

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

INFLUÊNCIA DO NEGRO DE FUMO NA ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO NA  
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O REAQUECIMENTO DO  
COPOLÍMERO DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

Fabio Lamon Sofri

São Carlos

2005



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

INFLUÊNCIA DO NEGRO DE FUMO NA ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO NA  
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O REAQUECIMENTO DO  
COPOLÍMERO DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

Fabio Lamon Sofri

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosario E. S. Bretas

São Carlos

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S681in

Sofri, Fabio Lamon.

Influência do negro de fumo na absorção da radiação na região do infravermelho para o reaquecimento do copolímero de poli (tereftalato de etileno) - PET / Fabio Lamon Sofri. -- São Carlos : UFSCar, 2005.  
157 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros. 2. Reologia. 3. Processamento de polímeros. 4. Reaquecimento. 5. Moldagem por sopro. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Irene e José,  
Ao meu irmão Guilherme.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar  
(2000).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
FABIO LAMON SOFRI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA

---

PROF<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ROSARIO E. S. BRETAS  
ORIENTADORA, DEMa/UFSCAR

---

PROF. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO  
DEMAR/FAENQUIL

---

PROF. Dr. LUIZ ANTÔNIO PESSAN  
DEMa/UFSCAR



## AGRADECIMENTOS

À Deus nosso Pai por permitir que esta obra se tornasse possível, aos meus pais Irene e José, e meu irmão Guilherme, pelo incentivo e orientações que me foram passadas durante a infância e adolescência, que servirão para a vida toda.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Rosario E. S. Bretas, pela orientação e o conhecimento que me foram passados desde a graduação, pela insistência e muita paciência, e pelo encorajamento nos vários momentos de dificuldade.

A M&G Fibras e Resinas Ltda, empresa pertencente ao Gruppo Mossi & Ghisolfi, por possibilitar a realização deste trabalho, e ter permitido que fosse utilizada a sua infra-estrutura de pesquisa e desenvolvimento disponível no Brasil.

Em especial ao José Antônio Laurito, que concordou com o início e, mesmo à distância, apoiou a realização deste trabalho.

Ao Marcos Andriolo e o Ivan Coelho, que incentivaram a continuidade e disponibilizaram o tempo e os recursos necessários para que este trabalho fosse finalizado.

A Márcia Cristina Branciforti, pelo auxílio e a orientação para interpretação e discussão dos resultados de infravermelho próximo.

Aos amigos Ana Luiza Barros, Cesar Mariano, Daniel Baroni Jr., que sempre apoiaram, compreenderam e souberam compartilhar comigo os principais motivos da realização do curso de mestrado.

As amigas do CEDOC – M&G, Fabiana, Priscila, Cirlene e Cleide pelo apoio na realização da revisão bibliográfica e suas inúmeras atualizações, sempre urgentes!

Aos amigos do CDPET, Alexandrina, Betânia, Isis, Flávia, Elenrose, Cláudio, Fernando, Marcelo, Ideraldo e Wilson pelo apoio técnico na realização dos ensaios de caracterização.

Aos colegas do NRPP – Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, Alessandra, Álvaro, Ângela, Claudinha, Cybele, Glayton, Lilia, Marcelo, Marcinha e Robyson pela forma com que me acolheram no grupo e auxiliaram durante o período em que estivemos juntos.

Ao Cesar Beatrice, pela total dedicação em uma das etapas importantes da realização deste trabalho.

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa / UFSCar, que direta ou indiretamente participaram da minha formação e do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu amor Milena pelo incentivo e compreensão que me deram a tranquilidade necessária para trabalhar com dedicação total para alcançar com sucesso esta importante meta.

A todos vocês o meu *muito obrigado!*

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a tecnologia de utilização do negro de fumo como absorvedor de radiação infravermelha para o reaquecimento da resina PET durante o ciclo de sopro de garrafas. Foi investigada a correlação entre as principais características físicas do negro de fumo e as condições de operação da fonte de radiação empregada no reaquecimento, e o fenômeno de absorção da radiação infravermelha da resina PET. Para tal, foram selecionados cinco tipos de negro de fumo com características físicas diferentes, e incorporados em uma resina PET grau garrafa, através da moldagem por injeção. Foi estudada a correlação entre o tamanho de partícula primária, área superficial e estrutura do negro de fumo, e as características óticas, o comportamento reológico, e o reaquecimento das composições. As medidas reológicas mostraram que a incorporação de baixos teores de negro de fumo não modificou o perfil da curva reológica do PET; contudo, a viscosidade e a elasticidade foram dependentes do tamanho de partícula e da estrutura do negro de fumo. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que as partículas de negro de fumo atuaram como nucleantes e modificaram a cinética de cristalização do PET, aumentando a temperatura de indução cristalina no resfriamento. Através das medidas de cor  $L^* a^* b^*$ , verificou-se que o teor de negro de fumo e cor  $L^*$  são inversamente proporcionais. Finalmente, a performance de reaquecimento foi investigada por duas metodologias: (a) medidas de temperatura na superfície dos corpos de prova reaquecido sob painel de lâmpadas infravermelhas e, (b) cálculo da absorvidade total (*a*) das composições a partir da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar que a presença de baixos teores de negro de fumo não alterou, significativamente, o aspecto da morfologia e a superfície de fratura das composições.



## **THE INFLUENCE OF CARBON BLACK IN THE INFRARED ABSORPTION DURING THE HEATING UP OF THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

### **ABSTRACT**

The objective of this work was to study the influence of the use of carbon black as infrared absorber to improve the PET resin heat-up during the stretching blow molding of bottles. It was investigated the correlation between the main physical properties of the carbon blacks and the source setup conditions and the PET infrared absorption. Therefore, five carbon blacks with different physical characteristics were selected and mixed with a PET resin bottle grade by injection molding. The correlation between particle size, surface area and structure of carbon black and the optical properties, rheological behavior and heat-up of the compositions were studied. The rheological measurements showed that the carbon blacks did not modify the profile of the PET rheological curve; however both the viscosity and elasticity properties of the PET were dependent on the carbon black particle size and structure. The differential scanning calorimetry (DSC) results showed that the carbon black particles modified the PET crystallization kinetics by increasing the induced crystallization temperature during the cooling step. Through the  $L^*$   $a^*$   $b^*$  color measurements, it was verified that the  $L^*$  color was indirectly proportional to the carbon black content. Finally, the heat-up performance was investigated using two methods: (a) the surface temperature measurement of samples heated under infrared lamps and, (b) the total absorption of each composition calculated using the spectrum data obtained by near infrared spectroscopy (NIRS). Using the scanning electron microscopy (SEM) it was verified that the carbon black content did not modify significantly the morphological aspect and the fracture surface of the compositions.



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\lambda$  , comprimento de onda;

$\sigma$  , constante de Stefan – Boltzman ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ );

$\tau$  , tensões de cisalhamento;

\* indica condição da fonte;

$\Delta H_m^{100\%}$  , entalpia de fusão cristalina do polímero 100% cristalino.

$A$  , absorbância;

$a_\lambda$  , absortividade do polímero em cada comprimento de onda;

$a$  , absortividade total;

$C_p(T)$  , calor específico durante o aquecimento da preforma;

$\Delta H_m$  , entalpia de fusão cristalina do polímero cristalizável;

$\frac{dq}{dt}$  , fluxo de radiação de calor entre a lâmpada e a preforma;

$B_z$  , força atrativa por contato (componente perpendicular ao plano de ruptura);

$w$  , freqüência;

$m$  , massa da preforma;

$N_{aglom}$  , número de aglomerados por unidade de área;

$J$  , número de pontos de contato por aglomerado;

$W_{b\lambda}(T)$  , poder emissivo monocromático de um corpo negro, na temperatura  $T$  ;

%  $C$  , porcentagem de cristalização;

$R_\lambda$  , reflectância em cada comprimento de onda;

$T$  , resistência de um aglomerado;

$\dot{\gamma}$  , taxa de cisalhamento;

$T_f$  , temperatura média final da preforma (temperatura de sopro);

$T$  , transmitância;

$\eta$  , viscosidade em regime permanente de cisalhamento;

$[\eta]$  , viscosidade intrínseca;

$A_1$  , área superficial radiante 1;

BET, método de Brunauer, Emmett e Teller;

x

$C_1$ , constante com valor de  $3,74 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4/\text{m}^2$ ;

$C_2$ , constante com valor de  $1,439 \times 10^4 \mu\text{m K}$ ;

CTAB, cetiltrimetil-brometo de amônio;

$e$ , emissividade;

$E$ , quantidade total de energia radiada por unidade de área por tempo;

$F_{12}$ , fator de exposição;

$G'$ , módulo de armazenamento em cisalhamento;

$G''$ , módulo de perda em cisalhamento;

$N_1$ , primeira diferença de tensões normais;

$T$ , temperatura absoluta da fonte de corpo negro;

$T_i$ , temperatura inicial ou temperatura absoluta na superfície,  $i$ ;

$T_{cc}$ , temperatura de cristalização no resfriamento;

$W(\lambda)$ , potência emissiva espectral ou intensidade de radiação que alcança a preforma.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVO .....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) – PET .....	5
3.1.1 HISTÓRICO.....	5
3.1.2 SÍNTESE DO POLÍMERO .....	6
3.1.3 PROPRIEDADES .....	13
3.1.4 ESTRUTURA CRISTALINA.....	18
3.1.4.1 PESO MOLECULAR .....	19
3.2 MOLDAGEM À SOPRO .....	20
3.2.1 CONCEITOS BÁSICOS DA MOLDAGEM À SOPRO .....	21
3.2.2 DETALHAMENTO DA MOLDAGEM POR ESTIRAMENTO - SOPRO...22	22
3.2.3 DETALHAMENTO DO REAQUECIMENTO DE PREFORMAS POR RADIÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	28
3.2.4 REOLOGIA DO FUNDIDO NA MOLDAGEM À SOPRO .....	36
3.2.4.1 INCHAMENTO DO EXTRUDADO .....	37
3.2.4.2 FLUXO ELONGACIONAL .....	38
3.2.5 FLUXO DO FUNDIDO NA MOLDAGEM POR ESTIRAMENTO- SOPRO .....	41
3.2.5.1 MOLDAGEM DA PREFORMA .....	41
3.2.5.2 REOLOGIA NA ETAPA DE REAQUECIMENTO DA PREFORMA ....	42
3.3 FENÔMENO DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	43

3.3.1	ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	43
3.3.1.1	TEORIA DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA .....	43
3.3.2	REAQUECIMENTO DE PREFORMAS POR ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA .....	44
3.3.2.1	RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO .....	45
3.3.2.2	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA RESINA PET .....	51
3.3.2.3	CÁLCULO DA ABSORÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DO ESPECTRO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	53
3.4	ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	58
3.5	MEDIDAS DE COR $L^* a^* b^*$ .....	64
3.6	NEGRO DE FUMO .....	67
3.6.1	FUNDAMENTOS DO NEGRO DE FUMO .....	67
3.6.2	FABRICAÇÃO DO NEGRO DE FUMO.....	72
3.6.3	PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DO NEGRO DE FUMO .....	73
3.6.4	EFEITOS CAUSADOS PELAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO NEGRO DE FUMO .....	83
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
4.1	MATERIAIS.....	89
4.1.1	POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) – PET.....	89
4.1.2	NEGRO DE FUMO .....	91
4.1.3	SULFATO DE BÁRIO .....	94
4.2	MÉTODOS.....	95
4.2.1	ETAPA DE PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE RESINA PET COM NEGRO DE FUMO.....	95
4.2.2	MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	96
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA PET E DAS COMPOSIÇÕES COM $BaSO_4$ E NEGRO DE FUMO .....	100
4.2.3.1	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	100
4.2.3.2	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....	101
4.2.3.3	REAQUECIMENTO DA RESINA PET SOB PAINEL DE LÂMPADAS DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA .....	103

4.2.3.4	ABSORTIVIDADE DO PET MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	105
4.2.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	110
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	111
5.1	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....	111
5.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC .....	116
5.3	MEDIDAS DE COR $L^*$ $a^*$ $b^*$ .....	121
5.4	MEDIDAS DO REAQUECIMENTO DA RESINA PET EM PAINEL DE LÂMPADAS DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	126
5.5	ABSORTIVIDADE DO PET MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	132
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	144
6	CONCLUSÕES .....	147
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	149
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	151



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 3.1 POTÊNCIA ABSORVIDA PELA PAREDE LATERAL DA PREFORMA. [20].....	57
TABELA 3.2 TEMPERATURAS DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO NEGRO DE FUMO APÓS 80 S DE AQUECIMENTO. [23].....	60
TABELA 4.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS RESINAS PET TECNA S80 E TECNA S80SP. [4].....	91
TABELA 4.2 IDENTIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS PIGMENTOS DE NEGRO DE FUMO. [53] .....	93
TABELA 4.3 CLASSIFICAÇÃO DA POROSIDADE E DA ESTRUTURA DOS NEGROS DE FUMO.....	94
TABELA 4.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO SULFATO DE BÁRIO. [54] .....	94
TABELA 4.5 CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO. ....	97
TABELA 5.1 MEDIDAS DAS TRANSIÇÕES TÉRMICAS E PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE DO PET PURO E SUAS COMPOSIÇÕES COM $\text{BaSO}_4$ E NEGRO DE FUMO. ....	116
TABELA 5.2 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO NO RESFRIAMENTO DO PET PURO E DE SUAS COMPOSIÇÕES COM NEGRO DE FUMO. ....	120
TABELA 5.3 DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE REFERÊNCIA EM PET PURO PARA MEDIDAS DE REAQUECIMENTO COM POTÊNCIA EMISSIVA DE 50, 75 E 100%.....	127
TABELA 5.4 PORCENTUAL DE AUMENTO DE TEMPERATURA NO REAQUECIMENTO DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO OS PIGMENTOS DE NEGRO DE FUMO. ....	128
TABELA 5.5 ABSORTIVIDADE TOTAL ( $a$ ) DAS COMPOSIÇÕES EM FUNÇÃO DO TEOR E TIPO DE NEGRO DE FUMO. ....	141
TABELA 5.6 GANHO PORCENTUAL DE ABSORTIVIDADE TOTAL DAS COMPOSIÇÕES COM DIFERENTES TEORES DE NEGRO DE FUMO EM RELAÇÃO AO PET PURO. ....	142



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 3.1 ETAPAS DA POLIMERIZAÇÃO DO POLÍMERO PET PARA EMBALAGENS. [4] .....	9
FIGURA 3.2 FLUXOGRAMA DE PROCESSO PARA POLIMERIZAÇÃO CONTÍNUA DE PET. [5] .....	10
FIGURA 3.3 FLUXOGRAMA DO PROCESSO CONTÍNUO DE PÓS-CONDENSAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DO POLÍMERO PET. [5] .....	12
FIGURA 3.4 EFEITO DA UMIDADE RELATIVA E TEMPERATURA DO AMBIENTE NA UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE RESINA PET. [4] .....	14
FIGURA 3.5 REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DO POLÍMERO PET. [4] .....	14
FIGURA 3.6 EFEITO DA UMIDADE DA RESINA NA QUEDA DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA $[\eta]$ DURANTE O PROCESSAMENTO. [4] .....	15
FIGURA 3.7 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLÍMERO PET. [5] .....	16
FIGURA 3.8 DECOMPOSIÇÃO DAS LIGAÇÕES ÉSTERES. [5] .....	16
FIGURA 3.9 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS GRUPOS TERMINAIS HIDROXIETILA. [4] .....	17
FIGURA 3.10 (A) CONFORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE PET, (B) ARRANJO DA MOLÉCULA DE PET NO CRISTAL; ACIMA, PROJEÇÃO NORMAL AO PLANO (010); ABAIXO, PROJEÇÃO AO LONGO DO EIXO C. (PONTOS MAIORES, ÁTOMOS DE CARBONO; PONTOS MENORES, ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO; PONTOS ABERTOS, ÁTOMOS DE OXIGÊNIO). [9] .....	19
FIGURA 3.11 CICLO BÁSICO DO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO-SOPRO EM UM ESTÁGIO. (1) INJEÇÃO DA PREFORMA; (2) RESFRIAMENTO E ACONDICIONAMENTO DA PREFORMA; (3) ESTIRAMENTO E SOPRO. [ADAPTADO DE 11] .....	24
FIGURA 3.12 CICLO BÁSICO DO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO-SOPRO EM DOIS ESTÁGIOS. (1) INJEÇÃO DA PREFORMA; (2) RESFRIAMENTO DA PREFORMA À TEMPERATURA AMBIENTE; (3) REAQUECIMENTO DA PREFORMA; (4) ESTIRAMENTO-SOPRO E EJEÇÃO. [ADAPTADO DE 11] .....	26

