiva para o ambiente, evitando indesejável poluição.

De forma resumida, os métodos usados na produção de negro de fumo podem ser classificados de acordo com os critérios da Tabela 3.1 [13].

Tabela 3.1 – Classificação dos processos de manufatura e matéria-prima

Processo Químico	Sistema	Processo	Matéria-prima
Decomposição Termo-oxidativa	Fechado (fluxo turbulento)	<i>Furnace Black</i>	Óleos aromáticos derivados de alcatrão, óleo cru ou gás natural
		<i>Lampblack</i>	Óleos aromáticos derivados de alcatrão ou óleo cru
	Aberto (difusão em chama)	<i>Gas Black</i>	Alcatrão de carvão destilado
		<i>Channel Black</i>	Gás natural
Decomposição Térmica	Descontínuo	<i>Thermal Black</i>	Gás natural ou óleo
	Contínuo	<i>Acetylene Black</i>	Acetileno

Como descrito anteriormente, o processo termo-oxidativo é de longe o mais importante para a produção de negro de fumo e é responsável por mais de 95% da produção mundial. A reação acontece em alta temperatura em um forno reator tubular, do qual o termo *Furnace Black* é derivado. O processo *Lampblack* também se enquadra na categoria de decomposição termo-oxidativa, ocorrendo em sistema fechado e a produção por este processo é limitado a apenas uma série. Já os processos termo-oxidativos em sistemas abertos são *Gas Black* e o histórico *Channel Black*.

Quanto ao sistema de decomposição térmica dos hidrocarbonetos, em regime fechado, os principais processos desta categoria são *Thermal Black* e o *Acetylene Black*, sendo que o primeiro processo é cíclico e a energia necessária para decompor os hidrocarbonetos é gerada separadamente, sem produção de qualquer negro de fumo. Já no segundo, acetileno é decomposto em uma reação exotérmica, permitindo que o processo torne-se contínuo assim que a reação é iniciada [13].

Dos diferentes processos citados, os mais comuns são *Furnace Black* (Forno a Óleo), *Gas Black* (Decomposição de gás natural) e *LampBlack*, que utilizam mecanismos de decomposição termo-oxidativa e o *Thermal Black*, que utiliza decomposição térmica. Os negros de fumo são comumente referidos pelo processo ou pelo material de origem a partir do qual são feitos. Os diferentes graus dos vários processos têm certas características únicas, contudo, a produção mundial está centralizada no processo *Furnace Black*, como referido anteriormente [13].

3.1.2.1.2. Processo *Furnace Black*

Seguindo o fluxograma esquemático da Figura 3.1 apresentado anteriormente, temos um processo simplificado em escala industrial. A matéria-prima é bombeada do tanque de armazenamento para o reator através de um pré-aquecedor de óleo. O gás e o ar de processo pré-aquecido são também alimentados no reator. Em determinado ponto do reator em relação à entrada da matéria-prima e início da reação, a reação termo-oxidativa é interrompida pela injeção de água, e o negro de fumo formado é coletado e transportado pneumáticamente para a peletização, seguida de moagem e secagem. Na sequência empacotamento [13].

Na Figura 3.12 temos uma ilustração do processo.

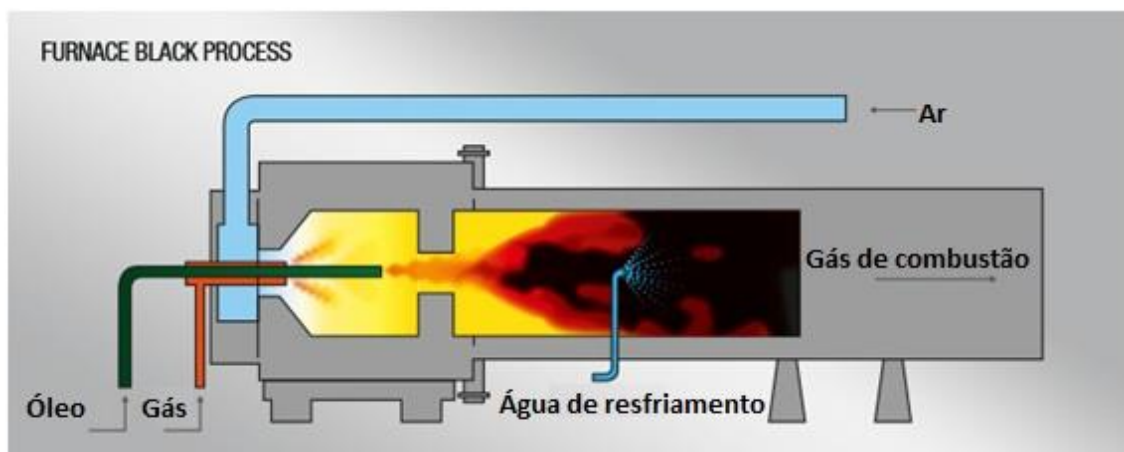


Figura 3.12 – Esquema do reator no processo *Furnace Black* [18]

A primeira seção do reator compreende a zona de combustão, onde o combustível é queimado em excesso de ar de processo. Na seção subsequente, a zona de mistura, a matéria-prima é inserida e misturada os gases quentes da câmara de combustão. Na terceira seção, zona de reação, uma pequena porção da matéria-prima reage com o restante de oxigênio da câmara de combustão, mas a maior parte da matéria-prima é pirolisada e decomposta em negro de fumo e gás. Na seção final, denominada zona de resfriamento, a mistura resultante é resfriada por injeção de água [13].

Embora o combustível mais comumente utilizado seja gás natural, propano ou butano, o gás sintético ou gás residual também podem ser usados. Se o valor calorífico do gás for muito baixo, o ar pode ser enriquecido com oxigênio, a fim de se atingir a temperatura necessária. Combustíveis líquidos, como óleos combustíveis leves ou pesados, também podem ser usados no lugar de combustíveis gasosos. No caso do gás natural comercial, o material é tão naturalmente limpo que nenhuma operação preliminar é necessária, no entanto, quando o combustível utilizado for óleo, devido às condições geológicas locais, algumas operações preliminares são necessárias, principalmente no que diz respeito ao teor de enxofre.

Os critérios decisivos de manuseio e utilização de cada matéria-prima, bem como o ar, são funções dos valores caloríficos e aplicáveis a todas as formas de combustível [13].

O ar atmosférico é comumente empregado como agente oxidante. Se necessário, passa por um filtro para limpeza e é então comprimido. Dependendo da técnica empregada para atomizar o óleo, ar pressurizado ou vapor é adicionado para facilitar a atomização. Aditivos alcalinos de sais metálicos são empregados para controlar a estrutura do negro de fumo. Os íons desses aditivos influenciam no grau de agregação de partículas primárias na chama e sua eficácia é determinada exclusivamente pelo cátion do metal alcalino com alguns ppm em relação à matéria-prima, gerando efeito considerável. Os sais de potássio são os mais utilizados.

Após a reação de formação do negro de fumo, o processo é interrompido para se evitar reações secundárias entre o negro de fumo recém-formado e os demais componentes formados. Desta forma, gás e água são injetados no reator na zona de têmpera, atuando também no resfriamento da mistura que segue para os tratamentos posteriores já mencionados [13].

3.1.2.1.3. Processo *Gas Black*

Uma característica deste processo é que sua operação em sistema aberto onde uma infinidade de pequenas chamas de difusão queima o ar e o negro de fumo é depositado em superfícies resfriadas. O processo utiliza gás natural como matéria-prima. Originou-se do tradicional processo *Channel Black*, fato de que milhares de pequenas chamas alimentadas por gás natural, que entram em contato com uma superfície resfriada por água, onde o negro de fumo é depositado e posteriormente coletado.

Oportunamente, o processo foi melhorado pela Degussa em 1935, evoluindo tecnicamente em termos de eficiência e passou a ser chamado de *Gas Black*, que se baseia no princípio da decomposição termo-oxidativa e opera como um sistema aberto onde o negro de fumo é formado em chamas de difusão, como apresentado na Figura 3.13 [13].

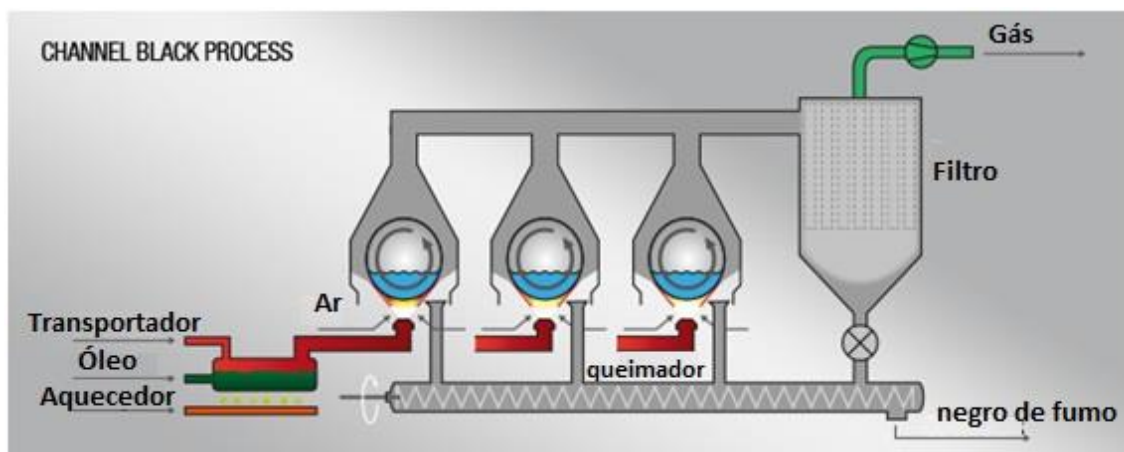


Figura 3.13 – Esquema do reator no processo *Gas Black* [18]

O ar tem livre acesso ao sistema, resultando na oxidação da superfície, produzindo assim substâncias de caráter ácido. Pode utilizar também óleo vaporizado em vez de gás natural, sendo os destilados de alcatrão de carvão a matéria-prima preferida. Esses óleos são aquecidos em um vaporizador e os vapores resultantes são transportados para um queimador com chamas nas quais, os produtos de combustão colidem com rolos refrigerados. A maior parte do negro de carbono formado é depositado nestes rolos e o restante, coletados em filtros. Na sequência ocorre o processo de peletização.

Este processo é muito mais flexível que o *LampBlack*, embora a injeção de ar seja em controlado apenas por difusão, o processo de carregamento do gás portador com óleo vaporizado fornece um meio de alcançar o tamanho de partícula primário desejado ou área específica da superfície. O tamanho das partículas primárias varia entre 10 e 30 nm, portanto, partículas extremamente finas podem ser obtidas com este processo, entretanto, não é possível grandes variações em sua estrutura.

Tendo perdido seu significado como carga de reforço, devido as suas características, é utilizado principalmente como pigmento preto somente, onde possui bom desempenho, em função da acidez. Em muitos casos, esta acidez é aumentada por tratamento posterior de oxidação.

3.1.2.1.4. Processo *Lampblack*

Um dos processos mais antigos. Desde a antiguidade, quantidades significativas deste pigmento têm sido necessário para a preparação de tintas e estes foram produzidos principalmente pelo o processo *Lampblack*.

As principais características deste processo, como o aquecimento do combustível, suprimento de ar limitado e recuperação do negro de fumo nas câmaras de depósito permaneceram inalteradas por séculos. Depois de invenção da impressão tipográfica no século XVI, os requisitos técnicos aumentaram cada vez mais pois agora se tornou necessário substituir as tintas de escrita pela impressão e isso demandava maior viscosidade. Na Europa, muitos pequenos produtores deixaram de operar e houve uma migração de artesanal para industrial [13].

Apenas no século XIX, observaram-se produções em larga escala por este método, consumindo óleos, alcatrão e carvão como matéria-prima. As câmaras de depósito eram organizadas como um labirinto em que a maioria, mas não todo carbono era depositado. Em meados do século XX as deposições nas câmaras foram finalmente substituídas por equipamentos de filtragem em que o negro de fumo pode ser completamente separado. Inicialmente utilizado especificamente para tintas de impressão, mas posteriormente descobriu-se o efeito reforçador na borracha, como pneus e bens mecânicos, o que levou a um significativo incremento na produção. Até meados de 1930, foram produzidos na Europa quase exclusivamente de acordo com o processo *LampBlack* mas foram então gradualmente migrando para processos mais reforçantes como o *Gas Black* ou *Furnace Black*.

O processo *LampBlack* pertence aos processos de decomposição termo-oxidativos e é caracterizado por grande simplicidade, como ilustrado na Figura 3.14 [13].

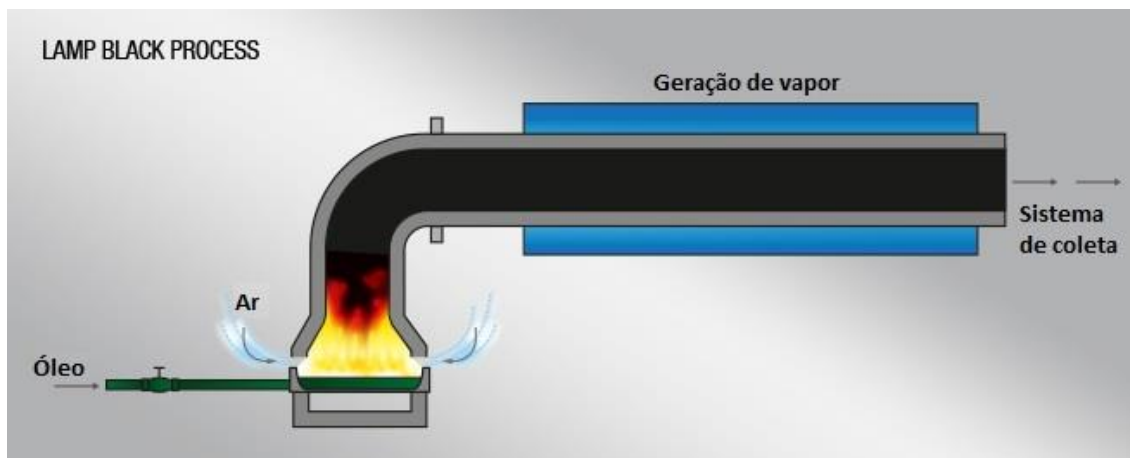


Figura 3.14 – Esquema do reator no processo *LampBlack* [18]

A única matéria-prima necessária é um óleo aromático baseado principalmente em alcatrão de carvão. O equipamento consiste em um reservatório de ferro fundido plano que contém a matéria-prima líquida, o qual o nível deve ser mantido o mais constante possível. Uma capa refratária forrada é instalada acima do reservatório de tal forma que uma lacuna em forma de anel é deixada entre a borda e o aparato.

O ar do processo é alimentado no sistema por meio dessa lacuna. A água de resfriamento é adicionada ao exaustor que resfria a fumaça gerada e então o negro de fumo produzido é separado em filtros e direcionado para peletização, como nos demais processos.

Este processo tem apenas uma variável de entrada que é a taxa de ar do processo. O tamanho da lacuna e o vácuo gerado pela sucção do ventilador do filtro, determina a quantidade de ar aspirada e, portanto, a temperatura de reação. Com maiores vazões, uma porção maior da matéria-prima é queimada, elevando a temperaturas da reação. Isso implica na formação de menores partículas primárias e área superficial específica maior. No entanto, o processo não é muito flexível, o que não permite um grande intervalo de regulagens.

A entrada de ar pela periferia do equipamento cria áreas onde diferentes condições prevalecem, isto é, desenvolve-se um gradiente de temperatura na

chama, partindo de um núcleo mais frio até chegar numa borda mais quente. Nas regiões externas da chama, a matéria-prima sofre predominantemente combustão, enquanto as reações de craqueamento aumentam em direção ao centro. Este gradiente de temperatura possibilita a formação de partículas de negros de fumo com ampla distribuição de tamanhos, característica típica deste processo.

Antes do desenvolvimento do processo *Furnace Black*, uma ampla gama de tipos de negro de fumo era produzida por este processo, desde partículas grandes até mais finas. Atualmente, a maioria desses negros, anteriores produzidos pelo processo *LampBlack*, migraram para outros processos e somente as partículas grandes ainda são fabricadas por este processo, devido a sua ampla distribuição de tamanho de partícula primária e facilidade de dispersão, o que é extremamente adequado para uso em produtos mecânicos de borracha [13].

3.1.2.1.5. Processo *Thermal Black*

O processo *Thermal Black* é baseado na decomposição térmica na ausência de oxigênio e opera em sistema fechado. Possui a vantagem de ser cíclico, com o reator posicionado verticalmente. Consiste basicamente em um forno refratário revestido com tijolos estruturais para aumentar a superfície interior. No processo, aquecimento do reator e ciclos de decomposição se alterna, isto é, durante o ciclo de aquecimento, o combustível é queimado na câmara de reação em presença de ar, até determinado nível de temperatura predeterminado. Atingida a temperatura determinada, o ar de alimentação é então interrompido e o hidrocarboneto introduzido, dando início ao ciclo de decomposição. No interior quente do reator, o hidrocarboneto entra em contato com as superfícies extremamente aquecidas, se decompondo, gerando o negro de fumo e hidrogênio. Posteriormente ocorre a separação do negro de fumo da corrente de gás e os processos subsequentes de tratamento e pelletização [13].

O processo opera de forma mais econômica quando dois reatores são acoplados e operam em conjunto, isto é, enquanto o reator 1 está no ciclo de aquecimento, o reator 2 está no ciclo de decomposição. Desta forma, o gás de reação produzido no reator 2 pode ser usado para aquecer o reator 1. Quando o reator 1 inicia o ciclo de decomposição, reator 2 é reaquecido. Pode-se observar uma representação do processo na Figura 3.15 abaixo.

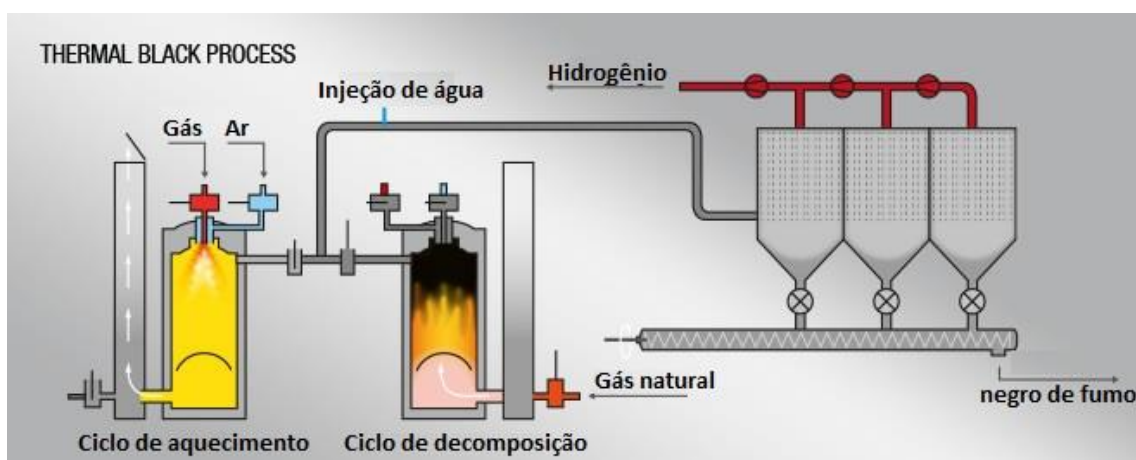


Figura 3.15 – Esquema do reator no processo *Thermal Black* [18]

O processo *Thermal Black* é realizado em temperaturas mais baixa e longos tempos de residência, comparativamente aos demais processos via decomposição termo-oxidação. Com isso, as partículas crescem numa velocidade lenta e podem se tornar muito grandes, antes do desenvolvimento dos agregados, possuindo uma tendência para formar estruturas filamentosas, o que tem grande importância devido as suas propriedades físico-químicas.

Neste processo é possível produzir partículas primárias com tamanhos superiores a 500 nm, permitindo assim alto grau de carregamento em borracha e plásticos, conferindo propriedades específicas a esses materiais.

Originalmente somente dois tipos de produtos eram fabricados, dependendo da concentração da matéria-prima combinada com hidrogênio em diferentes proporções.

O primeiro foi a *Medium Thermal* (MT, N990) produzido a partir de gás ou óleo com diâmetros de partícula de até 500 nm e uma área superficial de 6 a 8 m²/g.

Já o segundo, *Fine Thermal* (FT, N880) foi produzido apenas a partir de gás gerando partículas variando entre 150 e 200 nm e com área superficial entre 8 e 11 m²/g. Este processo foi descontinuado [13].

3.1.2.1.6. Comparativo entre os Processos Produtivos

Os principais processos para fabricação de negro de fumo possuem características distintas bem como produzem produtos com propriedades particulares. Desta maneira, na Figura 3.16 observa-se um esquema comparativo entre os mesmos [18].

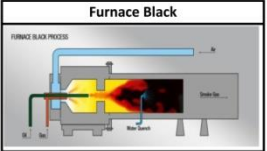
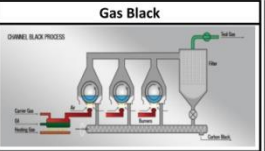
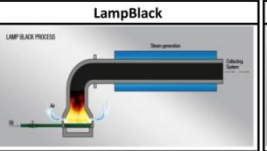
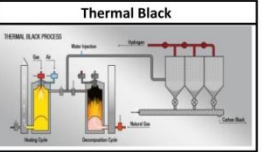
	Furnace Black	Gas Black	LampBlack	Thermal Black
Tipo				
Metodologia de Processo	- Processo mais comum e produção de negro de fumo em larga escala; - Processo contínuo de produção que utiliza hidrocarboneto líquido ou gás como matéria-prima.	- Tecnologia proprietária (Orion); - Óleo vaporizado é utilizado para alimentar o reator.	- Uso principal para produção de especialidades; - Combustão incompleta do óleo de alimentação do reator.	- Aplicações especiais em borracha e especialidades; - Utilização de gás natural como matéria-prima.
Principais Propriedades	Área Superficial (N2): 15 - 450m ² /g Absorção de Iodo: 15 - 450mg/g Tamanho de partícula: 10 - 80nm pH: 6 - 10	Área Superficial (N2): 90 - 500m ² /g Absorção de Iodo: n.a. Tamanho de partícula: 10 - 30nm pH: 4 - 6	Área Superficial (N2): 16 - 24m ² /g Absorção de Iodo: 23 - 33mg/g Tamanho de partícula: 110 - 120nm pH: 6 - 9	Área Superficial (N2): 6 - 8m ² /g Absorção de Iodo: n.a. Tamanho de partícula: 500nm pH: 6 - 8
Benefícios	- Alta flexibilidade;	- Produtos com estrutura única; - Diferencial em cor e dispersão para aplicações em tintas e impressão.	- Produtos com estrutura única; - Fácil dispersão; - Intensidade de cor mediana.	- Produtos com estrutura única; - Alto carregamento; - Intensidade de cor baixa.

Figura 3.16 – Comparativos entre os processos produtivos [18]

3.1.3. Cargas Minerais

Cargas minerais são aditivos sólidos, inorgânicos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir o custo do artefato ou alterar suas propriedades físicas.

Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e

muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga.

Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração. Alguns tipos de cargas, as chamadas cargas de reforço, melhoram as propriedades mecânicas do artefato, devido a sua forte interação com a matriz polimérica. [12].

3.1.3.1. Propriedades típicas das Cargas

No desenvolvimento e aplicação de cargas minerais é necessário o conhecimento das propriedades características das matérias-primas e para isso as definições a seguir são importantes

Composição Química: As cargas podem ser orgânicas ou inorgânicas. Também podem ser compostos por um único elemento, produtos naturais, mistura de diferentes materiais em proporções desconhecidas (resíduo e material reciclado) ou material com composição sigilosa.

Fator de forma: A partícula pode ser esférica, cúbica, irregular, bloco, lamelar, em forma de fibra ou ainda mistura das anteriores, conforme Figura 3.17 [6].


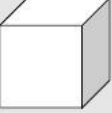



					
	ESFÉRICO	CÚBICO	CUBÓIDE	LAMELAR	FIBRA
Aspecto	1	-1	1,4 – 4,0	5,0 – 100,0	> 100
Exemplo	Esfera de Vidro Esfera de silicato	CaCO ₃ CaSO ₄	SiO ₂ BaSO ₄	Mica Talco Caolin Grafite Al(OH) ₃	Fibra de vidro Asbesto Fibra de Carbono Fibra de celulose

Figura 3.17 – Morfologia de partículas das principais cargas minerais [6]

Tamanho de Partícula: Pode variar desde poucos nanômetros (usados em nanocompósitos) até décimos de milímetros (tintas texturizadas).

Estas e outras propriedades das cargas são utilizadas para descrever o material individualmente. A aplicação potencial de uma carga é determinada pela escolha dos valores das propriedades mencionadas anteriormente para assim atender os requisitos do produto final [6].

3.1.4. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é a carga mineral mais amplamente utilizada pela indústria do plástico devido a sua alvura, baixa abrasividade, diversos tamanhos de partícula, baixo índice de refração, boa dispersão, aprovação para contato com alimentos e baixo preço. No passado era associada à redução de custo, mas hoje pode ser considerado um material de engenharia atendendo aos mais diversos requisitos dos produtos modernos.

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, representando 4,8% de sua composição, perdendo apenas para oxigênio, silício, alumínio e ferro. É encontrado em rochas e minerais na forma de carbonato de cálcio. Estes depósitos são formados por processos de sedimentação [6].

O carbonato de cálcio também é conhecido por outros nomes como marble, limestone, calcita, aragonita, dolomita ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$), entre outros. É encontrado em três formas cristalinas diferentes: calcita, aragonita e vaterita, contudo somente a calcita tem interesse industrial devido as suas propriedades. [6]

Na Figura 3.18 observam-se as células unitárias que constituem as estruturas cristalinas do carbonato de cálcio.

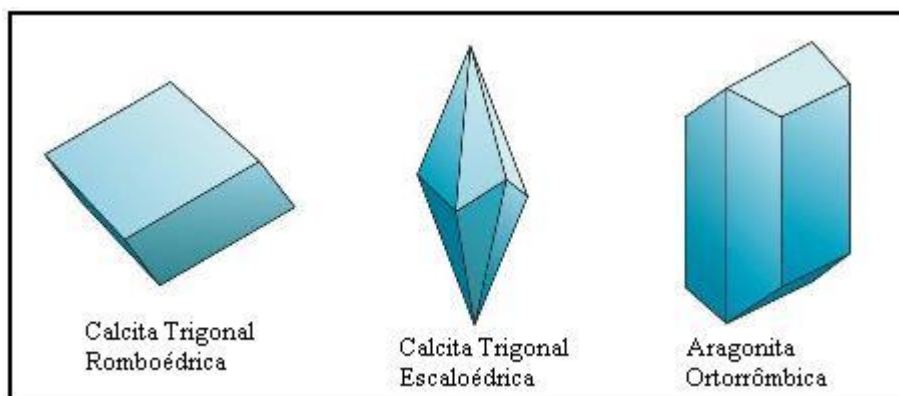


Figura 3.18 – Representação das células unitárias do carbonato de cálcio [6]

Na Tabela 3.2 podemos observar algumas características e propriedades químicas típicas do carbonato de cálcio e na Tabela 3.3 temos algumas propriedades físicas [6].

Tabela 3.2 – Principais características químicas do carbonato de cálcio

Característica	Descrição
Fórmula química	CaCO ₃
CAS Number	1317-65-3
Composição Típica	85 – 99% de CaCO ₃ 0,5% de SrO 0,4 – 13% de MgCO ₃ , BaO, MnO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃

Tabela 3.3 – Principais propriedades físicas do carbonato de cálcio

Propriedade	Valor
Densidade	2,7 – 2,9 g/cm ³
Dureza Mohs	3 – 4
Refletância	86 – 94%

3.1.4.1. Classificação do carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio pode ser classificado em *natural* ou *precipitado*, segundo seu processo de obtenção [21].

O mineral carbonato de cálcio pode ser obtido a partir da exploração de diversas jazidas, dentre as quais se destacam as de calcita, calcário e mármore.

O *carbonato de cálcio natural* é obtido a partir da moagem desses minerais e da classificação em peneiras específicas. Dependendo do grau de moagem e da classificação nas peneiras, é possível obter cargas com diferentes tamanhos de partícula, sendo que tamanhos de partícula inferiores são desejáveis em função das melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial conferido ao produto transformado.

Os carbonatos de cálcio de origem natural diferem entre si em função da estrutura cristalina, que influencia a morfologia das partículas. Carbonatos de cálcio naturais obtidos do calcário, especialmente aqueles de origem fóssil (cretáceo), possuem partículas de fácil dispersão e excelente acabamento superficial do produto final, porém coloração extremamente variável. Os carbonatos de cálcio obtidos a partir da moagem de mármore destacam-se pela excelente alvura [21].

Os *carbonatos de cálcio precipitados* são obtidos por meio de processos químicos similares aos processos baseados na obtenção de carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou recarbonatação do óxido de cálcio, seguidos de precipitação controlada. Estes processos partem dos carbonatos, em sua forma natural, relativamente impuro, que são decompostos (a) e novamente formados ao longo da reação (b) (c), conforme as reações químicas apresentadas na Figura 3.19 abaixo, para a obtenção do carbonato de cálcio [21].

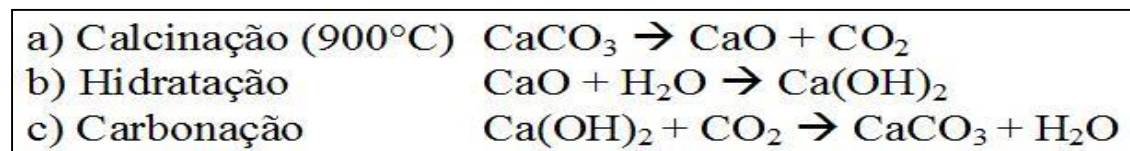


Figura 3.19 – Reações envolvidas na obtenção do carbonato de cálcio precipitado [21]

Nestes processos, as impurezas contidas no material de partida são separadas do CaCO_3 , que ao final do processo é bastante puro, branco e de

coloração bem controlada. O processo de precipitação permite o controle preciso das características finais do CaCO_3 , o que significa cargas de tamanho de partícula normalmente menor e de distribuição de tamanho mais estreita que as dos carbonatos de cálcio naturais [21].

3.1.4.2. Principais características do carbonato de cálcio

As principais características que devem ser observadas em carbonatos de cálcio, tanto no caso dos naturais quanto nos precipitados são:

Tamanho médio de partícula: quanto menor o tamanho de partícula do carbonato de cálcio, melhor é o acabamento superficial do produto final e melhores são as propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência ao impacto ou módulo de Young sob tração. Por outro lado, a redução do tamanho de partícula prejudica as propriedades de fluxo devido ao aumento da viscosidade do fundido.

Absorção de óleo: o nível de absorção de óleo de um carbonato de cálcio é importante, uma vez que é uma medida indireta de sua área de superfície. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área de superfície de um material particulado qualquer, ou seja, maior a necessidade de óleo ou para “molhar” completamente a superfície de todas as partículas. A absorção de óleo de uma partícula revestida é menor quando comparado à mesma partícula sem o revestimento superficial [21].

3.1.4.3. Carbonato de cálcio nanoparticulado

Existem diversas técnicas para preparação de nanopartículas, tais como deposição física de vapor, deposição química de vapor, precipitação reativa, sol-gel, microemulsão, entre outras. Dentre esses métodos, a precipitação reativa é de grande interesse industrial, devido à sua conveniência em operação, baixo custo e de produtividade para a fabricação de grandes quantidades. O processo de precipitação convencional pode ser realizado utilizando-se um tanque com agitação ou reator em coluna, contudo, a

qualidade do produto final é de difícil controle e sua morfologia e distribuição do tamanho das nanopartículas costumam variar de um lote para outro durante a produção [22].

Atualmente, uma das tecnologias utilizadas para produção de carbonato de cálcio nanoparticulado é a chamada de *High-Gravity Reactive Precipitation* (HGRP) ou Precipitação reativa de alta gravidade, para a síntese de nanopartículas.

Usando a abordagem do HGRP, a precipitação reativa ocorre sob condições de alta gravidade. O funcionamento esquemático do processo HGRP é apresentado na Figura 3.20 abaixo [22].

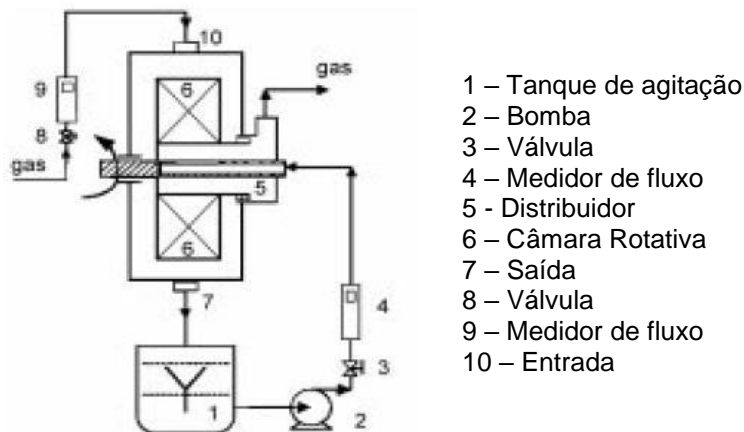


Figura 3.20 – Processo *HGRP* para produção de carbonato de cálcio nanoparticulado [22]

A Câmara rotativa é utilizada para gerar acelerações superiores à aceleração da gravidade, na qual ocorre uma mistura vigorosa e transferência de massa sob um alto estresse. Isto gera um processo reativo de precipitação com distribuição de concentração muito uniforme, quase em nível molecular, e conseqüentemente com estreita distribuição granulométrica [22].

Através desta nova abordagem, a síntese de nanopartículas de carbonato de cálcio, hidróxido de alumínio e carbonato de estrôncio com distribuição estreita de tamanho de partícula foi alcançada com êxito.

Na operação deste método, não é necessária a adição de cristais inibidores do crescimento, com isso o tamanho médio das partículas de CaCO_3 pode ser ajustado no intervalo de 15 a 40 nm, apenas controlando as condições de operação, tais como nível de gravidade, o fluxo do fluido e a concentração do reagente. Devido ao interessante custo-benefício do HGRP, temos enormes produções de nano CaCO_3 com estreita distribuição granulométrica a um custo relativamente baixo. Esta situação impulsionou intensivamente o desenvolvimento de nanocompósito de polímeros e carbonato de cálcio [22].

3.2. Comportamento Mecânico: Materiais Compósitos Particulados

O estudo da variação das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos em função da fração volumétrica de carga mineral é de particular interesse para se dispor de uma ferramenta de previsão do comportamento mecânico do material composto e para poder formulá-lo com maior eficiência.

Atualmente, existem vários modelos que tentam descrever o comportamento mecânico em relação ao módulo de elasticidade. A maioria deles descreve esse comportamento somente em função da fração volumétrica da carga. Os modelos mais sofisticados consideram também o fator de empacotamento que, por sua vez, tem relação com o espaçamento médio linear entre as partículas e com a sua forma [23].

A maioria das teorias, relacionadas ao aumento de resistência mecânica pela adição e dispersão de partículas insolúveis são baseadas em partículas esféricas idealizadas. Porém, a forma das partículas pode ser importante, principalmente pela mudança em espaçamento médio linear. Em frações de volume iguais, as formas mais alongadas tendem a propiciar maior resistência e rigidez do que as formas mais esféricas [24].

Por fim, há modelos que consideram a partícula como uma fibra curta, através da relação comprimento/espessura. Talvez a maior limitação dos modelos, em geral, seja a dificuldade em estimar a alteração da matriz em função da adição de carga e a interação carga-partícula. Outra dificuldade na

modelagem reside na quantificação do volume efetivo de carga mineral presente no compósito, pois este volume envolve, além da massa do mineral incorporado, o volume de polímero imobilizado na interface da matriz.

3.2.1. Modelamento do módulo de elasticidade

A rigidez é uma das propriedades mais importantes dos materiais. A sua importância se deve, principalmente, ao fato de que a maioria dos componentes usados em engenharia é submetida a carregamentos somente dentro do regime elástico [24].

Define-se como rigidez de um material a sua capacidade de resistir a deformações elásticas quando submetido a algum tipo de carregamento. A rigidez pode ser quantificada com um ensaio de tração. Neste caso, normalmente, a rigidez é medida pela primeira derivada em um ponto da curva tensão-deformação. Este ponto geralmente é a origem. Também pode ser quantificada pelo coeficiente angular da reta secante, que vai da origem até algum valor de tensão pré-estabelecido da curva de tensão-deformação do material no regime elástico. O valor obtido desta derivada, seja por qual for o método, é chamado de Módulo de elasticidade ou Módulo de *Young*, representado pela letra **E**. Esta grandeza intrínseca do material é expressa em unidades de tensão, ou seja, força por área.