FIGURA 3.13	DETALHE DO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO-SOPRO EM DOIS ESTÁGIOS. (1) INJEÇÃO DA PREFORMA; (2) SOPRO DA GARRAFA. [ADAPTADO DE 11].....	27
FIGURA 3.14	DETALHE AS ETAPAS DE TRANSFORMAÇÃO DE UMA PREFORMA DENTRO DE UMA MÁQUINA DE SOPRO. [ADAPTADO DE 11] .....	27
FIGURA 3.15	DETALHAMENTO DO SOPRO DE UMA PREFORMA. [ADAPTADO DE 11] .....	28
FIGURA 3.16	ESQUEMA FRONTAL DO SISTEMA DE REAQUECIMENTO DE PREFORMAS EM MÁQUINAS DE SOPRO. [ADAPTADO DE 11] .....	32
FIGURA 3.17	INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE POTÊNCIA EMISSIVA DA LÂMPADA NO COMPRIMENTO DE ONDA E CAPACIDADE DE PENETRAÇÃO DA RADIAÇÃO EMITIDA ATRAVÉS DA PAREDE DA PREFORMA. [ADAPTADO DE 11].....	33
FIGURA 3.18	GRADIENTE DE TEMPERATURA NA PAREDE DA PREFORMA, NO INSTANTE $T_1$ , APÓS AQUECIMENTO E APÓS O TEMPO DE EQUALIZAÇÃO DE TEMPERATURA, INSTANTE $T_2$ , ENTRE SUPERFÍCIE EXTERNA ( $S_1$ ) E A INTERNA ( $S_2$ ). [13].....	35
FIGURA 3.19	FLUXO ELONGACIONAL AXIAL. [10].....	39
FIGURA 3.20	ESPECTRO DE RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO. [21] .....	46
FIGURA 3.21	INTENSIDADE MÁXIMA DE RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA. [20].....	50
FIGURA 3.22	ESPECTRO TÍPICOS DAS RESINAS E E F. [20] .....	52
FIGURA 3.23	TRANSMISSÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO ATRAVÉS DE UMA AMOSTRA SEM MATERIAL PARTICULADO E UMA AMOSTRA COM MATERIAL PARTICULADO. [20].....	54
FIGURA 3.24	ESPECTROS DE RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA UMA AMOSTRA DE PET CONTENDO CORANTE VERDE (F), UMA AMOSTRA DE PET INCOLOR (E), E OUTRA AMOSTRA DE PET CONTENDO CORANTE VERDE COM ADIÇÃO DE PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO ( $F + Fe_2O_3$ ). [20] .....	55
FIGURA 3.25	DISTRIBUIÇÃO DE POTÊNCIA EMISSIVA DE UMA LÂMPADA DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA. [20].....	56

FIGURA 3.26	DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DA POTÊNCIA ABSORVIDA PELAS PAREDES DA PREFORMA DE PET. [20].....	58
FIGURA 3.27	CURVAS DE COMPARAÇÃO DO AUMENTO DE TEMPERATURA DE REAQUECIMENTO ALCANÇADO COM A ADIÇÃO DE NEGRO DE FUMO (●) E GRAFITE (■). [32].....	62
FIGURA 3.28	DIAGRAMA ESPACIAL DAS COORDENADAS DE COR $L^*$ , $A^*$ , $B^*$ . [56] ....	65
FIGURA 3.29	MICROESTRUTURA QUASI-GRAFÍTICA DO NEGRO DE FUMO COMPARADO COM DUAS FORMAS CRISTALINAS REGULARES DO CARBONO (DIAMANTE E GRAFITE). [34].....	68
FIGURA 3.30	MODELO MOSTRANDO O CORTE TRANSVERSAL DE UMA PARTÍCULA DE NEGRO DE FUMO COM UM GRUPO DE CAMADAS CONCÊNTRICAS ORDENADAS PARALELAMENTE NA SUPERFÍCIE E COM DIMINUIÇÃO DE ORDEM PRÓXIMA AO CENTRO DA PARTÍCULA. [35].....	68
FIGURA 3.31	ESQUEMA DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE UM POLÍMERO IMPREGNADO COM NEGRO DE FUMO, MOSTRANDO ENTRELAÇAMENTOS, LIGAÇÕES CRUZADAS PERMANENTES (X), REGIÕES INTERFACIAIS ENTRE AS CADEIAS POLIMÉRICAS E AS PARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO. DOIS TIPOS DE PARTÍCULAS COEXISTEM SIMULTANEAMENTE: AGLOMERADOS (ÁREAS HACHURADAS) E REGIÕES FINAMENTE DISPERSAS (●). [41].....	72
FIGURA 3.32	PARTÍCULAS PRIMÁRIAS DO NEGRO DE FUMO FUNDIDAS NO REATOR, E SUA FORMA EM AGREGADO E AGLOMERADO. [34] .....	73
FIGURA 3.33	VISUALIZAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA, ÁREA SUPERFICIAL E ESTRUTURA DO NEGRO DE FUMO. [34] .....	79
FIGURA 3.34	GRUPOS FUNCIONAIS ORGÂNICOS ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA DE NEGRO DE FUMO. [42].....	80
FIGURA 3.35	OS EFEITOS DO TAMANHO DE PARTÍCULAS PRIMÁRIAS E DA ESTRUTURA DE PIGMENTOS DE NEGRO DE FUMO NA PROFUNDIDADE DE COR, NO PODER DE TINGIMENTO E NO SUBTOM EM PLÁSTICOS. [48].....	82
FIGURA 4.1	FLUXOGRAMA DE METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	89
FIGURA 4.2	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM SULFATO DE BÁRIO.....	98
FIGURA 4.3	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM O NEGRO DE FUMO RAVEN 410. ....	98

FIGURA 4.4	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM O NEGRO DE FUMO RAVEN 760....	98
FIGURA 4.5	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM O NEGRO DE FUMO RAVEN 1255.....	99
FIGURA 4.6	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM O NEGRO DE FUMO RAVEN 2500.....	99
FIGURA 4.7	COMPOSIÇÃO DE RESINA PET COM O NEGRO DE FUMO RAVEN 5000.....	99
FIGURA 4.8	CÂMARA DE REAQUECIMENTO POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA (VISTA FRONTAL).....	104
FIGURA 4.9	CÂMARA DE REAQUECIMENTO POR RADIAÇÃO INFRAVERMELHA (VISTA LATERAL).....	104
FIGURA 4.10	MODELO ESQUEMÁTICO DE TRANSMISSÃO, ABSORÇÃO E REFLEXÃO DA RADIAÇÃO INCIDENTE PELAS AMOSTRAS DURANTE A ANÁLISE NO APARELHO NIRS.....	107
FIGURA 5.1	CURVAS REOLÓGICAS DE VISCOSIDADE EM REGIME PERMANENTE EM FUNÇÃO DA TAXA DE DEFORMAÇÃO POR CISALHAMENTO. ....	111
FIGURA 5.2	PRIMEIRA DIFERENÇA DE TENSÕES NORMAIS ( $N_1$ ).....	113
FIGURA 5.3	CURVAS DE MÓDULO ELÁSTICO (OU MÓDULO DE ARMAZENAMENTO), $G'$ .....	114
FIGURA 5.4	CURVAS DE MÓDULO DE PERDA, $G''$ .....	115
FIGURA 5.5	CURVAS DE DSC DO PET PURO E DAS COMPOSIÇÕES COM $BASO_4$ E NEGRO DE FUMO [25 °C (10 °C/MIN) ATÉ 290 °C]. ....	117
FIGURA 5.6	MEDIDAS DAS TEMPERATURAS CRISTALIZAÇÃO DURANTE O RESFRIAMENTO CONTROLADO DO POLÍMERO A PARTIR DO ESTADO FUNDIDO [290 °C (10 °C/MIN) ATÉ 25 °C]. ....	119
FIGURA 5.7	INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE NEGRO DE FUMO NA COR $L^*$ . ....	122
FIGURA 5.8	INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE NEGRO DE FUMO NA COR $A^*$ . ....	123
FIGURA 5.9	INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE NEGRO DE FUMO NA COR $B^*$ . ....	124
FIGURA 5.10	TEMPERATURA DAS COMPOSIÇÕES APÓS O REAQUECIMENTO SOB RADIAÇÃO INFRAVERMELHA COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA EMISSIVA DA FONTE: (A) 50%, (B) 75% E (C) 100%. ....	130

FIGURA 5.11	AUMENTO PORCENTUAL DE TEMPERATURA DAS COMPOSIÇÕES EM FUNÇÃO DO TIPO E TEOR DE NEGRO DE FUMO, E DA POTÊNCIA EMISSIVA DA FONTE.....	131
FIGURA 5.12	ESPECTROS DE RADIAÇÃO EMISSIVA DA FONTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO FILAMENTO.....	133
FIGURA 5.13	ESPECTROS NIR DO PET PURO E PET COM SULFATO DE BÁRIO....	135
FIGURA 5.14	ESPECTROS NIR DO PET PURO E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 2 PPM DE NEGRO DE FUMO.....	135
FIGURA 5.15	ESPECTROS NIR DO PET PURO E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 4 PPM DE NEGRO DE FUMO.....	136
FIGURA 5.16	ESPECTROS NIR DO PET PURO E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 6 PPM DE NEGRO DE FUMO.....	136
FIGURA 5.17	ESPECTROS NIR DAS COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO O NEGRO DE FUMO RAVEN 410.....	137
FIGURA 5.18	ESPECTROS NIR DAS COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO O NEGRO DE FUMO RAVEN 760.....	138
FIGURA 5.19	ESPECTROS NIR DAS COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO O NEGRO DE FUMO RAVEN 1255.....	138
FIGURA 5.20	ESPECTROS NIR DAS COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO O NEGRO DE FUMO RAVEN 2500.....	139
FIGURA 5.21	ESPECTROS NIR DAS COMPOSIÇÕES DE PET CONTENDO O NEGRO DE FUMO RAVEN 5000.....	139
FIGURA 5.22	CURVAS DE ABSORTIVIDADE TOTAL DAS COMPOSIÇÕES EM FUNÇÃO DO TEOR DE NEGRO DE FUMO.....	141
FIGURA 5.23	ESPALHAMENTO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PELOS AGREGADOS PRIMÁRIOS DE NEGRO DE FUMO IMPREGNADOS NA MATRIZ POLIMÉRICA.....	144
FIGURA 5.24	MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE PET PURO (AUMENTO DE 8000 X).....	144
FIGURA 5.25	MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE PET CONTENDO 600 PPM DE $\text{BaSO}_4$ (AUMENTO 80000 X).....	145

FIGURA 5.26 MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE PET  
CONTENDO 6 PPM DO NEGRO DE FUMO RAVEN 5000 (AUMENTO 80000  
X). ..... 145

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado pela necessidade de constituir uma base de conhecimento científico que permita ao fabricante de resinas de poli (tereftalato de etileno) de alta performance, promover alterações na composição de suas resinas baseadas em resultados experimentais obtidos em laboratório com respostas rápidas. A aplicação do conhecimento gerado com este trabalho visa a otimização de performance no reaquecimento de preformas durante o ciclo de moldagem por estiramento e sopro, e assim, oferecer ao mercado de transformação uma matéria-prima com diferencial em processamento que possa agregar valor ao cliente. Outro fator importante a ser considerado deve-se ao aumento da competitividade neste mercado e o crescente aumento na demanda de embalagens PET observado nos últimos anos; sua produção no Brasil saltou de 69 mil toneladas em 1994 para aproximadamente 393 mil toneladas em 2004 [1].

Atualmente, os fabricantes de PET direcionam seus esforços no desenvolvimento de resinas que permitam ter um produto acabado com melhores propriedades de barreira à gases e vapor de água, maior resistência ao impacto, maior resistência química, estabilidade térmica, transparência e mais recentemente, alta performance de reaquecimento no ciclo de sopro. Estas últimas têm sido bastante exploradas, pois oferecem ao mercado de transformação ganho de produtividade e economia energética.

A fabricação de garrafas PET é realizada em duas etapas: a injeção de preformas e o sopro de garrafas. Nestas duas etapas, o material polimérico é submetido a transformações físicas e solicitações mecânicas, sendo suas propriedades muito importantes tanto para o processamento quanto para as propriedades que se deseja obter nos artigos acabados. Atualmente os processos industriais utilizam máquinas de transformação que necessitam de ajustes muito precisos para operar com altos índices de produtividade. Embora os avanços mais recentes em busca de maior produtividade têm sido mais direcionados na tecnologia de maquinário do que em modificações na formulação de resina, é sabido que modificações na formulação da resina PET

podem influir positiva ou negativamente na performance em qualquer das etapas produtivas e/ou nas propriedades finais das garrafas produzidas.

A alta performance das resinas PET na moldagem por estiramento - sopro está relacionada à capacidade que elas têm de absorver maior quantidade de radiação na região do infravermelho, em um determinado intervalo de tempo, na etapa de reaquecimento da preforma durante o ciclo de sopro da embalagem. Se comparada a uma resina convencional, uma resina de alta performance, terá a preforma reaquecida até a temperatura de estiramento e sopro em um intervalo de tempo menor que aquele utilizado para a resina convencional, oferecendo ao transformador um ganho de produtividade no número de embalagens ou redução do consumo energético necessário para reaquecimento durante o ciclo de estiramento-sopro das preformas.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos científicos que tratam especificamente sobre este assunto. No entanto, existe um grande número de patentes depositadas por grandes fabricantes como Goodyear, ICI, Eastman, Hoechst Celanese, Shell e M&G Polymers, que tratam da utilização de absorvedores de infravermelho na composição da resina PET. Vários destes trabalhos citam a utilização de pigmentos de negro de fumo como absorvedor de radiação na região do infravermelho.

Neste trabalho, foi estudada então a influência das principais características físicas de cinco pigmentos de negro de fumo na capacidade de absorção da radiação na região do infravermelho, durante o processo de reaquecimento do PET destinado à injeção de preformas e a moldagem por estiramento-sopro de garrafas, além de outras propriedades de interesse para esta aplicação, como as propriedades óticas, reológicas e térmicas.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de pequenas quantidades de negro de fumo na capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas na região do infravermelho para o aquecimento de um copolímero de poli (tereftalato de etileno) – PET utilizado para fabricação de garrafas.

Para tal, será investigada a correlação entre as principais características físicas de cinco tipos de negro de fumo e o fenômeno de absorção da radiação na região do infravermelho, durante o processo de aquecimento do PET, além de outras propriedades de interesse para esta aplicação como as propriedades óticas, reológicas e térmicas das composições.



### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) – PET**

##### **3.1.1 HISTÓRICO**

O poli (tereftalato de etileno), PET, é um termoplástico cristalizável que foi sintetizado pela primeira vez em 1941 por J.R. Whinfield e J.T. Dickson nos laboratórios da “Calico Printer’s Association” [2], em Accrington, Lancashire, Inglaterra. O desenvolvimento posterior deste polímero deu origem a uma das principais matérias-primas termoplásticas para a fabricação de fibras, filmes e embalagens.

Após a Segunda Guerra Mundial, este polímero entrou nos mercados de fios têxteis e fibras através da ICI (Inglaterra) em 1948, e da Du Pont (USA) em 1953. Posteriormente, o PET passou a ser utilizado para a produção de filmes e embalagens flexíveis.

Na centenária indústria têxtil, o poliéster ou poli (tereftalato de etileno) e o nylon, ambos descobertos pelo grupo de Carothers, durante o esforço de guerra, provocaram uma revolução devido a suas propriedades e características únicas, que permitiram um grande aumento na produtividade dos teares [3]. Posteriormente, o PET passou a fazer sucesso também na indústria de embalagens. No Brasil, o PET surgiu como embalagem de refrigerante em 1988. O crescimento nesta aplicação foi tão expressivo que a produção anual brasileira saltou de 69 mil toneladas em 1994 para cerca de 270 mil toneladas em 1998, tornando-se o terceiro maior consumidor mundial no setor de refrigerantes, atrás apenas dos Estados Unidos e do México. A produção brasileira em 2004 foi estimada aproximadamente 393 mil toneladas, sendo 74,2 % destinada à aplicação garrafa [1].

A história de sucesso da resina PET aplicada em garrafas está ligada à das bebidas carbonatadas. As embalagens para este tipo de bebida necessitam de propriedades especiais, principalmente em relação à permeabilidade à gás carbônico. Inicialmente apenas o vidro mantinha

propriedades necessárias para condicionar corretamente os carbonatados e atender os requisitos legais para envase destes produtos, sem perda excessiva do gás carbônico, mantendo ainda as propriedades de transparência desejada. Os materiais poliméricos comerciais não apresentavam propriedades de barreira a gases e vapores de água suficientes para acondicionar as bebidas carbonatadas sem que estas perdessem o gás e tivessem seu sabor alterado. As garrafas PET obtidas pelo processo de injeção e sopro, no entanto, possibilitaram reunir as propriedades óticas, mecânicas e de permeabilidade necessárias para o acondicionamento destas bebidas.

A molécula do poli (tereftalato de etileno) é constituída por uma cadeia linear e relativamente rígida, em função da presença dos grupamentos aromáticos em sua cadeia principal. Estas características estruturais também promovem uma alta resistência química e térmica, esta última expressa pelas suas altas temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina. Além disso, a regularidade estrutural de suas cadeias e a larga faixa de temperatura entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), também permite uma grande capacidade de cristalização.

### **3.1.2 SÍNTESE DO POLÍMERO**

O polímero termoplástico de poli (tereftalato de etileno), também chamado de polietileno tereftalato, é um poliéster aromático de cadeias lineares. Em sua via mais comum, é obtido pela policondensação do ácido tereftálico purificado (PTA) com o monoetileno glicol (MEG) através da eliminação de água.

Os poliésteres são obtidos industrialmente, porém, através da polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bifenol. A resina PET pode ser obtida então por duas vias:

1. Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol. Esta é uma via antiga, ainda hoje utilizada por alguns fabricantes para obtenção de resina PET para aplicação garrafa;
2. Esterificação direta do ácido tereftálico purificada (PTA) com o monoetileno glicol (MEG), este também comumente chamado simplesmente de etileno glicol (EG): é a via mais moderna, utilizada a partir do desenvolvimento de processos que possibilitaram obtenção de ácido tereftálico com o grau de pureza necessária. É utilizada pelos maiores fabricantes de resina PET para aplicação garrafa.

O PTA é obtido pela oxidação do para-xileno, enquanto o MEG é sintetizado a partir do etileno, sendo ambos os produtos da indústria petroquímica.

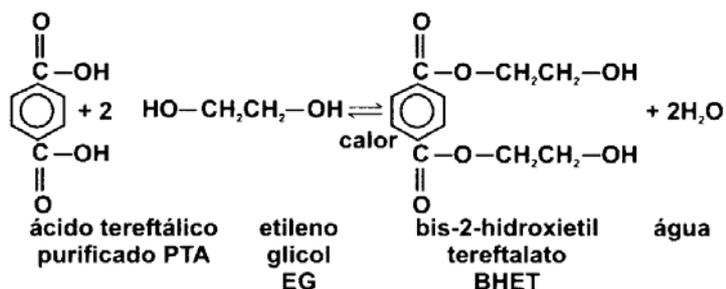
Independentemente da via química utilizada, as resinas PET para aplicação garrafa são obtidas industrialmente em duas etapas: policondensação em fase líquida e pós-condensação no estado sólido.

Por ser um polímero obtido por policondensação, seu peso molecular é relativamente baixo se comparado com o dos polímeros obtidos por poliadição (20.000 g/mol contra acima de 100.000 g/mol) [3]. Para muitas aplicações o peso molecular numérico médio de 20.000 g/mol não é suficiente para o processamento ou então para obtenção de artigos com propriedades adequadas para uso. Assim, o polímero segue para uma segunda etapa de polimerização realizada em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, a pós-condensação no estado sólido.

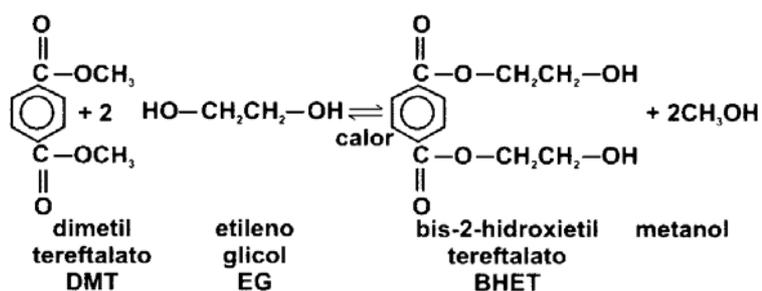
O peso molecular numérico médio do polímero PET é um parâmetro importante na determinação das suas propriedades mecânicas. Este parâmetro, no entanto, é estimado pela determinação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , normalmente expressa em dL/g, que é diretamente relacionado ao peso molecular numérico médio.

Devido ao tratamento térmico na pós-condensação no estado sólido, a resina PET é obtida de forma cristalizada, próxima do seu grau de cristalinidade máxima. A Figura 3.1 representa as duas vias de polimerização da resina PET para aplicação garrafa [4].

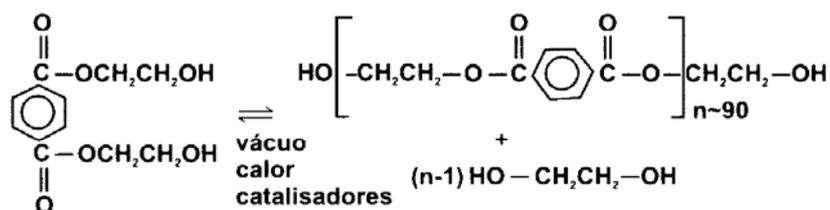
(1a) Esterificação direta do PTA (fase líquida):



(1b) Transesterificação do DMT (fase líquida):



(2) Polimerização em fase líquida:



(3) Polimerização em fase sólida:

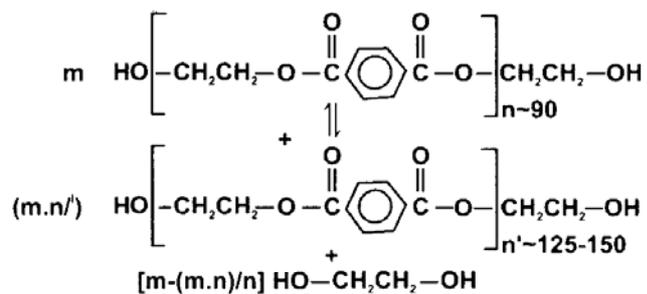


Figura 3.1 Etapas da polimerização do polímero PET para embalagens. [4]

## POLICONDENSAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A etapa de policondensação em fase líquida ocorre basicamente em duas etapas. Na primeira onde é formado o intermediário bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET), também chamado de monômero de polimerização, na qual a água ou o metanol formado (dependendo da via utilizada ser por PTA ou por DMT) é extraído continuamente do meio reacional por colunas de destilação. Na segunda etapa ocorre a polimerização do monômero, onde o polímero PET é obtido com viscosidade intrínseca  $[\eta]$  em torno de 0,6 dL/g, e peso molecular numérico médio entre 12.000 e 20.000 g/mol (Figura 3.1 e Figura 3.2). No entanto, com este peso molecular o polímero ainda não tem características físicas que permita obter garrafas com propriedades adequadas para envase de bebidas carbonatadas, mas pode ser empregado na fabricação de fibras têxteis e / ou filmes.

Na Figura 3.2 está apresentado o fluxograma de processo para polimerização contínua em fase líquida.

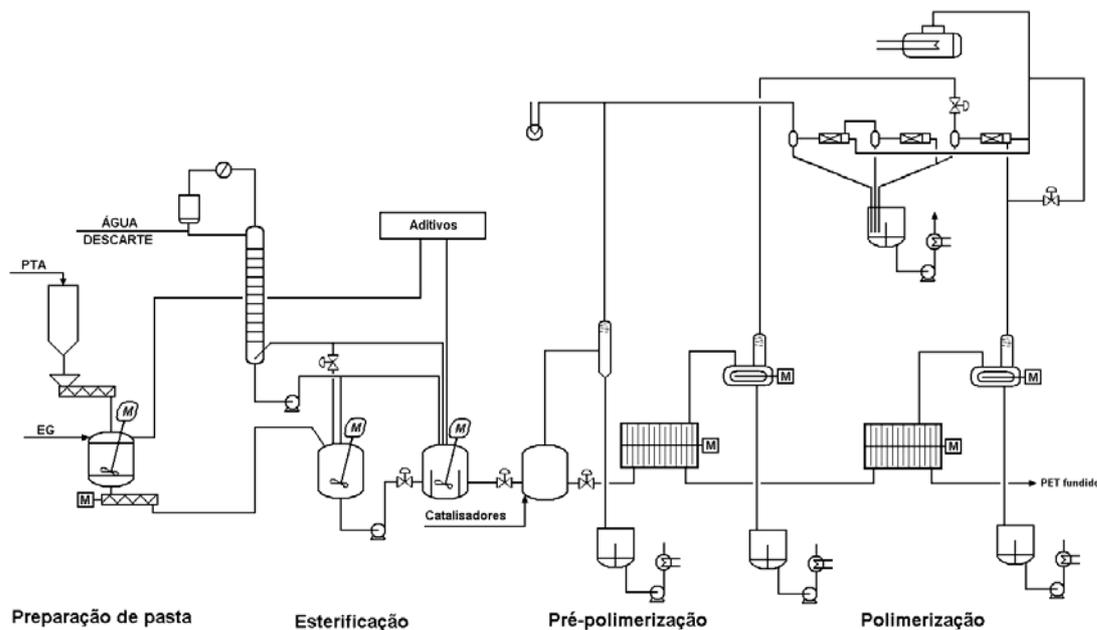


Figura 3.2 Fluxograma de processo para polimerização contínua de PET. [5]

Neste processo de polimerização, o ácido tereftálico purificado (PTA) em forma de pó e o monoetileno glicol (MEG) líquido são misturados em tanques agitados à temperatura ambiente, e a pasta formada é alimentada diretamente nos reatores de esterificação. A esterificação ocorre em dois reatores, o primeiro e o segundo esterificador. No primeiro esterificador, devido ao arraste provocado pelo próprio sistema que opera com pressão positiva, a água formada durante a reação ainda é muito rica em monoetileno glicol, então esta mistura é separada pela coluna de retificação do reator, que extrai a corrente de água para tratamento e retorna a corrente de monoetileno glicol para o interior do reator. No segundo esterificador, a formação do monômero atinge o seu nível máximo de eficiência e a água formada nesta etapa que contém apenas alguns traços de monoetileno glicol é totalmente extraída para tratamento. Nas etapas posteriores, a pré-polimerização e a polimerização ocorrem sob vácuo, nesta última o pré-polímero é alimentado em um reator horizontal com discos de agitação interna que auxiliam na evolução do aumento do peso molecular. O polímero é extraído continuamente do reator, por uma bomba de engrenagens e forçado através de uma matriz de extrusão que desemboca em uma calha com água de resfriamento para solidificar o polímero e possibilitar a sua granulação, onde são formados os grânulos com baixa cristalinidade em formato cilíndrico. [5, 6]

## **PÓS-CONDENSAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO**

Para que o polímero PET possa ser utilizado na fabricação de garrafas com propriedades adequadas para acondicionamento de bebidas carbonatadas, é necessário que o peso molecular numérico médio seja maior do que aquele obtido na policondensação em fase líquida. Geralmente este deve ser superior a 30.000 g/mol (que corresponde a uma viscosidade intrínseca superior a 0,74 dL/g). Para este aumento do peso molecular, o polímero PET obtido na policondensação em fase líquida é submetido a uma nova etapa de policondensação, a chamada pós-condensação no estado

sólido, para aumentar o tamanho das cadeias moleculares (Figura 3.3). Nesta etapa, o polímero PET granulado com baixa cristalinidade, no estado sólido é submetido a processos térmicos com duração de algumas horas, em atmosfera inerte ou sob vácuo, até atingir a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  desejada, equivalente ao peso molecular necessário para sua aplicação. O processo de pós-condensação no estado sólido pode ser visualizado através do fluxograma apresentado na Figura 3.3. Nesta etapa ocorre o aumento do peso molecular, e conseqüentemente da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  até os níveis adequados para aplicação em garrafa. No processo contínuo de pós-condensação no estado sólido, primeiramente, os grânulos são cristalizados sob temperatura, em duas etapas (pré-cristalização e cristalização), para evitar colagem dos mesmos na etapa seguinte, onde ocorre a reação de pós-condensação, propriamente dita, promovida em condições de temperatura adequadas (o aumento da temperatura fornece energia para aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas e favorecer a reação), além de atmosfera inerte de nitrogênio, para promover a extração dos voláteis, subprodutos de reação. [5, 6]

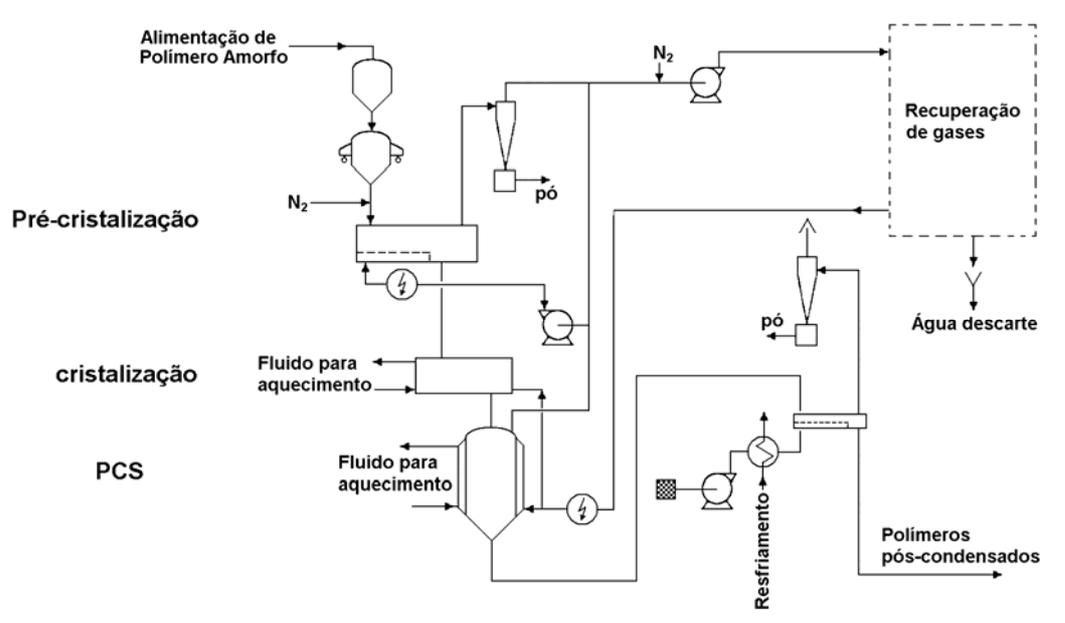


Figura 3.3 Fluxograma do processo contínuo de pós-condensação no estado sólido do polímero PET. [5]

### **3.1.3 PROPRIEDADES**

Durante o processo de obtenção do polímero PET e os processamentos de transformação para obtenção de garrafas, a resina é submetida a condições de solicitação térmicas e mecânicas rigorosas que provocam transformações químicas e físico-químicas. Estas transformações podem ser principalmente de degradação térmica, causando a cisão indesejada das cadeias e, conseqüentemente, a diminuição do peso molecular e a geração de subprodutos, além de mudanças na morfologia do polímero.

### **COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DO POLÍMERO PET**

O polímero PET é um material higroscópico, pois absorve umidade do ambiente onde está exposto. A absorção de umidade pelo polímero ocorre até uma concentração de equilíbrio. Dependendo das condições e do tempo de armazenagem, os grânulos da resina podem atingir teores de umidade entre 0,1 e 0,6 % em massa. Estes níveis de umidade causariam intensa degradação hidrolítica (hidrólise) do polímero durante um processo de fusão, com a conseqüente redução do seu peso molecular, que seria refletida pela queda acentuada de viscosidade intrínseca. A Figura 3.4 representa o comportamento higroscópico da resina PET em função da umidade e temperatura do ambiente.

[4]

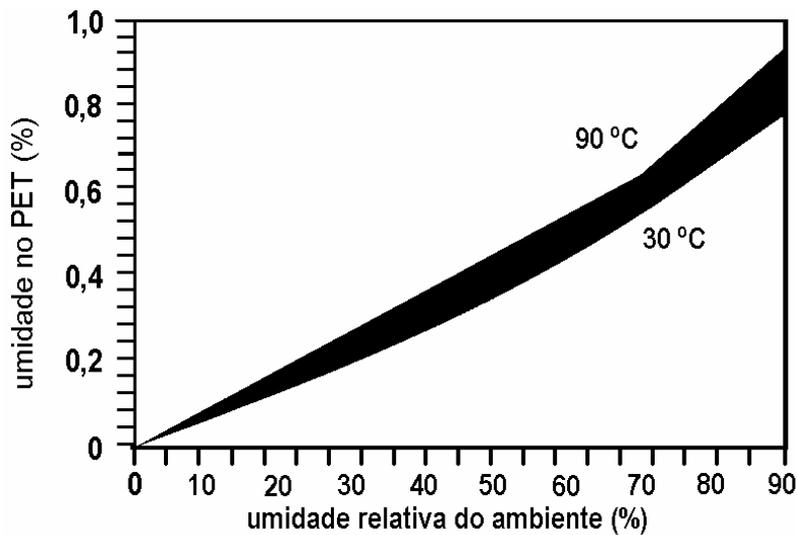


Figura 3.4 Efeito da umidade relativa e temperatura do ambiente na umidade de equilíbrio de resina PET. [4]

### DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA DO POLÍMERO PET

Em temperaturas abaixo de cerca de 180°C, as taxas de reação hidrolítica no polímero PET são muito baixas, mas aumentam rapidamente acima desta temperatura. Portanto, durante o processo de injeção, que é realizado a temperaturas da ordem de 290 °C, a resina PET no estado fundido sofre rápido e intenso ataque das moléculas de água nas ligações éster, causando quebra das cadeias poliméricas. Este processo está representado na Figura 3.5. [4]

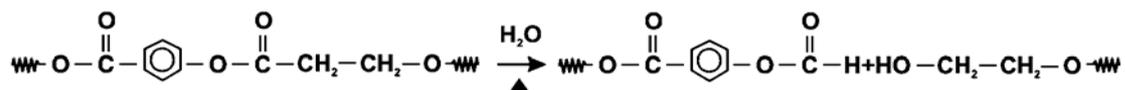


Figura 3.5 Reação de degradação hidrolítica do polímero PET. [4]

A hidrólise resulta na redução do peso molecular e, conseqüentemente, em uma redução da viscosidade intrínseca do material e num aumento do número de grupos terminais carboxílicos. O aumento da acidez acelera ainda

mais a hidrólise, dando ao processo de hidrólise um efeito autocatalítico. A Figura 3.6 ilustra o comportamento da perda de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  durante processo de injeção para teores de umidade de até 200 ppm.