Um dos principais efeitos da adição de cargas minerais em polímeros é o aumento do módulo de elasticidade. Pode-se dizer que o módulo de elasticidade é uma das propriedades mais medidas e por isso a que mais possui modelos que tentam prever o seu valor. Os modelos matemáticos que descrevem o comportamento elástico de sistemas poliméricos heterogêneos podem ser reunidos em três grupos:

- Modelos baseados na teoria da reologia das soluções;
- Modelos Analíticos baseados na teoria da elasticidade;
- Modelos semi-empíricos, derivados dos modelos analíticos, nos quais são adicionados parâmetros ajustáveis.

Ainda não existe consenso entre os pesquisadores no que diz respeito ao melhor modelo a ser aplicado. Cada modelo é mais adequado a alguma situação específica, portanto, nenhum modelo responde de maneira satisfatória a todos os compósitos.

A seguir são apresentados os modelos considerados mais importantes para descrever o comportamento mecânico de materiais compósitos em módulo de elasticidade. A maioria dos modelos usados em sistemas dispersos é derivada das equações de Einstein, desenvolvidas em suspensões de partículas rígidas e esféricas. Tais equações foram desenvolvidas para baixas concentrações (1 a 2%). Porém, no caso de compósitos poliméricos, as concentrações de carga são geralmente superiores e, portanto parâmetros adicionais foram acrescentados a essas equações [25] [26].

A taxa de aumento da rigidez depende do tipo e da anisotropia da carga. Um fator de difícil previsão nos modelos é a orientação das partículas anisotrópicas, que depende das condições de processamento.

O grande número de modelos para a previsão do módulo de elasticidade é devido à importância dessa propriedade. Isso também porque o módulo de elasticidade é medido em baixas deformações, ainda em um nível em que a teoria da viscoelasticidade linear pode ser aplicada no desenvolvimento dessas equações.

3.2.2. A Lei das misturas

A Lei das misturas foi um dos primeiros modelos propostos para a previsão do módulo de elasticidade e não está baseado em uma única equação, mas em duas equações, que descrevem o comportamento limite do compósito em função da quantidade de carga [27].

Neste modelo são considerados os casos extremos em que as fases estão submetidas à mesma deformação (isodeformação) e o caso em que as fases estão submetidas à mesma tensão (isotensão). Estes modelos podem ser observados na Figura 3.21.

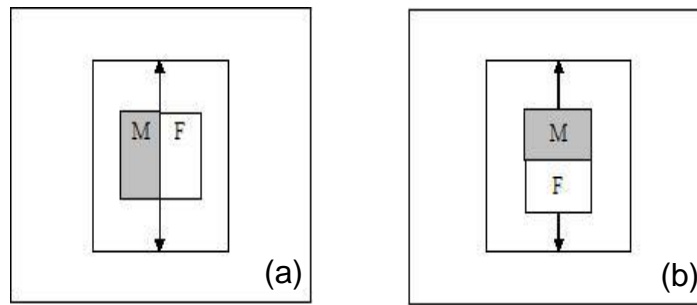


Figura 3.21 – Sistemas com isodeformação (a) e com isotensão (b) [27]

O valor do módulo do compósito é um valor intermediário aos valores do módulo da matriz e da carga. Por estes modelos podemos prever uma faixa de módulo onde a isodeformação seria o valor máximo e a isotensão o valor mínimo. Alguns autores usam este modelo para diferenciar compósitos de nanocompósitos [2]. A Equação 3.1 e a Equação 3.2 se referem à lei das misturas, onde a primeira se aplica a isodeformação e a segunda a isotensão. Tem-se, portanto, as seguintes equações:

$$E_c = (1 - V_f)E_m + V_f E_f \quad \text{Equação 3.1}$$

Sendo por definição: $\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$ e $\sigma_c = \sigma_m + \sigma_f$

Onde:

E_c = módulo de elasticidade do compósito

E_m = módulo de elasticidade da matriz

E_f = módulo de elasticidade da carga/fibra V_f = volume da carga/fibra

ε_c = deformação do compósito ε_m = deformação da matriz

ε_f = deformação da carga/fibra σ_c = tensão no compósito

σ_m = tensão na matriz σ_f = tensão na carga/fibra

$$\frac{1}{E_c} = (1 - V_f) \frac{1}{E_m} + V_f \frac{1}{E_f} \quad \text{Equação 3.2}$$

Sendo por definição: $\varepsilon_c = \varepsilon_m + \varepsilon_f$ e $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$

O módulo real do compósito, em função do teor de carga mineral, geralmente apresenta um valor entre os descritos pelas equações acima. A Equação 3.1 descreve o comportamento de um compósito em que existe forte grau de adesão entre a carga e a matriz e quando a carga possui uma alta razão de aspecto. Contudo, quando se trabalha com esferas rígidas, o modelo que melhor descreve o comportamento do compósito é a Equação 3.3 [27] [29].

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_f E_m + E_f (1 - V_f)} \quad \text{Equação 3.3}$$

3.2.3. Mistura e empacotamento de partículas

O processamento de materiais particulados, com o objetivo de reduzir a porosidade e maximizar a densificação levou ao desenvolvimento, no final dos anos 20 e início de 30 do século XX, dos princípios fundamentais sobre o empacotamento de partículas. A abordagem deste problema por *Furnas, Andreasen, Westman, Hugill, Talbot, Gaudin e Schuhmann*, entre outros investigadores, mostrou claramente a influência da distribuição de tamanhos de partículas não só nas propriedades finais dos produtos consolidados, como porosidade, densidade e resistência mecânica, como também nas características de trabalho durante o processamento de sistemas particulados, como viscosidade, escoabilidade e permeabilidade [30].

3.2.3.1. Empacotamento de partículas

Quando todas as partículas apresentam o mesmo tamanho (mono distribuição), o volume intersticial mínimo é 26% do volume total (empacotamento em estrutura hexagonal compacta ou cúbica de faces centradas) e é independente do tamanho das partículas. Porém, as partículas reais não se apresentam espontaneamente assim, mas sim nas mais variadas formas e segundo uma distribuição tendencialmente infinita de tamanhos de partículas, sem qualquer imposição de regularidade [30].

Sendo assim, partículas de menor tamanho podem ocupar os interstícios deixados livres pelo empacotamento de partículas de tamanho superior, o que eleva a densidade do sistema. Portanto, a possibilidade de otimizar a distribuição de tamanhos de partículas, para maximizar o empacotamento e reduzir virtualmente para zero o volume intersticial, parece ser uma possibilidade. Esta é à base do modelo mais simples de empacotamento de partículas, proposto por *Furnas*, segundo o qual a eficiência de empacotamento máxima ($PE_{m\acute{a}x}$) de uma distribuição de partículas em três classes de tamanhos, grossos (L), médios (M) e finos (S), depende das eficiências de empacotamento das partículas de cada classe (PE_L , PE_M e PE_S , para as partículas da classe grossa, média e fina respectivamente), e é descrita pela Equação 3.4.

$$PE_{m\acute{a}x} = PE_L + (1 - PE_L) \times PE_M + (1 - PE_L) \times (1 + PE_M) \times PE_S \quad \text{Equação 3.4}$$

Se as eficiências de empacotamento das partículas em cada classe forem iguais, isto é, $PE_L = PE_M = PE_S = PE$, então a eficiência de empacotamento máxima da distribuição ternária pode reescrever-se na forma da Equação 3.5:

$$PE_{m\acute{a}x} = PE + (1 - PE) \times PE + (1 - PE)^2 \times PE \quad \text{Equação 3.5}$$

A extrapolação desta relação para a mistura de uma infinidade de classes discretas de tamanhos, traduzirá a eficiência de empacotamento de uma distribuição contínua, que passa a ser descrita pela Equação 3.6 [29] [30]

$$CPFT = \frac{R^{\log D} - R^{\log D_s}}{R^{\log D_L} - R^{\log D_s}} \times 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

Na Equação 3.6, D é o tamanho da partícula, $CPFT$ é a porcentagem acumulada de partículas de diâmetro inferior a D (*Cumulative Percent Finer Than*), D_L é o tamanho da maior partícula na distribuição, D_s é o tamanho da menor partícula na distribuição, e R é a razão entre os volumes de partículas

em classes de tamanhos adjacentes. Para que se atinja um empacotamento ótimo devem, idealmente, ser garantidas razões entre tamanhos de 100:1, para eliminar o volume de vazios extra, devido ao efeito de parede (na prática, procura-se trabalhar com razões de tamanhos entre 20:1 e 10:1). O pesquisador *McGeary* demonstrou experimentalmente, que em um empacotamento de esferas de um só tamanho, se obtém uma densidade máxima entre 60 e 64% e, para empacotamentos binários, é possível obter densidades de 85%, desde que se garanta uma relação entre tamanhos de pelo menos sete. Para empacotamentos de sistemas ternários de esferas, *McGeary* obteve densidades de 90% e para sistemas quaternários chegou a valores superiores a 95% [30].

A distribuição de monotamanhos de Furnas, para empacotamento máximo não é natural, além de ser economicamente inviável e originar misturas de fraco desempenho. *Andreasen* achava que a condição de semelhança subjacente ao empacotamento perfeito (comportamento fractal) deveria ser traduzida por uma lei de potência e, em alternativa ao modelo de Furnas, propôs a Equação 3.7:

$$CPFT = \left(\frac{D}{D^L} \right)^q \times 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

Nesta equação, q é uma constante, designada por módulo da distribuição granulométrica. A representação gráfica da equação em escala bi-logarítmica é uma reta de inclinação q . Para se obter um empacotamento máximo, o módulo da distribuição (q) deve estar compreendido entre um terço e meio ($0,33 < q < 0,50$). Utilizando os parâmetros de *Andreasen*, a densidade máxima obtida por *McGeary* corresponde a um módulo de distribuição $q=0,40$. A equação de *Andreasen* não contempla um tamanho mínimo de partícula finito e, no limite, esse mínimo é zero.

Este fato pode parecer irrelevante, pois, por exemplo, quando se calcula o tamanho médio das partículas, leva a um erro pouco significativo. Porém, quando se pretende obter, teoricamente, a área superficial específica ou a média do número de partículas, a contribuição das partículas menores é

enorme (o número de partículas é inversamente proporcional ao cubo do seu tamanho, e a área superficial é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho das partículas; logo, se o tamanho mínimo é zero, então a área específica e o número de partículas tendem para infinito). O mesmo tipo de efeito pode ser observado na curva cumulativa (*CPFT*) das distribuições granulométricas [30].

Como nas distribuições de tamanhos de partículas reais, existe sempre um tamanho mínimo, *Dinger* e *Funk* introduziram, na equação de *Andreasen*, um tamanho finito para a menor partícula, o que levou ao modelo de *Alfred* descrito pela Equação 3.8, que é conhecida como equação modificada de *Andreasen*:

$$CPFT = \frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \times 100 \quad \text{Equação 3.8}$$

Por simulação numérica utilizando a equação modificada de *Andreasen*, foi demonstrado que o expoente que otimiza a distribuição granulométrica para o empacotamento máximo de partículas esféricas é $q=0,37$. Na representação gráfica em escala bilogárítmica, a curva *CPFT* de *Alfred* afasta-se da linha teórica de *Andreasen* e inflecte em direção a zero quando o tamanho de partícula se aproxima do tamanho mínimo presente na distribuição.

Estes modelos são propostos especificamente para partículas, não levando em consideração o meio. Em se tratando de compósitos poliméricos, este modelamento é ainda mais complexo.

3.2.3.2. Empacotamento de partículas em Compósitos Poliméricos

Os primeiros estudos sobre empacotamento bimodal remetem ao comportamento reológico das suspensões coloidais em matrizes de baixa massa molar. Estudos apresentam informações relevantes sobre a correlação entre distribuição do tamanho de partícula e empacotamento das mesmas e como isso influencia a viscosidade do meio, demonstrando que o alargamento

da distribuição do tamanho de partícula proporciona maior fração de empacotamento máximo (ϕ_m), resultando em menor viscosidade para um mesmo teor pigmento. [31]

Na verdade, as partículas pequenas possuem maior mobilidade e são capazes de se mover entre as partículas grandes e a suspensão terá uma viscosidade mais baixa. O efeito deste parâmetro nas diferentes propriedades dos compósitos poliméricos tem sido considerado nas últimas décadas, como o efeito do tamanho e da distribuição bimodal do BaTiO₃ nas propriedades dielétricas de compósitos termofixos a base de epóxi e concluiu-se que o sistema de preenchimento contendo 15% das partículas menores e 85% das maiores tem a constante dielétrica mais alta. Muitos estudos foram realizados sobre o impacto de empacotamento e distribuição bimodal na condutividade térmica dos compósitos poliméricos, como o efeito de partículas binárias de óxido de alumínio ou cargas de nitreto de alumínio na condutividade térmica de sistemas em compósitos epóxi, e o valor máximo de a condutividade térmica pode ser alcançada na porcentagem de volume total de 53,5% em volume de óxido de alumínio e 58,4% de nitreto de alumínio com a proporção de volume de 3/7 para as partículas menores / maiores. Isso está correlacionado ao maior empacotamento de partículas nesta composição [31]

Quanto ao efeito sobre as propriedades mecânicas, o empacotamento bimodal de partículas de alumina nas propriedades físicas e mecânicas de borracha de silicone, foi estudado utilizando-se três tipos de misturas binárias de microalumina com diferentes proporções de tamanho de enchimento e porcentagem de volume total constante de enchimentos. Os resultados mostraram que em todas as misturas binárias, os melhores resultados de condutividade térmica e resistência à tração foram obtidos quando a fração da alumina de menor tamanho está na faixa de 20 – 35% do volume total.

O efeito de cargas de tamanho bimodais nas propriedades de compostos de borracha e vulcanizadas possui poucos estudos, contudo um deles remete sobre a eficácia da inserção de partículas de ferro no volume excluído de borracha de silicone, com distribuição de tamanho bimodal e foi

observado que misturas de negros de fumo ou quaisquer cargas podem melhorar o desempenho de compósitos em comparação com um compósito de distribuição única, correlacionando os resultados positivos na qualidade da dispersão da carga. Portanto, uma avaliação mais precisa de empacotamento de partículas e seu efeito nas propriedades dos compostos de poliméricos é necessário [31].

3.3. Definições básicas sobre o Comportamento Reológico de Materiais Compósitos

Devido à necessidade do entendimento da influência das formulações no comportamento reológico, as determinações destas propriedades são de grande importância.

Quando as partículas de negro de fumo são incorporadas ao polímero, existe uma intensa interação entre a matriz e a estrutura do pigmento, como adsorção física na superfície das partículas do negro de fumo. Quanto maior a área superficial ou estrutura do pigmento, maior será a interação entre eles, e maior limitação da mobilidade das cadeias, ou seja, os tempos de relaxação serão maiores[32].

Portanto, estudar as propriedades reológicas de um compósito ou nanocompósito é de fundamental importância para o entendimento de suas características de processabilidade e da relação entre a sua estrutura e as suas propriedades, além de fornecer informações sobre o estado de distribuição e dispersão das partículas na matriz polimérica, que afetam e influenciam diretamente as características de processamento, interferem também no desempenho colorimétrico da composição.

As principais determinações reológicas utilizadas em caracterização são classificadas como:

Propriedades Reológicas em Regime Permanente de Cisalhamento, as determinações são obtidas em fluxos permanente de cisalhamento, onde a velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo. Quando um

polímero é submetido a uma dada taxa de cisalhamento, esse irá apresentar uma resistência ao fluxo, indicada pela grandeza conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$. Esta é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, já que as vazões, quedas de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nessas operações, dependem diretamente dessa propriedade [32].

Para a maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento apresenta três regiões, conforme mostra a Figura 3.22

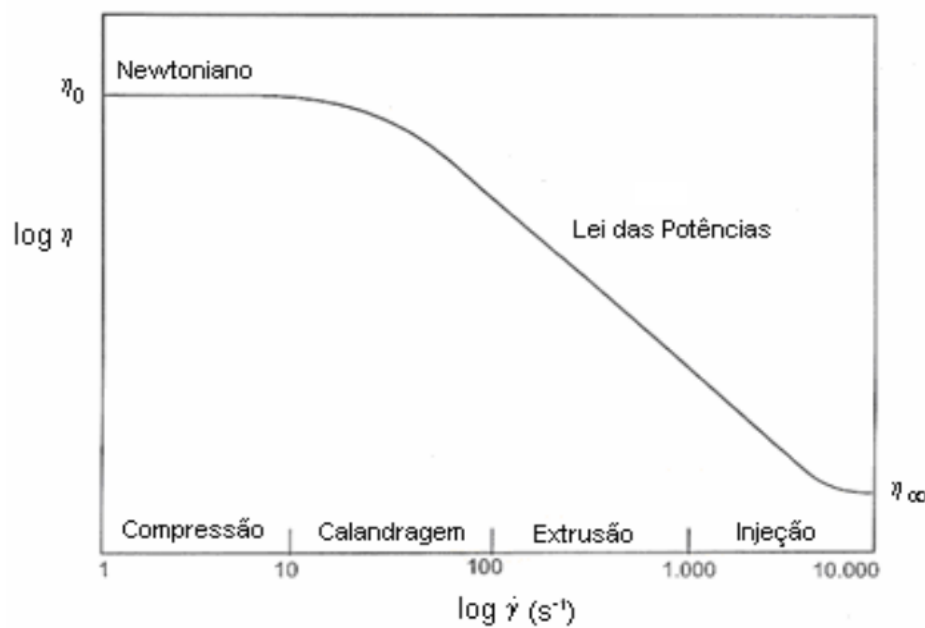


Figura 3.22 – Curva Típica de Viscosidade vs Taxa de Cisalhamento para um polímero fundido (hipotético) [32]

Com baixas taxas de cisalhamento, observa-se uma região denominada platô Newtoniano (η_0), onde a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, observa-se a região de *Lei das Potências*, na qual a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento e representada pela Equação 3.9, onde “n” indica o *Índice da Lei das Potências* e informa a pseudoplasticidade do material e “m” é a sua consistência, como apresentado na Figura 3.23 abaixo.

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \times \dot{\gamma}^{n-1}$$

Equação 3.9

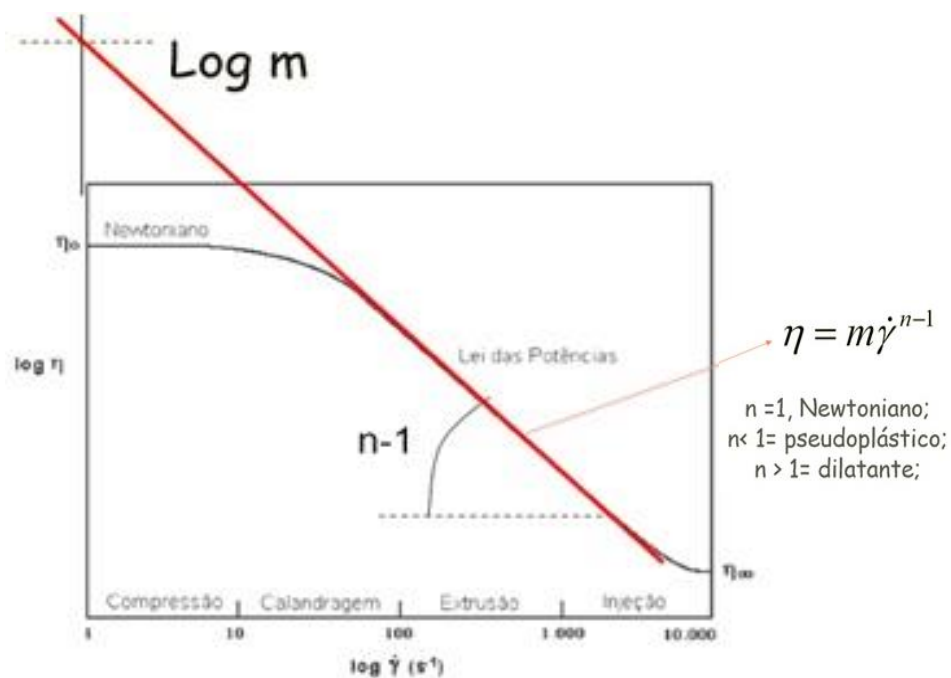


Figura 3.23 – Índice da Lei das potências para polímeros e pseudoplasticidade, adaptado de BRETAS [32]

Já as Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório de Cisalhamento, são medidas em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude, em que a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia a uma dada frequência. A amplitude da solitação deverá ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas fiquem dentro do regime de viscoelasticidade linear.

Como os polímeros fundidos são viscoelásticos (possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa) e a solitação (deformação ou tensão) é de pequena amplitude, a resposta (tensão ou deformação) irá oscilar com a mesma frequência, porém estará defasado em relação à solitação, exibindo, desta forma, um comportamento viscoelástico linear [32][33]

Em relação ao módulo complexo de cisalhamento (G^*) que relaciona a tensão de cisalhamento com a deformação de cisalhamento aplicada, pode ser decomposta no módulo de armazenamento em cisalhamento (G'), que está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou ao **armazenamento** de energia em cada ciclo. Já o

módulo de perda em cisalhamento (G'') está diretamente relacionado ao componente fora de fase com a deformação, isto é, à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. A relação entre G' e G'' é chamada de coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$)

As propriedades viscoelásticas lineares são obtidas em regime oscilatório de fluxo em pequena amplitude e refletem as características estruturais dos polímeros como massa molar, distribuição e ramificações. Em estudos de misturas, permite avaliar interações entre fases, como tensão interfacial e mudanças na morfologia [32].

4 REVISÃO DA LITERATURA

Materiais poliméricos têm sido aditivados com diversos outros tipos de materiais, buscando-se melhoria de diversas propriedades tais como mecânicas, térmicas, elétricas, colorimétricas, etc.

Para tais modificações, podemos utilizar aditivos, cargas minerais, pigmentos, partículas metálicas, fibras ou qualquer outro tipo de material que nos permita obter as propriedades de interesse.

Dentre os pigmentos, um dos mais utilizados e consumidos industrialmente é o negro de fumo (NF) ou *Carbon Black (CB)* que é constituído por partículas de carbono, conectados por ligações covalentes para formar os chamados agregados que, geralmente são considerados inquebráveis durante o processamento normal dos materiais. Existem diferentes formas que os agregados se apresentarem quanto a sua estrutura, isto é, com estrutura grande, quando existe maior grau de ramificações e estrutura pequena, quando os agregados estão mais compactados. Os agregados têm uma forte tendência a se aglomerarem, devido à estrutura eletrônica da superfície do negro de fumo.

Diferentemente dos agregados, estes aglomerados são caracterizados por ligações fracas entre os grupos de agregados e, portanto, não conservam a sua integridade durante o processo. Sistemas poliméricos contendo negro de fumo mostram propriedades reológicas peculiares, devido à sua rede estrutural de aglomerados formados pelos agregados. Consequentemente, o controle das propriedades reológicas desempenha um importante papel para a pigmentação, condutividade elétrica, produção de tinta e revestimentos [33].

Estudos sobre as propriedades viscoelásticas dinâmicas das suspensões contendo negro de fumo em diferentes meios de suspensão, evidenciam que o comportamento reológico destas suspensões variam com a interação do meio com as partículas do pigmento, observando-se diferentes comportamentos, onde se destacam: (a) Meio que possui fraca interação para as partículas de negro de fumo, as partículas formam uma rede bem desenvolvida de aglomerados, com arranjo de rede fortemente floclada e não-

linear; (b) No meio que possui interação moderada, as partículas formam aglomerados fracamente floclados de rede que crescem em uma rede de negro de fumo, à medida que sua concentração aumenta. Correspondentemente, uma lei de potência, tipo relaxamento semelhante ao de géis críticos, $G' \propto G'' \propto \omega^n$ com $n = 0,71$, é observada em altas concentrações de pigmento, onde se observa uma rede fractal, (c) Finalmente, no meio de interação elevada, as partículas estão dispersas de forma aleatória e não há aglomerados. O relaxamento lento observado neste meio é atribuível à difusão dos agregados, covalentemente ligados, se comportando como esferas rígidas em suspensão [33].

A incorporação de materiais sólidos na forma de partículas para atuar como enchimento nos polímeros influencia drasticamente em seu comportamento sob fluxo. Assim, o estudo do comportamento viscoelástico de polímeros carregados é de importante significado científico e prático, principalmente devido à dependência do comportamento viscoelástico, especialmente propriedades dinâmicas, de borrachas carregadas com negro de fumo em função da temperatura.

O comportamento viscoelástico dos sistemas carregados é fortemente dependente de algumas características, tais como morfologia do negro de fumo, atividade de superfície e nível de carregamento. Muitos estudos têm-se centrado sobre os sistemas HDPE carregado com este pigmento, em função de suas aplicações elétricas. No entanto, a condutividade é instável quando se possui uma estrutura irregular no composto, embora muito progresso tenha ocorrido no sentido de estabilizar a condutividade. Obviamente, o arranjo estrutural dos compostos é crucial para determinar a sua estabilidade; assim, uma compreensão mais profunda da estrutura dos compósitos é necessária, e o comportamento viscoelástico é um reflexo da estrutura interna e algumas informações podem ser obtidas através desta avaliação [34].

Desta forma, ZHANG e colaboradores [34] determinaram o comportamento reológico do compósito de Polietileno de Alta densidade (HDPE) carregado com CB em baixas taxas de cisalhamento sob temperatura

constante. Os resultados indicam a correlação entre a carga dispersa e a matriz polimérica. Em concentração suficientemente elevada de carregamento, um esqueleto estrutural parece se formar o que aumenta significativamente o módulo, principalmente em baixas frequências. Estrutura grande e tamanho de partícula primária pequena do *CB* aumenta o módulo de elasticidade significativamente, mais do que ocorre com a estrutura pequena e maior tamanho de partícula como, por exemplo, um N550, classificado conforme norma ASTM D 1765 [35]. O negro de fumo oxidado aumenta o módulo de elasticidade em toda região de frequência devido a maior interação entre o pigmento e a matriz polimérica [34].

Em função da propriedade de condutividade elétrica e térmica da mistura polietileno e *CB*, ALGHAMDI e colaboradores, decidiram estudar o fenômeno de geração interna de calor durante a deformação plástica desta mistura em altas taxas de deformação, utilizando uma câmara térmica de alta resolução, avaliando morfologia do material, taxa de deformação e conteúdo de negro de fumo para determinar quais fatores são críticos e afetam a geração de calor durante o ensaio de tração, e conseqüentemente, mudam o comportamento mecânico. Dois métodos de processamento foram utilizados para preparar os materiais, denominados M1 e M2, variando velocidade de extrusão e temperatura de processo. Variou-se também o teor de *CB* entre 0,5, 1,0 e 3,0%.

Os resultados mostraram aumento significativo na geração interna de calor, obtendo aumento na temperatura superior a 70 °C, para os materiais processados com o método M1 e de até 55 °C para materiais processados com o método M2. O aumento da temperatura devido à geração de calor afetou a propriedades mecânicas do material, reduzindo sua rigidez e conseqüentemente, a resistência à tração em altas taxas de deformação. Isto é de importância quando se considera a utilização destes materiais em aplicações que envolvam altas taxas de deformação, como por exemplo, a produção de artigos que necessitam de resistência ao impacto [36].

Já KASGOZ e colaboradores, realizaram estudos com negro de fumo determinando propriedades elétricas. Avaliaram a influência das propriedades morfológicas e reológicas nas propriedades elétricas do Copolímero Cíclico de Olefina (COC) com *CB* e o compósito COC com fibra de carbono (CF). As medidas reológicas indicaram que o material carregado com *CB* foi mais eficaz do que o carregado com *CF* para aumentar a viscoelasticidade, tais como elasticidade do fundido e viscosidade dinâmica das amostras devido à relativamente mais elevada área superficial do *CB* e do tamanho nano de sua partícula. Com base no aumento da elasticidade do fundido, em função da carga e de seu carregamento, o primeiro limiar de percolação reológico, a quantidade crítica de enchimento para alterar o comportamento reológico dos compostos, foram determinadas como sendo 9,4 e 15 phr para *CB* e *CF*, respectivamente.

Verificou-se também que a aglomeração contínua de partículas de *CB*, iniciam-se com o carregamento de 10 a 30 phr. A medição da condutividade elétrica, realizada por uma espectroscopia de impedância, mostrou que a percolação elétrica era em aproximadamente 15phr, para ambas as cargas. Valores de condutividade elétrica máxima da ordem de 10^{-2} e $10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}$ foram obtidos com a adição de 40phr de *CB* e *CF*, respectivamente [37].

Além da Fibra de Carbono (*CF*), outro material constituído por carbono de grande interesse é o grafite, que também possui propriedades elétricas interessantes e grande interesse tecnológico. ARIU estudou o comportamento da adição de um *CB* de baixa estrutura nas propriedades elétricas, reológicas e mecânicas de compósito de Etileno Acrilato de Butila carregado com nanoplaquetas de grafite na produção de cabos elétricos [38].

As camadas semicondutoras utilizadas para cabos de alimentação são tipicamente compostas por uma matriz de polímero carregada com materiais condutores. Buscando localizar possíveis efeitos sinérgicos entre as cargas, a fim de criar sistemas híbridos entre o *CB* e o grafite com propriedades melhoradas. Para isso foram determinadas as propriedades mecânicas, reológicas e elétricas de diferentes misturas em várias proporções e observou-

se um aumento da condutividade elétrica e no módulo de tração do compósito em função do aumento do teor de *CB* na formulação. O limiar de percolação elétrica, na maioria dos sistemas, foi inferior para os sistemas híbridos do que para o grafite puro, embora o limiar de percolação reológico aumentasse ligeiramente.

Uma análise microestrutural usando *MEV* (microscópio eletrônico de varredura) revelou uma orientação das partículas de *CB* devido à extrusão realizada em maiores velocidades, que afetou negativamente a condutividade elétrica e o módulo de elasticidade [38].

Além da avaliação da utilização do pigmento negro de fumo (*CB*), tanto como pigmento quanto como enchimento, visando obter propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas, é fundamental a avaliação da carga mineral carbonato de cálcio, também como material de enchimento ou como agente de reforço, além da avaliação das propriedades ópticas e colorimétricas da mesma.

Com base neste interesse, CHUAYJULJIT e colaboradores investigaram os efeitos do tamanho de partícula e a quantidade destas duas cargas, ou seja, negro de fumo e carbonato de cálcio microparticulado, nas características de cura e propriedades dinâmico-mecânicas de borracha natural vulcanizada [40].

Os resultados experimentais indicaram que, reduzindo-se o tamanho das partículas de *CB*, a viscosidade de *Mooney* foi aumentada de forma eficaz e os tempos de cura e vulcanização foram encurtados. O mesmo efeito foi obtido quando a quantidade de enchimento foi aumentada.

Pode-se presumir que a adição de *CB* diminui o $\tan \delta_{\max}$. O módulo de armazenamento (G') foi afetado pelo tamanho de partícula e também pela quantidade de *CB* adicionado. Com uma pequena quantidade adicionada, G' foi menor do que a borracha não carregada e gradativamente aumentada, de forma constante, em função da adição do *CB*. Em determinada concentração de *CB*, o G' da amostra carregada foi igual ou maior em relação à borracha não carregada [40].

O módulo sob tração a 100% e 300% de alongamento foi aumentado quando $\tan \delta_{\max}$ foi diminuído. Esta relação não pode ser estabelecida, no caso de produtos carregados com carbonato de cálcio. O tamanho das partículas e a quantidade de carbonato de cálcio influenciaram pouco no $\tan \delta_{\max}$ e módulo de armazenamento. A temperatura de transição vítrea não foi afetada significativamente. Com isso, observa-se uma possibilidade na adição da carga carbonato de cálcio em formulação de borracha natural com o objetivo de reduzir custo, uma vez que as propriedades dinâmicas mecânicas foram fortemente influenciadas pelo tamanho de partícula e quantidade do *CB* e não do CaCO_3 [40].

O carbonato de cálcio é uma das cargas minerais inorgânicas mais utilizadas, em virtude disso, muitos grupos desenvolvem pesquisa sobre a incorporação de CaCO_3 em polímeros diversos [39].

A utilização de polímeros carregados com cargas minerais representa um segmento comercial muito importante. As cargas de reforço ou enchimento mais utilizadas são talco, mica, sílica e carbonato de cálcio, em quantidades que variam de 10 a 40% em massa. Trabalhos experimentais em compósitos poliméricos indicam significativas melhorias nas propriedades mecânicas, tais como, módulo de tração e flexão, resistência ao impacto, bem como excelente propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [39].

Além disso, influencia no processo de cristalização, no grau de cristalização e na nucleação do material. As cargas minerais podem aumentar a temperatura de início de cristalização de polímeros termoplásticos, reduzindo o tempo de ciclo da moldagem por injeção e aumentando o grau de cristalinidade do moldado [28].

Historicamente, esta combinação foi aplicada para diminuição de custo em formulações utilizando CaCO_3 com tamanho de partícula médio entre 1 e 50 μm . Inúmeros estudos mostraram que a melhoria das propriedades mecânicas, utilizando-se cargas com tamanho de partícula micrométrico em compósitos, foram mínimas. Este baixo ganho se deve a baixa interação entre

o polímero e a carga. Pensando nesse ponto, outros estudos foram elaborados visando aumentar a interação dos componentes por meio da modificação superficial do CaCO_3 . Os efeitos desta modificação foram visualizados na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos [27].

Buscando-se melhorar ainda mais estas propriedades passou-se a utilizar partículas com tamanhos menores, chegando à escala nanométrica. Desta forma a área superficial das partículas aumenta, aumentando também a energia superficial e a interação entre os componentes.

Nanocompósitos representam uma interessante possibilidade para a modificação das propriedades dos polímeros. A grande área interfacial das partículas utilizadas nos nanocompósitos poliméricos ajuda a influenciar nas propriedades dos compósitos, mesmo com baixas concentrações de carga. Também melhora as propriedades superficiais do artefato, gerando uma superfície mais lisa e com alto brilho, o que comumente não é possível utilizando-se a mesma carga em tamanho de partícula micrométrico [27].

Das diversas propriedades de interesse que o carbonato de cálcio pode ajudar a modificar nos polímeros, podemos destacar as ópticas, atuando como pigmento. A indústria de papel, tendo interesse neste aspecto, faz uso desta carga mineral não só como um enchimento, mas também como um pigmento que confere alvura ao papel. Os melhores resultados estão diretamente ligados à morfologia da carga [42].

Pensando nisso, KUMAR e colaboradores, avaliaram esta característica por meio da medição do grau de espalhamento de luz através de camadas revestidas e identificaram que o resultado depende do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas dos pigmentos e o seu comportamento de empacotamento. Assim, este efeito foi estudado para diferentes tipos de carbonato de cálcio, atuando como pigmento, avaliando a alvura final do papel.

Diferentes tipos de carbonato de cálcio, cada qual com uma distribuição de tamanho de partícula diferente foram avaliados em aplicações de revestimento sobre um papel base. Os autores também avaliaram as propriedades ópticas de diferentes papéis base. Observou-se que o

espalhamento global de luz, quando aplicada na folha de papel, depende tanto do papel base, quanto da camada revestida. Um comportamento superior em espalhamento de luz através da camada revestida irá reduzir a influência do papel base, mesmo este sendo mais escuro.

Na seleção do pigmento mais eficiente, os mais brilhantes ou mais alvos são essenciais, contudo, além destes critérios; o tamanho de partícula e distribuição de tamanho, também deve ser considerado, antes de se introduzir qualquer pigmento em uma formulação de revestimento, quando se deseja melhoria nas propriedades ópticas [42].

SAHEBIAN e colaboradores [44] estudaram a aplicação de nano CaCO_3 em HDPE visando à melhoria de suas propriedades térmicas. O nanocompósito foi produzido em extrusora dupla-rosca incorporando-se 10% de CaCO_3 com tamanho de partícula de 70 nm. As propriedades deste nanocompósito foram investigadas em DSC e TMA. Os ensaios em DSC indicaram um aumento na Capacidade Calorífica, Entalpia de Fusão e Grau de Cristalinidade do compósito. Enquanto que os ensaios em TMA mostraram um aumento na estabilidade dimensional do material.

As propriedades dos nanocompósitos também podem ser afetadas pela forma e tamanho do reforço, bem como pelo tipo de agente de acoplamento. A utilização de nanopartículas com forma esférica ou com forma alongada influencia de maneira diferente as propriedades dos compósitos, devido variação na diferença na razão de aspecto.

Todavia, a dispersão homogênea das partículas é muito difícil, devido à alta energia superficial das partículas, gerando aglomerados. Para quebrar estes aglomerados, vários estudos estão em andamento para desenvolver técnicas polimerização *in situ* dos monômeros em presença das nanopartículas. Sob o ponto de vista da engenharia, a técnica mais interessante é a mistura das nanopartículas no polímero fundido, durante a extrusão. Contudo, a incorporação e dispersão das nanopartículas não são possíveis com o uso de técnicas comuns de processamento, isto é, só é

possível realizar um bom processamento mediante a modificação da superfície das partículas, evitando-se assim a aglomeração natural das partículas [39].

Visando melhorar a dispersão e conseqüentemente as propriedades do nanocompósito, uma alternativa interessante é modificar a superfície da partícula, evitando assim a formação de aglomerados, aumentando o grau de dispersão e conseqüentemente a adesão superficial com a matriz polimérica. Usualmente, nanopartículas são pré-tratadas com surfactantes ou agentes orgânicos de acoplamento, como já utilizado nos tratamentos dos compósitos tradicionais.

Embora os modificadores tradicionais possam melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica, a adesão interfacial entre os componentes se apresenta de maneira insuficiente porque os surfactantes ou agentes de acoplamentos tradicionais não conseguem interagir de maneira efetiva gerando interações em curta distância no nanocompósito [39].

Em virtude disso, nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas com agentes de acoplamento poliméricos, visando melhorar as propriedades dos compósitos poliméricos. Utilizando monômeros polares reativos, como o ácido acrílico, para tratar a superfície da partícula e sintetizando um agente de acoplamento funcionalizado, o processo de preparação dos materiais é mais efetivo e melhora a dispersão e a adesão interfacial entre a carga e a matriz, conseqüentemente as propriedades são melhoradas [39].

Visando melhorar as propriedades de outras matrizes poliméricas, observam-se diversos estudos nas áreas dos compósitos, utilizando outros polímeros além do polietileno.

CHAN e colaboradores [8] estudaram a incorporação de nano CaCO_3 com tamanho de partícula de 44 nm em PP homopolímero utilizando uma extrusora dupla-rosca. Preparam formulações com diversas composições entre 5 e 15% e determinaram que a resistência ao impacto do compósito pode aumentar de 55 J/m para 133 J/m adicionando-se 9,2% de CaCO_3 . Observaram também que a carga atuou como efetivo agente nucleante para o PP diminuindo o tamanho dos esferulitos formados.

Em outro estudo, JIANG e colaboradores [45] preparam compósitos utilizando dois tipos de CaCO_3 , isto é, com tamanho de partícula micrométrico e outro nano particulado em uma matriz de ABS. O CaCO_3 com tamanho de partícula micrométrico possui limitado efeito sobre as propriedades dos polímeros devido a sua baixa interação com a matriz. Diversos estudos visam melhorar está interação. O CaCO_3 não possui estrutura lamelar e, portanto não há intercalação ou esfoliação nos compósitos com nano carga. No entanto, as propriedades obtidas são oriundas da altíssima interação interfacial entre a partícula e o polímero.

Devido à diferença de diâmetro existente entre uma partícula com tamanho micrométrico e nano particulado, suas áreas superficiais são diferentes, isto é, a nano partícula possui uma área muito maior que a micro, possuindo assim, maior energia superficial e conseqüentemente, gerando maior interação com a matriz. Os autores utilizaram um micro CaCO_3 com tamanho médio de partícula de 5 μm e o nano CaCO_3 com tamanho médio de 40 nm. As composições foram preparadas em dupla-rosca e os corpos-de-prova preparados por injeção.

As micrografias em MEV mostraram que o nano CaCO_3 apresentou melhor dispersão que o micro CaCO_3 na matriz de ABS. O microcompósito apresentou maior módulo em relação ao ABS, contudo as resistências à tração e ao impacto ficaram menores. Já com o nanocompósito, o módulo e as resistências à tração e impacto aumentaram o que pode ser explicado pela maior interação entre carga e polímero e a ocorrência do mecanismo de tenacificação por cavitação [45].

Outras cargas minerais também foram estudadas. No trabalho realizado por MARERI e colaboradores [46], adicionou-se de caulim com 350 nm em PP nas proporções de 10, 20, 30 e 40% em massa. Para melhorar a compatibilidade entre a carga e a matriz, utilizaram-se diferentes agentes de compatibilização, isto é, ácido esteárico ou sal quaternário de amônio. Observou-se que com o aumentando da concentração de carga, a resistência ao impacto diminuía enquanto que o módulo de Young aumentava, contudo

estas variações foram mais bem evidenciadas com a adição dos agentes de acoplamento, dentre os quais o sal quaternário de amônio promoveu a melhor dispersão da carga gerando as melhores propriedades mecânicas. Além disso, a presença do sal quaternário de amônio criou uma interfase flexível ao redor de cada partícula de caulim, o que refinou a estrutura cristalina da matriz.

Outra nano carga estudada foi o óxido de zinco (ZnO) como carga no PP. ZHAO e colaboradores [47] estudaram o efeito da fotodegradação do PP carregado com esta nano carga. A degradação dos polímeros é um fenômeno que leva a perda de suas características químicas, físicas e mecânicas. Muitos fatores podem causar a degradação, entre eles podemos citar luz solar, calor, ataques químicos, fadiga, absorção de água, etc. Dentre estes fatores a radiação UV é o fator mais preocupante para os artefatos expostos ao ambiente externo, principalmente os polímeros devido às quebras de cadeia sofridas por radiações no comprimento de onda entre 310 e 350 nm. Buscando evitar este problema, busca-se estabilizar os polímeros.

Quanto ao empacotamento de partículas, AGHAJAN et al [31] estudaram misturas bimodais de negro de fumo, tipo N220 e N550 com diferentes tamanhos médios de partícula, mas estrutura de partícula semelhante. A densidade máxima compactada na mistura de negros de fumo foi alcançada na composição de 35/65 de N220 / N550. Além disso, algumas propriedades de compostos não vulcanizados, como densidade aparente, reometria e viscoelasticidade não linear, mostraram efeito sinérgico quando a borracha foi carregada com esses dois pigmentos na mesma composição em que o empacotamento máximo em carregamento foi obtido.

Observa-se que a mistura bimodal dos negros de fumo forma uma estrutura empacotada ou em rede com pequena distância entre partículas na qual as macromoléculas se encontram altamente imobilizada, desempenhando importante papel na densidade e propriedades reológicas dos compostos. Este fenômeno estava ausente no estado vulcanizado dos compostos devido ao grau de vulcanização e da densidade de reticulação química na borracha,

contudo, tais propriedades foram melhoradas em função do empacotamento das partículas [31]

Em função das buscas bibliográficas realizadas, observou-se que existe necessidade do desenvolvimento de informações e conhecimento sobre utilização do pigmento negro de fumo em polietileno com o objetivo de atuação como colorante, com o intuito de elevar esta propriedade ao máximo possível, sem afetar as características reológicas do polímero e conseqüentemente sua processabilidade industrial, visando à obtenção de filmes com possível utilização em embalagens. Este conhecimento pode contribuir de forma significativa para a indústria, pois tal estudo é extremamente complexo.

Além disso, os estudos sobre empacotamento de partículas estão bem desenvolvidos no segmento cerâmico, mas ainda não é utilizado em mistura de diferentes partículas de negro de fumo ou de carbonato de cálcio, para assim maximizar o poder colorimétrico da formulação.

A originalidade desta tese baseia-se em entender estas interações, pois a grande maioria dos estudos sobre negros de fumo estão centrados em dois pilares principais: avaliação e determinação de propriedades elétricas desenvolvidas com a adição deste pigmento e estudos do incremento das propriedades mecânicas principalmente em elastômeros.

5 MATERIAIS E METÓDOS

5.1. Materiais

Para a realização deste trabalho empregou-se as seguintes matérias primas:

5.1.1. Pigmentos

Os pigmentos inorgânicos denominados negros de fumo utilizados para o estudo foram: *Black Pearls 900*, *Regal 99I* e *Black Pearls 120*, todos fornecidos pela *Cabot Corporation*. As principais características são apresentadas na Tabela 5.1 [48].

Tabela 5.1 - Principais propriedades dos negros de fumo

Propriedade	Unid.	Norma	BP900 (P)	Regal 99I(M)	BP120 (G)
Tamanho da partícula	nm	ASTM D3849 [15]	15	8	75
Abs. de Óleo (OAN)	cc/100g	ASTM D2414 [17]	64	63	64
Área Superficial (NSA)	m ² /g	ASTM D6556 [16]	230	62	25
Poder Tintorial	%	ASTM D3265 [49]	151	97	58

Para facilitar a codificação das formulações com estas matérias primas, as mesmas foram identificadas em função do seu tamanho de partícula, sendo:

- Pequena **(P)** para *Black Pearls 900*;
- Média **(M)** para *Regal 99I*;
- Grande **(G)** para *Black Pearls 120*

5.1.2. Carbonato de Cálcio Nanoparticulado

A carga mineral com tamanho de partícula nanométrica utilizada no estudo foi o CaCO_3 *NPCC-201* (precipitado), fabricado pela empresa

NanoMaterial Technology Pte Ltd, localizada em Singapura e que possui as seguintes características indicadas na Tabela 5.2 [50].

Tabela 5.2 – Principais propriedades do carbonato de cálcio nanoparticulado

Propriedade	Unidade	Valor
Teor de CaCO ₃	%	> 94,5
Tamanho médio de partícula (D ₅₀)	nm	40
Absorção de óleo	g/100g	<32,0
Tratamento Superficial	-	Ácido graxo
Aparência	-	Pó branco
Densidade específica	g/cm ³	2,5 – 2,6
Área superficial	m ² /g	> 40

5.1.3. Carbonato de Cálcio Microparticulado

A carga mineral microparticulada utilizada foi o CaCO₃ Micral 2T (natural) fabricado pela empresa *Reverté Minerals*, que possui as seguintes características apresentadas na Tabela 5.3 [51]

Tabela 5.3 – Principais propriedades do carbonato de cálcio microparticulado

Propriedade	Unidade	Valor
Teor de CaCO ₃	%	98,8
Tamanho médio de partícula (D ₅₀)	µm	2,5
Absorção de óleo	g/100g	17
Tratamento Superficial	-	Ácido graxo
Aparência	-	Pó branco
Densidade específica	g/cm ³	2,5 – 2,6

5.1.4. Polietileno

O polímero utilizado foi o PEBD PB-608 fabricado pela Braskem SA e suas propriedades são apresentadas na Tabela 5.4 abaixo [52].

Tabela 5.4 - Principais propriedades do polietileno de baixa densidade

Propriedade	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (2,16kg@190°C)	g/10min	30
Índice de Fluidez (5,00kg@190°C)	g/10min	65
Densidade	g/cm ³	0,915
Resistência à tração na Ruptura	MPa	9
Alongamento na Ruptura	%	390

5.2. Desenvolvimento do Trabalho

O trabalho foi desenvolvido basicamente em quatro etapas distintas, denominadas de:

- **ETAPA 01 – Formulação Preliminar:** Utilizado três diferentes negros de fumo, e determinou-se a melhor proporção entre estes, de forma a se obter o maior poder tintorial possível, a melhor dispersão, contudo, com a menor viscosidade possível. A etapa ocorreu em extrusora de rosca dupla;
- **ETAPA 02 – Desenvolvimento de Processo:** Utilizando-se a melhor formulação definida anteriormente, foi desenvolvido o melhor processo em extrusora de rosca dupla, variando-se a energia específica (EE) do processo por meio da velocidade de rotação da rosca de extrusão (N) e da vazão de alimentação (Q);
- **ETAPA 03 – Adição de carga Mineral:** Com a formulação e o processo definidos, incorporou-se diferentes proporções de CaCO₃, tanto micro quanto nanoparticulado, visando aumento de carregamento com a menor influência nas propriedades determinadas anteriormente;
- **ETAPA 04 - Caracterizações finais:** Ao longo das etapas anteriores realizou-se algumas caracterizações para definir o avanço do desenvolvimento, contudo, nesta etapa final, foram realizadas as caracterizações complementares para melhor entendimento das ações realizadas.

Para um melhor sequenciamento destas **ETAPAS**, as mesmas foram definidas por meio de um Delineamento de Experimento (DOE).

5.3. Delineamento dos Experimentos (DOE)

O experimento foi desenvolvido conforme Figura 5.1, apresentada abaixo como fluxograma de trabalho.

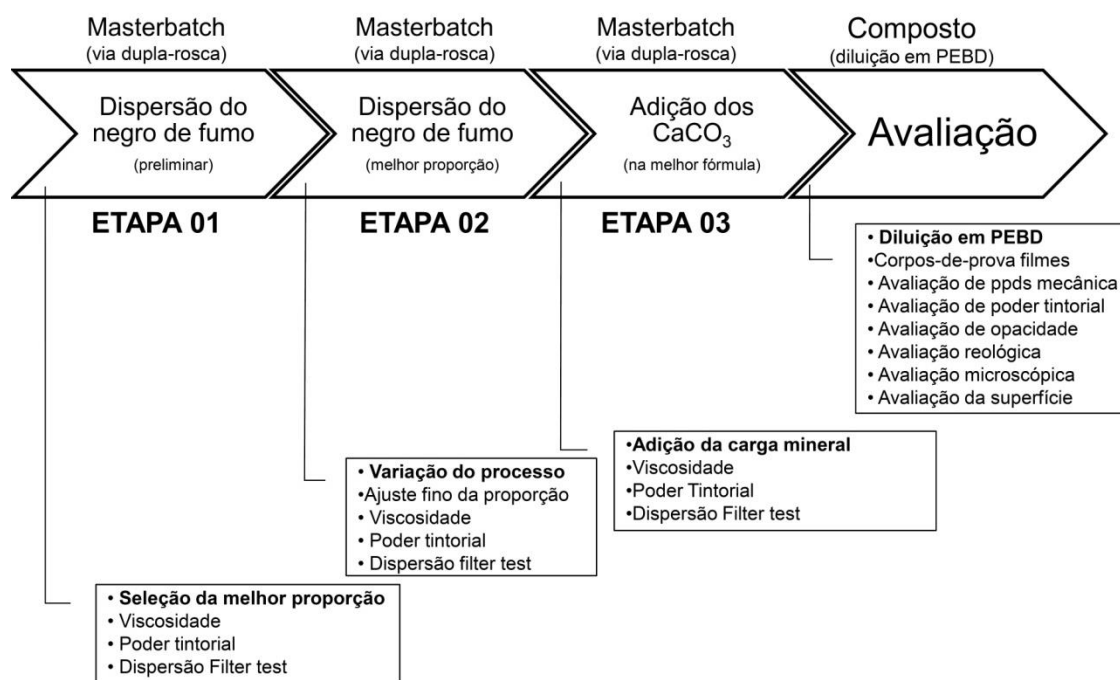


Figura 5.1 - Fluxograma de trabalho definido conforme delineamento de experimentos

Para isso, na **ETAPA 01**, a formulação preliminar que envolve a misturas dos três pigmentos, foi planejada mediante Experimento de Mistura - *Simplex Lattice* Grau 4, como apresentado na Figura 5.2 para determinar a melhor proporção entre os pigmentos.

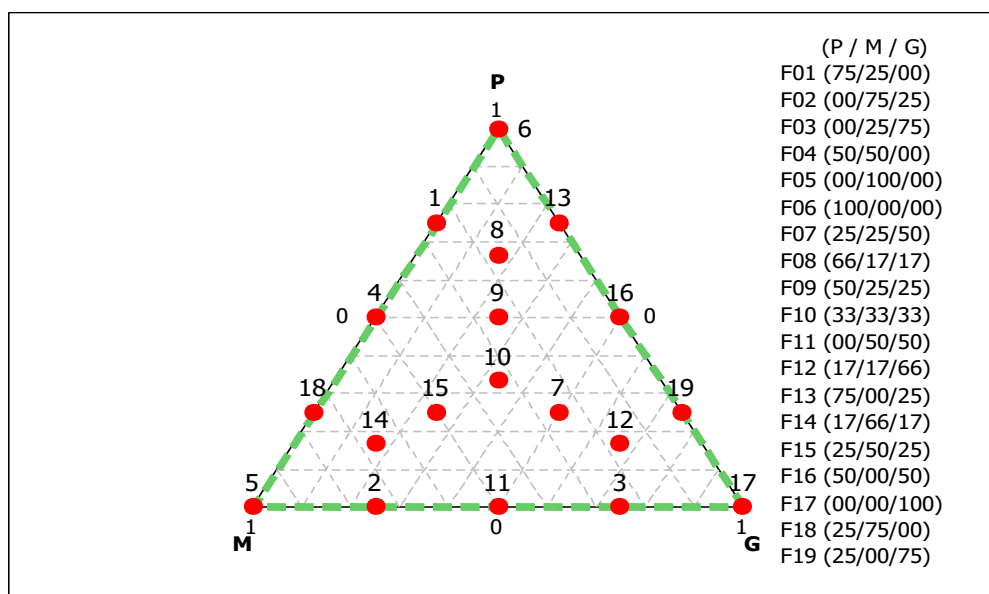


Figura 5.2 - Modelo de Misturas (*Simplex Lattice* Grau 4) da ETAPA 01

Cada um dos pontos indicados na Figura 5.2 se refere a uma condição de proporção entre os pigmentos, como detalhou-se na Tabela 5.5

Tabela 5.5 – Detalhamento das formulações definidas para a ETAPA 01

Fórmula	P	M	G
F00 (00/00/00)	0,000	0,000	0,000
F01 (75/25/00)	0,750	0,250	0,000
F02 (00/75/25)	0,000	0,750	0,250
F03 (00/25/75)	0,000	0,250	0,750
F04 (50/50/00)	0,500	0,500	0,000
F05 (00/100/00)	0,000	1,000	0,000
F06 (100/00/00)	1,000	0,000	0,000
F07 (25/25/50)	0,250	0,250	0,500
F08 (66/17/17)	0,667	0,167	0,167
F09 (50/25/25)	0,500	0,250	0,250
F10 (33/33/33)	0,333	0,333	0,333
F11 (00/50/50)	0,000	0,500	0,500
F12 (17/17/66)	0,167	0,167	0,667
F13 (75/00/25)	0,750	0,000	0,250
F14 (17/66/17)	0,167	0,667	0,167
F15 (25/50/25)	0,250	0,500	0,250
F16 (50/00/50)	0,500	0,000	0,500
F17 (00/00/100)	0,000	0,000	1,000
F18 (25/75/00)	0,250	0,750	0,000
F19 (25/00/75)	0,250	0,000	0,750

As amostras da **ETAPA 01** foram identificadas com a seguinte nomenclatura: **FXX(P/M/G)**, indicando a correlação entre nome e composição. Por exemplo, a fórmula **F01** foi identificada como **F01(75/25/00)**, onde temos 75% da fração total de negro de fumo com partícula **P**, 25% de partícula **M** e 00% de partícula **G**.

Como existe um limite de incorporação de pigmento em polímeros e o objetivo do trabalho foi desenvolver um concentrado de pigmento (masterbatch), definiu-se como concentração máxima de negro de fumo de 30%, isto é, para a **F01**, teremos 75%x30% e 25%x30%, resultando em 22,5% de **P** e 7,5% de **M**, além dos 70% de polietileno, completando os 100% da composição da fórmula.

Para o processamento, utilizou-se a extrusora de rosca dupla modelo ZSK18 fabricada pela *Coperion GmbH* com diâmetro 18mm, razão L/D de 48, potência máxima de 4 kW (5,43 CV), amperagem máxima de 15,2 A, velocidade máxima de rotação da rosca de 600 rpm e vazão máxima de alimentação de 140 kg/h via funil principal (*main feeder*), sem utilização de dosagem lateral (*side feeder*)

Os parâmetros de processo utilizados foram:

- Vazão de Alimentação (Q): 20 kg/h
- Velocidade de rotação da rosca (N): 300 rpm
- Perfil térmico: entre 120 e 180, com 180°C no cabeçote.

Na sequência, realizou-se os ensaios descritos na Figura 5.1 para seleção da melhor formulação e otimização do sistema.

Na **ETAPA 02**, a melhor formulação obtida na **ETAPA 01**, foi processada em extrusora de rosca dupla para ajuste e definição do melhor parâmetro de processo. Para isso, a Energia Específica (**EE**) ou *Specific Mechanical Energy (SME)*, utilizada na operação de dispersão do pigmento é fundamental para a obtenção de um bom resultado em tingimento e este foi o desta etapa. Os parâmetros associados à EE são apresentados na Equação 5.1 [53] [54].

$$EE = \left(\frac{\frac{N_0}{N_{\max}} \times W_{\max} \times \frac{T}{100}}{Q} \right) \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde: EE = Energia Específica – kWh/kg
 N_0 = velocidade da rosca da extrusora (rpm)
 N_{\max} = velocidade máxima da rosca da extrusora (rpm)
 W_{\max} = potência máxima do motor da extrusora (kW)
T = torque da extrusora (%)
Q = Vazão de alimentação da extrusora (kg/h)

Para obtenção de diferentes níveis em EE e variar seu valor, foram empregadas duas velocidades de rotação da rosca de extrusão (N) e duas taxas de alimentação, como apresentado Tabela 5.6. O perfil térmico foi mantido o mesmo da **ETAPA 01**.

Tabela 5.6 – Definição dos parâmetros de processamento na ETAPA 02

Processo	N Velocidade (rpm)	Q Alimentação (kg/h)
P01	300	10
P02	300	20
P03	600	10
P04	600	20

O perfil de rosca da extrusora foi baseado no esquema apresentado na Figura 5.3 [55][56], disponível na literatura. Houve a necessidade de adaptação devido à diferença de L/D entre as extrusoras.

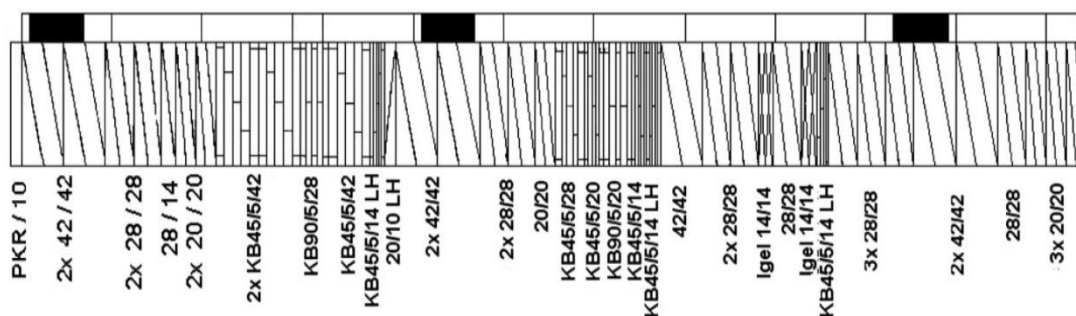


Figura 5.3 – Ilustração do perfil da rosca utilizada no processamento [56]

Na **ETAPA 03**, foi avaliada a influência da adição do carbonato de cálcio, tanto no aspecto de tamanho de partícula quanto em concentração. O processamento também foi realizado em extrusora de rosca dupla com o melhor parâmetro de processo definido na **ETAPA 02** e perfil térmico já utilizado. O estudo utilizou as condições apresentadas na Tabela 5.7

Tabela 5.7 – Formulações com adição de carbonato de cálcio

Formulação	Nanoparticulado (40nm)	Microparticulado (2 μ m)
N10	10%	-
N20	20%	-
M10	-	10%
M20	-	20%

5.3.1. Preparação dos Concentrados

Todos os processamentos referentes às **ETAPAS 01, 02 e 03** foram realizados em extrusora de rosca dupla, para obtenção de uma ótima dispersão e incorporação do pigmento negro de fumo na matriz de polietileno.

5.3.2. Preparação dos Compostos

Após a preparação do concentrado na **ETAPA 03**, com as melhores características ópticas e colorimétricas, o mesmo foi diluído também em extrusora de rosca dupla nas dosagens de 2% ou 5%, para preparação de compostos e confecção dos corpos de prova dos ensaios mecânicos e colorimétricos.

5.4. Caracterização dos materiais

Neste grupo temos as matérias primas utilizadas no estudo, os concentrados e o composto final.

5.4.1. Caracterização das Matérias primas

5.4.1.1. Caracterização do negro de fumo

Na caracterização do pigmento negro de fumo foram adotados os valores informados pelo fabricante como Área Superficial (BET), Nitrogênio em Área Superficial (NSA) e Absorção em Óleo (OAN).

5.4.1.2. Caracterização do carbonato de cálcio

Na caracterização morfológica das amostras de carbonato de cálcio micro e nanoparticulados, foram adotados os valores informados pelos fabricantes como Tamanho Médio de Partícula (D_{50}) e Área Superficial (BET).

5.4.1.3. Caracterização do polietileno de baixa densidade

O Polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado neste trabalho foi caracterizado através de ensaios reológicos, iniciando pela determinação do índice de fluidez (MFI), conforme norma ASTM D1238 [57] e adotou-se 5,00 kg@190 °C, mesma condição de ensaio utilizada para os concentrados

Na sequência determinaram-se as propriedades reológicas, tanto em baixas taxas (regime permanente de fluxo e regime oscilatório de fluxo) quanto em altas taxas de cisalhamento.

A viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em regime permanente de fluxo, foi determinada em reômetro de deformação controlada *ARES*, da *Rheometric Scientific*. Utilizou-se atmosfera inerte de nitrogênio, temperatura de 210 °C, geometria de placas paralelas com diâmetro de 25mm e distância entre placas de 1 mm e taxa de cisalhamento entre 10^{-2} e 10^2 s⁻¹. No regime oscilatório de fluxo, determinou-se o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) na faixa de frequência entre 10^{-2} e 10^2 rad/s e deformação constante de 1% (região viscoelástica linear).

O comportamento reológico em altas taxas de cisalhamento foi obtido por reometria capilar em reômetro *Instron*, modelo 4467. Utilizou-se capilar de comprimento $L_c = 24,384$ mm (0,96 in) e diâmetro $D_c = 1,270$ mm (0,05 in), ou seja, $L_c/D_c = 20$. A temperatura de ensaio foi de 210 °C e o intervalo de taxas de cisalhamento entre 10^1 e 10^4 s⁻¹ que abrange os valores típicos encontrados em processamento por extrusão em sistema de rosca dupla [32].

5.4.2. Caracterização dos Concentrados e do Composto

As caracterizações foram realizadas a cada etapa do processamento, já apresentado na Figura 5.1, são resumidos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Caracterização dos concentrados e dos compostos

Ensaio	ETAPA 01 (Dispersão preliminar)	ETAPA 02 (Ajuste de Processo)	ETAPA 03 (Adição dos CaCO ₃)	ETAPA 04 (Caracterização geral)
Índice de Fluidez	X	X	X	X
Poder Tintorial	X	X	X	X
Dispersão Filter test	X	X	X	X
Teor de negro de fumo	X	X	X	X
Propriedades Reológicas	X	X	X	X
Microscopia	X	X	X	X
Opacidade e Transmitância	X	X	X	X
Teor de CaCO ₃			X	X
Propriedades Mecânicas				X

A determinação do Índice de Fluidez foi realizada nas mesmas condições utilizadas para o polietileno e informadas anteriormente.

Visando-se avaliar o nível de dispersão e a influência do negro de fumo na viscosidade da matriz de polietileno, determinaram-se também as propriedades reológicas, tanto em baixas taxas de cisalhamento (regime permanente de fluxo e regime oscilatório de fluxo) quanto em altas taxas de cisalhamento dos concentrados, utilizando as mesmas condições e métodos informados anteriormente.

O Poder Tintorial é um método quantitativo para comparação da força de tingimento do pigmento quando comparado a uma referência. Preparado pela mistura de uma parte de negro de fumo (preto) com dez partes de dióxido de titânio (branco) – 1:10, gerando uma coloração cinza. Quanto mais intenso este cinza, maior será o poder tintorial do negro de fumo, pois se sobressai ao branco. Da mesma forma, quanto menos intenso o cinza, menor o poder tintorial, pois o branco se sobressai ao negro de fumo. A determinação quantitativa foi realizada em um espectrofotômetro *Datacolor* modelo SF 600, utilizando-se o modo “Razão de Contraste”, calculado pelo sistema CIE LAB L^*a^*b . Na Figura 5.4 temos um exemplo da escala de cinza e o efeito físico do poder tintorial.

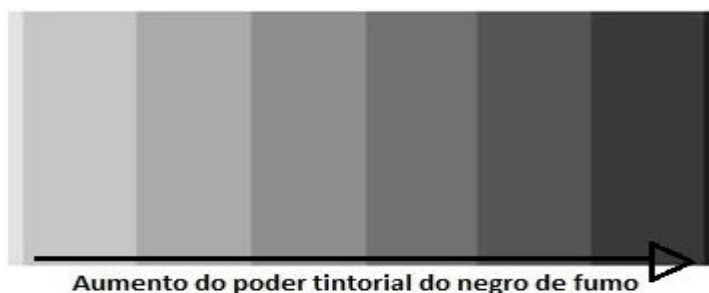


Figura 5.4 – Exemplo de escala de cinza no Poder Tintorial do negro de fumo (do autor)

Na Figura 5.5 temos uma representação do espectrofotômetro e a apresentação da área de leitura utilizada que possui abertura de 30 mm, garantindo boa representatividade nas medições dos corpos de prova [58].



Figura 5.5 – Representação das Placas de Abertura para leitura do poder tintorial [58]

Já a Dispersão *Filter Test* (ou *Filter Pressure Value*) é um método quantitativo que avalia o grau de dispersão de pigmentos por meio de uma filtração em tela padronizada e montada em um conjunto extrusora e bomba de engrenagens. A filtração gera uma retenção das partículas de pigmento não dispersas e o grau de dispersão pode ser quantificado pela variação de pressão durante a extrusão. O ensaio foi realizado conforme norma EN-13900 [59], utilizando tela #635 mesh ($15\ \mu\text{m}$) e temperatura de $220\ ^\circ\text{C}$, conforme Figura 5.6. A massa de amostra ensaiada foi de 200 g para melhor representatividade das formulações preparadas.

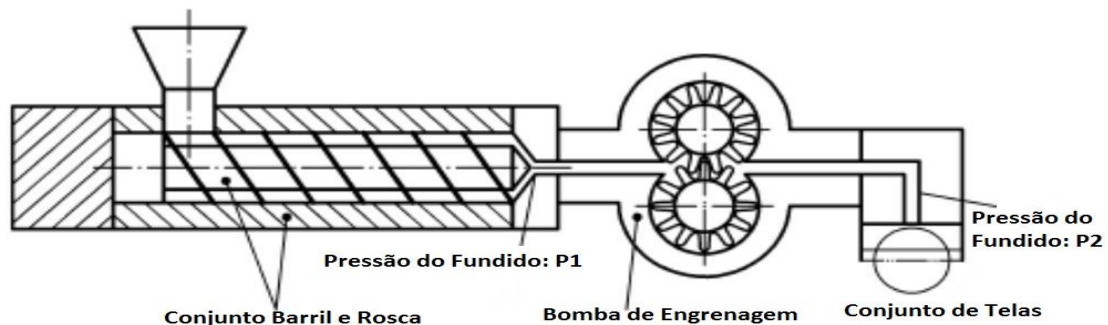


Figura 5.6 – Desenho esquemático da determinação do FPV [59]

Quanto ao Teor de Negro de Fumo e o Teor de carbonato de cálcio, utilizou-se método quantitativo, via gravimetria, após pirólise à $600\ ^\circ\text{C}$ das amostras em atmosfera inerte de nitrogênio e na sequência em atmosfera regular, seguindo a norma ASTM D1603 e ilustrado na Figura 5.7 [60].

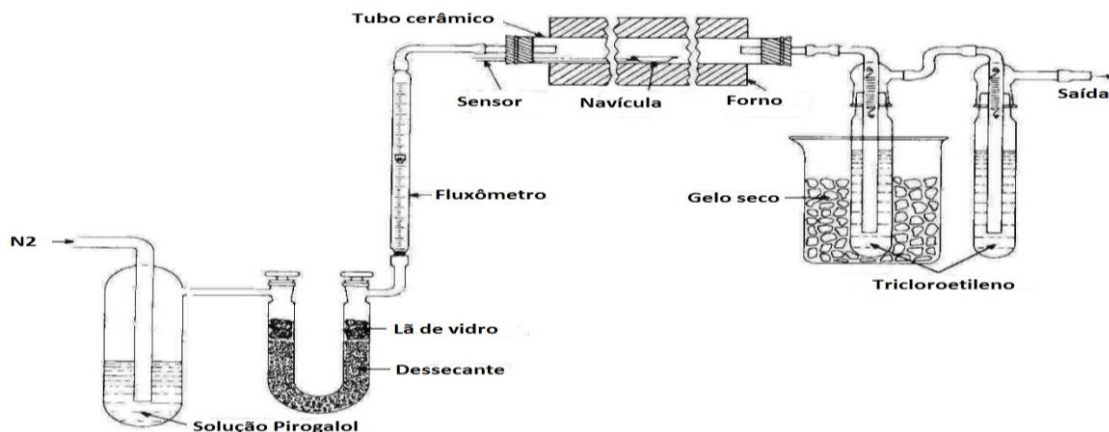


Figura 5.7 – Desenho esquemático da determinação do negro de fumo [60]

Para o ensaio de tração, as formulações foram diluídas a 5% em PEBD PB608 e preparado uma fita via extrusão plana, com espessura nominal de 1 mm. Posteriormente os corpos de prova foram estampados das fitas, seguindo a orientação longitudinal e ensaiados com velocidade de 5 mm/min, conforme norma ISO527 – 2 – *Plastics, Type 5B* [61]. As dimensões do corpo-de-prova utilizado são apresentadas na Figura 5.8.

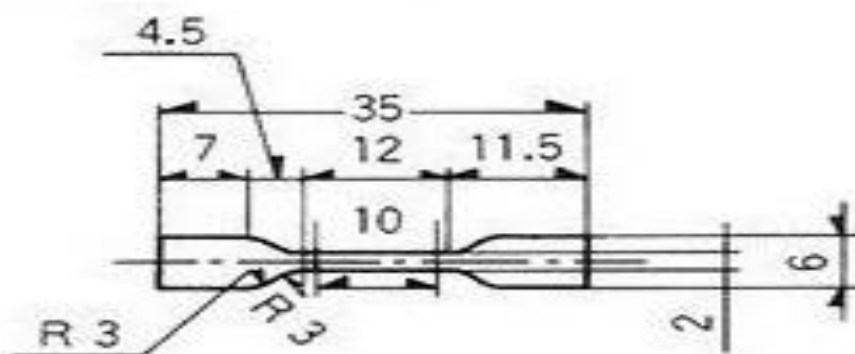


Figura 5.8 – Corpo de prova ISO527-2 Type 5B [61]

Complementando a avaliação de Filter Test, foram realizadas algumas micrografias via Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) para observação da microdispersão do pigmento negro de fumo, destacando que o microscópio foi utilizado somente como Microscopia Óptica (MO) e não foi utilizado a função **polarizada**. Para tanto, os corpos de prova foram preparados na forma de filmes em extrusora balão, com espessura de 40 μm , razão de sopro de 1:3 e diluição de 2% do concentrado em PEBD de MFI 2 g/10min (2,16 kg@190 °C). Análise realizada no microscópio *Leica*, modelo DMRXP e imagens capturadas com o auxílio do Software *Image Pro* com ampliação de 200 ou 400 vezes.

Quanto às propriedades Ópticas, avaliou-se a Transmitância Total dos filmes, que fisicamente representa o total de luz incidentes e transmitida através da amostra, sendo reduzida pela refletância e/ou absorção da luz pela amostra [62]. As medições foram realizadas no espectrofotômetro BYK Gardner, modelo *Haze-Gard Plus*, de acordo com a norma ASTM D1003,

operando no modo transmitância à temperatura ambiente, com a fonte posicionada distante da amostra, determinando-se três leituras em três diferentes das amostras e o resultado informado como média aritmética dos valores [63][64].

Complementando as propriedades ópticas, determinou-se também a temperatura de cristalização (T_c) e Entalpia de Cristalização (ΔH_c) para avaliação da cristalinidade do polímero e verificação se esta poderia contribuir com a redução da transmitância. Análise realizada em DSC822e da *Metler*, com taxa de resfriamento de 10 °C/min em atmosfera de N₂, conforme norma ASTM D3414 [65].

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo o planejamento definido no tópico anterior, realizaram-se as ações definidas para o estudo.