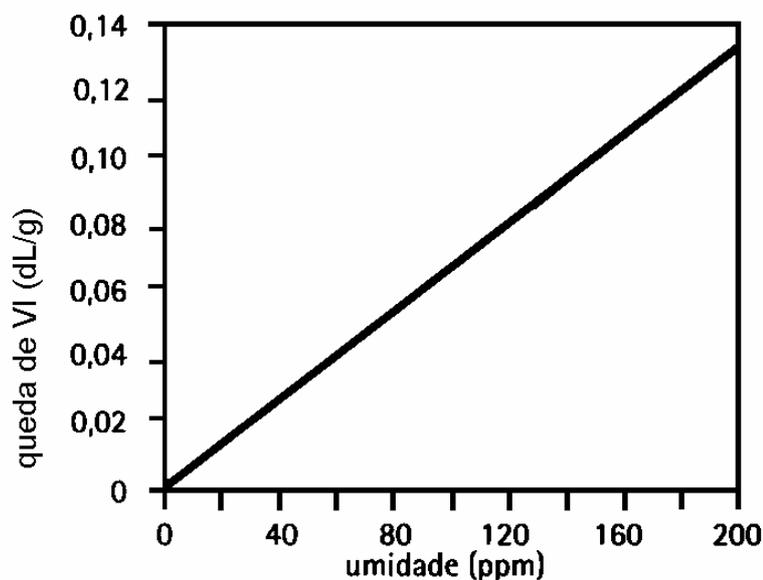


Figura 3.6 Efeito da umidade da resina na queda de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  durante o processamento. [4]

Além da umidade, a viscosidade intrínseca do polímero PET após o processamento depende de outros fatores, como as condições de processamento (temperaturas, taxas de cisalhamento, tempos de residência no estado fundido, etc) além da suscetibilidade própria do polímero à degradação, que depende de sua composição (aditivos, copolímeros, etc).

### DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLÍMERO PET

O aquecimento do polímero PET, mesmo com ausência de água, a temperaturas elevadas (geralmente acima da temperatura de fusão) pode levar a formação de grupos terminais carboxílicos e grupos terminais vinil-éster. Esta reação acaba por converter um grupo terminal hidroxílico considerado

bom em um grupo terminal carboxílico que pode catalisar possíveis hidrólises subseqüentes, desencadeando processos secundários (decarboxilação, transferência de hidrogênio, transesterificação), para dar uma enorme variedade de substâncias, como óxidos de carbono, aldeídos, hidrocarbonetos, e ácidos aromáticos e seus ésteres (Figura 3.7). [5, 6, 7]

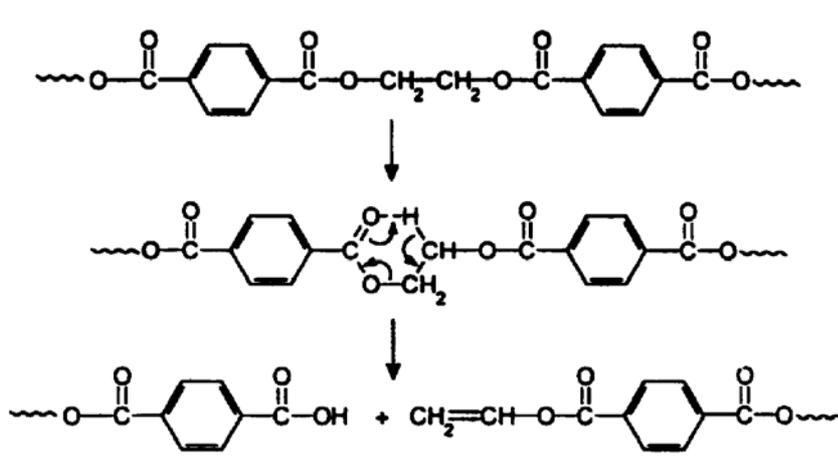


Figura 3.7 Mecanismo de degradação térmica do polímero PET. [5]

A formação de acetaldeído também é atribuída à degradação térmica. Dois mecanismos são propostos. Um é a decomposição térmica do grupo terminal hidroexietil (Figura 3.8).

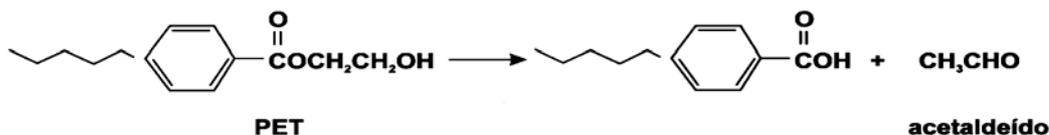


Figura 3.8 Decomposição das ligações ésteres. [5]

Outro mecanismo proposto considera que a degradação ocorre preferencialmente pela cisão aleatória da cadeia polimérica do polímero PET, pela quebra das ligações ésteres. Nesta degradação, formam-se cadeias com grupos terminais ácidos e vinílicos que podem reagir de várias maneiras formando o acetaldeído (Figura 3.9). [4, 7]

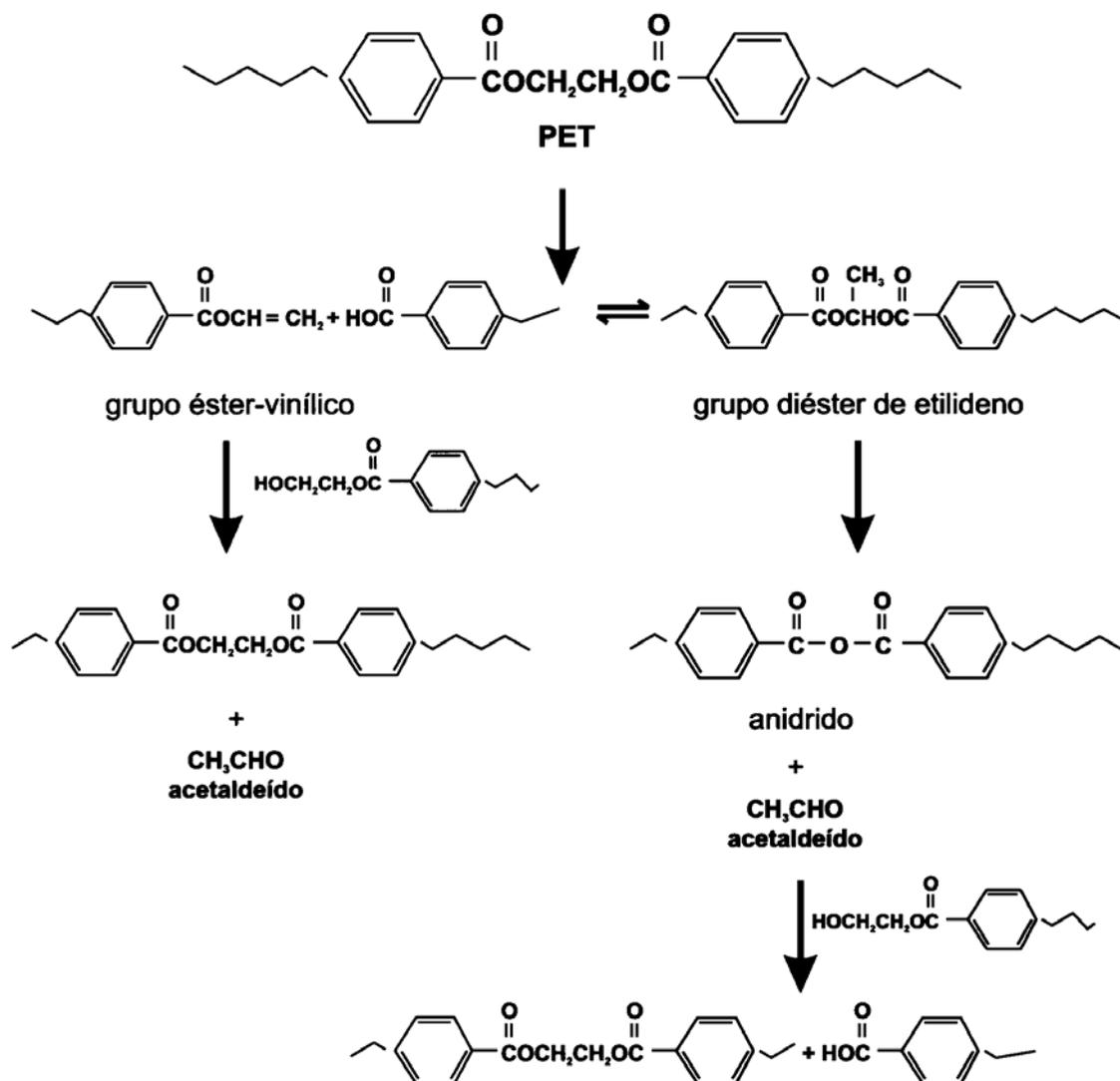


Figura 3.9 Degradação térmica dos grupos terminais hidroxietila. [4]

## PROPRIEDADES TÉRMICAS

A entalpia de fusão cristalina do PET é 166 J/g (39,7 cal/g). A densidade específica do PET amorfo não orientado é de 1,33 e 1,39 para fibras orientadas altamente cristalinas. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das resinas

comerciais de PET para diversas aplicações, que vão desde as embalagens até aplicações de engenharia, variam em uma larga faixa de temperaturas (67°C - 140°C) e as temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) variam entre 240°C e 290°C. Estes valores dependem da pureza do polímero, grau de cristalinidade, do recozimento, e método de determinação. [8]

Fatores ligados à estrutura química do polímero, ou a presença de fatores externos (aditivos) afetam os valores das transições térmicas. No caso da  $T_g$  e da  $T_m$ , por exemplo, uma vez que estas propriedades estão ligadas a forças intermoleculares nas cadeias poliméricas, qualquer fator que leve a um aumento nas forças intermoleculares e a rigidez da cadeia, aumentam ambos.

#### 3.1.4 ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura cristalina do PET, apresentada na Figura 3.10, é formada por uma célula unitária triclinica. Os valores de seus parâmetros de rede são [3]:

$$a = 4,56 \text{ \AA} \quad b = 5,94 \text{ \AA} \quad c = 10,75 \text{ \AA}$$
$$\alpha = 98,5^\circ \quad \beta = 118^\circ \quad \gamma = 112^\circ$$

Densidade da célula unitária,  $d = 1,501 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ . [8]

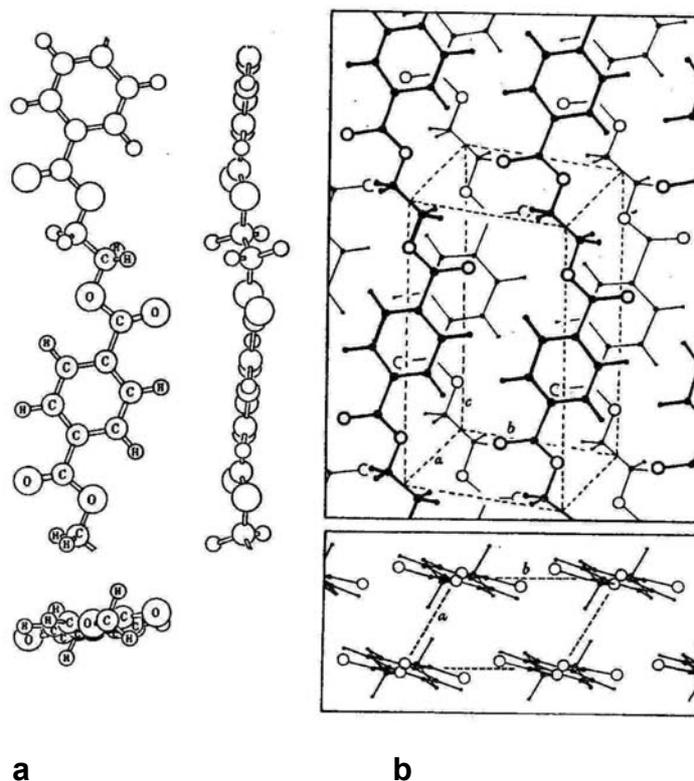


Figura 3.10 (a) Conformação da molécula de PET, (b) Arranjo da molécula de PET no cristal; acima, projeção normal ao plano (010); abaixo, projeção ao longo do eixo c. (pontos maiores, átomos de carbono; pontos menores, átomos de hidrogênio; pontos abertos, átomos de oxigênio). [9]

#### 3.1.4.1 PESO MOLECULAR

Para a determinação do peso molecular baseado na viscosidade intrínseca,  $[\eta]$  do polímero, a relação modificada de Mark-Houwink [3] entre o peso molecular numérico médio,  $M_n$  e a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$  na mistura 60/40 (% peso) de solvente fenol/1.1,2.2 – tetra-cloro-etano a 25 °C para o PET é dada por:

$$[\eta] = 2,98 * 10^{-4} * (M_n)^{0,77} \text{ Pa. s} \quad (3.1)$$

De acordo com a referência [8], o PET fundido, sob baixas tensões de cisalhamento, até  $10^5$  Pa (15 psi), se comporta com um fluido newtoniano. A relação entre a viscosidade fundida,  $\eta$  a  $280^\circ\text{C}$  e o Mn é dada pela seguinte Equação 3.2:

$$\eta = 1,77 * 10^{-10} * Mn^{3,5} \text{ Pa. s} \quad (3.2)$$

Porém, sob altas tensões de cisalhamento,  $\tau$  maiores do que  $10^5$  Pa, o PET exhibe pseudoplasticidade e a viscosidade do polímero a  $280^\circ\text{C}$  é dependente da taxa de cisalhamento.

$$\eta = 7,0 * 10^{-5} * Mn^{2,47} \dot{\gamma}^{-0,29} \text{ Pa. s} \quad (3.3)$$

com a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  em  $\text{s}^{-1}$ .

### 3.2 MOLDAGEM À SOPRO

A moldagem à sopro oferece um número de vantagens técnicas e econômicas na manufatura de artigos plásticos quando comparada à moldagem por injeção. Estas vantagens são: a possibilidade de obter artigos com curvas e detalhes irregulares a baixas concentrações de tensões, possibilidade de variar a espessura da parede, e fatores de custo favoráveis.

Comparando a moldagem por injeção com a moldagem à sopro, uma diferença técnica muito significativa é evidente. A moldagem à sopro envolve pressões que variam de 25 até 150 psi (0,2 – 1,0 MPa) entre o polímero e a superfície da cavidade do molde. A moldagem por injeção requer pressões a partir de 2000 até 20000 psi (13,8 – 138 MPa), na qual o polímero é forçado através dos canais do molde e do bico de injeção [10]. Estes gradientes de pressão resultam em orientação molecular das cadeias poliméricas, proporcionam melhor compactação do polímero no molde, mas podem

promover a geração de gradientes de tensão desproporcionais ao longo do artigo acabado.

As baixas concentrações de tensões internas nos artigos moldados à sopro fazem com que estes tenham sua resistência mecânica melhorada para qualquer tipo de deformação, e conseqüentemente, obtém-se um produto acabado com melhores propriedades de uso.

### 3.2.1 CONCEITOS BÁSICOS DA MOLDAGEM À SOPRO

Diferentes processos são utilizados para produzir artigos plásticos moldados à sopro. O processo básico de moldagem à sopro é dividido nas seguintes etapas:

- A produção de uma preforma de plástico;
- Reaquecimento da preforma (se processo em dois estágios);
- Posicionamento da preforma aquecida dentro de um molde fechado, cuja cavidade corresponde ao formato externo do artigo a ser moldado;
- Fechamento do molde;
- Injeção de ar comprimido dentro da preforma aquecida para soprá-la contra a cavidade do molde;
- Resfriamento do artigo soprado;
- Abertura do molde para extração do artigo soprado rígido.