6.1. Etapa 01 – Seleção da Melhor proporção

Na **ETAPA 01**, determinou-se a melhor combinação e proporção entre as matérias-primas selecionadas, desta forma, os materiais foram processados em extrusora de rosca dupla (N=300 rpm e Q=20 kg/h) como mencionado na Tabela 5.5 e os resultados preliminares dos testes definidos na Tabela 5.8, são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados dos ensaios preliminares de caracterização

FXX (P/M/G)	P	M	G	Negro de Fumo	MFI (g/10min) ¹	Filter Test (bar) ²	Poder Tintorial ³
F00 (00/00/00)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	65,0	0	0,00%
F01 (75/25/00)	22,5%	7,50%	0,00%	29,5%	5,40	68	113,0%
F02 (00/75/25)	0,00%	22,5%	7,50%	29,7%	26,9	21	109,0%
F03 (00/25/75)	0,00%	7,50%	22,5%	28,9%	28,5	33	96,90%
F04 (50/50/00)	15,0%	15,0%	0,00%	29,1%	12,3	8	114,1%
F05 (00/100/00)	0,00%	30,0%	0,00%	29,6%	26,1	1,5	109,8%
F06 (100/00/00)	30,0%	0,00%	0,00%	30,0%	0,80	21	124,5%
F07 (25/25/50)	7,50%	7,50%	15,0%	30,1%	23,1	13	102,7%
F08 (66/17/17)	20,0%	5,00%	5,00%	30,2%	6,80	7	111,1%
F09 (50/25/25)	15,0%	7,50%	7,50%	29,7%	14,2	8	106,4%
F10 (33/33/33)	10,0%	10,0%	10,0%	29,6%	20,9	13	109,2%
F11 (00/50/50)	0,00%	15,0%	15,0%	29,7%	28,6	13	100,6%
F12 (17/17/66)	5,00%	5,00%	20,0%	29,8%	26,6	21	95,30%
F13 (75/00/25)	22,5%	0,00%	7,50%	29,7%	4,60	14	113,9%
F14 (17/66/17)	5,00%	20,0%	5,00%	30,0%	23,3	13	106,6%
F15 (25/50/25)	7,50%	15,0%	7,50%	29,9%	21,8	12	110,5%
F16 (50/00/50)	15,0%	0,00%	15,0%	29,9%	14,2	13	106,6%
F17 (00/00/100)	0,00%	0,00%	30,0%	29,9%	27,9	62	100,1%
F18 (25/75/00)	7,50%	22,5%	0,0%	30,0%	18,8	1,2	126,7%
F19 (25/00/75)	7,50%	0,00%	22,5%	29,6%	26,3	26	97,10%

1 – Condição do Ensaio: 5kg@190°C

2 – Condição do Ensaio: Tela filtrante #635 MESH

3 – Referência padrão F17 (BP120)

Observando os resultados apresentados na Tabela 6.1, temos que as determinações do teor de negro de fumo nas amostras se encontram dentro do esperado e isso indica que não houve variação significativa da composição durante a etapa de mistura e incorporação do negro de fumo na matriz de polietileno. O valor nominal de 30% variou entre 29,1% e 30,1%, sendo menos de 3% em perdas.

Avaliando as propriedades de Índice de Fluidez, Filter Test e Poder tintorial, pode-se observar o balanço entre as propriedades colorimétricas e viscosidade da mistura, como apresentado na Figura 6.1 na forma de Gráfico de Contorno das Misturas.

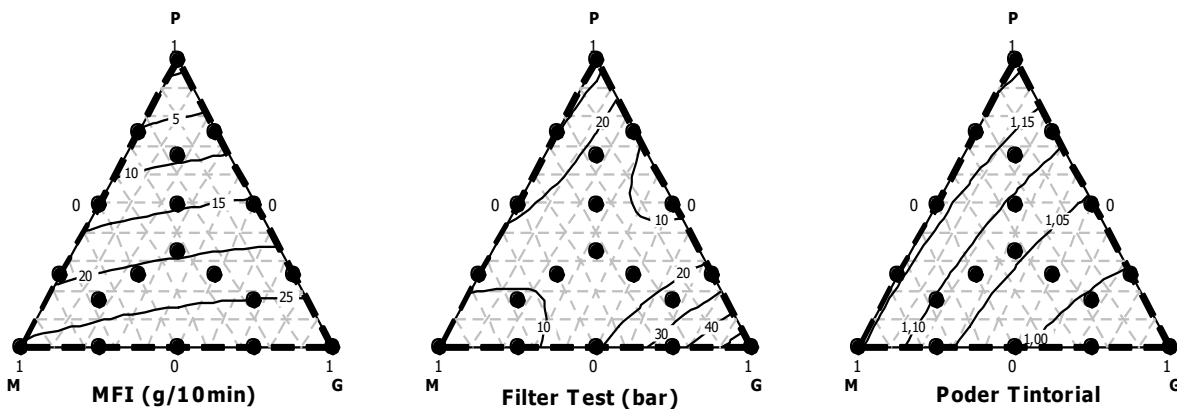


Figura 6.1 – Gráfico de Contorno das propriedades das misturas

O **Índice de Fluidez (MFI)**, que é uma determinação básica do comportamento reológico das misturas, e observou-se que o polietileno PB608, identificado como **F00 (00/00/00)**, que inicialmente possuía índice de fluidez de 65,0 g/10min (5,0 kg@190 °C), reduziu de forma significativa para 0,80 g/10min na **F06 (100/00/00)** com a incorporação do pigmento, indicando assim um aumento considerável em sua viscosidade. Este comportamento já era esperado, em função da capacidade do pigmento negro de fumo adsorver o polímero e assim alterar sua viscosidade. Como informado na Tabela 5.1, existe uma significativa diferença entre as áreas superficiais dos pigmentos, que refletiu diretamente neste resultado. Assim, o pigmento **P** com área superficial de 230 m²/g (NSA) foi o que mais interferiu nesta propriedade,

inclusive suas combinações com o pigmento **M**, como na **F01 (75/25/00)** que diminuiu para 5,4 g/10min ou na **F08 (66/17/17)** para 6,8 g/10min. Já o pigmento **G**, que possui menor área superficial, gerou menor influência nesta propriedade, como foi observado na **F17 (00/00/100)** com 27,9 g/10min. Demais resultados foram apresentados na Tabela 6.1

O **Filter Test**, que fornece uma determinação da micro dispersão do pigmento, isto é, quanto melhor sua dispersão na matriz polimérica, menor será o valor registrado no Filter Test pois os aglomerados foram reduzidos e mais facilmente as partículas atravessam a tela filtrante, não gerando entupimento da mesma e conseqüentemente não aumentando a pressão na medição. Uma observação importante é que o pigmento BP120 (**G**) possui alto nível de impurezas, o que não foi observado nos demais e isso distorceu a avaliação, pois não foi possível determinar se o aumento de pressão foi oriundo da má dispersão do pigmento ou pelos contaminantes presentes na matéria-prima. Desta forma, os melhores resultados foram obtidos com os pigmentos **P** e **M** e suas combinações, como na **F17 (00/00/100)** que apresentou 62 bar enquanto que **F03 (00/25/75)** e **F19 (25/00/75)** apresentaram 33 bar e 26 bar respectivamente, como informado na Tabela 6.1.

Já o **Poder Tintorial**, que é uma determinação do desempenho do pigmento em função de sua capacidade de conferir cor ao polímero, e também influenciado pelo nível de dispersão do mesmo na matriz, foi avaliado considerando-se a mesma quantidade em massa do pigmento nas formulações. Desta forma, quanto maior o poder tintorial, maior a capacidade de tingimento do mesmo para uma mesma massa. Isso se dá em função do tamanho da partícula primária e da estrutura do negro de fumo, que determinam esta propriedade em função da área superficial do pigmento. Contudo, seu grau de dispersão potencializa esta característica, isto é, quanto melhor disperso, maior será a área superficial do pigmento obtida e conseqüentemente, maior poder tintorial. Como esta determinação é comparativa, adotou-se a **F17 (00/00/100)** como referência (**100,0%**), já que esperava-se ser o menor poder tintorial, em função do pigmento **P** presente em sua composição, possuir maior tamanho de partícula. Novamente os melhores

resultados foram obtidos nas composições com os pigmentos **P** e **M** e suas combinações, como a **F06 (100/00/00)** com 124,5%, **F18 (25/75/00)** com 126,1% e **F04 (50/50/00)** com 114,1%. Já a **F03 (00/25/75)** apresentou somente 96,9%, como informado na Tabela 6.1 e este comportamento melhor ilustrado na Figura 6.1

Na Figura 6.2 observam-se alguns corpos de prova preparados para determinação do Poder Tintorial, via leitura em espectrofotômetro, com o sistema de coordenadas colorimétricas CIELab.



Figura 6.2 – Corpos de Prova preparados para medição do poder Tintorial

Já na Tabela 6.2, se observa todas as imagens dos cortes com branco e os respectivos valores do poder tintorial determinado pela leitura.

Tabela 6.2 – Leitura do Poder Tintorial versus Imagens dos cortes com branco

FX (P/M/G)	P	M	G	Poder Tintorial	Amostra Referência (F17)	Leitura
F00 (00/00/00)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%		Não aplicável
F01 (75/25/00)	22,5%	7,50%	0,00%	113,0%		
F02 (00/75/25)	0,00%	22,5%	7,50%	109,0%		
F03 (00/25/75)	0,00%	7,50%	22,5%	96,90%		
F04 (50/50/00)	15,0%	15,0%	0,00%	114,1%		
F05 (00/100/00)	0,00%	30,0%	0,00%	109,8%		
F06 (100/00/00)	30,0%	0,00%	0,00%	124,5%		
F07 (25/25/50)	7,50%	7,50%	15,0%	102,7%		
F08 (66/17/17)	20,0%	5,00%	5,00%	111,1%		
F09 (50/25/25)	15,0%	7,50%	7,50%	106,4%		
F10 (33/33/33)	10,0%	10,0%	10,0%	109,2%		
F11 (00/50/50)	0,00%	15,0%	15,0%	100,6%		
F12 (17/17/66)	5,00%	5,00%	20,0%	95,30%		
F13 (75/00/25)	22,5%	0,00%	7,50%	113,9%		

F14 (17/66/17)	5,00%	20,0%	5,00%	106,6%		
F15 (25/50/25)	7,50%	15,0%	7,50%	110,5%		
F16 (50/00/50)	15,0%	0,00%	15,0%	106,6%		
F17 (00/00/100)	0,00%	0,00%	30,0%	100,1%		
F18 (25/75/00)	7,50%	22,5%	0,0%	126,7%		
F19 (25/00/75)	7,50%	0,00%	22,5%	97,10%		

Correlacionando o Poder Tintorial com o MFI, para uma análise preliminar e básica do balanço entre viscosidade e desempenho, temos a Matriz de Correlação apresentada na Figura 6.3

Pode-se observar que algumas fórmulas se encontram no quadrante superior direito, com alto Poder tintorial e maior MFI, como **F01 (75/25/00)**, **F02 (00/75/25)**, **F04 (50/50/00)**, **F05 (00/100/00)**, **F08 (66/17/17)**, **F10 (33/33/33)**, **F13 (75/00/25)**, **F15 (25/50/25)** e **F18 (25/75/00)** e observou-se forte tendência na redução do MFI com o uso de partícula **P** e suas misturas, contudo esta combinação proporcionou maior poder tintorial. Desta forma **F18 (25/75/00)** desenvolveu bom balanço entre as propriedades, como ilustrado na Figura 6.3.

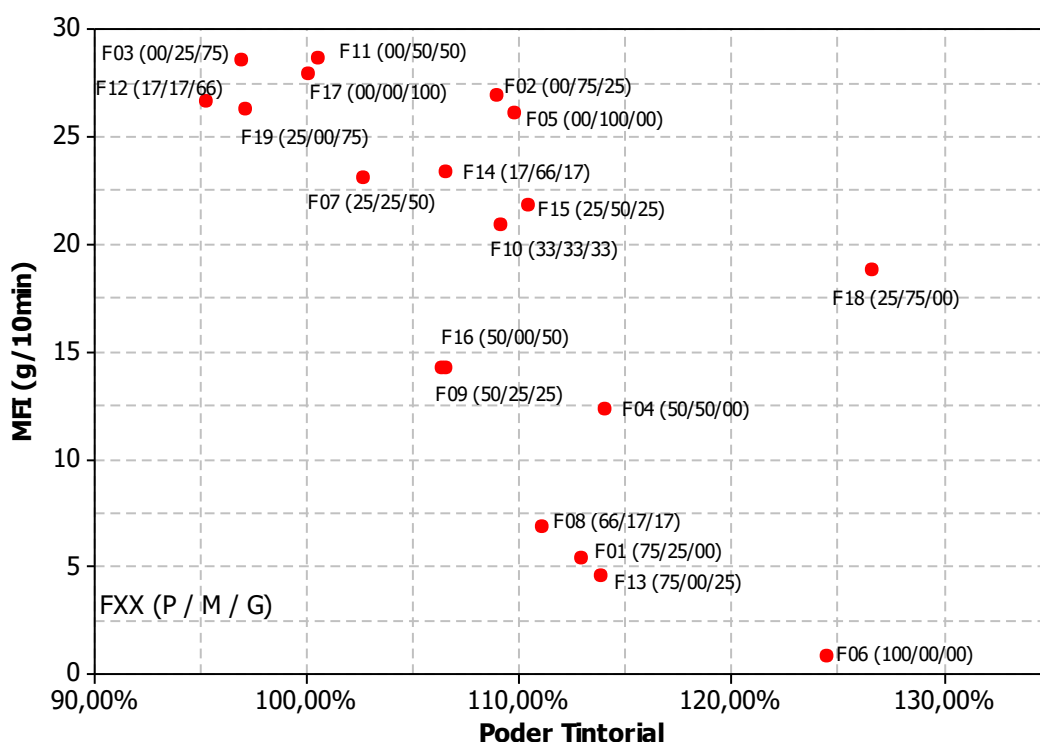


Figura 6.3 – Matriz de correlação entre Poder Tintorial e MFI na ETAPA 01

Complementando a avaliação colorimétrica do desempenho das formulações, determinou-se a **Transmitância Total** das mesmas, diluídas a 5% em PEBD e moldado em extrusora balão com 40 μm de espessura. Como as amostras são pigmentadas e com alta opacidade, somente foi considerada Transmitância Total e não foram consideradas as demais propriedades ópticas como *Haze* ou *Clareza*.

A transmitância total possui forte correlação com o Poder Tintorial, sendo inversamente proporcional para os pigmentos, como apresentado na Tabela 6.3, desta forma, quanto maior o poder tintorial, menor a transmitância total pois o pigmento disperso na matriz, além de conferir a coloração, também reduziu a passagem de luz no substrato, como observado na **F06 (100/00/00)**, **F13 (75/00/25)** e **F01 (75/25/00)**.

Tabela 6.3 – Transmitância Total dos Filmes a 5% e 40 μm de espessura e correlação com o poder tintorial

FXX (P/M/G)	P	M	G	Poder Tintorial (%)	Transmitância Total (%)
F00 (00/00/00)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00	82,7 \pm 1,0
F01 (75/25/00)	22,5%	7,50%	0,00%	113,0	9,7 \pm 0,6
F02 (00/75/25)	0,00%	22,5%	7,50%	109,0	11,3 \pm 0,6
F03 (00/25/75)	0,00%	7,50%	22,5%	96,90	15,5 \pm 1,1
F04 (50/50/00)	15,0%	15,0%	0,00%	114,1	10,8 \pm 0,6
F05 (00/100/00)	0,00%	30,0%	0,00%	109,8	9,7 \pm 0,7
F06 (100/00/00)	30,0%	0,00%	0,00%	124,5	6,1 \pm 0,7
F07 (25/25/50)	7,50%	7,50%	15,0%	102,7	13,2 \pm 0,8
F08 (66/17/17)	20,0%	5,00%	5,00%	111,1	11,4 \pm 0,3
F09 (50/25/25)	15,0%	7,50%	7,50%	106,4	12,5 \pm 0,4
F10 (33/33/33)	10,0%	10,0%	10,0%	109,2	15,2 \pm 0,5
F11 (00/50/50)	0,00%	15,0%	15,0%	100,6	18,5 \pm 0,6
F12 (17/17/66)	5,00%	5,00%	20,0%	95,30	18,9 \pm 1,0
F13 (75/00/25)	22,5%	0,00%	7,50%	113,9	12,4 \pm 0,5
F14 (17/66/17)	5,00%	20,0%	5,00%	106,6	16,2 \pm 0,5
F15 (25/50/25)	7,50%	15,0%	7,50%	110,5	15,1 \pm 0,9
F16 (50/00/50)	15,0%	0,00%	15,0%	106,6	16,1 \pm 0,7
F17 (00/00/100)	0,00%	0,00%	30,0%	100,1	17,0 \pm 0,7
F18 (25/75/00)	7,50%	22,5%	0,0%	126,7	7,2 \pm 0,5
F19 (25/00/75)	7,50%	0,00%	22,5%	97,10	16,8 \pm 0,7

A correlação se tornou mais evidente na matriz apresentada na Figura 6.4, onde os maiores valores em Poder Tintorial, seguem o mesmo comportamento em redução da Transmitância, indicando maior capacidade do pigmento em conferir cor e também limitar a passagem de luz pelo substrato, com destaque para **F18 (25/75/00)** e **F06 (100/00/00)**, situados no quadrante inferior direito.

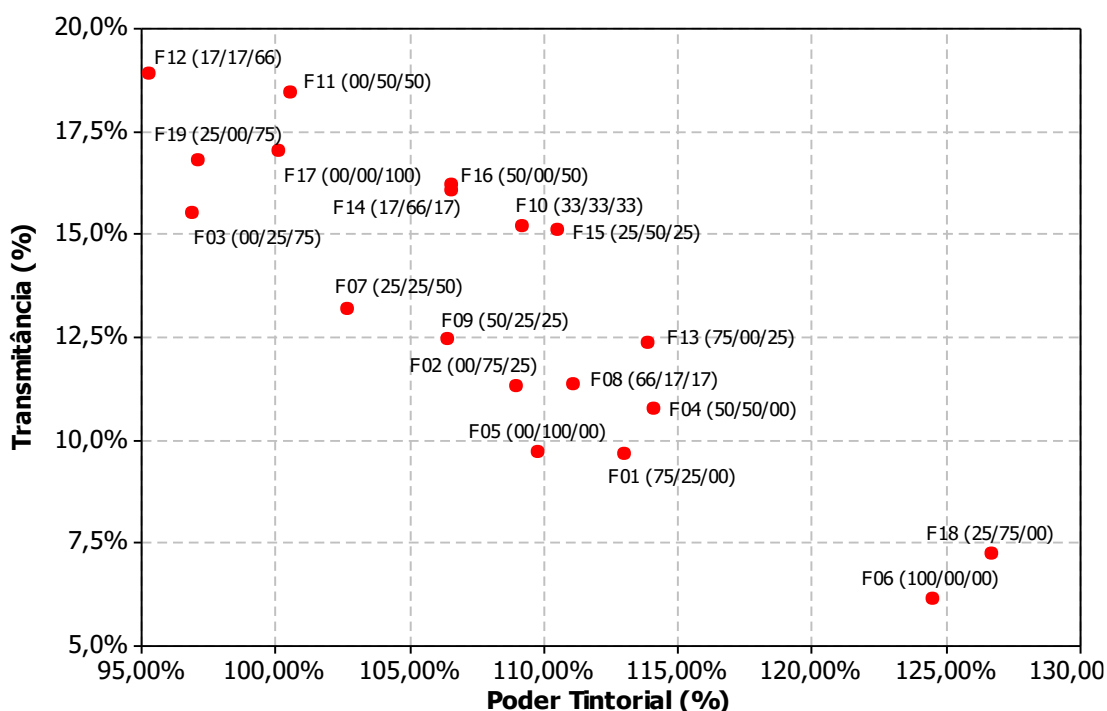


Figura 6.4 – Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total

Desta forma, evidenciou-se que o fator influente no desempenho do pigmento na matriz polimérica foi a dispersão, desta forma, os aglomerados foram reduzidos durante o processamento, em função do cisalhamento e assim a área superficial do pigmento atinge seu maior potencial. Esta característica é apresentada nas micrografias via Microscopia Óptica (MO), onde observou-se os aglomerados de pigmento presentes na matriz polimérica, auxiliando o entendimento dos valores mais elevados de Filter Test em função do maior entupimento e acúmulo dos mesmos na tela filtrante [59].

Nas imagens apresentadas na Figura 6.5, podem-se observar facilmente alguns elementos, como as partículas de negro de fumo bem dispersas e distribuídas pela matriz de polietileno como também alguns aglomerados dos mesmos, indicando uma dispersão menos eficiente. Neste caso não foi utilizada a luz polarizada na avaliação, fazendo uso somente da microscopia óptica tradicional.

Adotando como referência a fórmula **F17 (00/00/100)** para compararmos com as demais, podemos observar alguns extremos, como **F18 (25/75/00)**, que apresentou bom poder tintorial (126,7%) e baixo Filter Test (1 bar) e também **F06 (100/00/00)** que apresentou bom poder tintorial (124,5%), Filter Test um pouco mais alto (21 bar), contudo sua micrografia demonstrou presença de muitos aglomerados, indicando que a dispersão do pigmento na matriz foi deficiente e poderia ter sido melhor para potencializar o poder tintorial com redução do Filter Test. Tal fato se relaciona à sua grande área superficial, necessitando mais Energia Específica na dispersão limitada pela viscosidade [19].

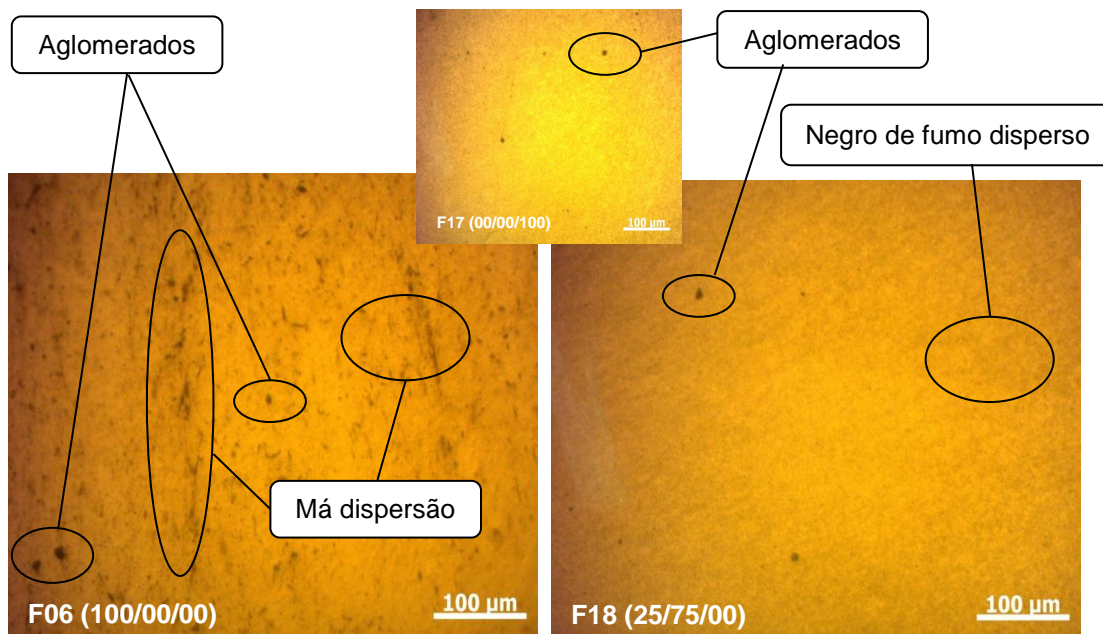
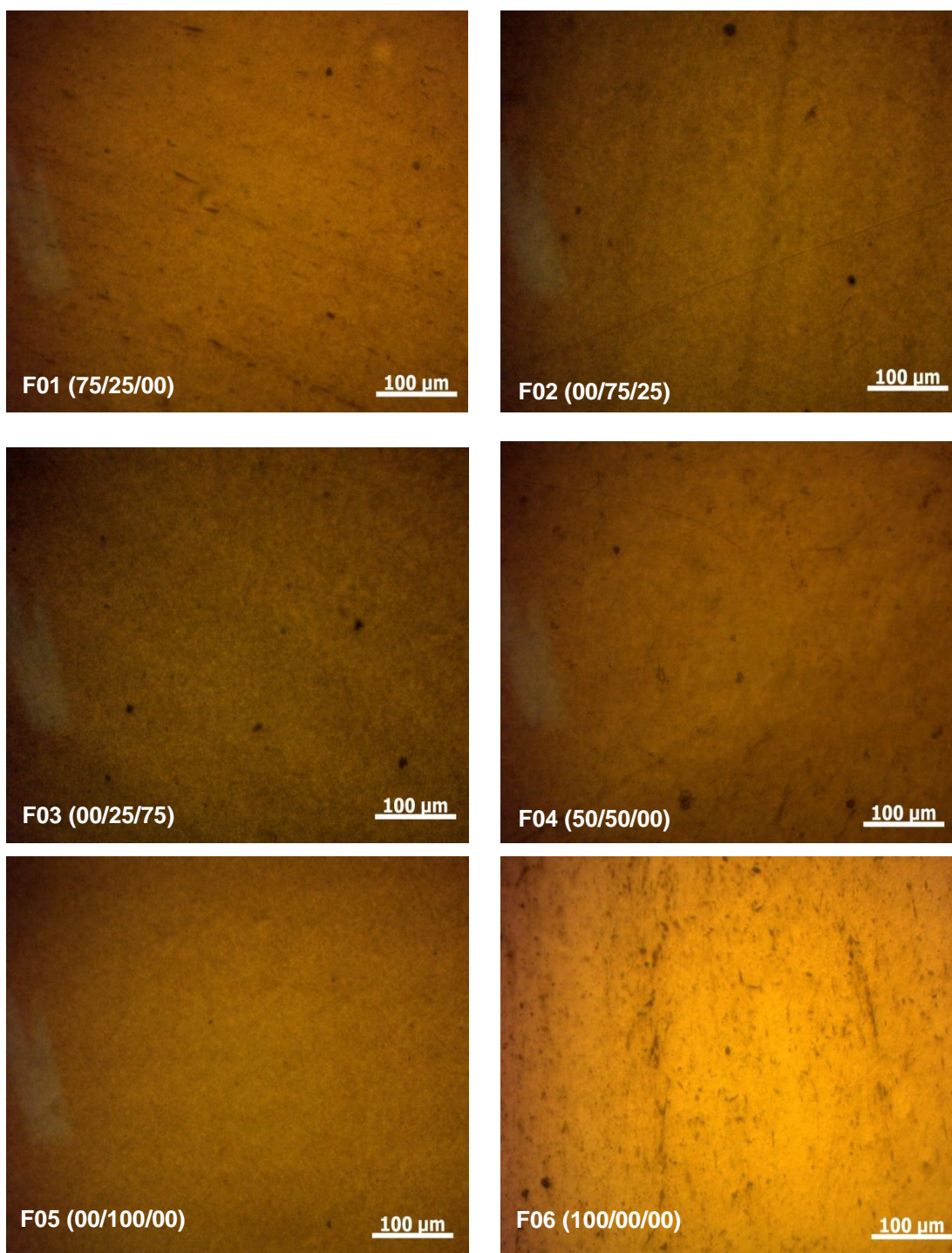
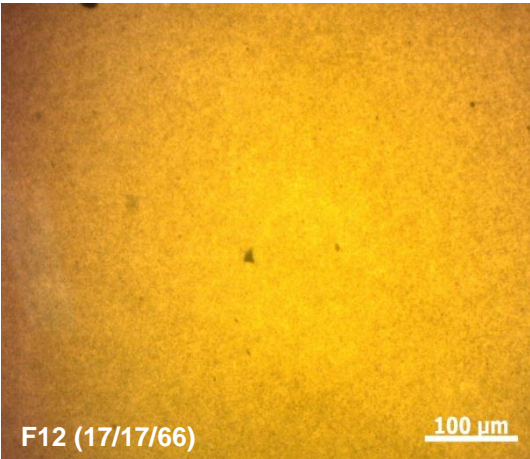
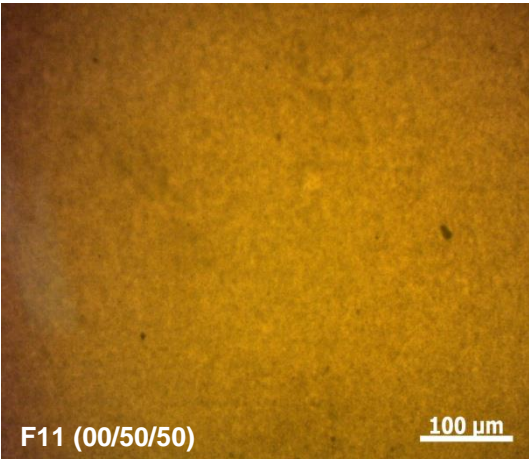
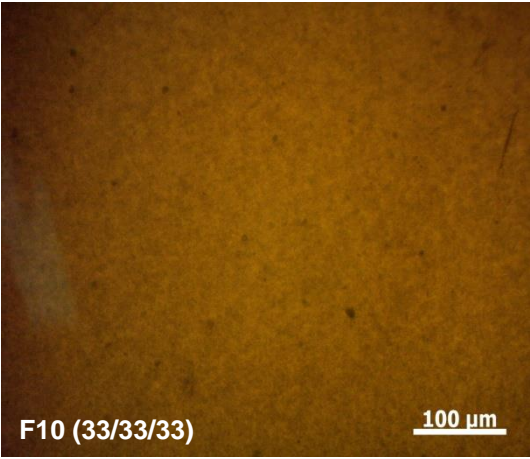
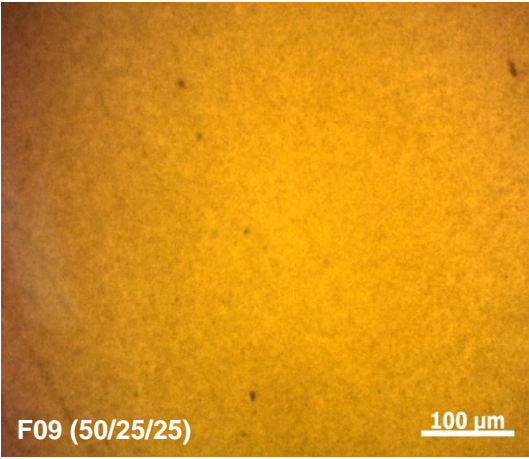
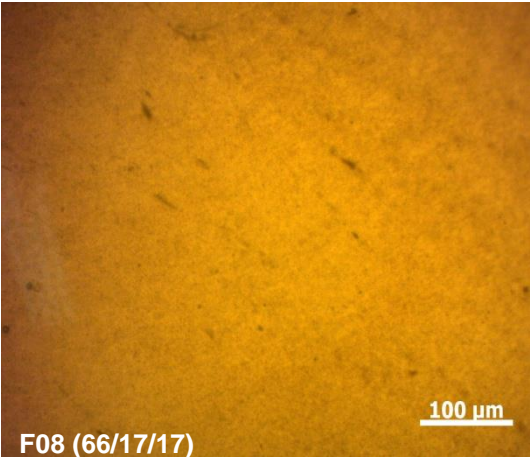
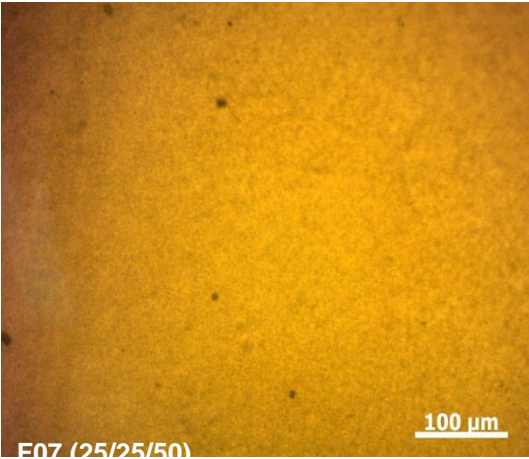


Figura 6.5 - Micrografias das amostras F06 e F18 em MO com 200X, observando os aglomerados de pigmento na matriz polimérica.

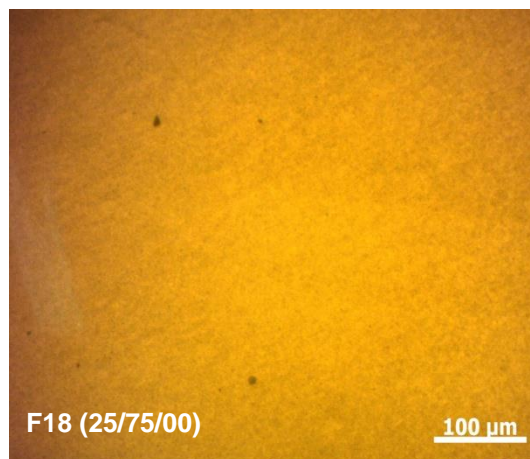
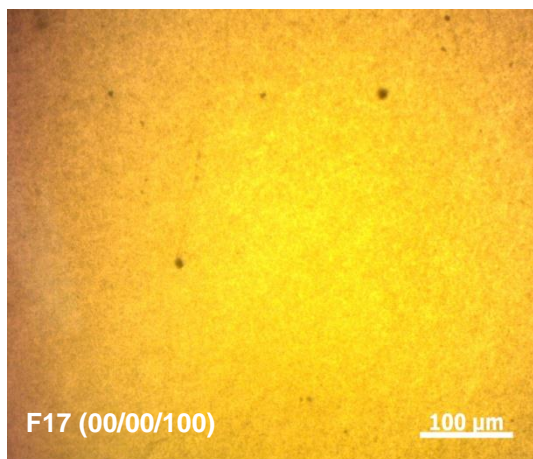
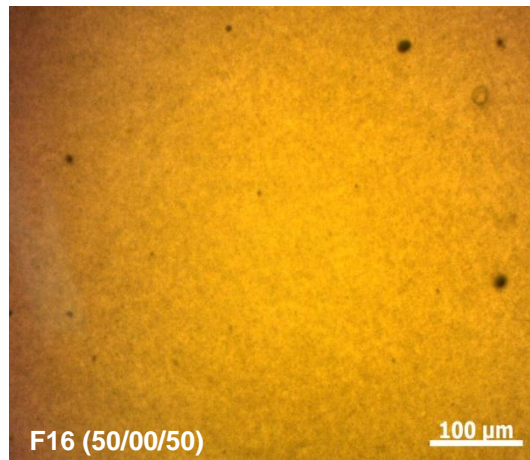
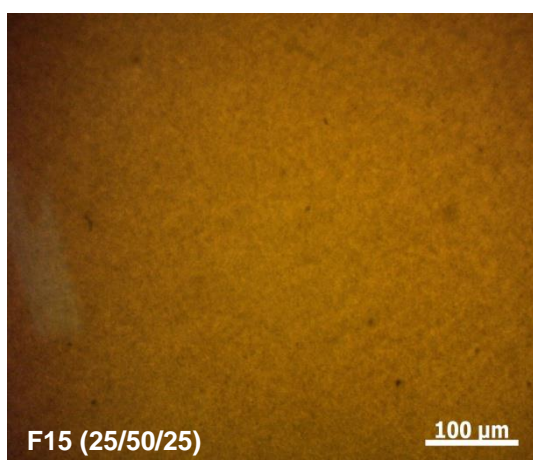
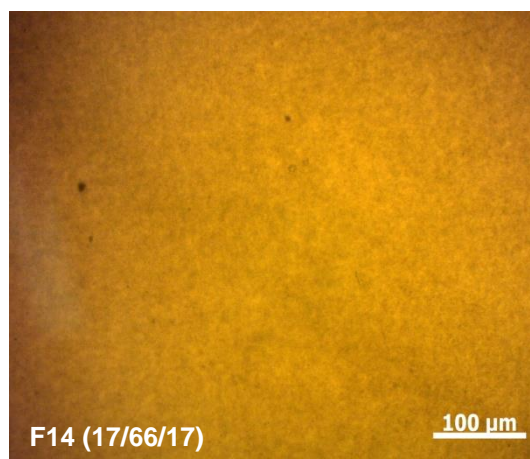
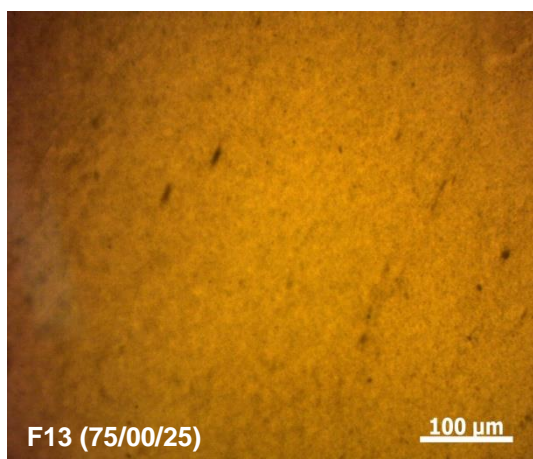
As demais imagens são apresentadas na Figura 6.6 abaixo.



Continua



Continua



Continua

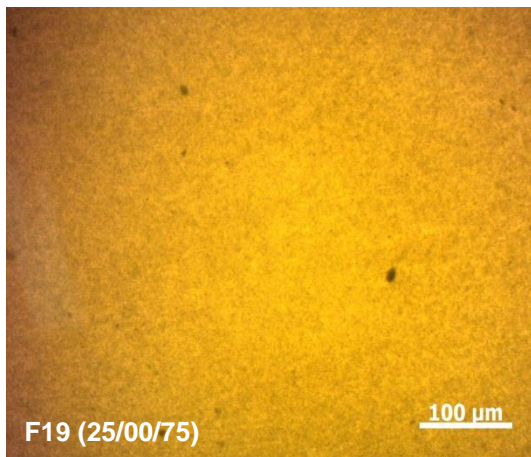


Figura 6.6 – Micrografias das amostras F01 até F19 em MO com 200X

As fórmulas contendo pigmento **P** demonstraram maior tendência de formação de aglomerados, apresentando pontos de má dispersão, como nas fórmulas **F06 (00/00/100)**, **F01 (75/25/00)** e **F13 (75/00/25)**. Já as fórmulas contendo o pigmento **G**, em função da sua estrutura, demonstraram maior facilidade de dispersão e não apresentaram ou apresentaram de forma reduzida estes aglomerados mal dispersos, em função da combinação com demais pigmentos, como na **F17 (00/00/100)**, **F03 (00/25/75)** e **F19 (25/00/75)**. Enquanto o pigmento **M**, que se esperava um comportamento intermediário, trouxe resultados interessantes de boa dispersão, como observado na **F05 (00/100/00)** e **F11 (00/50/50)**, isso em função de sua estrutura intermediária, que confere razoável poder tintorial associado a uma menor dificuldade em processamento, além da menor influência na viscosidade, como apresentado no Gráfico de Contorno da Figura 6.1, que correlacionou estas propriedades. Este balanço é importante, pois confere viscosidade suficiente para aumento do cisalhamento e potencializar a dispersão do pigmento, sem limitar o processamento devido ao aumento excessivo da viscosidade [19].

Detalhando-se o comportamento reológico das fórmulas, além da determinação básica do MFI, avaliou-se a Viscosidade (η) vs Taxa de Cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na temperatura de 210 °C. Foi possível observar que determinadas formulações apresentaram maior viscosidade que outras em função de sua composição, como ilustrado na Figura 6.7. Para melhor

visualização, a figura foi ampliada e as escalas foram reduzidas, como apresentado na Figura 6.8

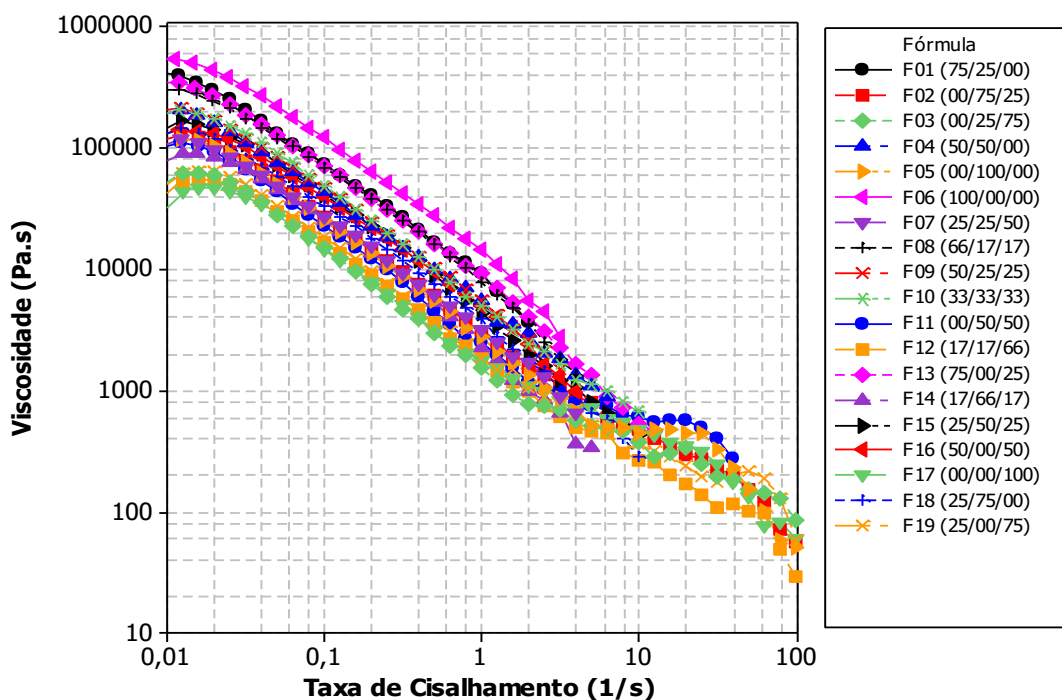


Figura 6.7 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento das formulações na ETAPA 01

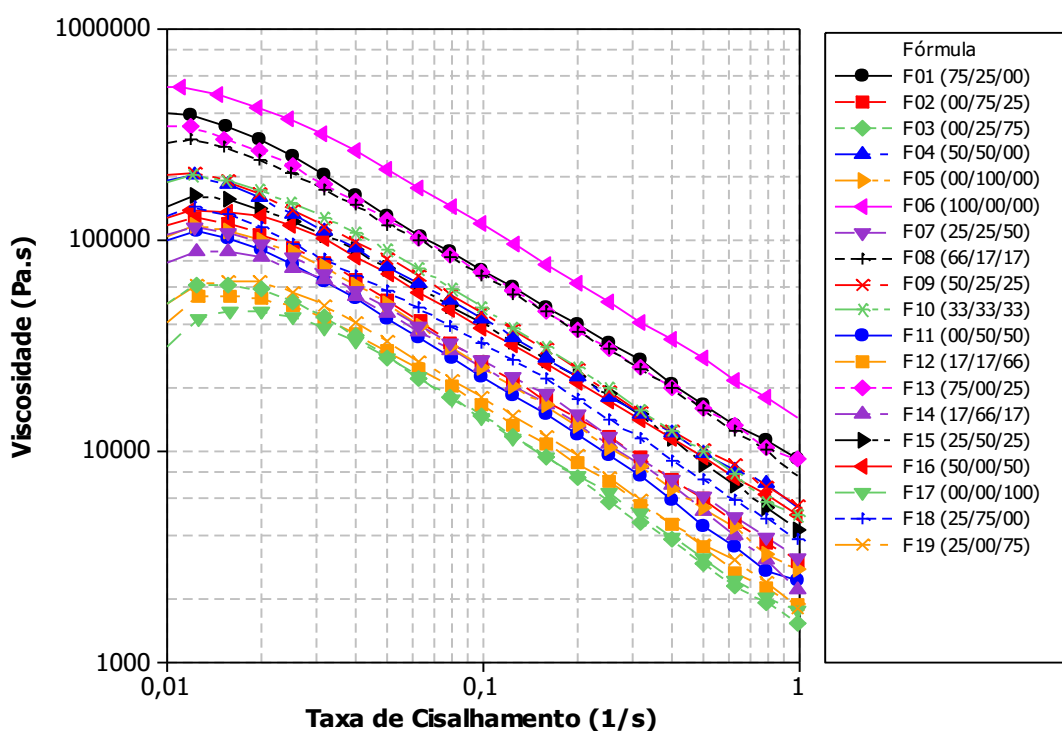


Figura 6.8 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento das formulações na ETAPA 01 (detalhamento)

O efeito observado sobre a viscosidade foi o mesmo já comentado anteriormente ao se apresentar os valores de MFI obtidos, contudo a avaliação da viscosidade em função da taxa é bem mais completa, levando em consideração a pseudoplasticidade do polímero [32]. Este comportamento reológico em função da composição era esperado, influenciado pela capacidade do pigmento negro de fumo em absorver o polímero e assim interferir em sua viscosidade. Como informado na Tabela 5.1 existe uma grande diferença entre as áreas superficiais dos pigmentos, e isso reflete diretamente nesta característica. Assim, o pigmento **P** com área superficial de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ foi o que mais afetou a viscosidade e também suas combinações com o pigmento **M**, como **F06 (100/00/00)**, **F01 (75/25/00)**, **F04 (50/50/00)** que apresentaram viscosidades da ordem de $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ na taxa de 10^{-1} s^{-1} . Também podemos destacar a **F08 (66/17/17)** com mesma ordem de grandeza. Já o pigmento **G**, que possui menor área superficial, teve menor influência, como **F17 (00/00/100)** com uma ordem de grandeza a menos em viscosidade para a mesma taxa, como observado na Figura 6.8

Correlacionando os dados gerados e buscando melhor balanço entre maior poder tintorial com menor viscosidade, as amostras abaixo foram ordenadas da menor para a maior viscosidade, sendo: **F17 (00/00/100) < F05 (00/100/00) < F18 (25/75/00) < F10 (33/33/33) < F13 (75/00/25) < F06 (100/00/00)**, como apresentado na Figura 6.9, onde se observa uma variação de mais de uma década em viscosidade para uma taxa de 10^{-1} s^{-1} , por exemplo.

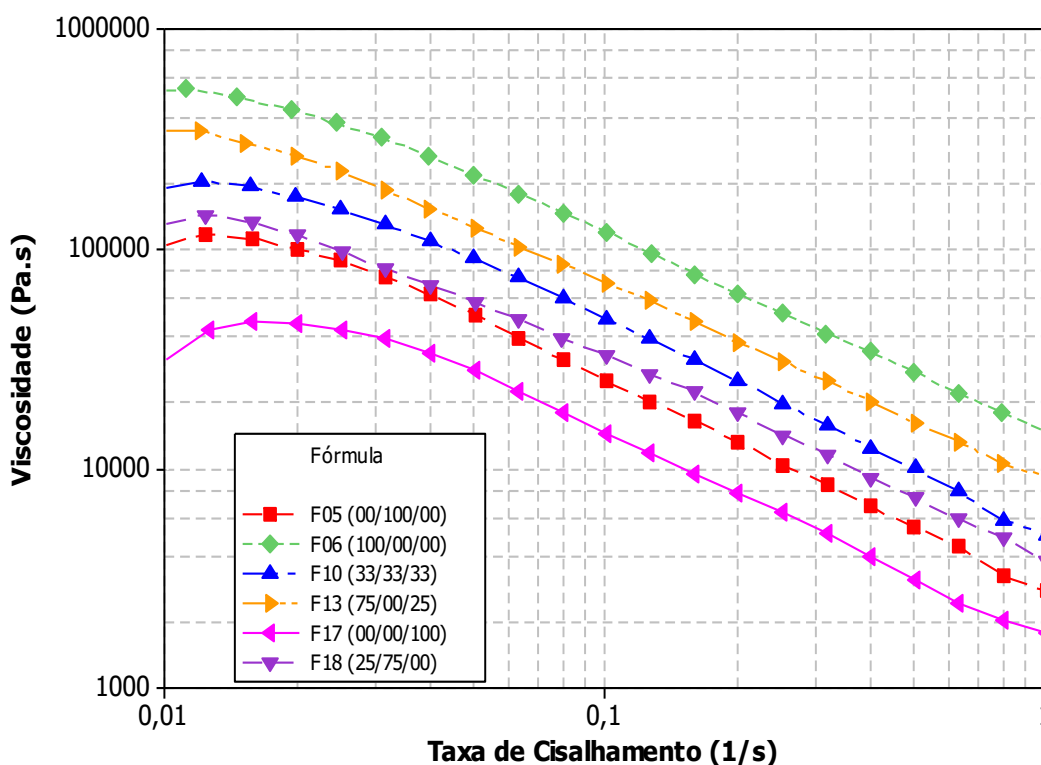


Figura 6.9 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento dos melhores balanços de fórmulas na ETAPA 01

A avaliação reológica em altas taxas é importante para avaliar a pseudoplasticidade das fórmulas em taxas de cisalhamento equivalentes aos processos de transformação e moldagem dos polímeros, como a extrusão em rosca dupla [32]. Para tal, utilizou-se reometria capilar e as curvas são apresentadas na Figura 6.10. Como observado, mesmo em altas taxas, o perfil reológico de viscosidade se manteve até próximo a 10^3 s^{-1} , sendo a **F06 (100/00/00)** a maior viscosidade e **F17 (00/00/100)** a com menores valores. Acima desta taxa de cisalhamento, os valores de viscosidade são equivalentes e existe uma sobreposição das curvas.

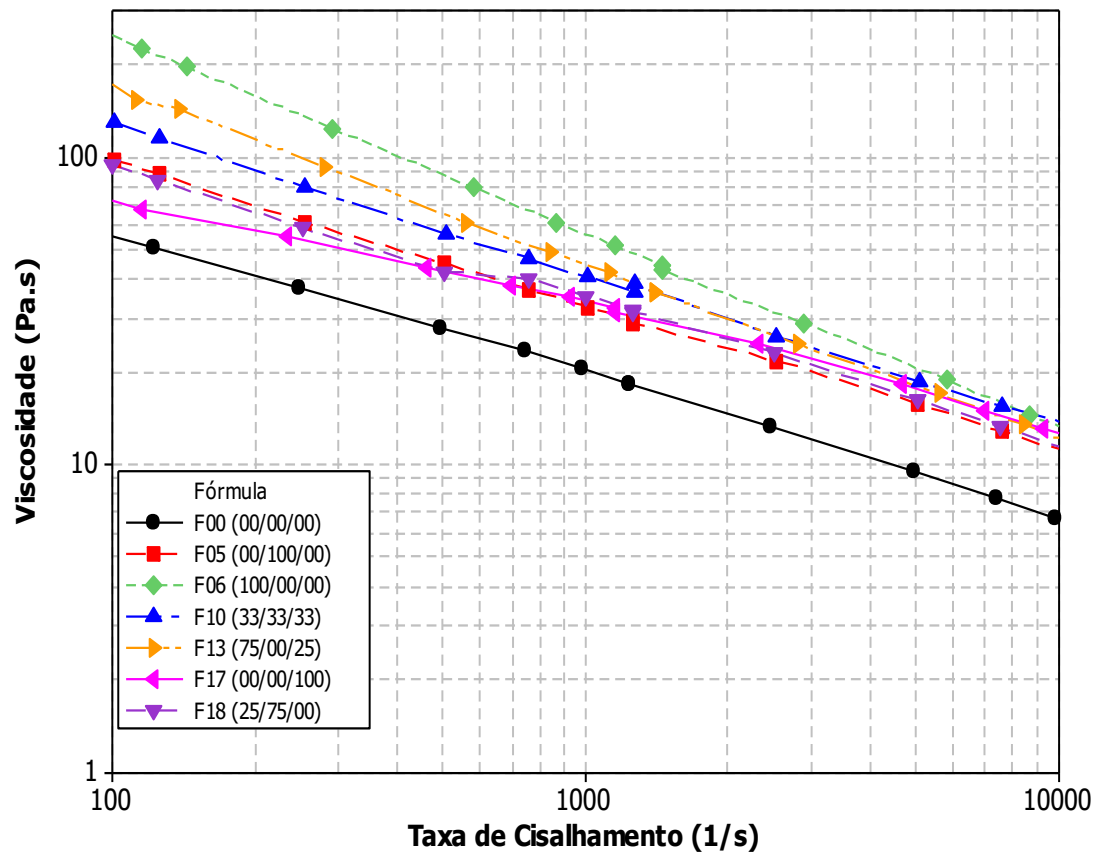


Figura 6.10 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas para os melhores balanços de fórmulas na ETAPA 01

Na Tabela 6.4 temos o Índice da Lei das Potencias (n) das curvas, produzidas por reometria capilar, indicando a pseudoplasticidade das fórmulas avaliadas. A fórmula **F06 (100/00/00)** apresenta um n de 0,352 o que demonstra maior pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade sofreu maior variação em função da taxa de cisalhamento, provavelmente devido a maior interação entre a matriz e o pigmento **P** devido a maior área superficial deste, além da maior viscosidade e necessidade de maiores taxas e/ou temperaturas para fluir em processo. Já a **F17 (00/00/100)** apresentou um n de 0,598 e menor pseudoplasticidade, sendo influenciada em menor nível pelo pigmento **G** devido a menor área, menor interação com o polímero além da menor viscosidade, o que proporcionou facilidade em processamento.

Tabela 6.4 – Índice da Lei das Potencias em altas taxas de cisalhamento

FXX (P/M/G)	P	M	G	n
F00 (00/00/00)	0,00%	0,00%	0,00%	0,508
F05 (00/100/00)	0,00%	30,0%	0,00%	0,478
F06 (100/00/00)	30,0%	0,00%	0,00%	0,352
F10 (33/33/33)	10,0%	10,0%	10,0%	0,475
F13 (75/00/25)	22,5%	0,00%	7,50%	0,379
F17 (00/00/100)	0,00%	0,00%	30,0%	0,598
F18 (25/75/00)	7,50%	22,5%	0,0%	0,484

Observou-se novamente via Microscopia Óptica este grupo de amostras, em função das avaliações anteriores e utilizou-se um filtro de contraste com magnitude de 400x e assim destacou-se a distribuição do pigmento na matriz, como ilustrado na Figura 6.11, ressaltando a influência da viscosidade do meio na qualidade da dispersão do pigmento na matriz, isto é, a medida que a viscosidade aumentou até determinado valor, promoveu-se maior cisalhamento na mistura e com isso a dispersão foi beneficiada, contudo, quando aumentou-se demasiadamente a viscosidade do meio, o processamento foi limitado e conseqüentemente houve prejuízo na dispersão [32].

Abaixo se observa as referidas imagens.

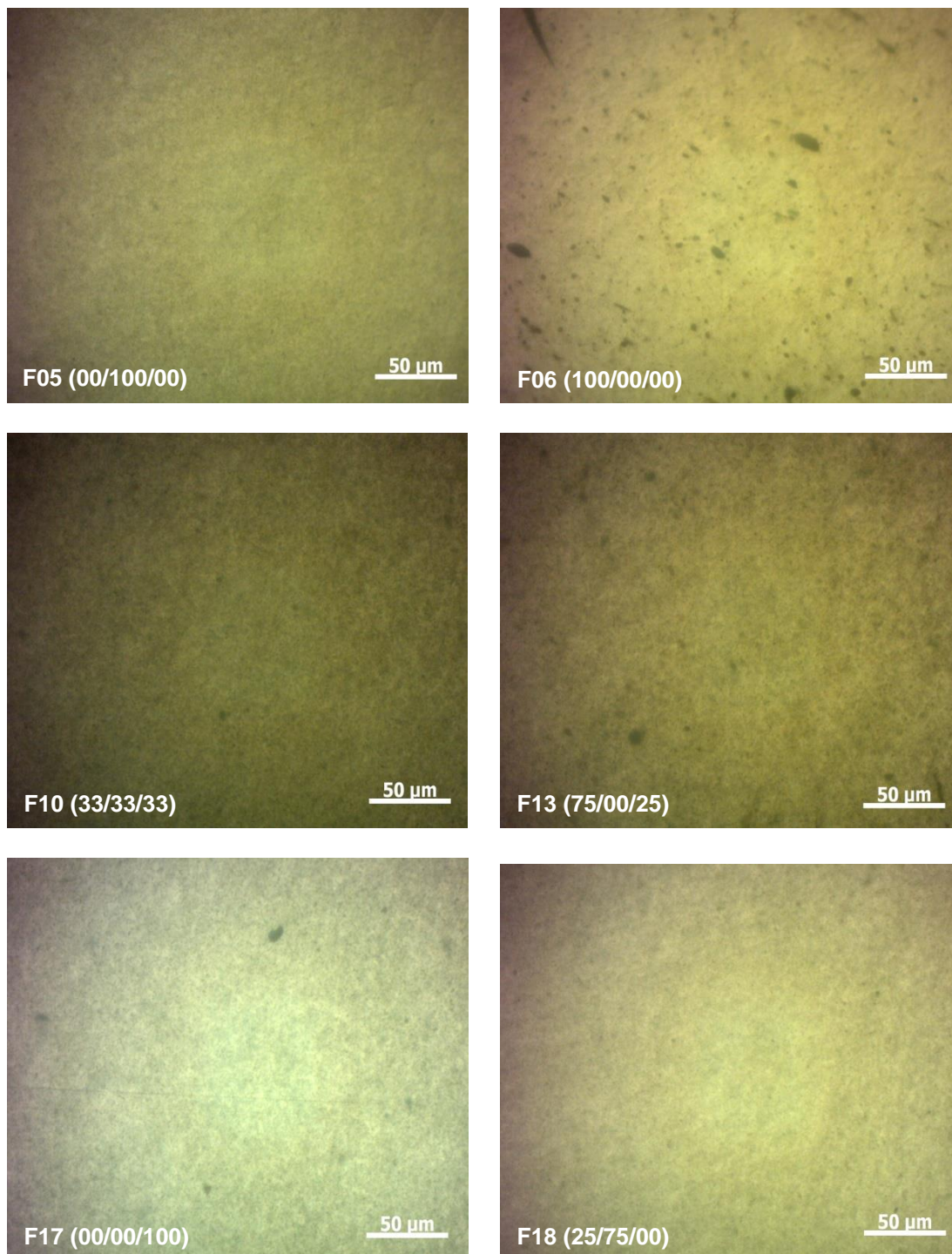


Figura 6.11 – Micrografias das amostras F05, F06, F10, F13, F17 e F18 em MO com 400X, observando os aglomerados de pigmento

Como determinado pelos ensaios anteriores, a **F06 (100/00/00)** apresentou alto poder tintorial, contudo a viscosidade também se mostrou elevada. Já a **F17 (00/00/100)** obteve comportamento oposto e apresentou baixa viscosidade, mas não desenvolveu poder tintorial. Desta maneira, como objetivo desta etapa, buscou-se identificar uma formulação com melhor balanço entre estas propriedades.

6.2. Etapa 02 – Variação de Processo

Desta maneira, baseando-se nas análises anteriores, selecionou-se somente duas fórmulas para seguir para a **ETAPA 02**, visto que a escolha de um número maior deixaria o experimento inviável devido a grande quantidade de testes. Foram selecionadas as fórmulas **F13 (75/00/25)** e **F18 (25/75/00)**

Nas figuras Figura 6.12 e Figura 6.13, temos um detalhamento da viscosidade destas duas fórmulas selecionadas, onde se observa claramente que a viscosidade da **F18 (25/75/00)** é menor que a apresentada pela **F13 (75/00/25)** em diferentes taxas. Estes valores ficam mais próximos nas taxas de cisalhamento superiores a 10^3 s^{-1} .

A **F13 (75/00/25)** foi selecionada mesmo possuindo maior viscosidade que a **F18 (25/75/00)**, pois apresentou bom poder tintorial.

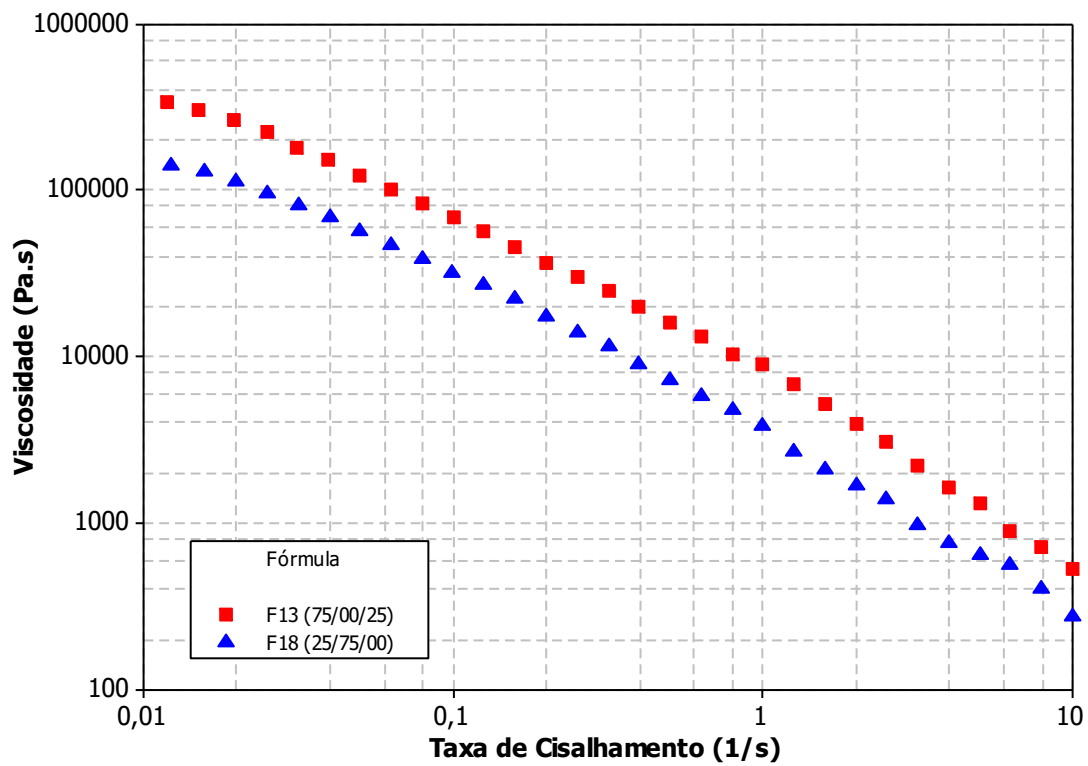


Figura 6.12 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento – F13 e F18

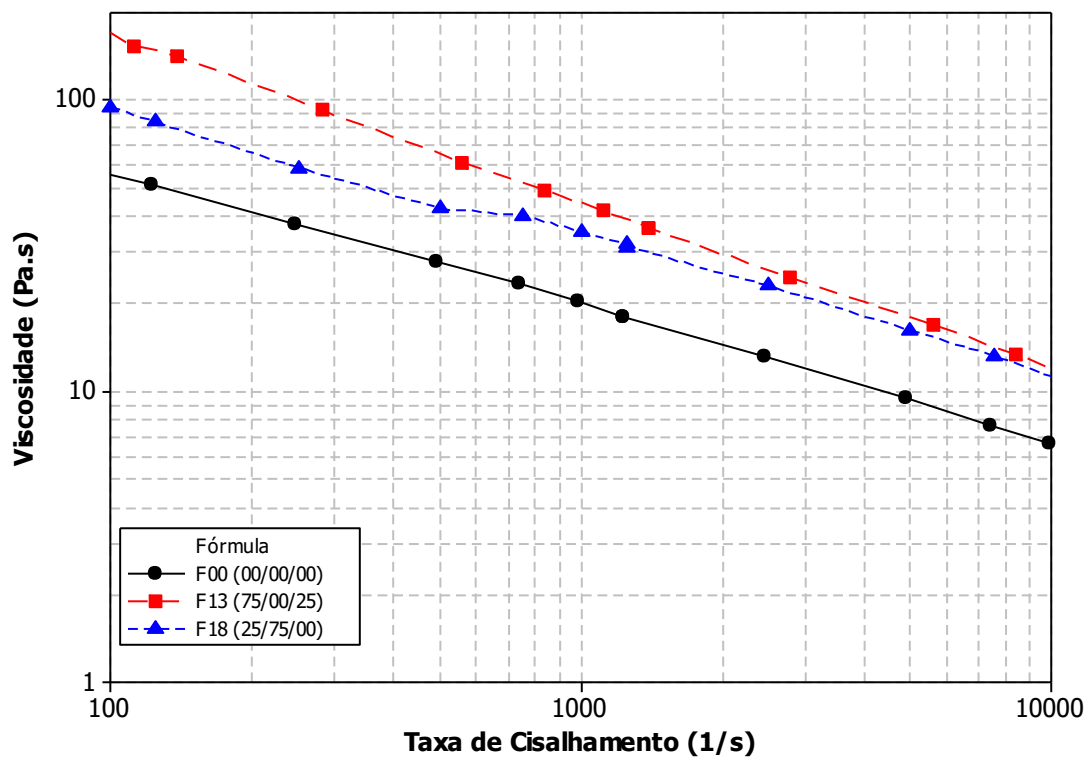


Figura 6.13 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas – F13 e F18

Avaliando as propriedades reológicas em regime oscilatório de fluxo, pode-se detalhar o comportamento viscoelástico das formulações, observando a resposta elástica (G') e resposta viscosa (G''), que sofreu grande influência devido a maior ou menor interação entre as partículas de negro de fumo e a matriz polimérica. Considerando uma taxa de 10^{-1} rad.s $^{-1}$, observa-se que **F13 (75/00/25)** possui G' superior ao **F18 (25/75/00)**, demonstrando maior fração elástica em função da maior interação destes pigmentos com a matriz que a última. Para **F18 (25/75/00)** nesta taxa, temos praticamente o mesmo valor de G' e G'' indicando equilíbrio entre a fração elástica e viscosa. Estas propriedades determinadas em regime oscilatório de fluxo com pequena amplitude, trazem informações relacionadas a mistura, auxiliando na avaliação da interação entre o pigmento e a matriz, como ilustrado na Figura 6.14 abaixo.

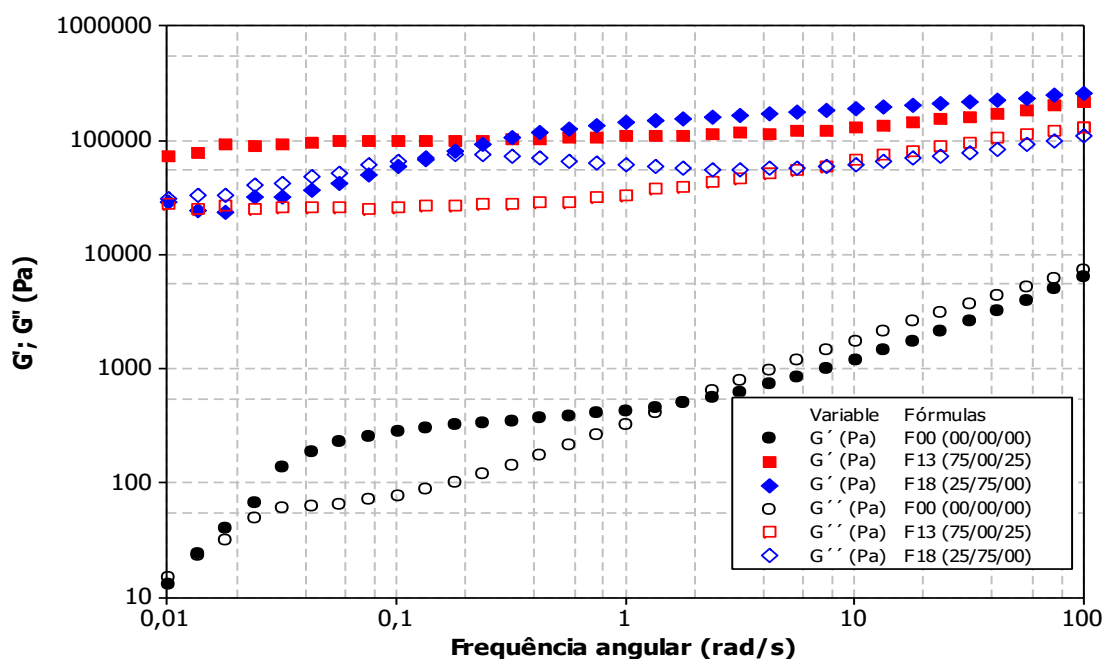


Figura 6.14 – Curvas de G' e G'' vs Frequência angular – F13 e F18

Quanto à viscosidade complexa, observou-se que ambas as formulações apresentaram considerável aumento de viscosidade em função do carregamento com negro de fumo, em relação ao PEBD veículo, identificado como **F00 (00/00/00)**. Na frequência angular de taxa de 10^{-1} rad.s $^{-1}$ o PEBD possui viscosidade de $2,9 \times 10^3$ Pa.s enquanto **F18 (25/75/00)** apresentou

$8,6 \times 10^5$ Pa.s e **F13 (75/00/25)** 1×10^6 Pa.s, o que representou três décadas em relação ao polímero, contudo, entre as fórmulas, **F13 (75/00/25)** foi pouco maior devido as interações do pigmento com polímero, já discutido. As curvas são apresentadas na Figura 6.15 abaixo.

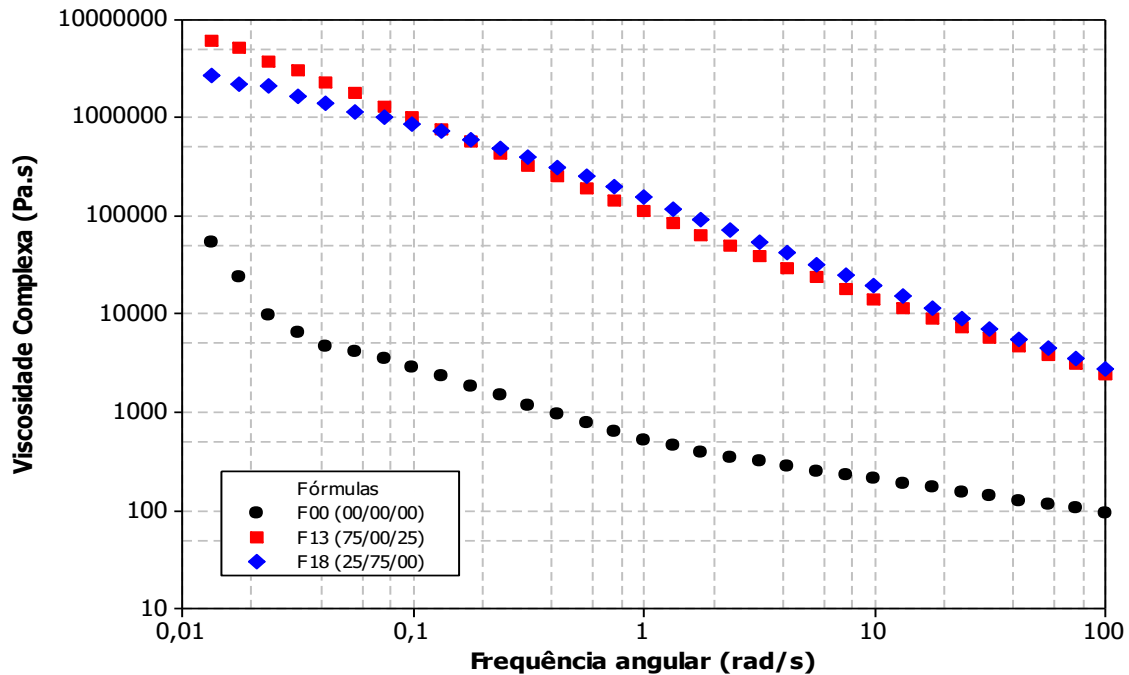


Figura 6.15 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular – F13 e F18

Na **ETAPA 02**, com o objetivo de ajuste de processo, foram processadas as fórmulas **F13 (75/00/25)** e **F18 (25/75/00)** selecionadas acima conforme parâmetros definidos na Tabela 5.6. Os resultados obtidos em função da avaliação do processo estão descritos na Tabela 6.5

Tabela 6.5 – Avaliação da influência do processamento nos resultados

Fórmula	N (RPM)	Q (kg/h)	Negro de Fumo (%)	MFI (g/10min)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial
F13-P01	300	10	29,6%	14,7	22,1	114,9%
F13-P02	300	20	28,5%	9,2	20,3	122,3%
F13-P03	600	10	30,2%	7,2	15,4	124,8%
F13-P04	600	20	29,9%	9,4	17,4	120,7%
F18-P01	300	10	29,6%	23,4	1,5	129,4%
F18-P02	300	20	30,3%	19,7	1,6	127,3%
F18-P03	600	10	30,2%	16,2	1,5	133,2%
F18-P04	600	20	29,8%	18,1	1,7	124,4%

Observando os resultados apresentados na Tabela 6.5, tem-se que as determinações do teor de negro de fumo nas amostras se encontram dentro do esperado e isso indica que não houve variação significativa na composição durante a etapa de mistura e incorporação do negro de fumo na matriz de polietileno. O valor nominal de 30% variou entre 28,5% e 30,3%, representando menos de 6% em perdas.

Como o experimento foi realizado com duas formulações, a avaliação foi inicialmente dividida em dois grupos, isto é, **F13 (75/00/25)** e **F18 (25/75/00)** para melhor observação das variáveis de processo, como Velocidade de Rotação da Rosca (N) e Vazão de Alimentação (Q).

Quanto a **F13 (75/00/25)**, também foram avaliadas as propriedades de Índice de Fluidez, Filter Test e Poder tintorial, e observou-se o balanço entre as propriedades colorimétricas e viscosidade da formulação, como apresentado na Figura 6.16 na forma de Gráfico de Contorno das Misturas.