As técnicas de moldagem à sopro podem ser divididas em duas grandes categorias:

1. **Processos convencionais:** onde não existe a etapa de estiramento, antes da injeção de ar comprimido para o sopro, que é injetado no interior de um parison extrudado. Estes processos são conhecidos como moldagem por extrusão-sopro ou moldagem por injeção-sopro;

- 2. Processo com estiramento:** onde existe uma etapa de estiramento mecânico auxiliado por uma haste metálica, antes da injeção de ar comprimido para o sopro, no interior de uma preforma injetada. Este processo é conhecido como moldagem por estiramento-sopro.

Neste último, com o estiramento mecânico realizado em temperaturas predefinidas, as propriedades de muitos polímeros podem ser melhoradas significativamente, proporcionando vantagens de custo e performance.

O presente trabalho apresenta de forma detalhada apenas o processo de moldagem por estiramento-sopro, por se tratar daquele onde as preformas, para a fabricação de garrafas de PET, são submetidas ao reaquecimento por radiação infravermelha.

### **3.2.2 DETALHAMENTO DA MOLDAGEM POR ESTIRAMENTO - SOPRO**

Desde o final dos anos 70 a moldagem por estiramento-sopro tornou-se uma técnica de alta velocidade e produtividade, amplamente utilizada, devido ao desenvolvimento das garrafas de 2 litros para bebidas carbonatadas fabricadas com a resina PET.

A importância da orientação molecular é bastante reconhecida. Através do estiramento biaxial do fundido antes de ser resfriado na cavidade do molde, pode-se obter ganhos significativos nas propriedades das garrafas acabadas. Esta técnica permite até a utilização de resinas de qualidade inferior e a obtenção de artigos com paredes finas, auxiliando na redução de custos operacionais.

O processo de estiramento-sopro pode melhorar as propriedades como resistência mecânica, resistência ao impacto, resistência à pressão hidrostática, resistência à queda, e propriedades de barreira à gases e vapores de muitas resinas PET. Na orientação biaxial, as garrafas são estiradas longitudinalmente por uma garra externa ou por uma varela interna (haste

metálica) e, posteriormente, estiradas radialmente pelo ar soprado em seu interior para formar o recipiente acabado contra as paredes da cavidade do molde.

Este processo alinha as cadeias poliméricas ao longo de dois planos promovendo uma resistência adicional, e melhores propriedades de barreira em relação ao desempenho alcançado sem orientação biaxial. Outras vantagens incluem melhor transparência, aumento da resistência ao impacto, ou tenacidade, e redução de fluência. Os ganhos reais dependem da razão de sopro em cada uma das direções. Este método ainda permite que a espessura das paredes seja precisamente controlada e que o peso dos artigos seja reduzido, reduzindo os custos com matéria-prima.

A moldagem por estiramento-sopro pode ser separada nas categorias de um estágio e dois estágios. As Figuras 3.11 e 3.12 ilustram os dois processos.

O processo em um estágio (*In Line*) é feito em uma única máquina, enquanto o processo em dois estágios requer uma de injeção para produzir preformas, e uma máquina de reaquecimento e sopro para fazer as garrafas acabadas.

## **PROCESSO EM UM ESTÁGIO**

No processo em um estágio a preforma passa através de estações de acondicionamento, onde é aquecida à temperatura apropriada para orientação e sopro. As vantagens dos sistemas em um estágio são: (1) a história térmica é modificada, e (2) a preforma pode ser programada para ter uma ótima distribuição de material quando mantida sob controle contínuo.

Na Figura 3.11 são apresentadas as principais etapas de um ciclo básico de injeção e sopro em um estágio. Note que a resina PET granulada é fundida a partir da temperatura ambiente, chegando a atingir temperaturas entre 260 °C e 290 °C, para ser injetada. Após a injeção, a preforma é acondicionada a uma temperatura entre 85 °C e 125 °C, na qual se encontra em um estado borrachoso que permite o seu estiramento e sopro para conformação da

garrafa. Nesta etapa, o estiramento mecânico em que a preforma é submetida, e a injeção de ar pressurizado em seu interior, promove orientação bi-axial da garrafa e contribui com o aumento das propriedades mecânicas e de barreira à gases e vapores da garrafa acabada.

Na seqüência, o molde é aberto e a garrafa é ejetada, pronta para sua utilização em linhas de envase, ou armazenamento.

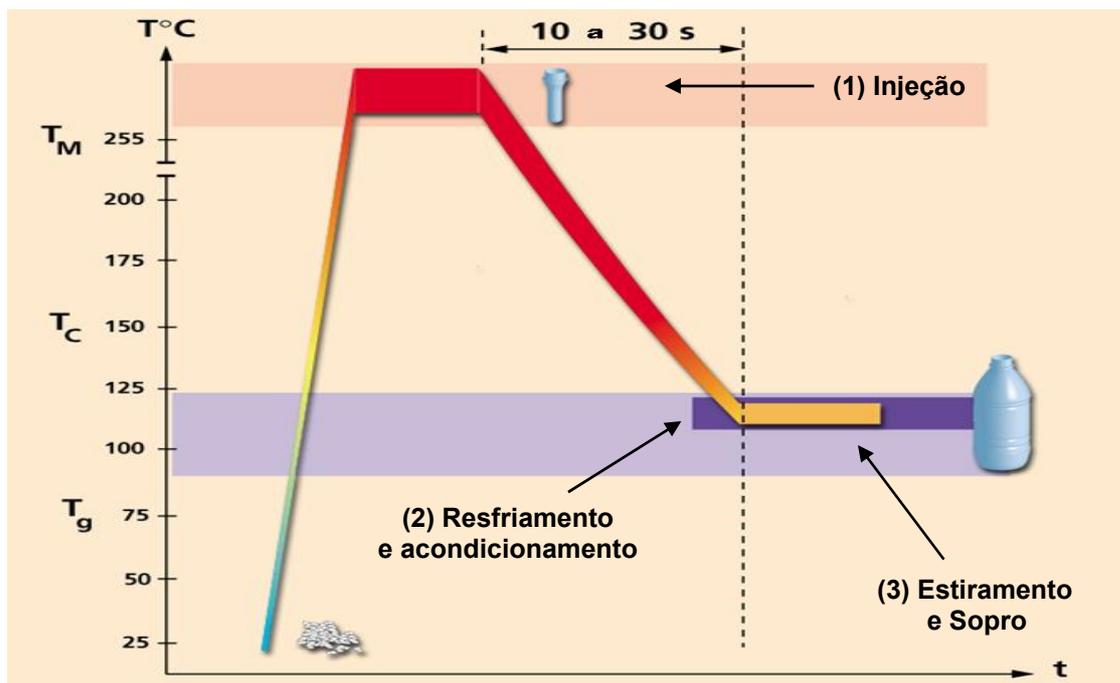


Figura 3.11 Ciclo básico do processo de moldagem por injeção-sopro em um estágio. (1) Injeção da preforma; (2) Resfriamento e acondicionamento da preforma; (3) Estiramento e sopro. [adaptado de 11]

## PROCESSO EM DOIS ESTÁGIOS

Os processos em dois estágios utilizam preformas moldadas por injeção que foram resfriadas; no segundo estágio estas passam através de um “forno” para reaquecimento até a temperatura apropriada para orientação e sopro. As vantagens deste processo são basicamente: (1) produção minimizada de

rejeitos, (2) acabamento melhorado, (3) maior produtividade, e (4) capacidade de estocar preformas, eliminando a dependência entre preforma e máquina de sopro.

Exatamente como foi apresentado na Figura 3.11, para o processo em um estágio, na Figura 3.12 são apresentadas as principais etapas de um ciclo básico de injeção e sopro em dois estágios. Note que, em uma injetora, a resina PET granulada é fundida a partir da temperatura ambiente, chegando a atingir temperaturas entre 260°C e 290°C, para ser injetada. Após a injeção, a preforma é resfriada até a temperatura ambiente, podendo ser armazenada ou levada para a etapa de acondicionamento e sopro em uma outra máquina. Na máquina de sopro, a preforma é reaquecida a uma temperatura entre 85°C e 100°C, quando adquire uma consistência borrachosa que permite o seu estiramento e sopro para conformação da garrafa. Durante o sopro, o estiramento mecânico em que a preforma é submetida, e a injeção de ar pressurizado em seu interior, promove orientação bi-axial da garrafa e contribui com o aumento das propriedades mecânicas e de barreira à gases e vapores da garrafa acabada, exatamente como descrito para o processo em um estágio.

Na seqüência, o molde é aberto e a garrafa é ejetada, pronta para sua utilização em linhas de envase, ou armazenamento.

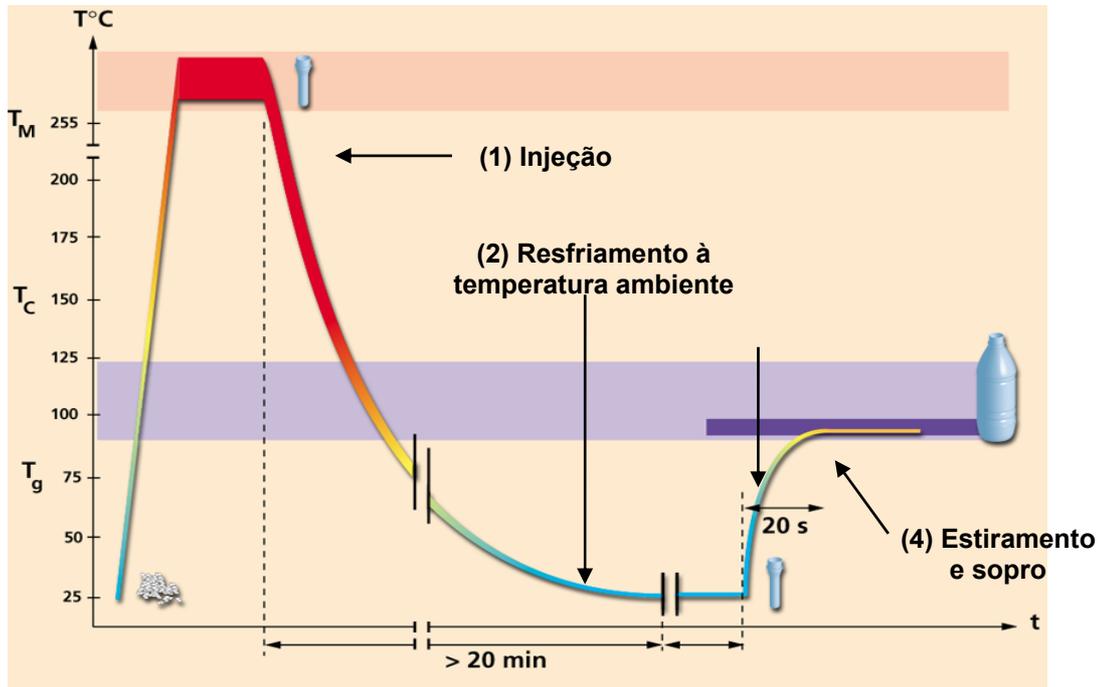


Figura 3.12 Ciclo básico do processo de moldagem por injeção-sopro em dois estágios. (1) Injeção da preforma; (2) Resfriamento da preforma à temperatura ambiente; (3) Reaquecimento da preforma; (4) Estiramento-sopro e ejeção. [adaptado de 11]

Na Figura 3.13 são apresentadas em detalhe as duas principais etapas do processo em dois estágios. Note que a primeira etapa deste processo é realizada por uma máquina injetora, transformando a resina PET granulada em preforma, que então, na segunda etapa deverá ser transformada em garrafa em uma máquina de sopro, equipada com “forno” de reaquecimento para acondicionamento das preformas.

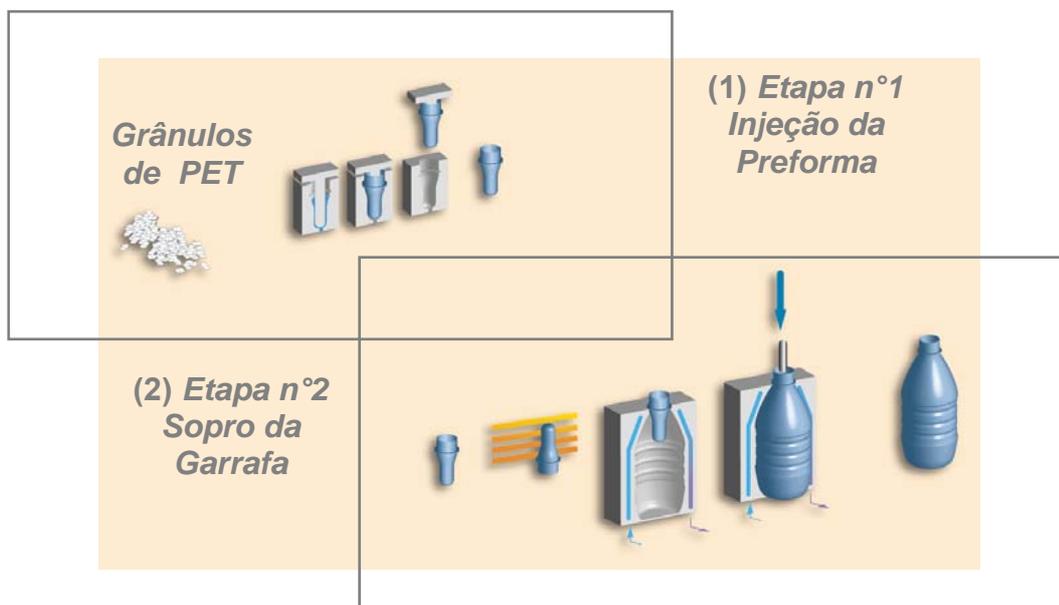


Figura 3.13 Detalhe do processo de moldagem por injeção-sopro em dois estágios. (1) Injeção da preforma; (2) Sopros da garrafa. [adaptado de 11]

As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam em detalhe as etapas de transformação de uma preforma dentro de uma máquina de sopro e o sopro propriamente dito, respectivamente. Isto após a preforma ter sido injetada em um processo em duas etapas, como descrito anteriormente. Note que o ciclo de sopro é subdividido em cinco etapas: (1) Alimentação das preformas, (2) Acondicionamento térmico, (3) Estiramento, (4) Sopro e (5) Ejeção.

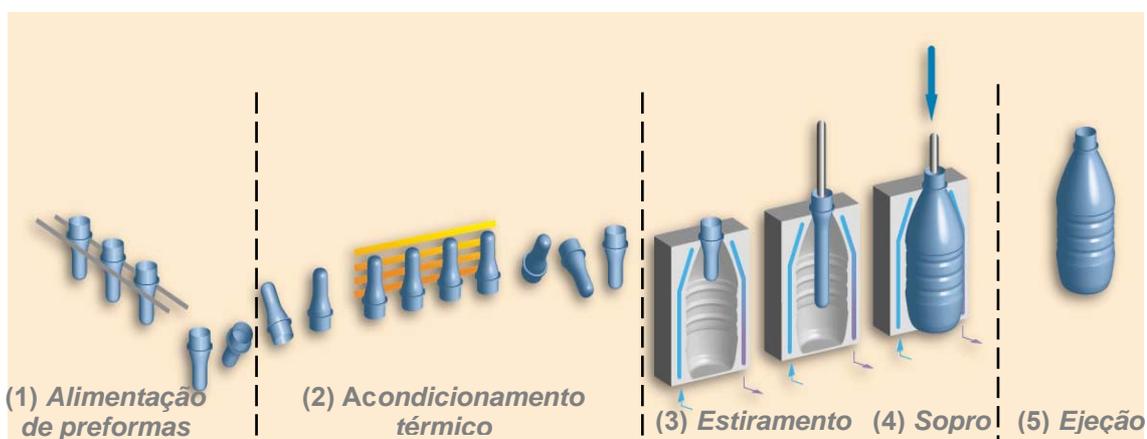
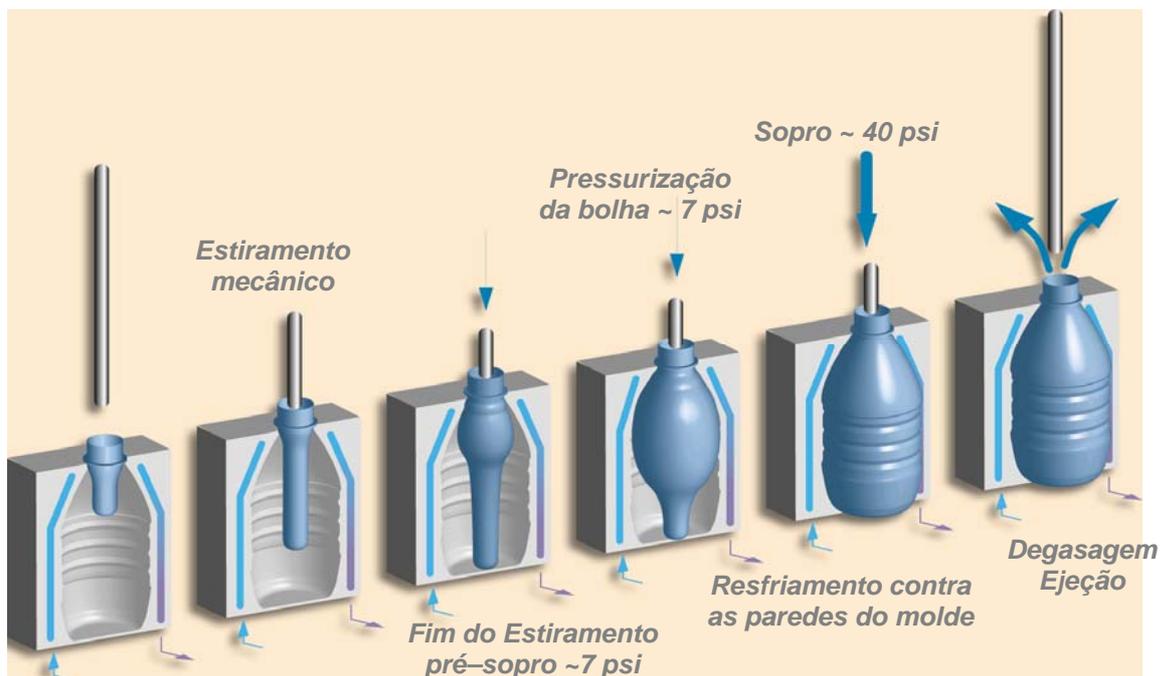


Figura 3.14 Detalhe as etapas de transformação de uma preforma dentro de uma máquina de sopro. [adaptado de 11]

Na etapa de sopro, conforme mostra a Figura 3.15, a preforma aquecida é posicionada entre as paredes do molde, onde passa por uma etapa de estiramento mecânico, promovido por uma vareta metálica introduzida no interior da preforma, seguida por duas seqüências de pressurização, o chamado pré-sopro com pressão em torno de 7 psi e o sopro com pressão em torno de 40 psi, e finalmente, a etapa de ejeção da garrafa.