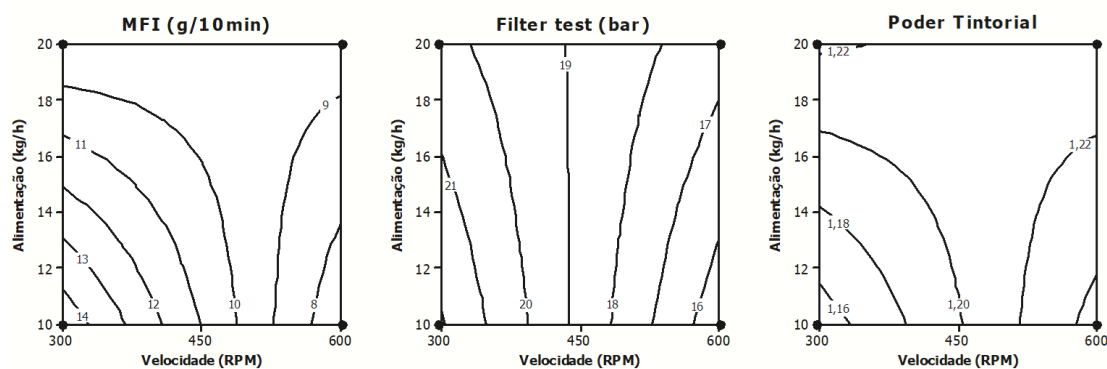


Figura 6.16 – Gráfico de Contorno da avaliação do processo para F13 (75/00/25)

Como resultado desejado, espera-se o menor *Filter Test* possível, maior Poder Tintorial e maior Índice de fluidez, para desta forma, maximizar as propriedades colorimétricas com a menor viscosidade para o processamento. Sendo assim, os melhores resultados de Poder Tintorial e Filter test foram obtidos com uma Velocidade (N) de 600 rpm e Alimentação (Q) de 10kg/h, na fórmula **F13-P03** com 124,8% e 15,4 bar. Já o maior Índice de Fluidez foi

obtido com a mesma Alimentação, mas com a Velocidade de 300 rpm, resultando em 14,7 g/10min na **F13-P01** e 23,4 g/10min na **F18-P01**

Avaliando a Viscosidade Complexa das amostras, observa-se que a diferença no perfil das curvas foi discreta e quase não houve variação entre as curvas da **F13-P01** e **F13-P03**, que representam os valores extremos de MFI. Sutilmente a **F13-P03** apresentou viscosidade superior a **F13-P01** provavelmente devido ao maior cisalhamento em processo e que resultou na melhor dispersão do pigmento na matriz, o que foi observado pelo ganho em Poder Tintorial e redução do Filter Test. Mesma lógica se aplica a amostra **F13 (75/00/25)**, como ilustrado na Figura 6.17

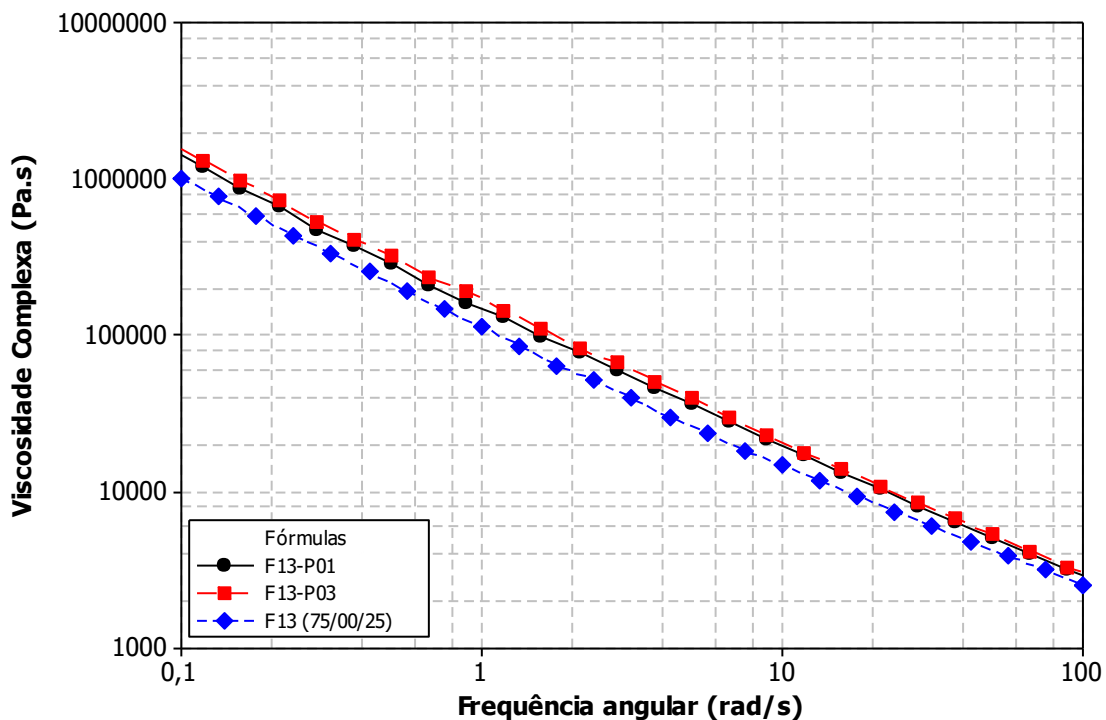


Figura 6.17 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular da F13 na ETAPA 01 e 02

Já a **F18 (25/75/00)**, avaliando-se as mesmas propriedades, pode-se observar o balanço entre as propriedades colorimétricas e viscosidade da mistura, como apresentado na Figura 6.18 na forma de Gráfico de Contorno das misturas.

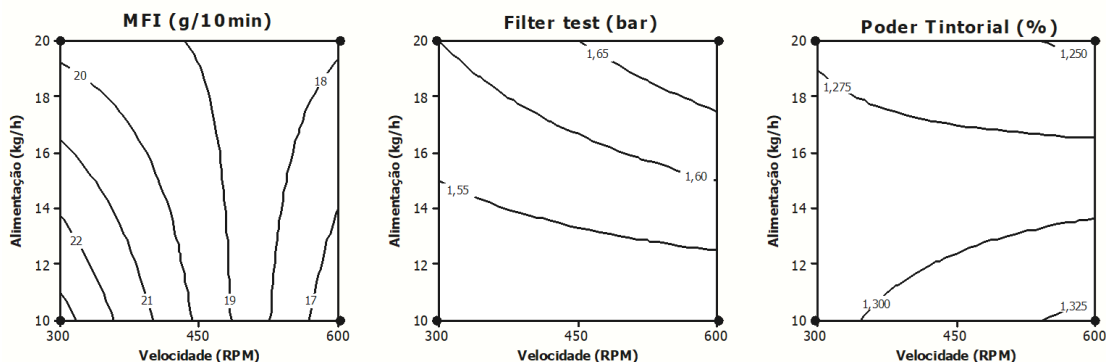


Figura 6.18 – Gráfico de Contorno da avaliação do processo para F18 (25/75/00)

Observou-se a mesma tendência no comportamento dos resultados, isto é, maior Poder Tintorial e menor *Filter test* foram obtidos com uma Velocidade (N) de 600rpm e Alimentação (Q) de 10kg/h, com a fórmula **F18-P03** com 133,2% e 1,5 bar. Já o maior Índice de Fluidez foi obtido com a mesma Alimentação, mas com a Velocidade de 300 rpm, resultando em 23,4 g/10min na **F18-P01**

Quanto a Viscosidade Complexa deste grupo de amostras, observa-se que a variação no processamento não trouxe diferenças significativas entre **F18-P01** e **F18-P03**, contudo ambas apresentaram menor viscosidade que **F18 (25/75/00)** com incremento em Poder Tintorial, que passou de 126,7% para 133,2% mas o *Filter Test* teve leve incremento, passando de 1,2 bar para 1,5 bar. Isso em função de um processo mais eficiente, que dispersou melhor o pigmento, aumentando o Poder Tintorial, sem interferir na viscosidade do sistema como ilustrado na Figura 6.19.

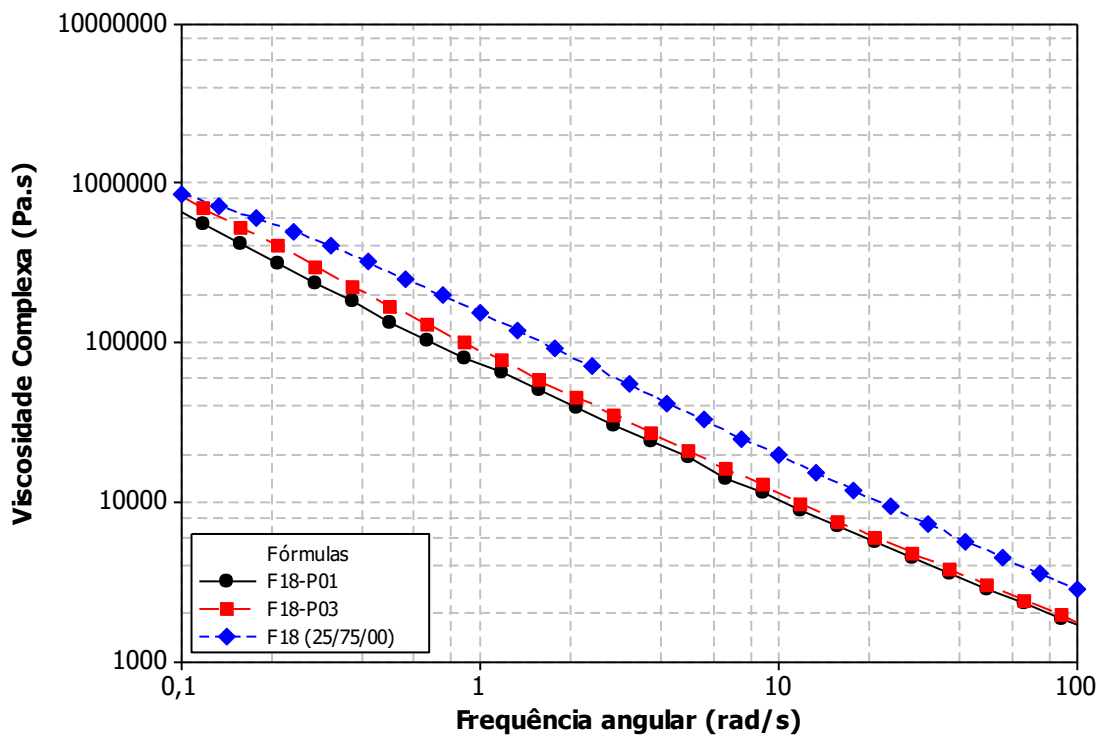


Figura 6.19 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular das F18 na ETAPA 01 e 02

Avaliando-se simultaneamente os dois conjuntos de fórmulas, **F13 (75/00/25)** e **F18 (25/75/00)** e comparando-se os resultados encontrados, em função dos parâmetros de processo e fórmula, observou-se que os melhores resultados foram obtidos com a utilização da Velocidade de Rotação da Rosca (N) de 600rpm e Alimentação (Q) de 10kg/h aplicada a fórmula **F18**, como ilustrado graficamente nas Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22 abaixo.

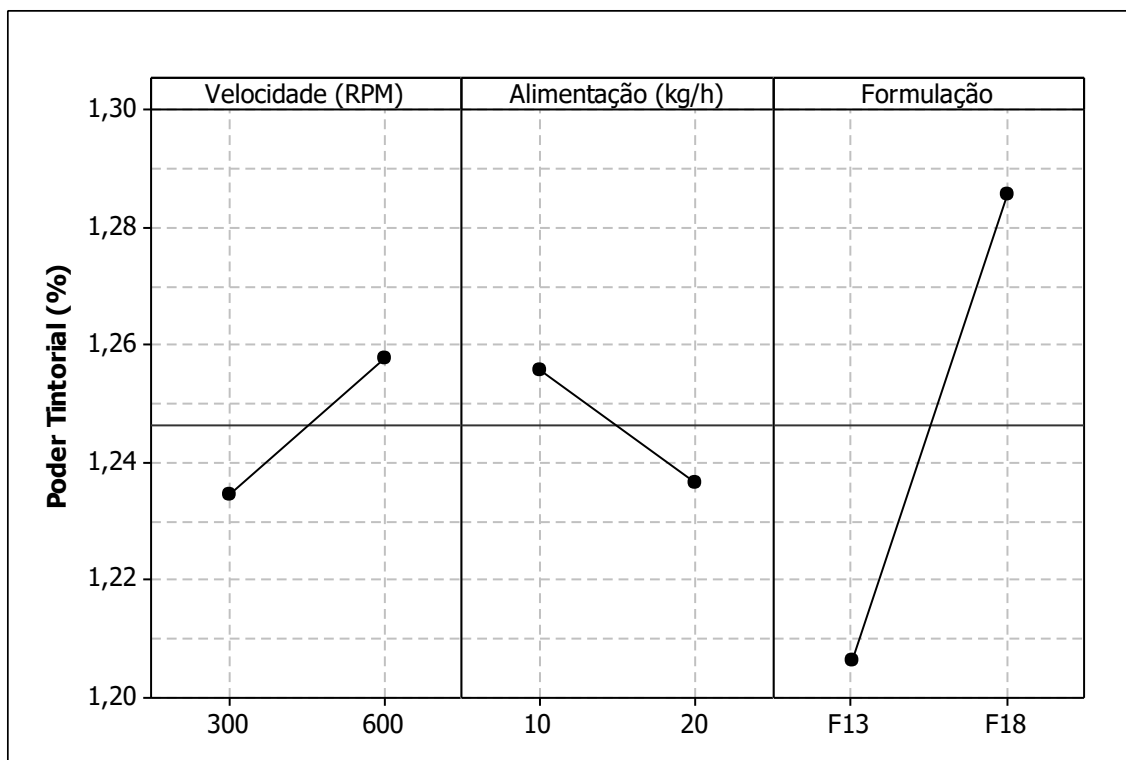


Figura 6.20 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre Poder Tintorial

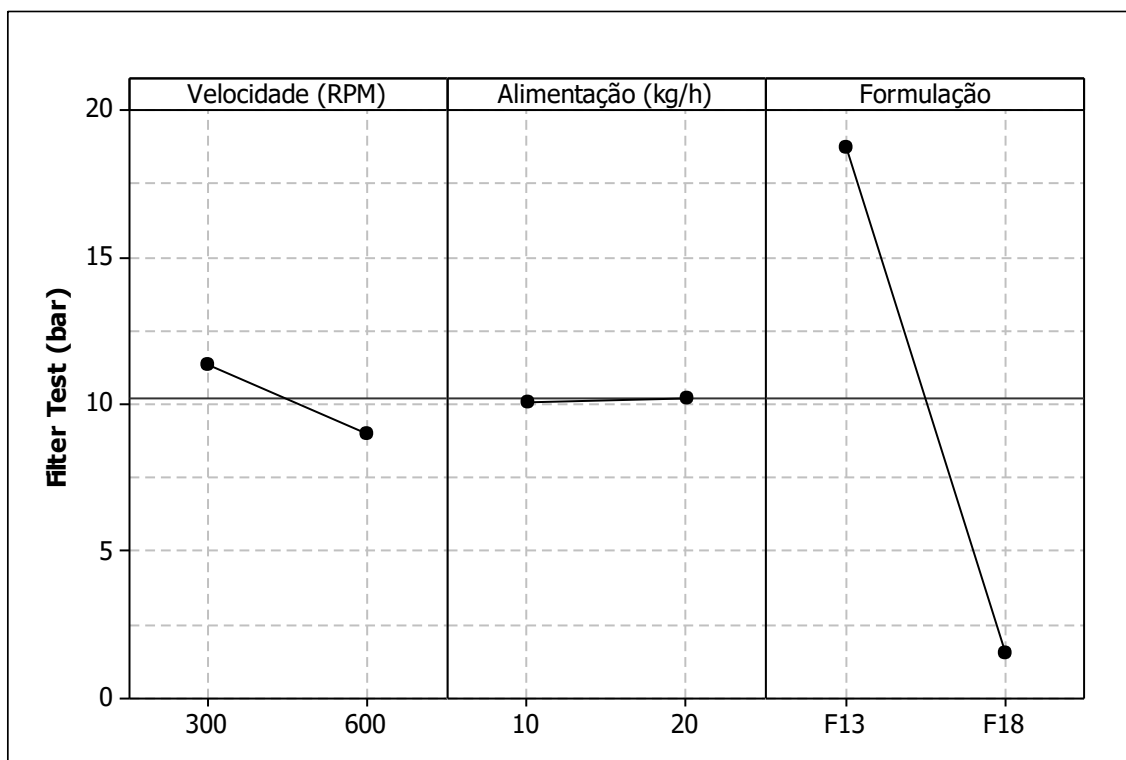


Figura 6.21 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre Filter Test

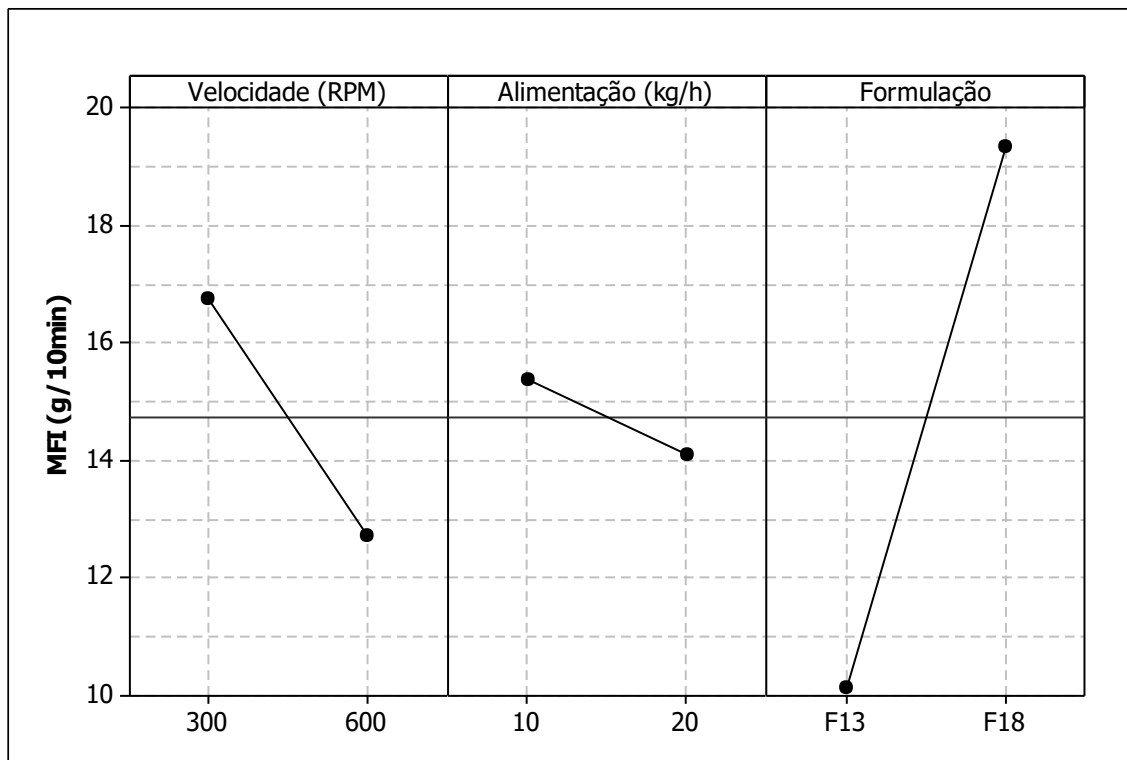


Figura 6.22 - Efeito das Variáveis de processamento (N e Q) sobre MFI

Na Tabela 6.6 pode-se observar os valores determinados de poder tintorial via sistema CIELab e comparado com a imagem dos corpos de prova, ilustrando assim a grandeza física do valor numérico.

Tabela 6.6 – Leitura do Poder Tintorial vs Imagens dos cortes com branco

Fórmula	N (RPM)	Q (kg/h)	Poder Tintorial	Amostra Referência (F17)	Leitura
F13-P01	300	10	114,9%		
F13-P02	300	20	122,3%		
F13-P03	600	10	124,8%		
F13-P04	600	20	120,7%		
F18-P01	300	10	129,4%		
F18-P02	300	20	127,3%		
F18-P03	600	10	133,2%		
F18-P04	600	20	124,4%		

Na Tabela 6.7, temos a correlação entre a transmitância total e o Poder Tintorial, desta forma, quanto maior o poder tintorial, menor será a transmitância total, pois o pigmento disperso na matriz, além de conferir a coloração, também reduz a passagem de luz no substrato.

Tabela 6.7 – Transmitância dos Filmes a 5% e 40 μm de espessura

Fórmula	N (RPM)	Q (kg/h)	Poder Tintorial (%)	Transmitância Total (%)
F13-P01	300	10	114,9	10,7 \pm 0,8
F13-P02	300	20	122,3	8,1 \pm 0,7
F13-P03	600	10	124,8	7,5 \pm 0,7
F13-P04	600	20	120,7	9,2 \pm 0,6
F18-P01	300	10	129,4	7,2 \pm 0,4
F18-P02	300	20	127,3	7,5 \pm 0,5
F18-P03	600	10	133,2	5,7 \pm 0,8
F18-P04	600	20	124,4	8,5 \pm 0,9

A matriz de correlação abaixo apresenta estas informações em forma gráfica, com destaque para **F18-P03**, conforme Figura 6.23.

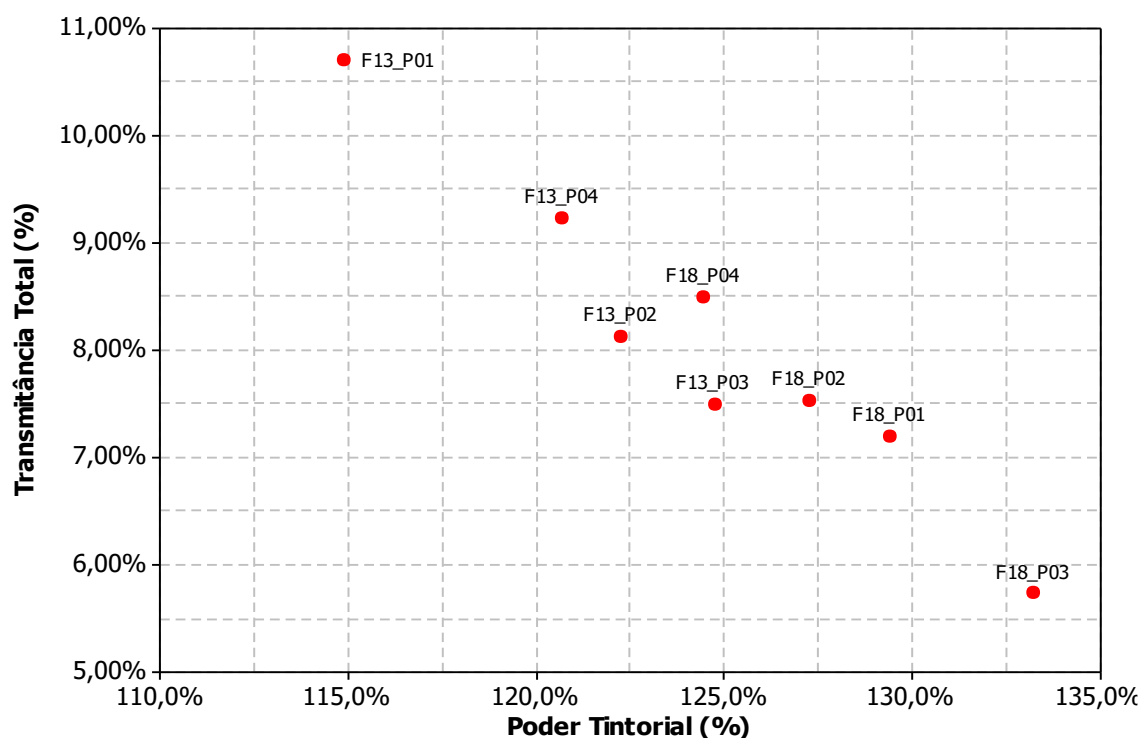


Figura 6.23 - Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total

O bom resultado de dispersão do negro de fumo, que resultou em aumento do poder tintorial e redução do Filter Test pode ser explicado pela Energia Específica (**EE**) utilizada em cada processamento, modulada em função da Velocidade de Rotação da rosca da extrusora (N) e da Vazão de Alimentação (Q) nos processos e monitorada pelo Torque (T) do motor da extrusora. Para o cálculo da EE, utilizou-se a Equação 5.1 e os dados da extrusora informados no Capítulo 5.3. Os valores são apresentados na Tabela 6.8 para a **F13 (75/00/25)** e Tabela 6.9 para a **F18 (25/75/00)**

Tabela 6.8 – Influência da Energia Específica sobre as propriedades da F13

Fórmula	N (rpm)	Q (kg/h)	MFI (g/10min)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial	Torque (%)	EE (kWh/kg)
F13-P01	300	10	14,7	22,1	114,9%	74,3%	0,15
F13-P02	300	20	9,2	20,3	122,3%	96,7%	0,10
F13-P03	600	10	7,2	15,4	124,8%	69,7%	0,28
F13-P04	600	20	9,4	17,4	120,7%	80,3%	0,16

Tabela 6.9 – Influência da Energia Específica sobre as propriedades da F18

Fórmula	N (rpm)	Q (kg/h)	MFI (g/10min)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial	Torque (%)	EE (kWh/kg)
F18-P01	300	10	23,4	1,5	129,4%	70,4%	0,14
F18-P02	300	20	19,7	1,6	127,3%	88,2%	0,09
F18-P03	600	10	16,2	1,5	133,2%	71,7%	0,29
F18-P04	600	20	18,1	1,7	124,4%	80,9%	0,16

Os dados obtidos são observados graficamente na Figura 6.24 e pode-se confirmar que quanto maior a **EE** utilizada no processamento, melhor a dispersão do negro de fumo na matriz e com isso foi possível obter maior Poder Tintorial com menor Filter Test. Os níveis de **EE** de **0,28 kWh/kg** para **F13-P03** e **0,29 kWh/kg** na **F18-P03** foram desenvolvidos com N de 600 rpm e Q de 10 kg/h na alimentação.

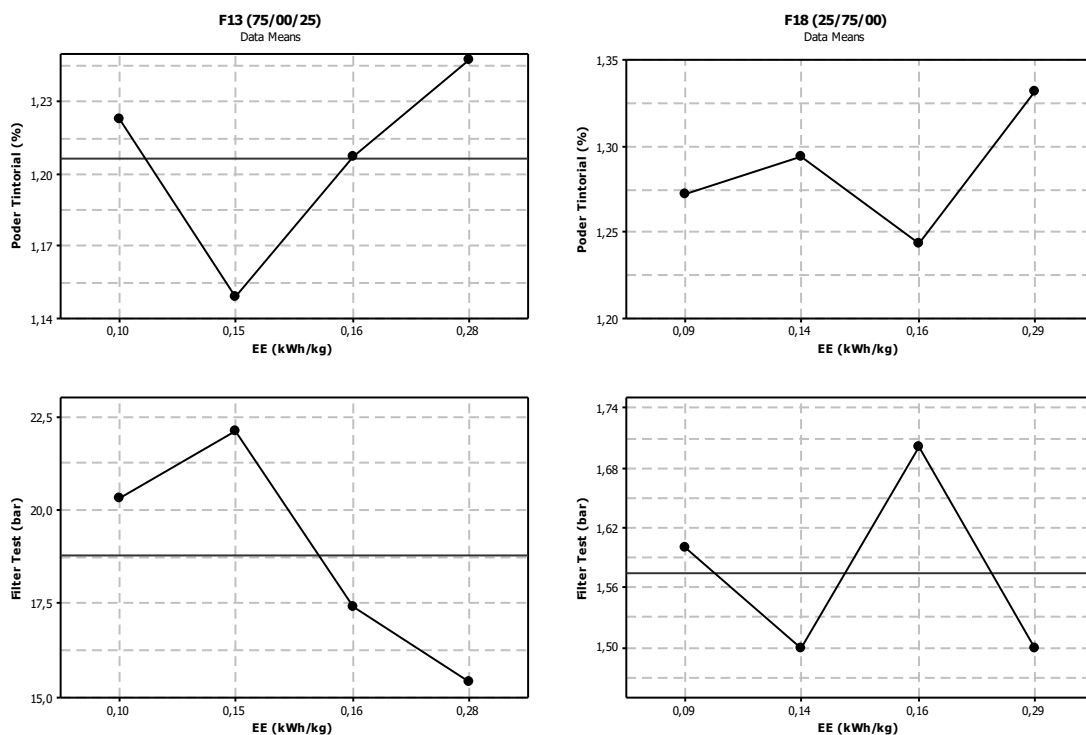


Figura 6.24 – Efeito da EE sobre o Poder Tintorial e *Filter test* em F13 e F18

Quanto ao MFI, pode-se observar que tanto para a **F13 (75/00/25)** quanto para a **F18 (25/75/00)** o MFI reduziu em função do aumento da EE, muito provavelmente pelo efeito de maior interação entre a matriz polimérica e o pigmento à medida que este foi mais bem disperso, aumentando assim sua área superficial específica. Os comparativos de MFI são apresentados na Figura 6.25 abaixo. Mesmo efeito discutido anteriormente para Viscosidade Complexa nas Figura 6.17 e Figura 6.19.

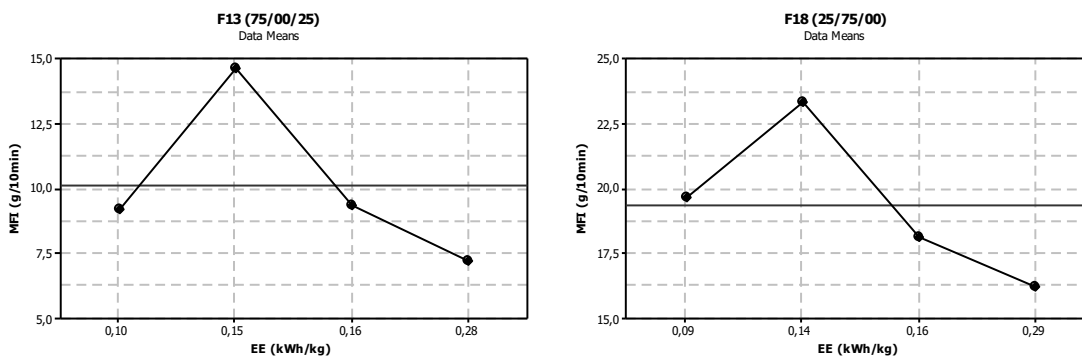


Figura 6.25 – Efeito da EE sobre o MFI em F13 e F18

Quanto ao comportamento reológico, as curvas G' e G'' complementam a avaliação do efeito da energia específica na dispersão do pigmento, isto é, para o grupo **F13**, o processo **F13-P03**, com **EE** de **0,28 kWh/kg**, obteve melhor dispersão do pigmento, aumentando o módulo de armazenamento (G') indicando maior resposta elástica da amostra, se comparada a **F13-P01**, com **EE** de **0,15 kWh/kg**, devido a interação do pigmento com matriz, corroborado pelo poder tintorial de 124,8% e 114,9%, respectivamente. Ambas superiores a **F13 (75/00/25)**, que foi processada com **EE** de **0,10 kWh/kg** e gerou um poder tintorial de somente 113,9%, como apresentado na Figura 6.26

Para o grupo **F18**, a **EE** de **0,09 kWh/kg** foi utilizada em **F18 (25/75/00)** e gerou poder tintorial de 126,0% mas seu G' foi bem superior aos demais, como **F18-P03**, com **EE** de **0,29 kWh/kg** e poder tintorial de 133,2% enquanto **F18-P01** utilizou **0,14 kWh/kg** e obteve 129,4%. Isso indica a maior facilidade de dispersão dos pigmentos utilizados na **F18**, em função da maior fração de partícula **M** e menor **P**, enquanto **F13** utilizou maior fração de **P** e menor de **G**. Avaliando os dois melhores resultados em poder tintorial, **F13-P03** e **F18-P03**, pode-se constatar grande diferença no módulo de armazenamento (G'), considerando a frequência angular de $10^{-1} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ temos $1,5 \times 10^5$ e $7,8 \times 10^4 \text{ Pa}$, respectivamente, confirmando a maior interação de **F13** com a matriz.

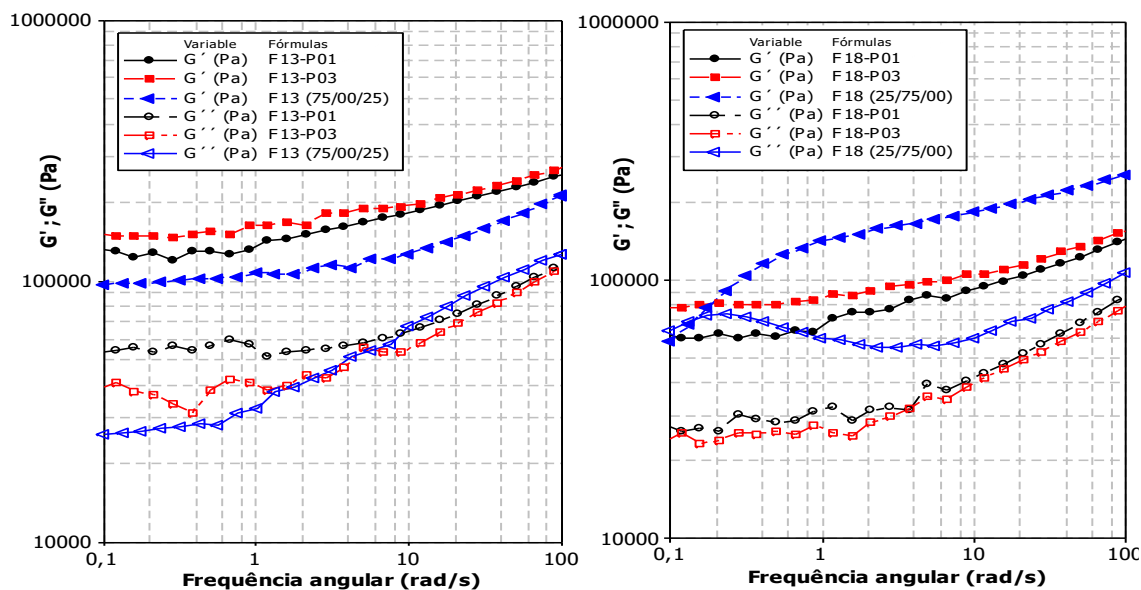


Figura 6.26 – Curvas de G' e G'' vs Frequência angular – F13 e F18 na ETAPA 01 e 02

Em altas taxas de cisalhamento, as curvas produzidas em reometria capilar são apresentadas na Figura 6.27. Como observado, mesmo em altas taxas, o perfil reológico de viscosidade se manteve próximo até 10^3 s^{-1} , contudo, temos dois grupos bem distintos de amostras em função da formulação, isto é, o grupo **F13**, com maior viscosidade, com destaque para **F13 (75/00/25)** e **F13-P03**, com valores superiores a **F13-P01** em função da maior **EE** utilizada em processo e que resultou na melhor dispersão do pigmento e consequente incremento no Poder tintorial.

Já no grupo **F18**, com menor viscosidade, **F18 (25/75/00)** e **F18-P01** apresentaram comportamento similares, enquanto **F18-P03** possui viscosidade levemente superior às demais, contudo desenvolveu significativo incremento em Poder tintorial (133,2%) com baixo *Filter Test* (1,5 bar).

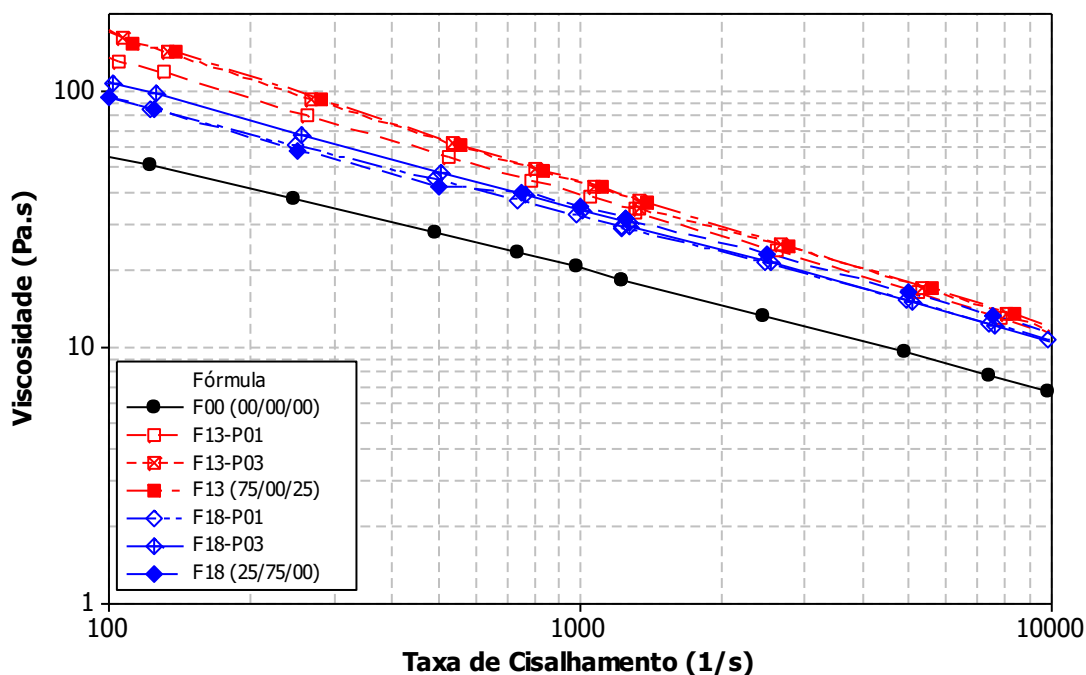


Figura 6.27 – Curvas de Viscosidade vs Taxa de cisalhamento em altas taxas – F13 e F18

Na Tabela 6.10 temos o Índice da Lei das Potencias (n) das curvas, produzidas por reometria capilar, indicando a pseuplasticidade das fórmulas

avaliadas. De forma ampla, o grupo **F13** apresentou maior pseudoplasticidade que o grupo **F18**. A fórmula **F13-P01** apresentou n de 0,435, o que demonstrou menor pseudoplasticidade que a **F13-P03**, com 0,413. Esta última, desenvolveu maior poder tintorial e isso provavelmente devido a maior interação entre a matriz e o pigmento **P** obtido pela melhor dispersão com o aumento da **EE**. Já a **F18-P01** apresentou n de 0,506 enquanto **F18-P03** com 0,469. Isso indica que **F18-P03** desenvolveu maior poder tintorial, com menor viscosidade e menor pseudoplasticidade o que representa facilidade em processamento além de um pigmento melhor distribuído na matriz. Também indica que este processo foi capaz de dispersar muito bem o pigmento na matriz, não havendo alterações de viscosidade com altas taxas.

Tabela 6.10 - Índice da Lei das Potências em altas taxas de cisalhamento – F13 e F18

Fórmula	N (rpm)	Q (kg/h)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial	n
F13 (75/00/25)	300	20	14	113,9%	0,379
F13-P01	300	10	22,1	114,9%	0,435
F13-P03	600	10	15,4	124,8%	0,413
F18 (25/75/00)	300	20	1,2	126,7%	0,484
F18-P01	300	10	1,5	129,4%	0,506
F18-P03	600	10	1,5	133,2%	0,469

Os resultados discutidos anteriormente são mais bem explicados nas micrografias obtidas em Microscopia Óptica abaixo, que ilustram os aglomerados presentes nos filmes. Observa-se que o processo **P01** (300 rpm com 10 kg/h) foi menos eficiente na dispersão do negro de fumo, com a presença de maior número de aglomerados devido a menor **EE** empregada no processamento (0,14 e 0,15 kWh/kg). Já o processo **P03** (600 rpm com 10 kg/h) produziu menor número de aglomerados, menor *Filter Test* e maior Poder tintorial, como discutido anteriormente. As microscopias são apresentadas nas Figura 6.28 e Figura 6.29.

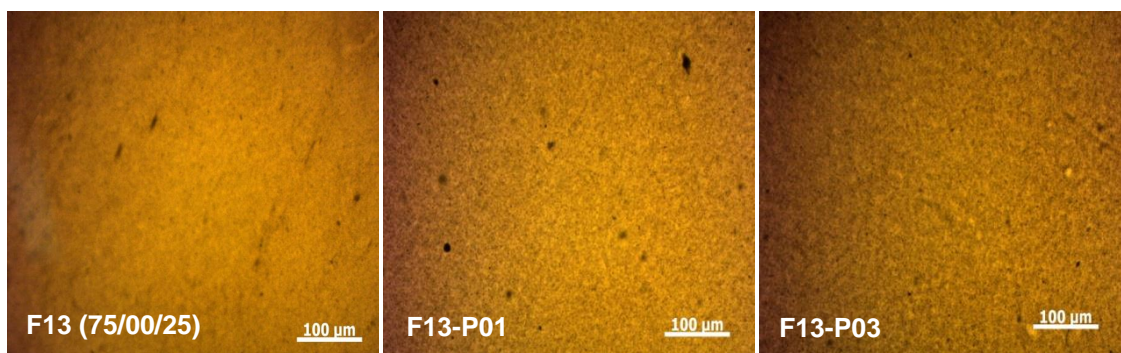


Figura 6.28 - Micrografias das amostras do grupo F13 em MO com 200X

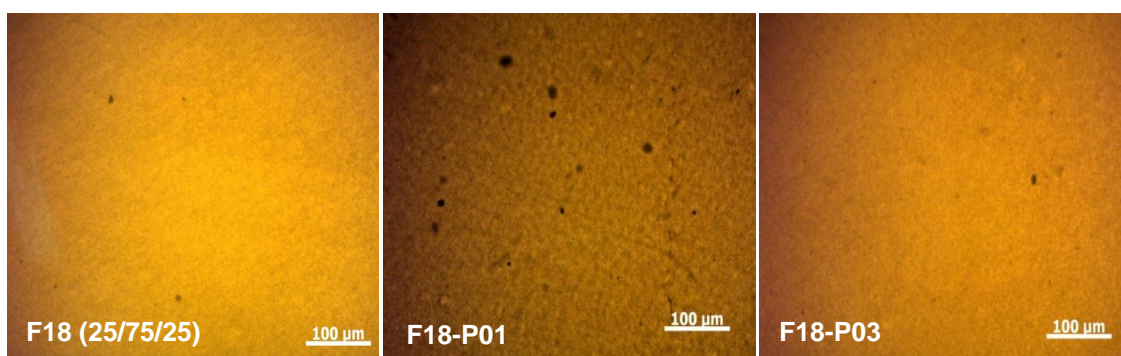


Figura 6.29 - Micrografias das amostras do grupo F18 em MO com 200X

Na Figura 6.30 temos as amostras **F13-P01**, **F13-P03**, **F18-P01** e **F18-P03** com aumento de 400x para melhor visualização da região com boa dispersão e enfatizar a eficiência do processo **P03**.

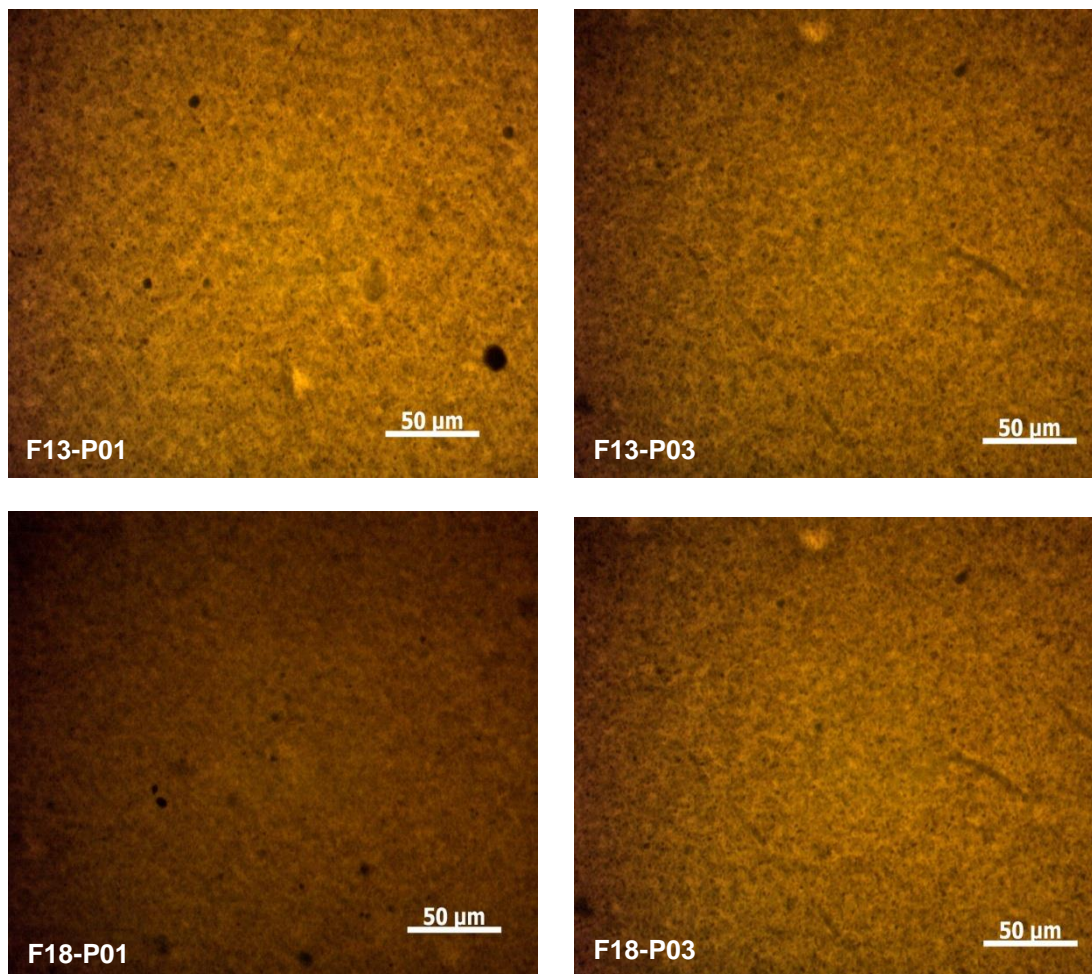


Figura 6.30 - Micrografias comparativas das amostras dos grupos F13 e F18 em MO com 400X

Avaliando-se todos os resultados apresentados nesta etapa, observa-se que os melhores resultados em Poder Tintorial e Filter test foram obtidos com a utilização da **maior EE** em processo, isto é, valores de **0,28 kWh/kg** para **F13-P03** e **0,29 kWh/kg** para **F18-P03**, ambas utilizaram 600 rpm de velocidade de rotação da rosca da extrusora (N) e 10 kg/h em vazão de alimentação (Q).

Quanto a variável **fórmula**, isto é, a resposta de desempenho de cada uma das misturas em função do processo, a **F18 (25/75/00)** apresentou Poder Tintorial superior e menor *Filter Test* em relação a **F13 (75/00/25)**, como apresentado nas, Figura 6.20 e 6.21, respectivamente.

Quanto ao efeito reológico, observou-se um aumento na viscosidade em função do aumento da **EE**, contudo o menor impacto foi obtido com a **F18 (25/75/00)** observado nas curvas de Viscosidade Complexa apresentada.

Desta forma e baseando-se nos resultados apresentados anteriormente, a fórmula que seguiu para a **ETAPA 03** foi a **F18-P03**.

6.3. Etapa 03 – Adição de Carga Mineral

Na **ETAPA 03**, com o objetivo de avaliar a influência da adição de carga mineral a composição nas propriedades de interesse, a Energia Específica (**EE**) ou *Specific Mechanical Energy (SME)* aplicada ao processo anteriormente foi mantida constante para permitir o comparativo entre as etapas e avaliar-se somente o efeito da composição com o mesmo processo.

Desta forma, foi processada a fórmula **F18-P03**, que possui 25% da fração de negro de fumo com tamanho pequeno - **P** (ou 7,5% em massa) com 75% da fração de negro de fumo com tamanho médio - **M** (ou 22,5% em massa) sem uso de partícula grande, com Velocidade de Rotação da Rosca da extrusora (N) de **600 rpm** e Vazão de Alimentação (Q) de **10kg/h**, o que resulta numa **EE** de **0,29 kWh/kg**, com a adição de carbonato de cálcio nano ou microparticulado como definido na Tabela 5.7. Os resultados obtidos em função da avaliação do processo estão descritos abaixo na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Influência da adição de CaCO₃ nas propriedades de F18-P03

Fórmula	Nano	Micro	Carga (%)	Negro de Fumo (%)	MFI (g/10min)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial
F18-P03-N10	10%	-	10,1%	29,3%	3,4	51	113,1%
F18-P03-N20	20%	-	19,6%	29,5%	0,7	59	103,8%
F18-P03-M10	-	10%	9,4%	29,5%	4,4	55	116,8%
F18-P03-M20	-	20%	19,5%	29,6%	0,5	67	107,7%

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 6.11, temos que as determinações do teor de negro de fumo nas amostras se encontram dentro do esperado e isso indica que não houve variação significativa da composição durante a etapa de mistura e incorporação do negro de fumo na matriz de polietileno. O valor nominal de 30% variou entre 29,3% e 29,6%, indicando

menos de 3% em perdas. Quanto a CaCO_3 , a concentração encontra-se com desvio abaixo de 6%, tanto para a nano quanto para a microparticulada.

Avaliando-se o Efeito Principal das variáveis como Tamanho de partícula do CaCO_3 (D_{50} de 40 nm para o nanoparticulado e 2,5 μm para microparticulado) e Concentração (não carregado, 10% ou 20%) em todas as propriedades estudada nesta etapa, determinou-se que o poder tintorial, sem adição do CaCO_3 na formulação, no caso a **F13-P03**, obteve-se o valor máximo desta propriedade mas com sua adição, o poder tintorial foi reduzido, com destaque para o nanoparticulado, principalmente em maior concentração, como observado na Tabela 6.11 e Figura 6.31. Isso se deve ao índice de refração do mineral, que se potencializou com a redução do diâmetro da partícula (aumento da área superficial específica) e concentração no meio. Em diferentes aplicações é considerado como coadjuvante de pigmentos brancos ou mesmo com um pigmento de baixo desempenho. Mesmo assim é amplamente utilizado em polímeros devido ao efeito econômico, atuando como enchimento [21]

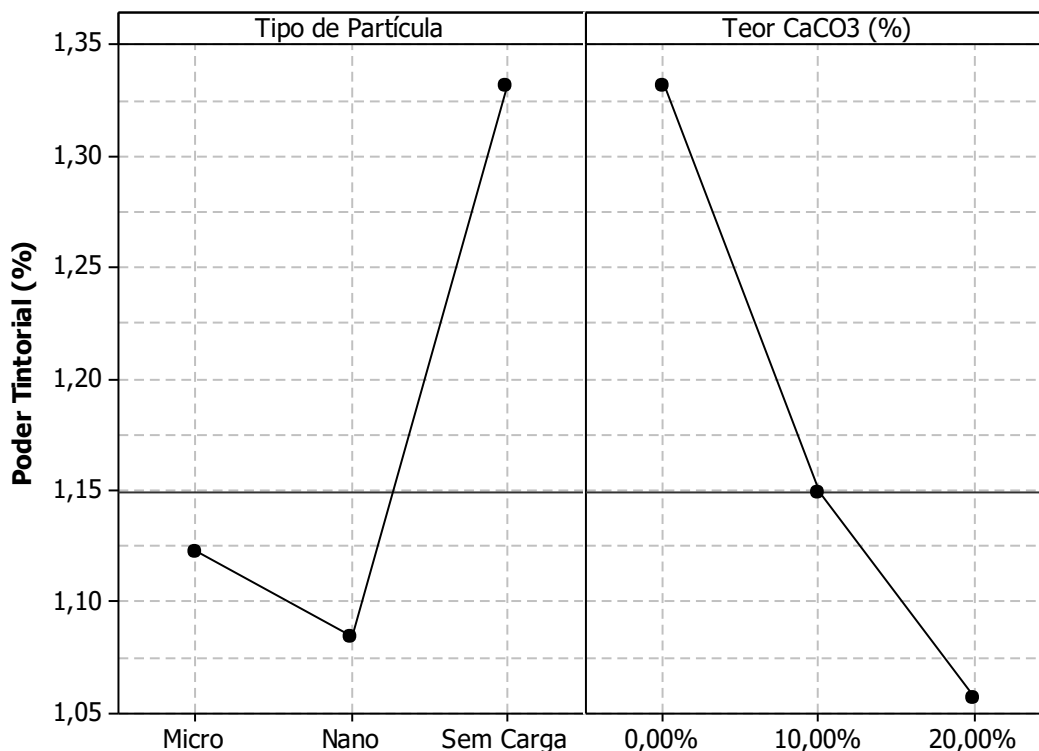


Figura 6.31 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO_3 sobre poder tintorial

Já para o Filter test, é notório o incremento deste valor com a adição da carga. Para **F18-P03** foi obtido 1,5 bar enquanto que **F18-P03-M20** atingiu 67 bar. Observou-se menor influência do nanoparticulado, proporcionalmente a concentração utilizada, conforme Figura 6.32. Efeito esperado em função do tamanho das partículas das cargas e de sua dispersão e dispersão pela matriz polimérica [21][22].

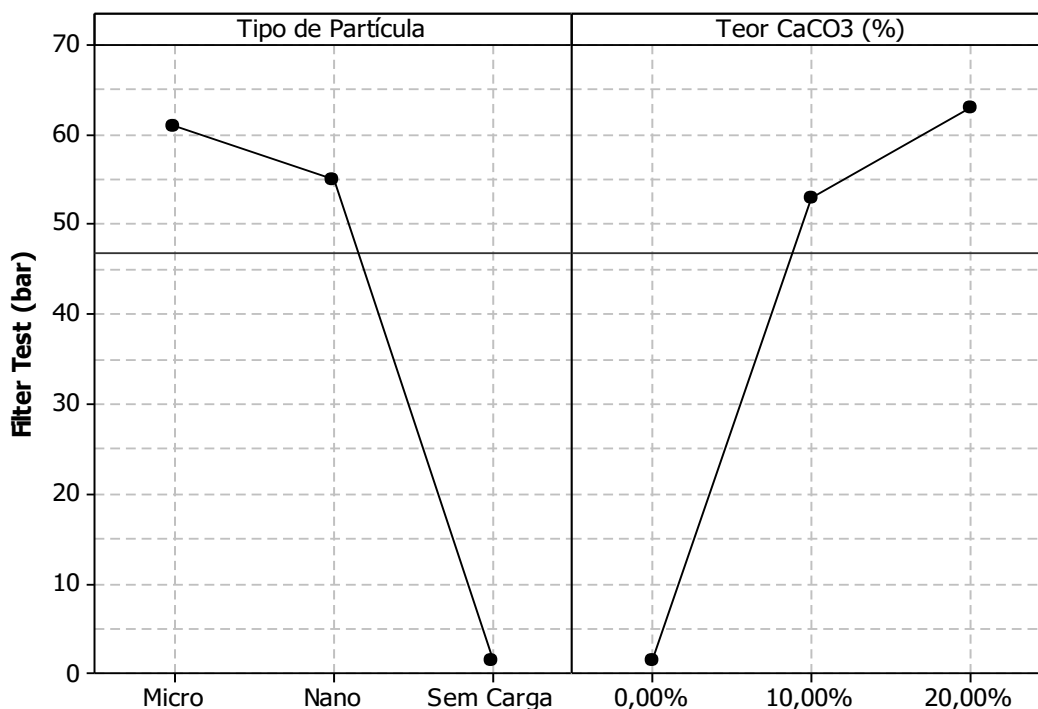


Figura 6.32 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO₃ sobre Filter Test

Na Tabela 6.12, pode-se observar os valores medidos de poder tintorial via sistema CIELab e comparado com a imagem dos corpos de prova, ilustrando assim a grandeza física do valor numérico.

Tabela 6.12 – Leitura do Poder Tintorial vs Imagens dos cortes com branco

Fórmula	Nano	Micro	Poder Tintorial ³	Amostra Referência (F17)	Leitura
F18-P03-N10	10%	-	113,1%		
F18-P03-N20	20%	-	103,8%		
F18-P03-M10	-	10%	116,8%		
F18-P03-M20	-	20%	107,7%		

Na Tabela 6.13, temos a correlação entre a Transmitância Total e o Poder Tintorial, contudo, com a adição da carga, observou-se redução no poder tintorial, como comentado anteriormente, mas a transmitância total se manteve e ainda foi reduzida, devido ao efeito físico de bloqueio da passagem de luz pelo filme provocada pela carga, em maior grau com o aumento da concentração da mesma e também com a redução do diâmetro da mesma, como observado na **F18-P03-N20**, que apresentou poder tintorial de 103,8% e transmitância total de 1,9% enquanto a **F18-P03** desenvolveu 133,2% e 5,7%, respectivamente. .

Tabela 6.13 – Transmitância dos Filmes à 5% e 40 μm de espessura

Fórmula	Nano	Micro	Poder Tintorial (%)	Transmitância Total (%)
F18-P03-N10	10%	-	113,1	2,7 \pm 0,5
F18-P03-N20	20%	-	103,8	1,9 \pm 0,5
F18-P03-M10	-	10%	116,8	3,4 \pm 0,8
F18-P03-M20	-	20%	107,7	2,7 \pm 0,6

A matriz de correlação apresenta tais considerações, onde ficou evidente o efeito das cargas sobre o poder tintorial e transmitância total, conforme Figura 6.33 abaixo.

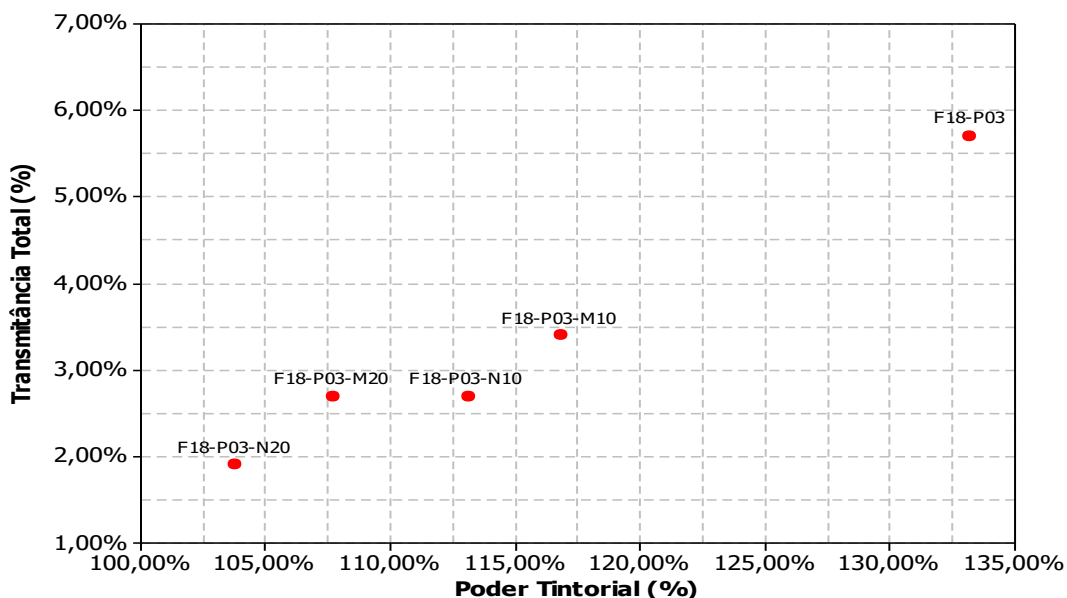


Figura 6.33 - Matriz de correlação entre Poder Tintorial e Transmitância Total para família F18

Sabe-se que a adição de cargas minerais à matriz polimérica pode interferir na cristalinidade do polímero, desta forma, determinou-se também a Temperatura de Cristalização (T_c) e a Entalpia de Cristalização (ΔH_c) destas amostras para avaliação da morfologia cristalina associada à redução da transmitância. Na Figura 6.34 observam-se as curvas DSC durante o resfriamento das amostras e na Tabela 6.14 os valores encontrados.

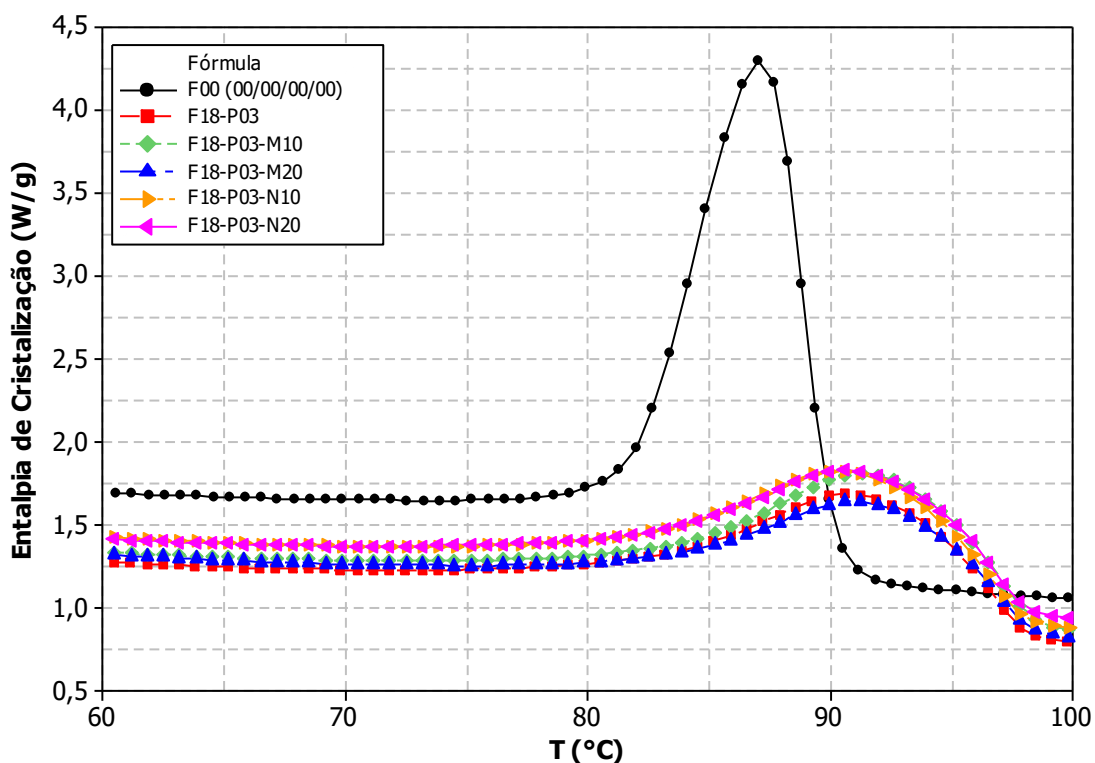


Figura 6.34 – Curva DSC no resfriamento das amostras F00 (00/00/00) e família F18

Para a determinação do ΔH_c , considerou-se a fração de polímero presente na amostra (X_P) e foi obtida das Tabela 6.1, Tabela 6.5 e Tabela 6.11. As demais informações como Integral da Área do pico de cristalização (A_c) e massa da amostra (m), foram obtidas dos termogramas.

A **F00 (00/00/00)** apresentou T_c de 87,2 °C e $\Delta H_c = 89,6 \text{ J.g}^{-1}$. Já a **F18-P03** apresentou $T_c = 91,4 \text{ °C}$ e $\Delta H_c = 21,6 \text{ J.g}^{-1}$ indicando que a adição de negro de fumo reduziu a cristalinidade do polímero provavelmente pela interação do pigmento com a matriz, limitando a mobilidade das

macromoléculas e conseqüentemente a cinética de cristalização. Quanto as demais formulações contendo negro de fumo e carga, observou-se que este grupo apresentou T_c entre 91,1 e 91,9 °C não demonstrando variação significativa neste grupo e discretamente superior a **F00 (00/00/00)**. Já o ΔH_c deste grupo foi similar ao **F18-P03** (sem carga) com 21,6 J.g⁻¹ enquanto as amostras com 10% de carga (**F18-P03-N10** e **F18-P03-M10**) obtiveram valores da ordem de 22,3 J.g⁻¹, enquanto o grupo com 20% (**F18-P03-N20** e **F18-P03-M20**) foram da ordem de 17,5 J.g⁻¹, sinalizando que quanto maior o carregamento, menor a Entalpia de Cristalização e conseqüentemente menor fração cristalina no polímero, indicando que não houve influência significativa, na transmitância total, como observado na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Valores de T_c e ΔH_c correlacionados a Transmitância dos Filmes à 5% e 40 μ m de espessura

Fórmula	Poder Tintorial (%)	Transmitância Total (%)	T_c (°C)	X_P (%)	A_c (mJ)	m (mg)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
F00 (00/00/00)	0,00	82,7 ± 1,0	87,2	100	705,3	7,87	89,6
F18-P03	133,2	5,7 ± 0,8	91,4	69,8	219,9	7,09	21,6
F18-P03-N10	113,1	2,7 ± 0,5	91,1	60,6	276,4	7,47	22,4
F18-P03-N20	103,8	1,9 ± 0,5	91,6	50,9	244,3	7,28	17,1
F18-P03-M10	116,8	3,4 ± 0,8	91,9	61,1	284,5	7,82	22,2
F18-P03-M20	107,7	2,7 ± 0,6	91,6	50,9	280,7	7,99	17,9

Quanto ao MFI, efeito fortemente influenciado pela concentração da carga na matriz, isto é, quanto maior sua concentração, maior a redução do índice de fluidez em função da alteração da viscosidade do polímero. Isso se deve a propriedade das cargas denominada absorção de óleo, que indicou o nível de interação superficial das mesmas com a matriz, que para o microparticulado é de 17 g/100g e para o nanoparticulado 32 g/100g, o que fez com que o MFI da **F18-P03** reduzisse de 16,2 g/10min para 0,5 g/10min no **F18-P03-M20**, conforme Figura 6.35. Este efeito pode ser minimizado pelo tratamento superficial das partículas, normalmente com ácidos graxos [6][21]. Efeito foi melhor discutido e entendido com as avaliações reológicas abaixo.

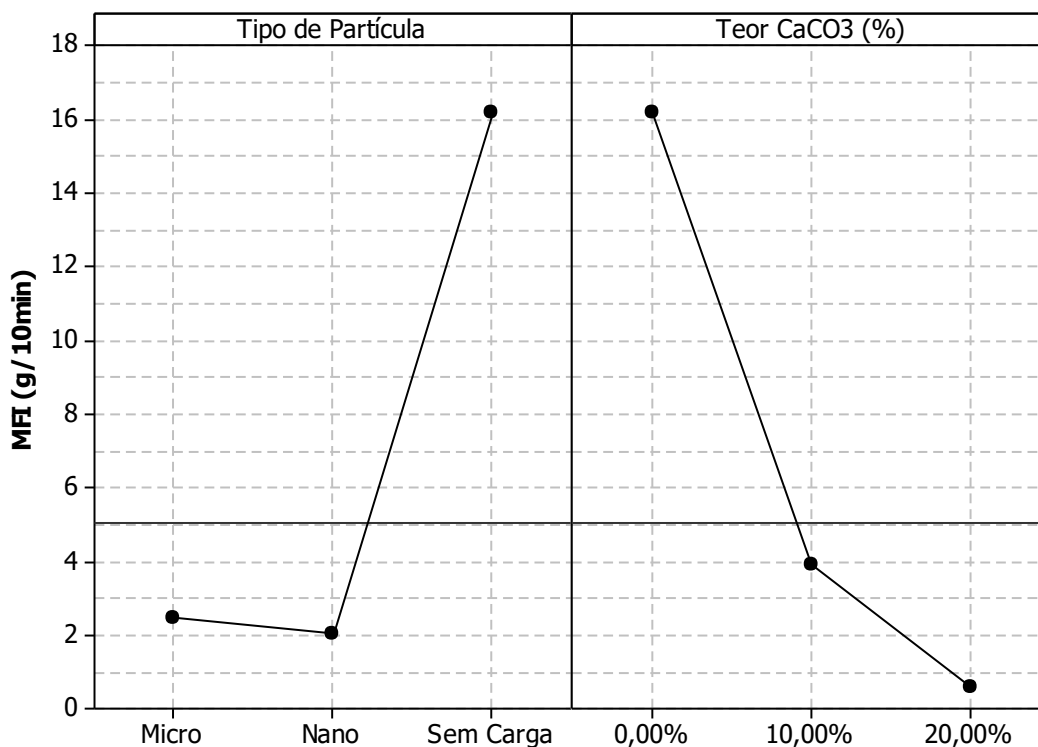


Figura 6.35 – Efeito do Tamanho e Concentração de CaCO₃ sobre MFI

Avaliando-se o efeito do carregamento sobre a Viscosidade Complexa das amostras, observa-se que o incremento na viscosidade foi proporcional a concentração da carga e mais pronunciado para a nanoparticulada **F18-P03-N20** comparada a **F18-P03-M20**, pelos motivos discutidos anteriormente, relacionados à área superficial e absorção de óleo das cargas. Já para **F18-P03-N10** e **F18-P03-M10**, o efeito foi menos intenso, em função da menor concentração, mas deve ser considerado, como ilustrado na Figura 6.36. Como referência temos a **F18-P03**, que apresentou valor levemente menor que estas últimas, contudo, sobre o polímero base **F00 (00/00/00)** o efeito foi bem pronunciado. Considerando a frequência angular de $10^{-1} \text{ rad.s}^{-1}$, temos **F00 (00/00/00)** aumentando de 5×10^2 para $1,4 \times 10^6$ Pa.s em **F18-P03-M20** e $1,9 \times 10^6$ Pa.s em **F18-P03-N20**, como discutido.

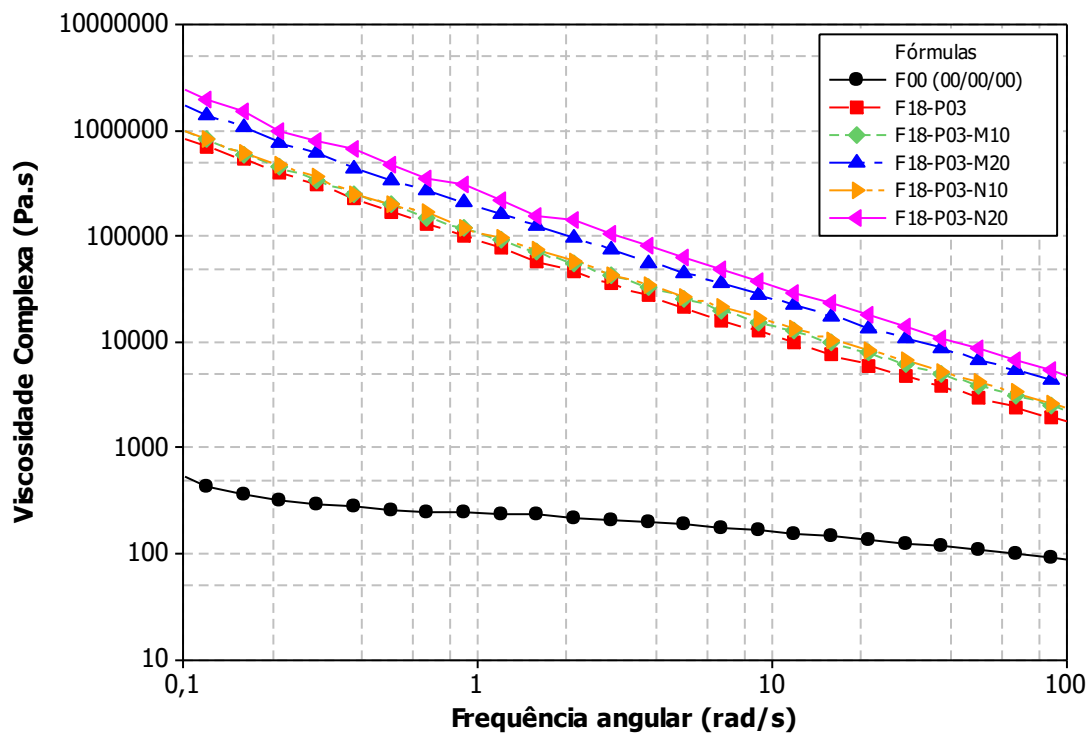


Figura 6.36 – Curvas de Viscosidade Complexa vs Frequência angular – F18-P03 com CaCO₃ micro e nanoparticulado

Quanto aos módulos de armazenamento (elástico) e módulo de perda (viscoso), as curvas G' e G'' complementaram a avaliação do efeito Tamanho de Partícula da Carga e Concentração, isto é, **F18-P03-N20** apresentou maior interação com matriz, devido a maior área superficial da carga nanoparticulada, quando comparada a **F18-P03-M20**, de tamanho micrométrico mas na mesma concentração de 20%. Já para a concentração de 10% o efeito foi similar. Desta forma a carga nanoparticulada em maior concentração, em conjunto com o pigmento negro de fumo, apresentou maior módulo de armazenamento (G') indicando maior resposta elástica da amostra, quando comparada a **F18-P03-M20**, como apresentado na Figura 6.37.