*Posicionamento de Preforma*

Figura 3.15 Detalhamento do sopro de uma preforma. [adaptado de 11]

### 3.2.3 DETALHAMENTO DO REAQUECIMENTO DE PREFORMAS POR RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.

O aquecimento por meio da radiação na região do infravermelho próximo faz uso do comprimento de onda em que os polímeros apresentam transmitância máxima. Esta radiação aumenta a eficiência do aquecimento

de preformas de PET, contribuindo para reduzir tempos de ciclo nos processos que dependem de aquecimento intensivo. [12]

A etapa de reaquecimento das preformas nos processos de sopro em um ou dois estágios é extremamente crítica e importante para o controle das propriedades da garrafa moldada. Nesta etapa, o equilíbrio de temperatura nas paredes da preforma é um requisito importante para a otimização do projeto da garrafa. Deste modo, as máquinas de sopro para transformação de garrafas, utilizadas comercialmente, são equipadas com sistemas de reaquecimento que operam com “fornos” e sistemas refletores, com potência de emissão de radiação e tamanho que variam de acordo com a capacidade produtiva do equipamento.

Os polímeros apresentam nível máximo de transmitância neste comprimento de onda, ou seja, a radiação penetra no interior da resina que esta sendo reaquecida. Isto resulta no reaquecimento rápido e uniforme através do material, produzindo tempos de ciclos mais curtos. Os materiais poliméricos apresentam este tipo de transparência ao longo de uma faixa muito estreita de comprimentos de onda. Do mesmo modo, a fonte de emissão de radiação infravermelha utilizada deve exibir sua máxima intensidade de radiação e energia exatamente dentro desta banda de frequências. As fontes de radiação infravermelha utilizada para reaquecimento através de radiação na região do infravermelho próximo devem ter as seguintes características:

- a. Alta intensidade de energia;
- b. Emissão de mais de 45% de sua energia dentro de uma estreita faixa de comprimentos de onda do infravermelho próximo;
- c. Direcionamento exato da radiação com o uso de refletores especiais.

Além da temperatura da fonte e da intensidade total de energia, a direção da energia emitida determina a eficiência da transferência de calor.

As lâmpadas de aquecimento utilizadas para o reaquecimento de preformas para a fabricação de garrafas são tipicamente lâmpadas de quartzo, tendo um amplo espectro de emissão de 500 nm até maior que 1500 nm. A máxima intensidade de emissão de luz de uma lâmpada comercial ocorre na faixa de aproximadamente 1100 – 1200 nm.

A transmitância dos polímeros depende amplamente dos pigmentos utilizados para lhe atribuir coloração. Os polímeros translúcidos exibem transparência à radiação infravermelha semelhante à dos polímeros transparentes, enquanto nos polímeros opacos a profundidade que esta radiação consegue penetrar é menor. Se a absorção de energia pelo polímero for baixa, após uma única passagem pela lâmpada, a única maneira de aumentá-la é utilizando a reflexão adicional da radiação.

A radiação infravermelha acima do comprimento de onda igual a 2500 nm é absorvida apenas pela superfície do polímero. O aquecimento adicional ocorre apenas pela condução térmica, que é baixa nas resinas termoplásticas. Isto fica evidente a partir dos tempos de aquecimento necessários para os processos de termoformagem. A radiação na região do infravermelho próximo é absorvida por todo o volume do polímero, e a utilização de refletores adicionais cria reflexões múltiplas e, dessa forma, aumenta a absorção da energia emitida. O resultado é o surgimento de um gradiente de temperatura ao longo da espessura do produto reaquecido; a transferência de energia dentro do polímero supera significativamente a contribuição devido à condução térmica. Segundo a literatura [12], os tempos de reaquecimento são consideravelmente menores do que se fazem necessários ao se utilizar fontes convencionais de infravermelho. A eficiência pode ser aumentada em até 30%, considerando-se um mesmo valor de aporte de energia.

## **PREFORMAS DE PET PARA MOLDAGEM POR ESTIRAMENTO E SOPRO**

No processo de moldagem por estiramento e sopro em dois estágios, as preformas são produzidas numa primeira etapa por moldagem por injeção. Elas

são resfriadas rapidamente para que se mantenha no estado amorfo. Numa segunda fase, as preformas são reaquecidas até as temperaturas dentro da faixa termoelástica, (temperatura de sopro) – geralmente em outra máquina de transformação – e então, moldadas em forma de garrafas. Durante esta etapa do processamento, a preforma é estirada axialmente por uma haste mecânica, e radialmente, por meio de ar comprimido, no interior do molde. Este estiramento biaxial resulta em melhorias significativas nas propriedades do produto acabado.

O processo de reaquecimento é um fator decisivo na produção de garrafas de alta qualidade. Esta etapa determina em conjunto com outros fatores, o parâmetro mais importante para a garrafa, ou seja, a distribuição da espessura de parede ao redor da circunferência. Por esta razão, o sistema de aquecimento precisa atender certos requisitos:

- a. A potência liberada em cada zona de aquecimento precisa ser ajustável para se estabelecer um perfil de temperatura ao longo da altura da preforma;
- b. A monitoração em linha da temperatura, para não levar a degradação térmica da superfície da preforma;
- c. O bocal da garrafa deve sofrer aquecimento mínimo.

A fonte de radiação na região do infravermelho próximo para esta aplicação é constituída por um conjunto de lâmpadas de halogênio (ou lâmpadas de quartzo) dispostas paralelamente e um refletor especial, projetado através dela que assegure a reflexão paralela e para trás, da energia que a lâmpada emite. As preformas são transportadas perpendicularmente entre o refletor e o painel de lâmpadas para serem reaquecidas e, posteriormente sopradas. O formato do refletor faz com que apenas 20% da energia liberada pela lâmpada sejam irradiadas de forma difusa para frente e 65% da energia atinge a preforma. Cada zona de aquecimento (lâmpada de halogênio) possui

seu próprio sistema de controle de energia. A temperatura superficial da preforma é monitorada através de um sensor que não exige contato físico. [12]

Além do refletor utilizado para otimizar o uso da radiação emitida pelo painel de lâmpadas, e portanto, aumentar a eficiência de aquecimento e o equilíbrio térmico entre as superfícies externa e interna das preformas, estes sistemas contam com uma ventilação forçada de ar sobre a superfície externa e no interior da preforma que contribui para a homogeneização do aquecimento. A Figura 3.16 ilustra o funcionamento dos “fornos” que equipam máquinas de sopro utilizadas em processo de dois estágios.

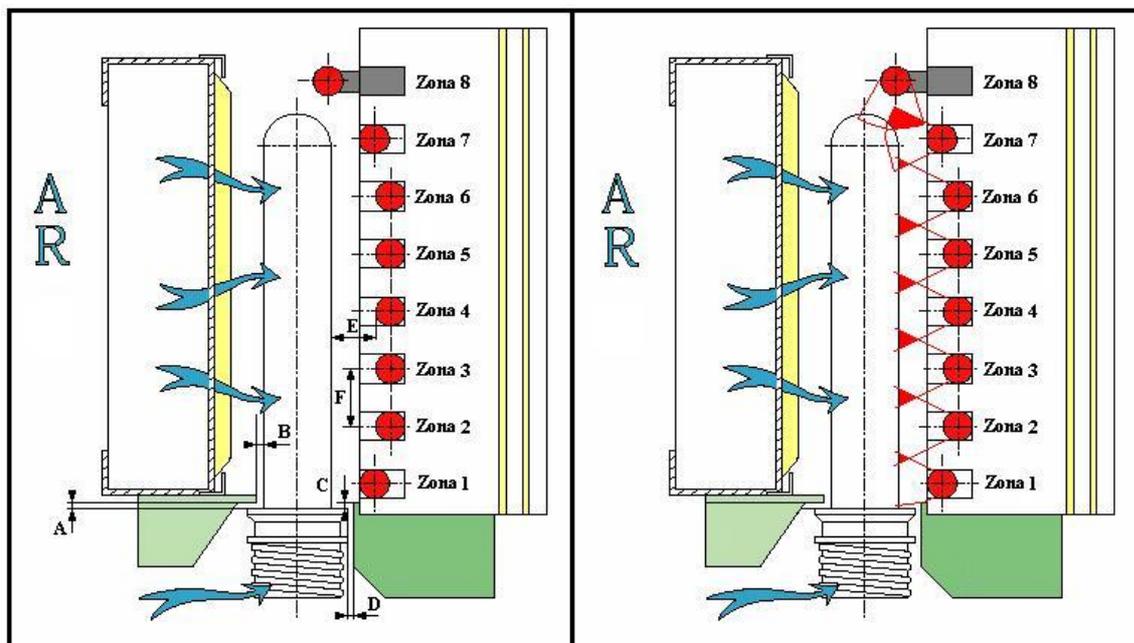


Figura 3.16 Esquema frontal do sistema de aquecimento de preformas em máquinas de sopro. [adaptado de 11]

Estes painéis de lâmpadas de quartzo utilizados para o aquecimento podem operar de dois modos: (1) com variação de potência de energia emissiva ou (2) com variação da temperatura na lâmpada. No entanto, é preciso monitorar um fator determinante para a eficiência do processo de aquecimento: a potência emissiva de operação das lâmpadas.

A variação da potência emissiva de radiação altera o comprimento de onda da radiação infravermelha e interfere diretamente na capacidade de

penetração da radiação na parede da preforma. A Figura 3.17 apresenta um esquema onde três lâmpadas operam em diferentes condições de potência e conseqüentemente temperatura na lâmpada. Note que a lâmpada que opera com 25% de potência, o equivalente a 450 W, emite radiação com comprimento de onda de  $1,65 \mu\text{m}$ , enquanto a lâmpada que opera com potência de 100%, o equivalente a 1800 W, emite radiação com comprimento de onda de  $1,20 \mu\text{m}$ , o que favorece a sua penetração através da parede da preforma.

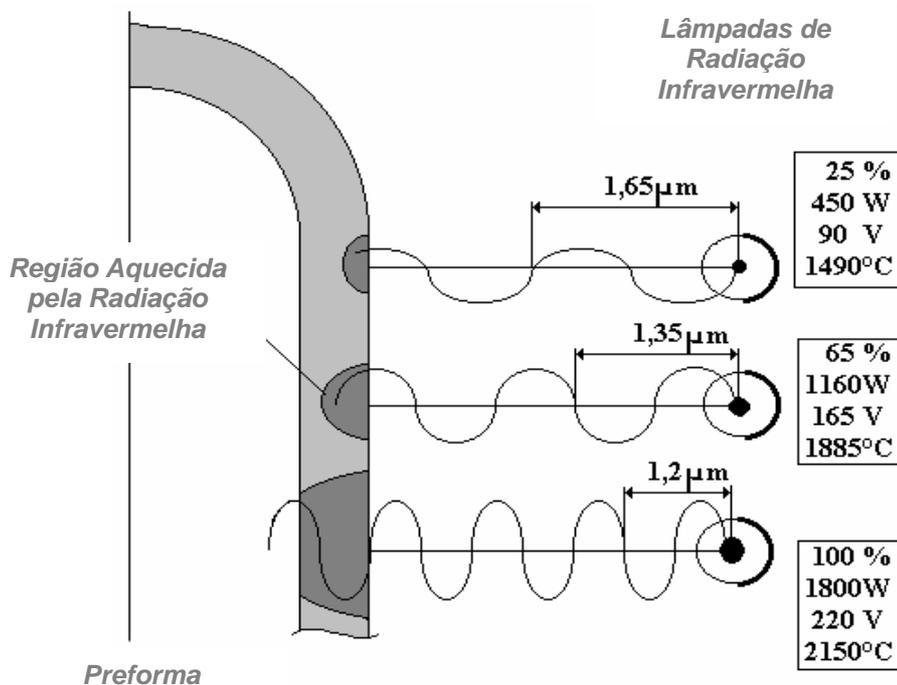


Figura 3.17 Influência da variação de potência emissiva da lâmpada no comprimento de onda e capacidade de penetração da radiação emitida através da parede da preforma. [adaptado de 11]

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que tratam especificamente da etapa de reaquecimento dentro dos processos de moldagem; estes apresentam modelos para simulação do reaquecimento de placas e preformas expostos à radiação infravermelha. [12 - 17]

DiRaddo e Garcia-Rejon [13], destacam a importância do equilíbrio térmico entre as superfícies interna e externa da preforma durante o aquecimento. Sendo as preformas aquecidas principalmente por radiação infravermelha, a superfície externa aquece a uma temperatura maior que a superfície interna, assim estes grandes gradientes de temperatura através da espessura devem promover estiramento e sopro desiguais, gerando um produto acabado com uma distribuição de espessura inadequada e, portanto, características ópticas e mecânicas inadequadas para uso.

A Figura 3.18 apresenta um modelo do gradiente de temperatura na preforma durante a etapa de reaquecimento, em função da espessura da parede. Observe que o tempo,  $t_2$  para que o equilíbrio de temperatura seja alcançado, corresponde ao curto intervalo de tempo que a preforma leva entre a saída do forno de aquecimento e o início do estiramento dentro da cavidade do molde. Portanto, é fundamental que as condições de aquecimento através do forno façam com que as temperaturas nas superfícies externa e interna estejam o mais próximo possível quando na saída do forno, ou seja, as temperaturas  $T_{S1}$  e  $T_{S2}$  do modelo estejam próximas. Assim, um intervalo mais curto de tempo,  $t_2$  será necessário para que a temperatura de equilíbrio seja alcançada, minimizando a possibilidade de perdas de propriedades do artigo acabado devido aos gradientes de temperaturas que possam ser gerados no aquecimento da preforma.

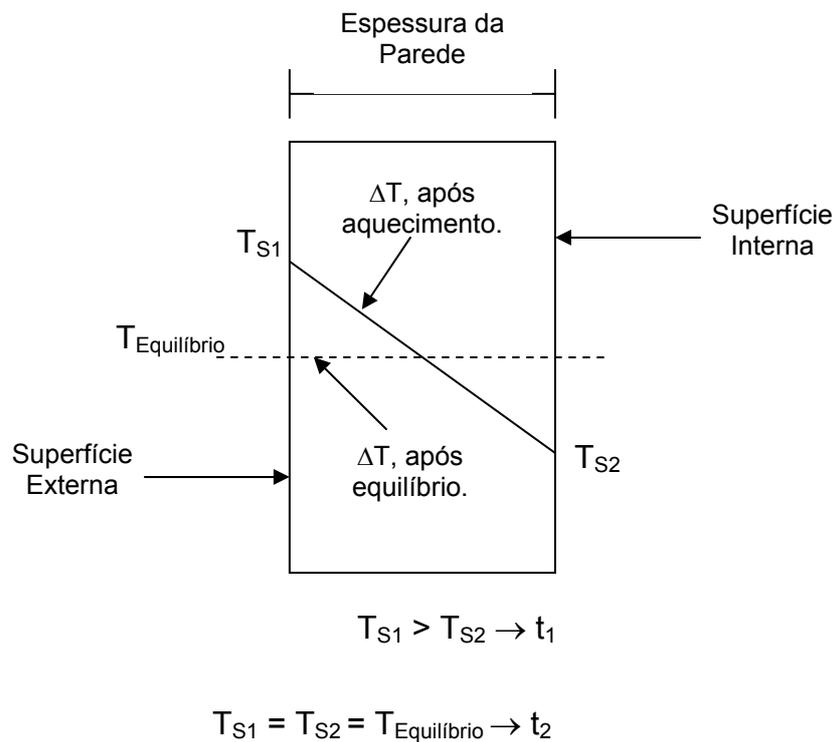


Figura 3.18 Gradiente de temperatura na parede da preforma, no instante  $t_1$ , após aquecimento e após o tempo de equalização de temperatura, instante  $t_2$ , entre superfície externa ( $S_1$ ) e a interna ( $S_2$ ). [13]

A distribuição de espessura do artigo moldado é crítica na moldagem por injeção-sopro. O controle desta distribuição é importante para a obtenção de boas propriedades com a menor espessura de parede possível. O excesso de material resulta em perda de material e aumento dos tempos de resfriamento. Por outro lado, material insuficiente, pode resultar em estouro durante o sopro naquelas áreas onde a razão de sopro é alta.