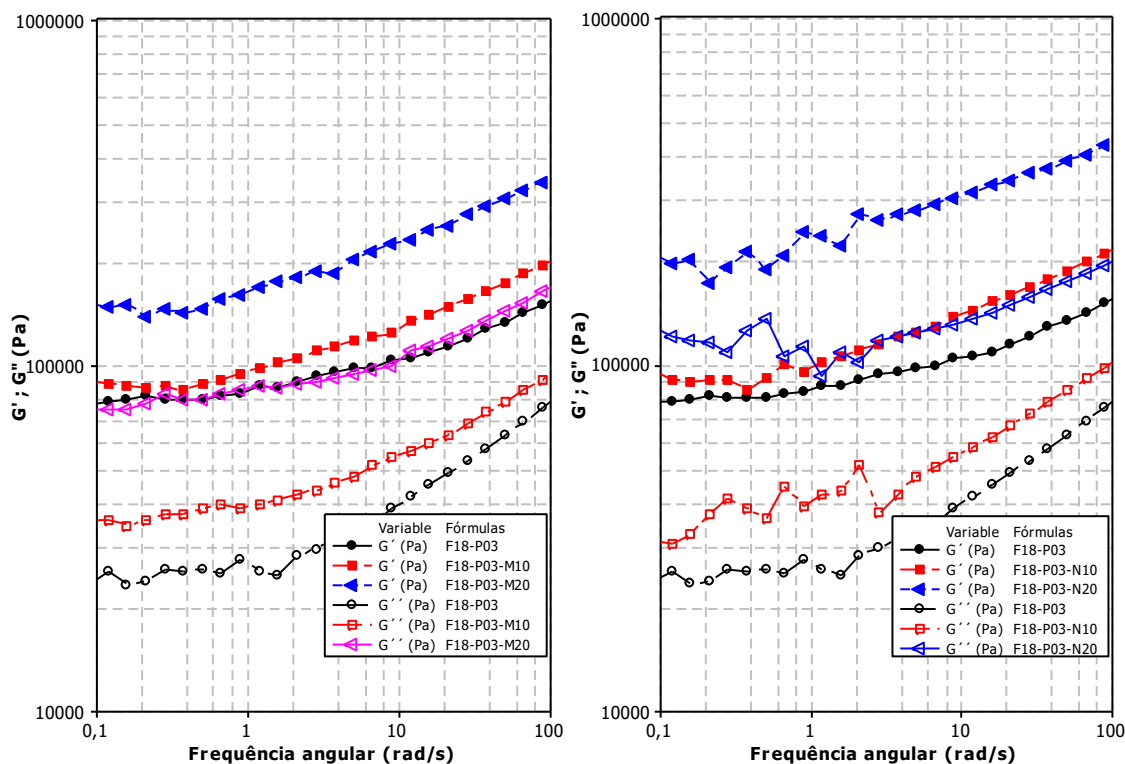


Figura 6.37 – Curvas de G' e G'' por Frequência angular – F18-P03 com CaCO_3 micro e nanoparticulado

Em altas taxas de cisalhamento, perfil reológico se mantém, isto é, a carga nanoparticulada possui maior influência no aumento da viscosidade, potencializada por sua concentração no meio. Considerando uma taxa de cisalhamento de 10^3 s^{-1} , que são valores encontrados no processo de extrusão em rosca dupla, temos $6 \times 10^1 \text{ Pa.s}$ em **F18-P03-N20**, seguida da microparticulada **F18-P03-M20** com $5,3 \times 10^1 \text{ Pa.s}$. Para a concentração de 10% de carga, foi obtido $4,4 \times 10^1 \text{ Pa.s}$ em **P18-P03-N10**, seguido da microparticulada, com $3,9 \times 10^1 \text{ Pa.s}$, como discutido anteriormente. A **F18-P03**, apresenta viscosidade um pouco menor que estas últimas, com $3,3 \times 10^1 \text{ Pa.s}$, conforme Figura 6.38.

O aumento da viscosidade proporcionou maior cisalhamento do meio, potencializando a dispersão do pigmento e contribuindo para incremento no poder tintorial, contudo, a adição de carga, atua de forma antagônica nesta característica, reduzindo seu desempenho, mesmo mantendo-se a mesma **EE** do processamento, que no caso foi de **0,29 kWh/kg**.

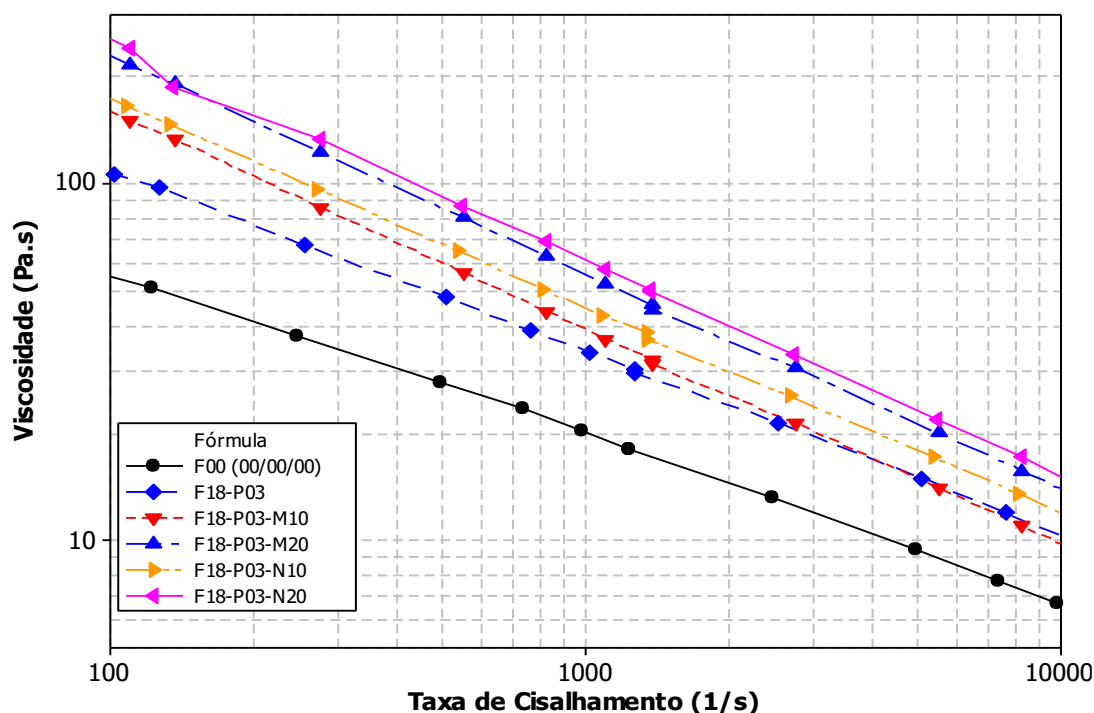


Figura 6.38 – Curvas de Viscosidade por Taxa de cisalhamento em altas taxas – F18-P03 com CaCO₃ micro e nanoparticulado

Na Tabela 6.15 temos o n das curvas, indicando a pseudoplasticidade das fórmulas avaliadas. De forma ampla, a concentração de 20% trouxe maior pseudoplasticidade à fórmula, indicando a necessidade de maiores taxas de cisalhamento no processo, devido a interação da carga e negro de fumo com a matriz. Aqui o nanoparticulado apresentou menor influência na pseudoplasticidade, com 0,412 e 0,388 para 10% e 20% respectivamente, enquanto o microparticulado 0,389 e 0,372 para as mesmas concentrações, como apresentado abaixo.

Tabela 6.15 - Índice da Lei das Potências em altas taxas de cisalhamento – F18-P03 com CaCO₃ micro e nanoparticulado

Fórmula	Nano	Micro	Carga (%)	Filter Test (bar)	Poder Tintorial	n
F18-P03	-	-	0,0%	1,5	133,2%	0,469
F18-P03-N10	10%	-	10,1%	51	113,1%	0,412
F18-P03-N20	20%	-	19,6%	59	103,8%	0,388
F18-P03-M10	-	10%	9,4%	55	116,8%	0,389
F18-P03-M20	-	20%	19,5%	67	107,7%	0,372

Quanto à dispersão das cargas e do pigmento, os resultados discutidos anteriormente foram explicados pelas micrografias em Microscópio Óptico (MO) abaixo, que ilustraram distribuição das mesmas na matriz. Observa-se que a carga nanoparticulada foi mais bem dispersa no polietileno, mesmo em concentração de 20%. Tal fato foi possível pelo aumento da viscosidade da fórmula, proporcionando maior cisalhamento e redução dos aglomerados, como apresentado na Figura 6.39

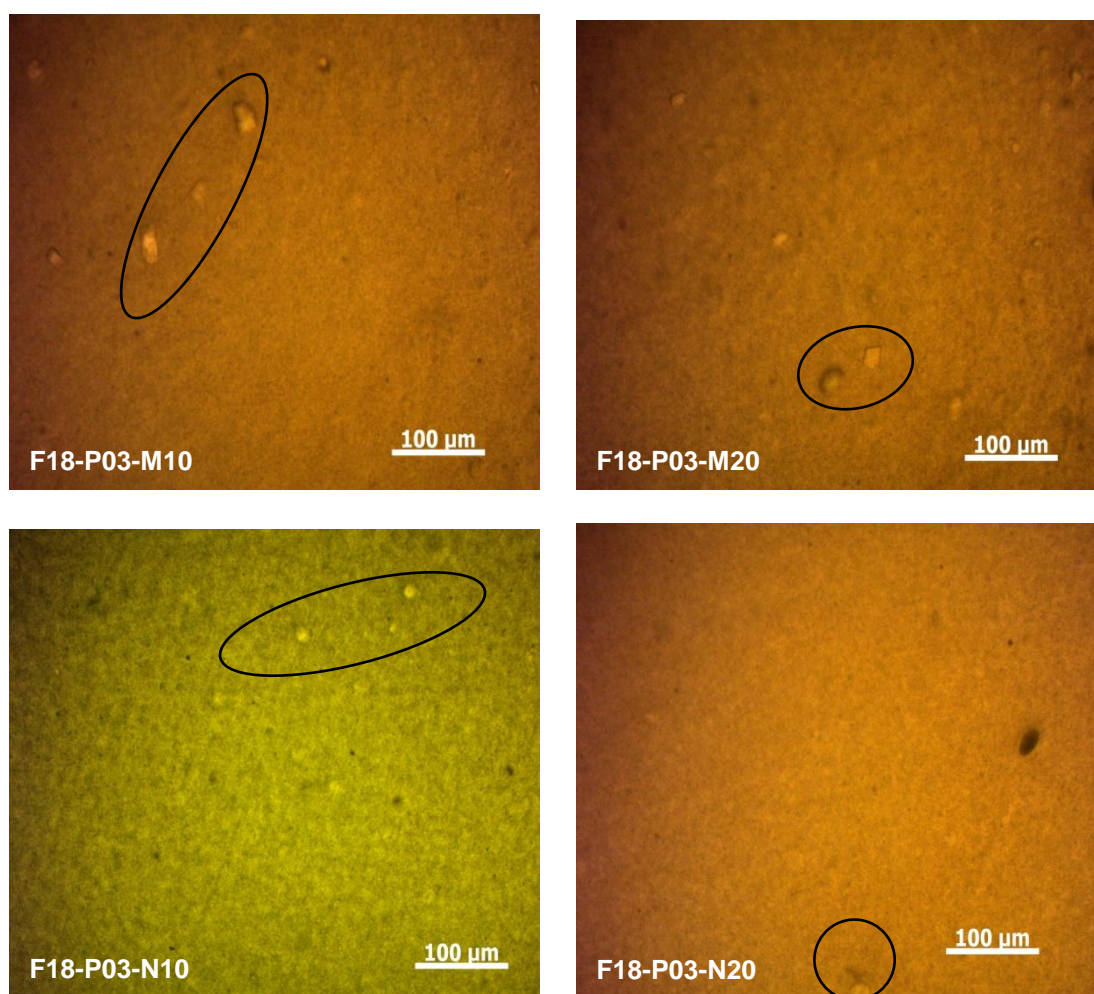


Figura 6.39 - Micrografias comparativas das amostras F18-P03 com CaCO₃ micro e nanoparticulado em MO com 200X

6.4. Etapa 04 – Avaliação Geral

Aspecto importante que foi considerado é a influência da fórmula (carga e pigmento) nas propriedades mecânicas dos filmes. Para tal, as amostras foram diluídas a 5% em PEBD via extrusão plana, como descrito na metodologia. Os resultados são apresentados na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 - Influência da adição de CaCO₃ nas propriedades sob Tração

Fórmula	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Fmax (MPa)	Def. Especifica Fmax (%)
F00 (00/00/00)	70,0 ± 7,8	18,6 ± 0,9	685,1 ± 36,6
F18-P03	70,1 ± 10,1	19,1 ± 1,1	681,6 ± 18,8
F18-P03-N10	73,1 ± 11,1	17,9 ± 0,3	660,1 ± 19,6
F18-P03-N20	75,7 ± 11,4	17,5 ± 0,6	632,8 ± 32,5
F18-P03-M10	74,3 ± 18,4	17,5 ± 0,6	633,2 ± 37,5
F18-P03-M20	82,3 ± 15,8	17,7 ± 0,4	639,7 ± 24,8

O Módulo Elástico (E) do polietileno **F00(00/00/00)** não foi afetado pela adição do negro de fumo, como observado na **F18-P03**, mantendo-se em 70,1 MPa, contudo, a adição das cargas trouxe incremento nesta propriedade, principalmente com a adição de 20%, porém, está dentro da dispersão estatística dos resultados. Quanto ao tamanho de partícula, destaque para **F18-P03-M20** que apresentou módulo de 82,3 MPa.

Isso é explicado pela Lei das Misturas e descrito na Equação 3.3 onde se assume uma condição ideal de que as partículas são esferas rígidas e possuem certo grau de adesão com a matriz. O grau de adesão ou compatibilidade é determinado pelo tratamento superficial da carga [39]. A fração da carga no compósito afeta diretamente no módulo elástico do compósito, como observado na Figura 6.40

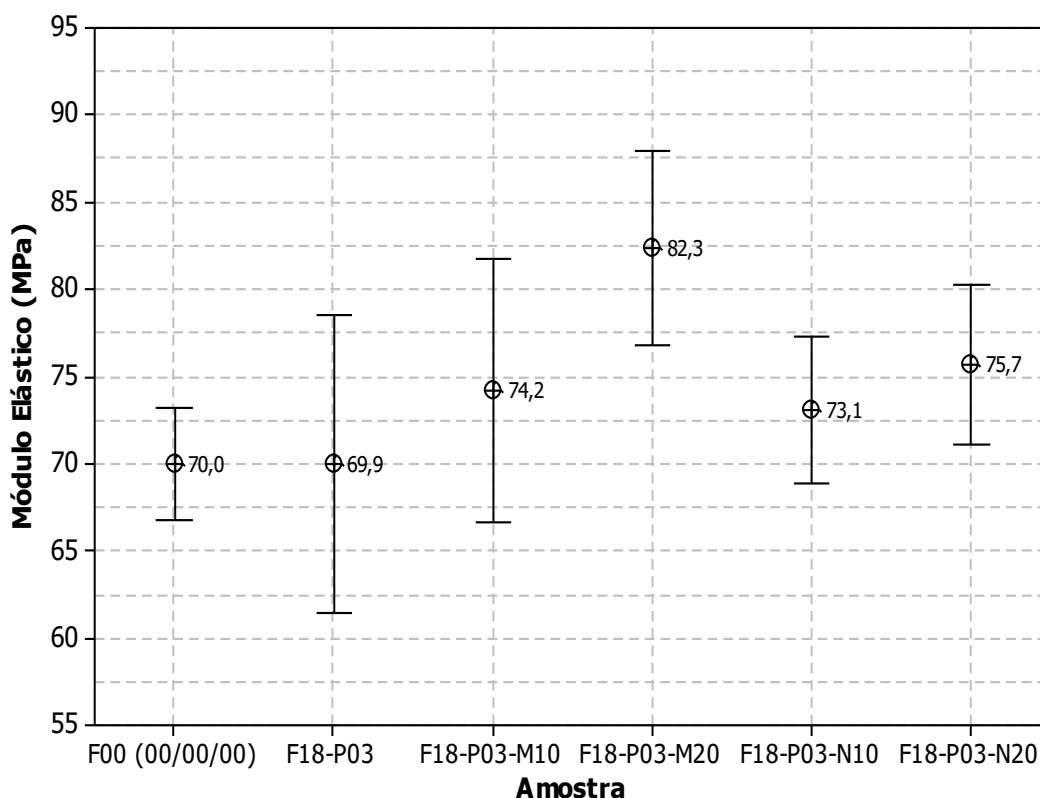


Figura 6.40 – Determinação do Módulo Elástico dos filmes a 5% em PEBD

Quanto à resistência a tração na força máxima (σ) determinou-se que, na adição do negro de fumo, a fórmula **F18-P03** desenvolveu discreto incremento de 2% em relação ao polímero original, **F00 (00/00/00)** que possui 18,6 MPa contra 19,0 MPa deste. Contudo, com a adição das cargas, este valor reduziu significativamente, tanto para o microparticulado quanto para o nanoparticulado, da ordem de aproximadamente 8%, independente da concentração ou do tamanho da partícula. A fórmula **F18-P03-N10** apresentou a menor redução, ficando em 17,9 MPa ou 5,7% de perda, mas considerando o desvio padrão nas medições, os valores foram estatisticamente equivalentes, como ilustrado na Figura 6.41.

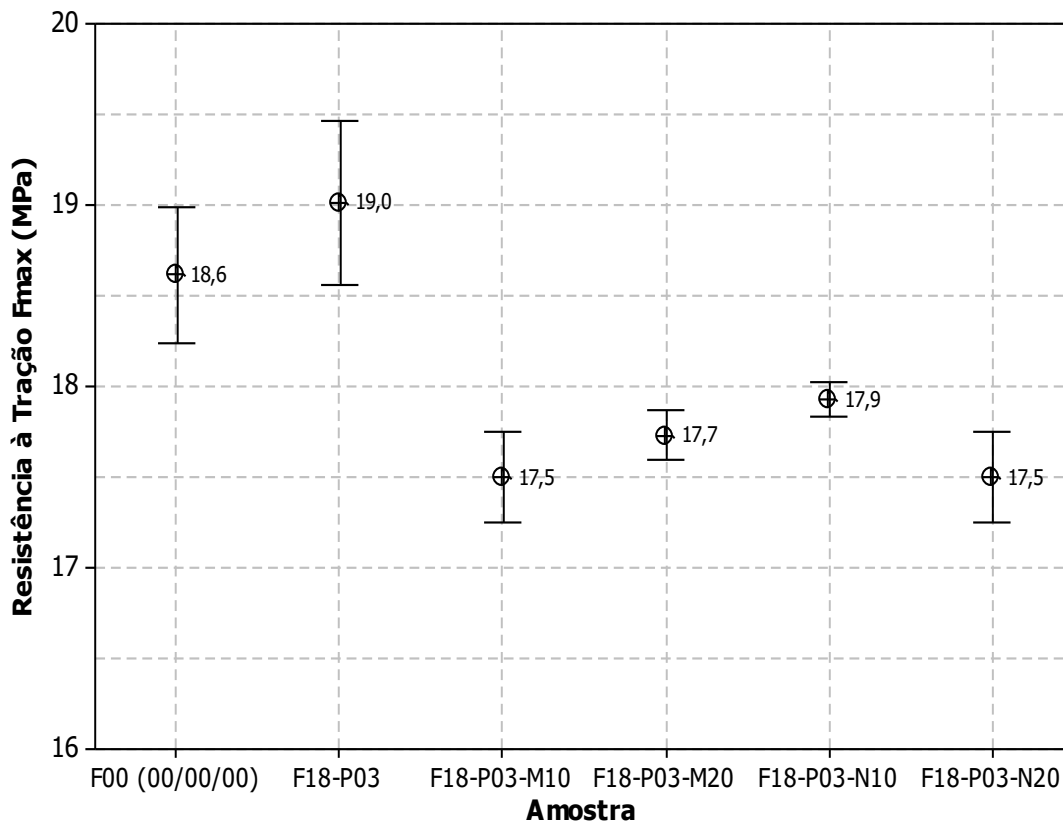


Figura 6.41 – Determinação da Resistência à Tração na Fmax dos filmes a 5% em PEBD

Já na deformação específica na força máxima (ϵ), o efeito foi similar, também havendo redução significativa da ordem de 7,0% mas a **F18-P03-N10** reduziu somente 3,2% saindo de 681,6% para 660,1%. Considerando o desvio padrão das medidas as demais são equivalentes, como apresentado na Figura 6.42 abaixo.

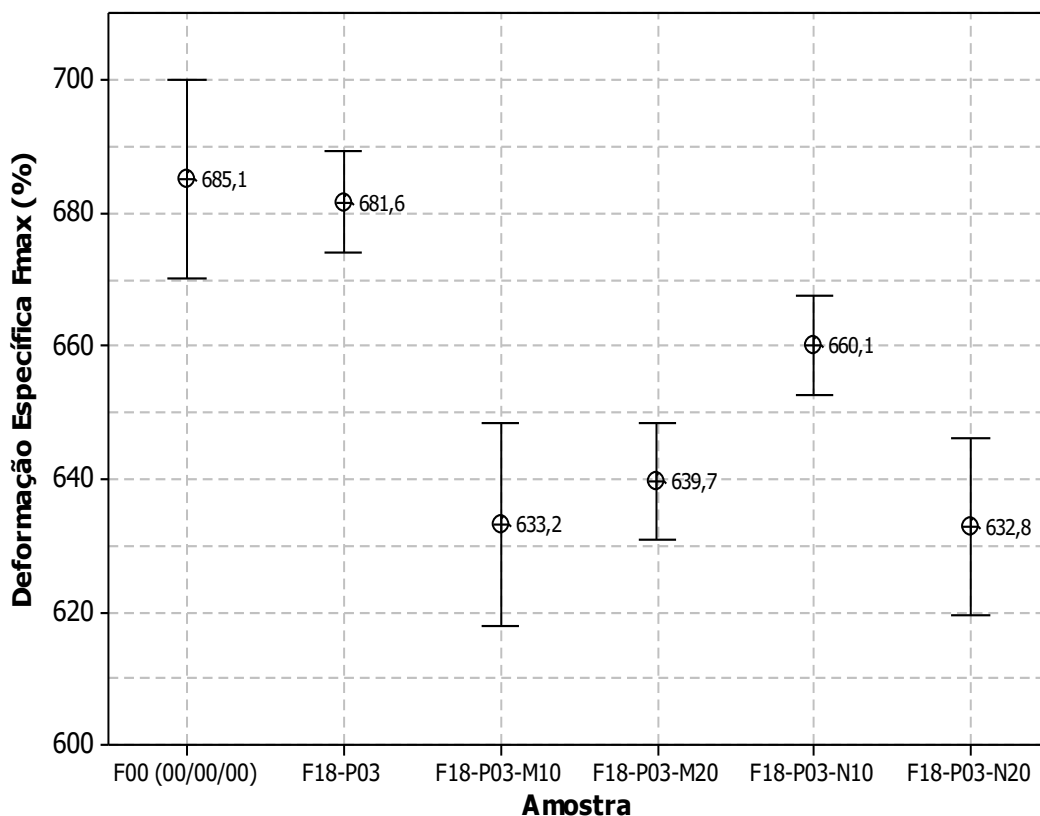


Figura 6.42 – Determinação da Deformação Específica na F_{max} dos filmes a 5% em PEBD

Pelas propriedades mecânicas sob tração determinadas, foi observado que o Módulo Elástico (E) aumentou com a adição das cargas, deixando o polímero com maior Rigidez, contudo, sua Tenacidade foi reduzida, pois a Resistência a Tração na F_{max} (σ) e a Deformação Específica na F_{max} (ϵ) reduziram em função da baixa ou reduzida interação das cargas com a matriz, gerando descontinuidades e defeitos na estrutura. Outra provável causa foi a dispersão deficiente das cargas na matriz, gerando aglomerados, como ilustrado nas micrografias em MO.

7 CONCLUSÕES

A mistura de diferentes negros de fumo, com partículas distintas, por meio de uma distribuição polimodal ou no caso deste estudo trimodal, gerou uma combinação otimizada para melhoria nas propriedades colorimétricas, com menor interferência nas características reológicas e de processamento do polímero, em comparação ao uso de uma única partícula.

Formulações contendo frações de partícula pequena apresentaram maior poder tintorial e também maior viscosidade. Já a partícula média apresentou resultados intermediários e as grandes foram os menores. Avaliando as combinações,, misturas entre **P** e **M**, **P** e **G** ou **M** e **G** apresentaram desempenho superior as formulações contendo somente uma partícula. Em relação à dispersão, o filter test trouxe complemento à avaliação, em conjunto com as micrografias. A viscosidade, de forma básica, avaliada pelo MFI, demonstrou a forte variação em função da interação com o pigmento e detalhando nas curvas de viscosidade por taxa e se repetiu tanto em baixas taxas ou em altas taxas de cisalhamento.

Na **ETAPA 02** as fórmulas foram processadas com diferentes níveis de energia específica (EE) e determinou-se que o maior nível de energia, no caso 0,29kWh/kg, trouxe incremento no poder tintorial na **F18-P03** mantendo o mesmo filter test e reduzindo levemente o MFI, o que também foi detectada na viscosidade complexa e na capilar. Já a **F13-P03**, em função da maior energia, melhorou seu desempenho, aumentando discretamente o poder tintorial, mantendo o *Filter Test* estável, mas o MFI, comportamento também observado nas curvas reológicas, tanto na oscilatória em baixas taxas quanto na capilar, demonstrando aumento na viscosidade em relação à **ETAPA 01** em função da melhor dispersão do pigmento.

Baseado nestes resultados foi possível definir o melhor processo, com EE de 0,29kWh/kg utilizando 600rpm de rotação e 10kg/h de taxa de alimentação, para a **F18-P03** e assim adicionado CaCO₃ micro e nanoparticulado. Desta forma, foi possível reduzir a transmitância total em quase 50%, em relação ao **F18-P03**, contudo, o poder tintorial foi afetado pelo

índice de refração da carga, reduzindo em quase 17% com relação ao 133,2% além de ter aumentado significativamente o *Filter Test*, saindo de 1,5 bar para valores superiores a 50 bar, além do aumento considerável na viscosidade da fórmula, como observado na Viscosidade Complexa e na Capilar, com destaque para a **F18-P03-N20**, que mais influenciou neste aumento, em função da menor partícula de carga, maior área superficial e potencializada pela maior concentração

Quanto as propriedades mecânicas sob tração, a adição das cargas melhorou o módulo elástico do polietileno em quase 18% devido ao aumento da rigidez da matriz e explicado pela Lei das Misturas, mas a tenacidade foi reduzida, pois a resistência à tração na F_{max} e deformação específica na F_{max} , diminuíram em 8% e 7%, respectivamente em relação a **F18-P03**, contudo a **F18-P03-N10** gerou menores reduções, perdendo somente 5,7% em resistência e 3,2% em deformação específica. Isso se deve a melhor interação desta carga com a matriz polimérica, contribuindo como reforço. Isso se deve a uma viscosidade mais apropriada ao processo, nem tão elevada que dificulte o processamento e nem tão baixa, que não gere tensão suficiente para dispersar a carga, além na melhor interação com a matriz, como determinado nas propriedades mecânicas.

Desta maneira, levando em consideração que o objetivo da tese, que é a busca de um balanço entre diferentes propriedades, tanto de desempenho quando de processabilidade, a **F18-P03-N10** foi a que trouxe os melhores resultados, sendo opção interessante para produção de artigos finos por extrusão, como filmes de uso geral, filmes para embalagens ou até mesmo chapas finas, devido a intensidade de cor associada à baixa transparência.

Não podemos descartar a **F18-P03**, mesmo possuindo um custo superior as mesmas contendo carga, esta ainda se destaca com um poder tintorial bem elevado, e menor viscosidade, o que pode trazer vantagens técnicas em processos de injeção, por exemplo, pois traria uma intensidade de cor elevada, facilidade de processamento em detrimento da opacidade.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilização de outros negros de fumo, com propriedades distintas, para estudo de suas propriedades e avaliação possíveis melhorias;
- ✓ Estudo em outros polímeros como polipropileno ou poliestireno;
- ✓ Realização de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para melhor avaliação dos empacotamentos das partículas de negro de fumo e das cargas na matriz polimérica, visando desenvolvimentos futuros. Assim seria possível avaliar se os conceitos apresentados por *Andreasen* se aplicam aos materiais compósitos poliméricos;
- ✓ Utilização de outras cargas minerais como talco, por exemplo, visando compensação nas propriedades mecânicas e conferindo características reforçantes ao meio;
- ✓ Adição de um compatibilizante e/ou dispersante as fórmulas, buscando maior desempenho das mesmas;

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PADILHA, A. F.; “Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades”; Curitiba, PR: Editora Hemus, 2000.
- [2] CALLISTER, W. D.; “Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução; Rio de Janeiro”, RJ: Editora LTC, 2002.
- [3] MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. R.; “Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo”; Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n3, p. 147-152, 2002
- [4] AOKI, Y.; HATANO, A.; WATANABE, H.; “Rheology of carbon black suspensions. I. Three types of viscoelastic behavior”; Rheol Acta, v. 42, p. 209-216, 2003
- [5] DAROLD, R. D.; “Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem”; Cerâmica Industrial, v. 16, n3, p. 29-34, 2011
- [6] WYPYCH, G.; “Handbook of Fillers”; New York, USA: Plastics Design Library, 1999.
- [7] LEONARDI, Lairton Goulart. **Dimensionamento do Mercado Consumidor de Carbonato de Cálcio** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <pessan@ufscar.br; barbosa_jm@yahoo.com.br> em 30junho 2021.
- [8] CHAN, C.M; WU, J.; LI, J.X.; CHEUNG, Y.K; “Polypropylene/Calcium carbonate nanocomposite”; Polymer, v. 43, p. 2981-2992, 2002
- [9] COUTINHO, F. M. B et al.; “Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações”; Polímeros: Ciência e Tecnologia, Volume 13, n1, páginas 1-13, 2003.
- [10] <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/> acessado em 28/05/2021

- [11] http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf acessado em 28/05/2021.
- [12] RABELO, M.; “Aditivção de Polímeros”; São Paulo, SP: Artliber Editora, 2000.
- [13] DONNET, J. B.; “Carbon Black: Science and Technology – Second Edition”; New York: MARCEL DEKKER Editore, 1993
- [14] <http://www.cabotcorp.de/~media/files/product-stewardship/industry-user-guides/international-carbon-black-association-icba-user-guide-portuguese.pdf>
[acessado em 25/11/2020](#)
- [15] ASTM D3849 – “Standard Test Method for Carbon Black - Morphological Characterization of Carbon Black Using Electron Microscopy”; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2014.
- [16] ASTM D6556 – “Standard Test Method for Carbon Black - Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption”; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2021.
- [17] ASTM D2414 – “Standard Test Method for Carbon Black - Oil Absorption Number (OAN)”; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2019.
- [18] <https://pentacarbon.de/es/wiki/> acessado em 28/11/2020
- [19] SPAHR, M. E., ROTHON R.; “Carbon Black as a Polymer Filler”; Berlin, Heidelberg: Encyclopedia of Polymers and Composites – Springer, 2015
https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_36-1
- [20] ASTM D3053 – “Standard Terminology Relating to Carbon Black”; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2020.
- [21] RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.; “Tecnologia do PVC”; São Paulo, SP: ProEditores Associados, 2006.
- [22] MAI, Y. W.; Yu, Z. Z. ; “Polymer Nanocompósitos”; Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2006.
- [23] NIELSEN, L.E.; ”Simple theory of stress-strain properties of filled polymers”; Journal Appl. Polym. Sci., Volume 10, páginas 97-103, 1966.

- [24] CRAWFORD, R.J.; "Plastics Engineering"; Butterworth Heinmann Oxford, UK 1998.
- [25] EINSTEIN, A.; "Investigations on the theory of brownian motion"; Dover Publications, New York, páginas 36-62, 1956.
- [26] PUKANSZKY, B.; "Particulate filled Polypropylene: Structure and properties"; Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Volume 3: Composites. Edited by J. Karger-Kocsis, Germany, 1994.
- [27] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; "Polymer Handbook"; 3 ed.; New York: J. Wiley, 1989.
- [28] PUKANSZKY, B.; "Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites"; Composites, Volume 21, páginas 255-262, 1990.
- [29] BROWN, R.; Handbook of Polymer Testing – Short-term Mechanical Tests;
- [30] OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.; "Dispersão e empacotamento de partículas – Principios e Aplicações em processamento ceramic"; São Paulo, SP: Fazendo Arte Editorial, 2000;
- [31] AGHAJAN, M. H. et al" Particle packing in bimodal size carbon black mixtures and its effect on the properties of styrene-butadiene rubber compounds"; Polymer Testing, v78, p. 1-10, 2019
- [32] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A.; "Reologia de polímeros fundidos". São Carlos: EdUFSCar, 2005;
- [33] AOKI, Y.; "Rheological characterization of carbon black/varnish suspensions"; Colloids and Surfaces A; v. 308, p. 79-86, 2007
- [34] ZHANG, J., F.; YI, X. S.; "Dynamic Rheological Behavior of High-Density Polyethylene Filled with Carbon Black"; Journal of Applied Polymer Science; v. 86, p. 3527-3531, 2002
- [35] ASTM D1765 – "Standard Classification System for Carbon Blacks used in Rubber Products"; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2021.

- [36] ALGHAMDI, A. S.; ASHCROFT, A., I.; SONG, M.; CAI, M.; "Morphology and strain rate effects on heat generation during the plastic deformation of polyethylene/carbon Black nanocomposites"; *Polymer Testing*, v. 32, p. 1105-1113, 2007
- [37] KASGOZ, A.; AKIN, D.; DURMUS, A.; "Rheological and electrical properties of carbon black and carbon fiber filled cyclic olefin copolymer composites"; *Composites: Part B*, v. 62, p. 113-120, 2014
- [38] ARIU, G.; "Influence of low-structure carbon black on the electrical, rheological and mechanical properties of graphite nanoplatelets/ethyl butyl acrylate composites"; 70p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University Of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013.
- [39] EIRAS, D.; "Tenacificação de polipropileno com nanopartículas de carbonato de cálcio"; 2009. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2009.
- [40] CHUAYJULJIT, S.; IMVITTAYA, A.; NA-RANONG, N.; POTIYARAJ, P.; "Effects of Particle Size and Amount of Carbon Black and Calcium Carbonate on Curing Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber"; *Journal of Metals, Materials and Minerals*; v. 12; n. 1; p. 51-57; 2002
- [41] HUANG, Z.; LIN, Z.; CAI, Z.; MAI, K.; "Physical and Mechanical properties of nano-CaCO₃/PP composites modified with acrylic acid"; *Plastics, Rubbers and Composites*; v. 33; n. 8; p. 343-351; 2004
- [42] KUMAR, N.; BHARDWAJ, N. K.; CHAKRABARTI, S. K.; "Influence of particle size distribution of calcium carbonate pigments on coated paper whiteness"; *Journal of Coatings Technology and Research*; v. 08; n. 5; p. 613 - 618; 2011
- [43] MOREIRA, G.F.; COELHO, A.C.R.; SILVA, A.H.F.M.T.; ROCHA, M.C.G.; OLIVEIRA, M.G.; COUTINHO, F.M.B.; "Propriedades mecânicas de

nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio”; 17^oCBECIMat, p. 8722-8733, 2006

[44] SAHEBIAN, S.; ZBARJAD, S.M.; KHAKI, J.V.; SAJJADI, S.A.; “The effect of nano-sized calcium carbonate on the Thermodynamic parameters of HDPE”; Journal of Materials Processing Technology, v. 209, p. 1310-1317, 2009

[45] JIANG, L.; LAM, Y.C.; TAM, K.C. ; CHUA, T.H.; SIM, G.W.; ANG, L.S.; “Strengthening Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with nano-sized and micro-sized calcium carbonate” Polymer, v. 46, p. 243-252, 2005

[46] MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPIY, A.; “Mechanical behaviour of PP Composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment”; Composites Science and Technology, v. 58, p. 747-752, 1998

[47] ZHAO, H.; LI, R.; “A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites”; Polymer; v. 47, p. 3207-3217; 2006.

[48] <https://www.cabotcorp.com/solutions/applications/plastics>, acessado em 19/02/2021

[49] ASTM D3265 – “Standard Test Method for Carbon Black – Tint Strength”; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2021.

[50] <http://www.nanomt.com>, acessado em 19/02/2021

[51] <https://reverteminerals.es/en/main-applications/polymers/#microcarb--17>, acessado em 19/02/2021

[52] <https://www.braskem.com/busca-de-produtos?p=133>, acessado em 19/02/2021;

[53] DOMENECH, T.; PEUVREL-DISDIER, E.; VERGNES, B.; “The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites”; Composites Science and Technology; v. 75, p. 7-14; 2013

[54] CENTURY EXTRUSION GROUP. Process Technology. Torque VS Specific Energy: USA [2018]. 41 slides: color

- [55] MANAS, I; TADMOR, Z; "Mixing and compounding of polymers: theory and practice". NY: Hanser Publishers; 1994
- [56] LOTTI, C.; ISAAC, C.S.; BRANCIFORTI, M.C.; ALVES, R.M.V.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R.E.S.; "Rheological, mechanical and transport property of blow films of high density polyethylene nanocompósitos"; European Polymer Journal; v. 44, p. 1346-1357; 2008.
- [57] ASTM D1238 – "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer"; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2020;
- [58] <https://www.datacolor.com/business-solutions/product-overview/>
acessado em 10/04/2021
- [59] EN 13900-5 – "Pigments and extenders - Methods of dispersion and assessment of dispersibility in plastics - Part 5: Determination by filter pressure value test"; European Standard; Brussels; 2003;
- [60] ASTM D1603 – "Standard Test Method for Carbon Black Content in Olefin Plastics"; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2020;
- [61] ISO 527-2 – "Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics"; International Organization of Standardization; Genève; Switzerland
- [62] SARANTÓPOULOS, C et al; "Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação das propriedades"; Campinas: CETEA/ITAL, 2002
- [63] <https://www.byk-instruments.com/en/Appearance/haze-gard-Transparency-Transmission-Haze-Meter/c/2345> acessado em 14/05/2021
- [64] ASTM D1003 – "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics"; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2020;
- [65] ASTM D3414 – "Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry"; ASTM International; West Conshohocken; PA, 2015;