O estudo de DiRaddo e Garcia-Rejon [13], ainda ressalta que a distribuição de espessura da parede da preforma pode ser controlada por varias técnicas. Primeiro pode-se otimizar a distribuição de espessura pelo projeto de dimensionamento da cavidade da preforma. Esta pode ser projetada para um determinado produto, ou genericamente, para vários produtos. Contudo, esta técnica requer altos investimentos e consome tempo com as modificações no molde de injeção.

Deste modo, a melhor técnica para se otimizar a distribuição de espessura é atribuída à etapa de acondicionamento da preforma. O aquecimento em diferentes áreas feito em diferentes extensões permitirá um melhor controle de espessura do artigo acabado. Isto acarreta no uso de aquecedores perfilados ao longo da altura da preforma.

### **3.2.4 REOLOGIA DO FUNDIDO NA MOLDAGEM À SOPRO**

Na moldagem à sopro, as propriedades reológicas da resina fundida são de fundamental importância. Os fluxos e quedas de pressão nas máquinas de transformação, matrizes e moldes são controlados, principalmente, pelas propriedades reológicas do polímero fundido. Isto desde o momento em que o fundido deixa a matriz até tocar as paredes da cavidade do molde durante a etapa de sopro, sem ter contato com nenhuma parede sólida, o que poderia influenciar o seu comportamento. As únicas forças externas atuando sobre o fundido são a gravidade e a pressão de sopro, e a maneira como a preforma reaquecida se comporta em resposta a estas forças é controlada exclusivamente pelas propriedades reológicas.

Nos processos de moldagem à sopro convencionais, onde a garrafa é soprada à partir de um parison obtido por extrusão, uma importante manifestação da elasticidade do fundido é a tendência de o fundido inchar assim que deixa a matriz. Ao mesmo tempo em que ocorre o inchamento do extrudado, o parison está escorrendo sobre si mesmo, e a extensão deste escorrimento depende exclusivamente das propriedades reológicas do fundido. Assim, o formato e o tamanho do parison no momento do sopro é, principalmente, uma manifestação do fundido. Nos processos de estiramento-sopro a elasticidade do fundida ocorre durante as etapas de reaquecimento, quando a preforma é aquecida até o seu estado borrachoso, e durante as etapas de estiramento e o sopro. Neste caso, se a elasticidade do fundido não tiver resistência para suportar a pressão de estiramento, ocorrerá a ruptura ou estouro da garrafa.

Sendo um parison formado por extrusão ou uma preforma reaquecida, a maneira como estes inflam quando pressurizados, é também um reflexo da viscoelasticidade do fundido.

Alguns efeitos observados devido à elasticidade dos polímeros são muito importantes para o processamento de moldagem à sopro, dentre os quais deve-se destacar o inchamento do extrudado e o fluxo elongacional.

#### **3.2.4.1 INCHAMENTO DO EXTRUDADO**

Este fenômeno, decorrente da elasticidade do polímero, é caracterizado pelo aumento no diâmetro do extrudado em relação ao diâmetro da matriz. Na região anterior à matriz, as macromoléculas poliméricas no estado fundido, estão totalmente emaranhadas. Na região de entrada da matriz ocorrerá um desemaranhamento considerável devido às forças elongacionais. Dentro da matriz, o campo cisalhante manterá essa orientação.

No instante em que o fundido deixa a matriz, o movimento browniano, faz com que as macromoléculas tendam a voltar às suas conformações originais de equilíbrio. Isso produz um encolhimento longitudinal e uma expansão lateral do fundido.

Os fundidos viscoelásticos e soluções não são os únicos que sofrem inchamento após deixarem uma matriz. Na verdade os fluidos newtonianos exibirão uma pequena quantidade de inchamento do extrudado. Contudo, os polímeros fundidos exibem valores maiores de razões de diâmetros (inchamento),  $B$ , na faixa de 1,5 a 3,0. Uma explicação aceitável é que se trata de um fenômeno viscoelástico.

De acordo com Rosato e Rosato [10], o inchamento aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento e depende da razão de aspecto da matriz ( $L/D$ ), sendo grande para matrizes muito curtas (razão de aspecto baixa), diminuindo com o aumento do comprimento da matriz, ou seja, aumentando a razão de aspecto, e eventualmente atinge um valor constante para matrizes muito longas. A razão de aspecto ( $L/D$ ) para alcançar este limite depende do

polímero. Na literatura [18], é relatado que o inchamento do extrudado,  $B$ , aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento até um limite próximo à taxa de cisalhamento crítica; e após este limite o inchamento do extrudado diminui.

O inchamento depende também do tempo após a saída da matriz. Há uma fração significativa de inchamento que ocorre instantaneamente, mas a fração restante pode requer um tempo muito longo, em alguns casos chegando até uma hora para alcançar o seu valor final [10] Essas duas frações de inchamento também dependem do polímero.

#### **3.2.4.2 FLUXO ELONGACIONAL**

Historicamente, o fluxo cisalhante é importante porque este é o meio mais simples para deformar um fluido. De uma maneira controlada, este fluxo pode ser analisado e utilizado para medir a viscosidade. Além disso, é um fluxo que ocorre em aproximadamente todos os processamentos de polímeros.

No entanto, o fluxo cisalhante não é a única deformação que pode ser aplicada a um fluido. Em geral, o fluxo que ocorre nas máquinas de processamento pode ser um pouco mais complexo. Somado ao fluxo de cisalhamento simples, normalmente ocorre o fluxo elongacional. O tipo de fluxo elongacional mais elementar é o uniaxial, como ilustrado na Figura 3.19.

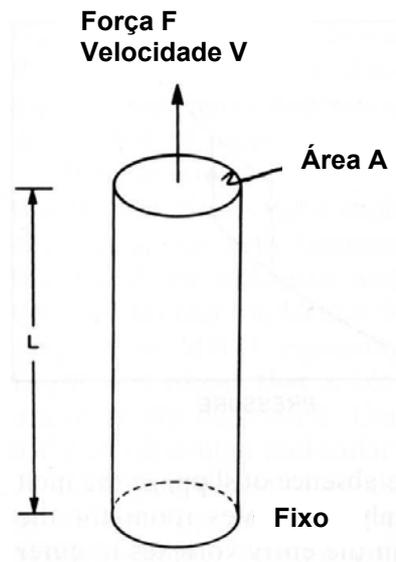


Figura 3.19 Fluxo elongacional axial. [10]

A amostra é um cilindro de comprimento,  $L$  e área de secção transversal,  $A$ . Uma das extremidades é fixada e uma força é aplicada na outra extremidade para fazê-lo deformar com velocidade,  $V$ . A questão reológica é então, como a tensão está relacionada com a taxa de alongação.

A taxa de deformação ( $\dot{\varepsilon}$ ) é definida como:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{dL}{Ldt} = \frac{V}{L} \quad (3.4)$$

onde:

$V$  = velocidade de extensão;

$L$  = comprimento do cilindro.

Se a taxa de deformação é mantida constante durante o experimento, e se a tensão de tração é constante com o tempo, nós podemos definir a “Viscosidade Elongacional” como sendo a razão da tensão de tração pela taxa de alongação. Para um fluido inelástico a tensão de tração aumenta para um

valor constante instantaneamente após o início da elongação. No entanto, para um fluido viscoelástico, um estado estacionário é alcançado somente após ter sido estirado por um tempo maior que o tempo de relaxação do fluido.

De acordo com a literatura [10], o fluxo elongacional é fundamentalmente diferente do fluxo cisalhante com relação a sua habilidade de promover alta orientação das cadeias poliméricas. Isto não quer dizer que a orientação não pode ocorrer em fluxo cisalhante, mas que o fluxo elongacional é muito mais efetivo em promover orientação para um dado nível de tensão. Qualitativamente esta diferença é devido à orientação ocorre quando frações da cadeia polimérica que inicialmente estão muito próximas são separadas pelo fluxo e se movem com diferentes velocidades. Contra a tendência de orientação do fluido está o movimento browniano dos segmentos da cadeia polimérica, que tende a restaurá-la à condição de separação original. A medida desta força de restauração é o tempo de relaxação do fluido.

Em situações práticas o fluxo do fundido envolve combinações de cisalhamento e elongação.

Segundo Rosato e Rosato [10], para um fluido newtoniano a viscosidade elongacional é três vezes a viscosidade cisalhante. Porém, para um fluido não – newtoniano a relação é mais complicada, e nenhuma regra geral pode ser considerada. Em princípio é possível que dois polímeros possam apresentar idêntica dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, mas uma dependência muito diferente da viscosidade elongacional com a taxa de deformação.

Há uma grande dificuldade para fazer medidas de viscosidade elongacional em regime estacionário. A secção transversal da amostra diminui exponencialmente com o tempo durante o ensaio, e se a amostra contém um defeito ou uma porção levemente menor que a secção transversal média, a tensão neste ponto é maior que em qualquer outro ponto ao longo da amostra. Esta porção, portanto começa a esticar mais rapidamente, aumentando ainda mais a tensão. O resultado é a ruptura prematura da amostra neste ponto, terminando o ensaio antes do regime estacionário ser alcançado.

Se, por outro lado, a viscosidade elongacional aumenta com o aumento da tensão, isto promove um mecanismo de contenção do efeito causado por um defeito ou uma porção menor que a secção transversal média.

### **3.2.5 FLUXO DO FUNDIDO NA MOLDAGEM POR ESTIRAMENTO-SOPRO**

Neste estudo são considerados os efeitos de fluxo do fundido a partir da etapa de formação e reaquecimento da preforma. Na literatura [10], existe uma análise detalhada do fluxo do fundido em cada etapa da moldagem a sopro. Parte desta análise pode ser aplicada para o caso de moldagem por estiramento – sopro, a partir da preforma.

#### **3.2.5.1 MOLDAGEM DA PREFORMA**

O fluxo do fundido pode influenciar a moldagem da preforma de três maneiras. Primeiro deve-se ressaltar a importância que o projeto do molde de injeção da preforma tem nas etapas posteriores da transformação. Devem-se ter moldes com preenchimento balanceado e com medidas de espessura de paredes precisas, para assim garantir que a distribuição de material e a espessura da preforma sejam homogêneas.

Uma segunda maneira que o fluxo no molde influencia a moldagem da preforma é através dos processos de modificação por cisalhamento, que podem ser minimizados com projetos de canais e bicos de injeção adequados.

A terceira maneira pela qual a moldagem da preforma pode ser influenciada é pela orientação molecular que ocorre através dos canais e bicos de injeção e da própria cavidade do molde.

### 3.2.5.2 REOLOGIA NA ETAPA DE REAQUECIMENTO DA PREFORMA

Nesta etapa, a preforma não é reaquecida a uma temperatura acima do seu ponto de fusão, mas somente até uma temperatura suficiente para produzir uma consistência borrachosa ( $T_g + 20^\circ\text{C}$  para o PET [16]), chamada de temperatura termoelástica. A própria definição do tempo de reaquecimento, que controla a temperatura de sopro, é muito importante neste processo. A sua característica essencial é a geração de uma forte orientação molecular durante o sopro, e para ser alcançada é necessário que aproximadamente toda a deformação por estiramento ocorra como deformação elástica ao invés de viscosa. Para o PET isto ocorre somente em uma faixa bastante estreita de temperatura, entre  $90^\circ\text{C}$  e  $115^\circ\text{C}$ . [16]

A faixa de temperatura do estado borrachoso pode ser alterada por mudanças na formulação do polímero. No caso do PET, a adição de dietileno glicol é uma das alternativas para reduzir a temperatura ótima para orientação, e água absorvida pelo polímero, pode causar mesma ação que o plastificante. No entanto, estas mudanças também afetarão outras características do polímero, e podem às vezes resultar em deterioração de suas propriedades mecânicas.

O peso molecular do polímero também influencia na faixa de temperatura de processamento ou “janela de processamento”. No caso do PET, a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , é geralmente utilizada como um indicador do seu peso molecular. Nas aplicações em garrafas os valores de  $[\eta]$ , normalmente estão entre 0,800 e 0,830 dl/g.

O PET é aproximadamente newtoniano acima do seu ponto de fusão, e por isso é considerado inadequado para a moldagem por extrusão – sopro. Entretanto, alguns estudos sugerem o uso um comonômero multifuncional, que produz longas cadeias ramificadas e alarga a distribuição de peso molecular (DPM), o que favorece o aumento da viscosidade elongacional e da elasticidade do polímero, e pode tornar o PET adequado para a este tipo de processamento.

### **3.3 FENÔMENO DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

#### **3.3.1 ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

A chamada radiação na região do infravermelho corresponde à faixa do espectro de ondas eletromagnéticas entre as regiões de luz visível e das microondas. A faixa de maior utilidade para a química orgânica está situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, são encontradas aplicações de interesse na região do infravermelho distante (700 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ), e outras onde a região de infravermelho próximo – NIR (14290 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) é utilizada em controle de qualidade em linha de plantas produtivas e métodos analíticos. [19]

##### **3.3.1.1 TEORIA DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

A radiação na região do infravermelho em frequência menor do que aproximadamente 100  $\text{cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado, e em consequência, um espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

Para a faixa de aproximadamente 10.000  $\text{cm}^{-1}$  a 100  $\text{cm}^{-1}$ , a radiação absorvida é convertida em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de nível de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas.

A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações, e da geometria dos átomos.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de ondas, cuja unidade é o centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ). O

comprimento de onda ( $\lambda$ ), em micrón ( $\mu\text{m}$ ) é outra unidade representação também utilizada, onde:

$$\text{cm}^{-1} = 10^4 / \mu\text{m}$$

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ( $T$ ) ou absorvância ( $A$ ). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância corresponde ao logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,  $A = \text{Log}(1/T)$ .

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta ou diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem às vibrações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante (ressonância).

Os modos de vibrações fundamentais não envolvem nenhuma alteração na posição do centro de gravidade da molécula.

### **3.3.2 REAQUECIMENTO DE PREFORMAS POR ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

Uma pequena diferença de somente alguns segundos no tempo de reaquecimento da preforma pode levar a uma grande diferença de produtividade por máquina em larga escala.

A resina PET foi o primeiro material utilizado nos processos em dois estágios de moldagem por estiramento-sopro devido a sua excelente resistência e propriedades de barreira quando orientado, junto com as boas características de absorção de infravermelho. Este polímero é parcialmente transparente para certas larguras de bandas de energia infravermelha, permitindo-lhe absorver calor uniformemente através da secção transversal e aquecer uniformemente e rapidamente a espessura da preforma.

Esta semitransparência torna-se importante na moldagem por estiramento-sopro, visto que a distribuição desigual de temperatura na preforma pode acarretar em problemas como turvação da garrafa e pobre orientação. Assim, o aquecimento do PET no infravermelho é dependente de dois aspectos:

- A potência do espectro de emissão do aquecedor;
- As características do espectro de absorção dos polímeros.

### 3.3.2.1 RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO

A radiação do corpo negro é a radiação térmica produzida por um sólido aquecido. Sabe-se que quando um sólido é aquecido, este começa a brilhar, e quanto maior a temperatura, menos vermelha e mais branca é a luz. O espectro de distribuição desta radiação térmica é contínuo. Se a radiação for produzida em uma cavidade completamente fechada, nenhuma radiação vai sair, ou entrar, então a radiação estará em equilíbrio com as paredes da cavidade. Experimentalmente, isto pode ser alcançado através de um forno ou estufa, aquecido eletricamente por fora, tendo somente uma pequena abertura para observar a radiação interna.

A radiação obtida desta maneira é chamada de *Radiação do Corpo Negro*. Por causa da hipótese de equilíbrio, um corpo negro produzindo radiação dever ser um absorvedor e emissor perfeito de radiação. Contudo, muitos sólidos que não obedecem à regra do equilíbrio, tal como um filamento de tungstênio aquecido, se aproxima do espectro de distribuição do corpo

negro. A Figura 3.20 mostra um exemplo de espectro de radiação do corpo negro.

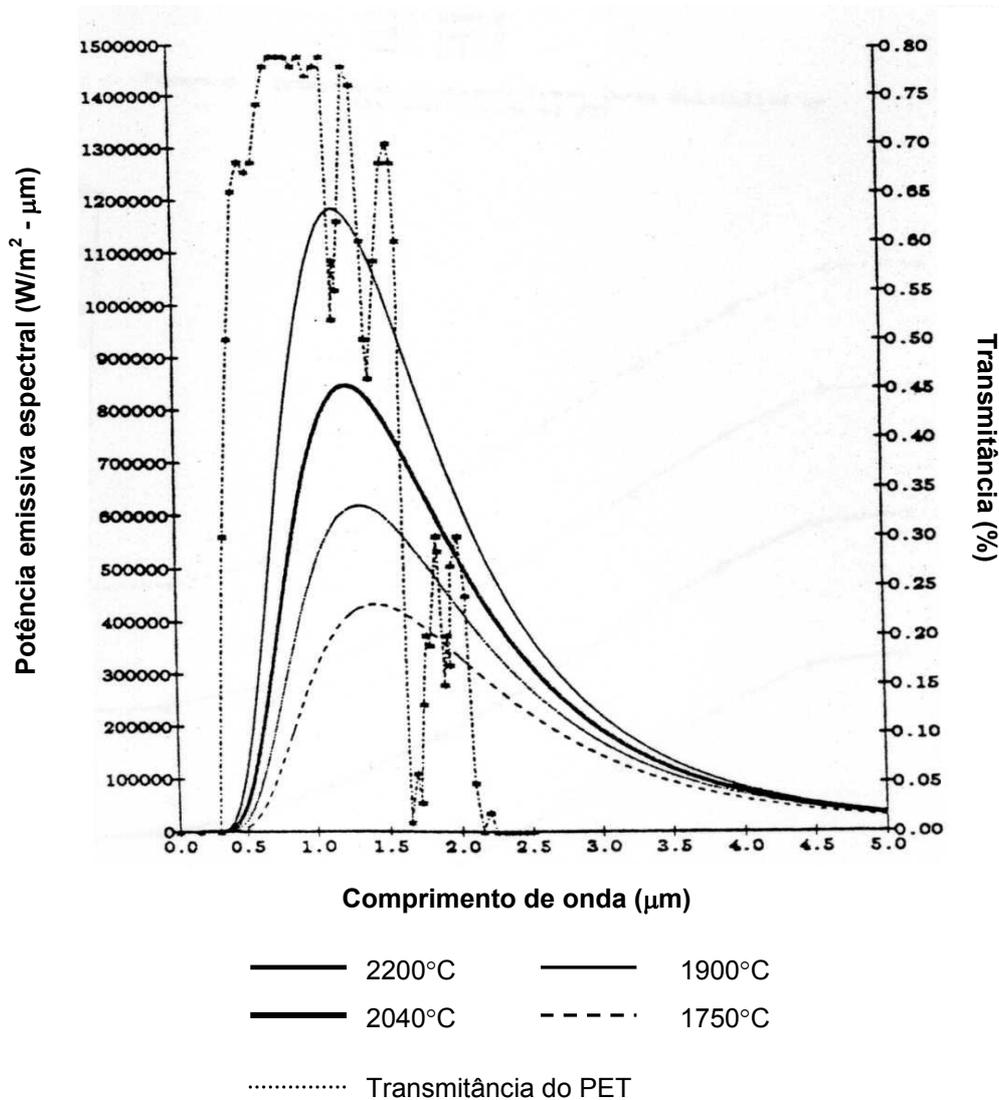


Figura 3.20 Espectro de radiação do corpo negro. [21]

Na literatura temos estudos [20, 21] onde é apresentada a teoria de absorção de radiação.

Considerando uma fonte de corpo negro ideal, a potência emissiva ou intensidade de radiação pode ser calculada em função da temperatura absoluta da fonte de radiação pela lei de Stefan – Boltzman:

$$E = \sigma * T^4 \quad (3.5)$$

onde:

$E$  = potência emissiva ou intensidade de radiação = quantidade total de energia radiada por unidade de área por tempo;

$\sigma$  = constante de Stefan – Boltzman ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ );

$T$  = temperatura absoluta da fonte.

Para fontes reais que se comportam similarmente as fontes de corpo negro (conhecidas como fontes de corpo cinza), a potência emissiva ou intensidade de radiação corresponde à emissividade,  $e$ , vezes o termo do lado direito da Equação 3.5.

A taxa de fluxo de radiação de calor,  $(dq/dt)$  entre dois corpos negros é dada por:

$$\frac{dq}{dt} = A_1 F_{12} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.6)$$

onde:

$A_1$  = área superficial radiante 1;

$F_{12}$  = fator de exposição;

$T_i$  = temperatura absoluta na superfície,  $i$ .

O fator de exposição é uma medida de quanto de radiação da superfície 1 alcança a superfície 2. Se por exemplo considerarmos um processo industrial onde a superfície 1 for a lâmpada de aquecimento e a superfície 2 for a preforma, o fator de exposição será dependente da geometria da lâmpada e do espelho interno do forno de reaquecimento, e não irá mudar durante o reaquecimento. A temperatura da lâmpada  $T_1$  (2000 – 2500 K) também será constante, e somente a temperatura da preforma  $T_2$  irá mudar durante o

aquecimento. Contudo, visto que a Equação 3.6 é de 4ª ordem em  $T$ , e  $T_1^4$  é grande em relação a  $T_2^4$ , a mudança no fluxo de calor,  $q$  será muito pequena. Portanto, o fluxo de calor pode ser considerado constante.

Para o cálculo da taxa de aquecimento é considerado que a taxa média de mudança de temperatura em uma preforma de massa  $m$  pode ser relacionada com a taxa de fluxo total dado por:

$$\frac{dT}{dt} = [1/m C_p (T)] * \frac{dq}{dt} \quad (3.7)$$

onde:

$C_p(T)$  = calor específico do PET durante o aquecimento da preforma;

$m$  = massa da preforma;

$\frac{dq}{dt}$  = fluxo de radiação de calor entre a lâmpada e a preforma.

Note que para o PET o calor específico  $C_p(T)$  é dependente da temperatura. De acordo com Shelby [21], o  $C_p(T)$  aumenta quase linearmente de 1250 J/Kg °C à 20°C para 1330 J/Kg °C à 60°C, e então aumenta rapidamente até 1750 J/Kg °C à 80°C (que é aproximadamente a temperatura de transição vítrea do PET) e estabiliza-se.

Integrando a Equação 3.7 no tempo de reaquecimento,  $t$ , e utilizando um valor médio de calor específico,  $C_p$ , tem-se a seguinte aproximação:

$$T_f - T_i = (1/m C_p) * \frac{dq}{dt} * t$$

ou (3.8)

$$t = [m C_p (T_f - T_i)] / (dq/dt)$$

onde:

$T_f$  = temperatura média final da preforma (temperatura de sopro);

$T_i$  = temperatura inicial.

A análise das Equações 3.7 e 3.8 mostram alguns pontos interessantes. Primeiro a taxa média de aquecimento (fluxo de radiação) é proporcional à potência emissiva ou intensidade de radiação incidente (que foi mostrada ser constante) e inversamente proporcional à massa e ao calor específico. Note que com o aumento do calor específico, durante o aquecimento da preforma, o taxa de aquecimento irá diminuir levemente com o tempo de aquecimento. A Equação 3.8 mostra que o tempo de aquecimento requerido irá aumentar linearmente com a temperatura de sopro e com o aumento de massa, assumindo-se ter uma espessura constante.

Até este ponto, o cálculo exato da taxa de absorção de calor ( $dq/dt$ ) de uma amostra de PET ou da preforma, como foi considerado no exemplo anterior, ainda não foi feito. O uso da Equação 3.6 não é prático porque o cálculo do fator de exposição ( $F_{12}$ ) é extremamente difícil e a dependência da absorção da preforma (ou amostra de espessura constante) com o comprimento de onda,  $\lambda$  não pode ser levada em conta. Assim é melhor falarmos em fração de potência emissiva ou intensidade de radiação que alcança a preforma,  $W(\lambda)$ . É importante lembrar que a potência emissiva de saída da lâmpada também tem uma distribuição espectral particular que se aproxima de um corpo negro emissor de radiação.

A fração de potência emissiva ou intensidade de radiação de uma fonte de corpo negro pode ser obtida pela distribuição de Planck:

$$W(\lambda) = C_1 \lambda^{-5} / [\exp(C_2/\lambda T) - 1] \quad (3.9)$$

onde:

$C_1$  e  $C_2$  = constantes com valores de  $3,74 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4/\text{m}^2$  e  $1,439 \times 10^4 \mu\text{m K}$ , respectivamente;

$\lambda$  = comprimento de onda do espectro de emissão;

$T$  = Temperatura absoluta da fonte de corpo negro.

De acordo com a Equação 3.9, a intensidade máxima de radiação varia em função do comprimento de onda, ocorrendo em um comprimento de onda menor com o aumento da temperatura de radiação, como pode ser visto na Figura 3.21. Assim, a mudança de temperatura da lâmpada pode mudar a região de comprimento de onda na qual a intensidade máxima de radiação ocorre.

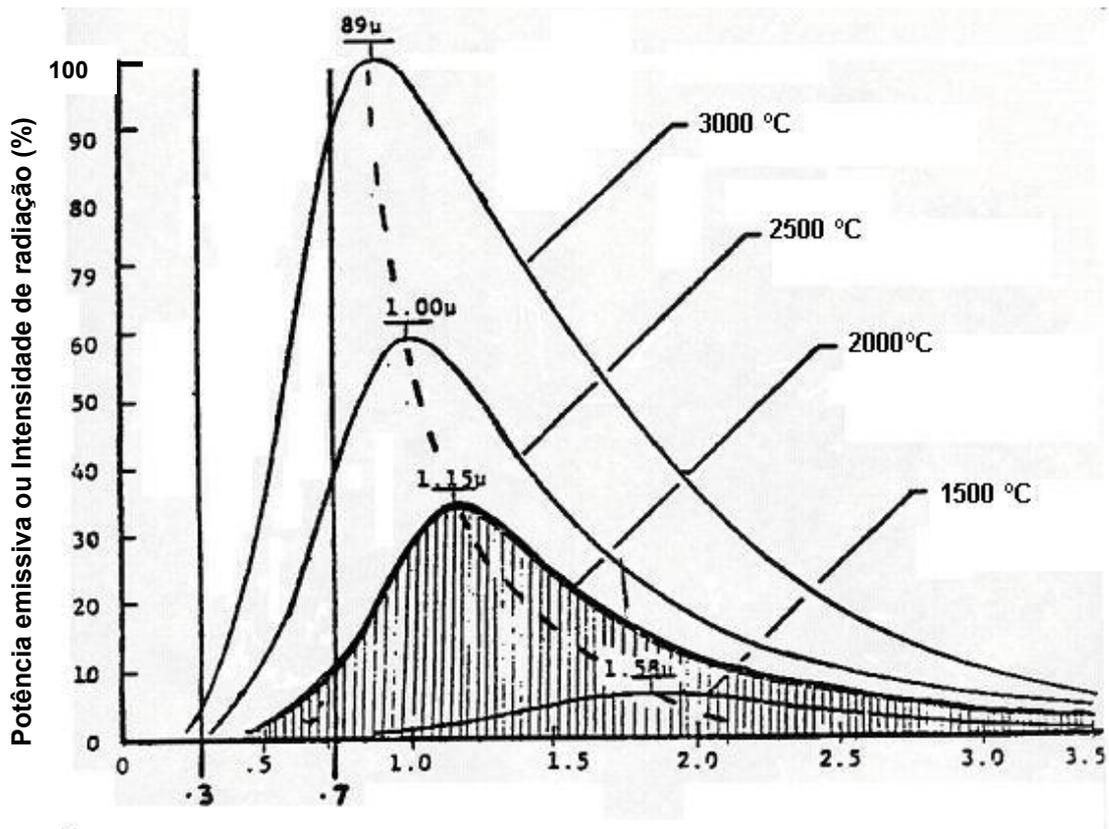


Figura 3.21 Intensidade máxima de radiação do corpo negro em função do comprimento de onda. [20]

A integral da Equação 3.9 em todos os comprimentos de onda irá resultar na mesma potência emissiva total,  $E$  calculada pela Equação 3.5. O restante será transmitido através da preforma.

A intensidade da radiação varia com o comprimento de onda. A fração de potência emissiva que é emitida em uma dada faixa de comprimento de onda é expressa pelo produto do comprimento de onda e temperatura. Por exemplo, a fração de potência emissiva de uma banda de comprimento de onda entre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  é dada por:

$$F_{\lambda_1 - \lambda_2} = F_{0-\lambda_2 T} - F_{0-\lambda_1 T} \quad (3.10)$$

$$F_{0-\lambda T} = 1 - \frac{15}{\pi^4} \int_0^{\eta} (\beta^3 / e^{\eta-1}) d\beta \quad (3.11)$$

onde:

$$\beta = C / \lambda T \quad \text{e} \quad C = \text{constante}$$

$\lambda$  = comprimento de onda do espectro de emissão;

$T$  = Temperatura absoluta da fonte de corpo negro.

### 3.3.2.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA RESINA PET

Estudos observaram que o PET absorve radiação infravermelha primeiramente na região de comprimento de onda de 2 - 15  $\mu\text{m}$ . A absorção da radiação infravermelha se deve a excitação das moléculas que são capazes de vibrar. Esta absorção aumenta as energias rotacional e vibracional das moléculas resultando em um aumento de temperatura. As ligações químicas mais importantes e fundamentais das moléculas orgânicas esta na região entre

2,5 e 25  $\mu\text{m}$ . As ligações de forte absorção associadas com as ligações de valência C - H aparecem na região de 3,3 até 3,5  $\mu\text{m}$ . [20]

No caso do PET, este é mais transparente abaixo de 2,1  $\mu\text{m}$  e apresenta bandas de alta absorção em torno de 3,4  $\mu\text{m}$  e 7 a 8  $\mu\text{m}$ . A transmissão diminui com o aumento de espessura do material.

A Figura 3.22 mostra os espectros típicos de duas diferentes resinas de PET, E e F. O espectro foi obtido utilizando as paredes laterais de duas preformas feitas a partir destas duas resinas. As regiões espectrais cobertas incluem o visível de 0,4 a 0,75  $\mu\text{m}$  e o infravermelho próximo (NIR) de 0,75 a 2,5  $\mu\text{m}$ .

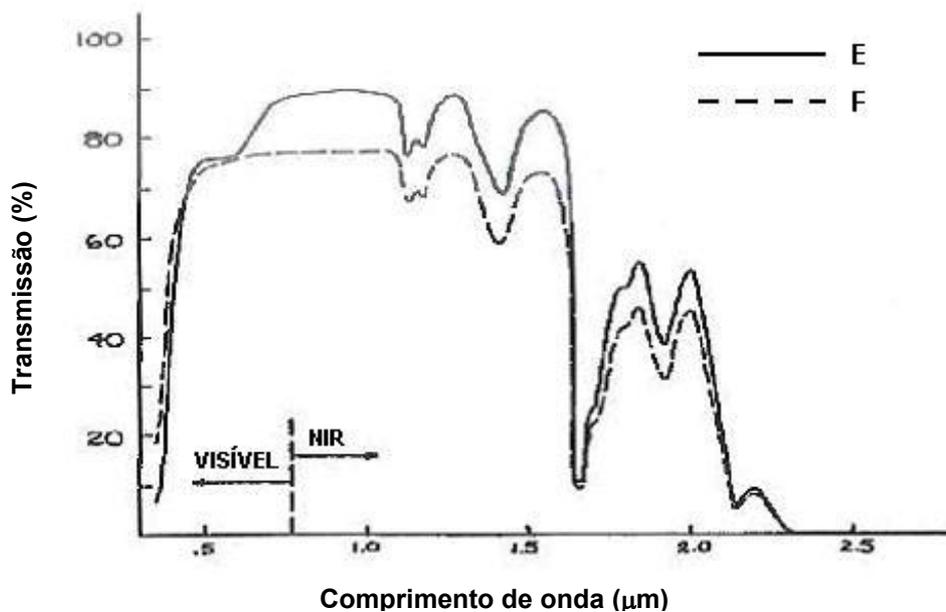


Figura 3.22 Espectro típicos das resinas E e F. [20]

Em termos de absorção de energia, a diferença mais significativa entre os dois espectros é que na preforma E ocorre maior transmissão do que na preforma F. Estas preformas estão com aproximadamente 16 mm de espessura, e mostram uma absorção total em comprimentos de onda maiores que 2,3  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2.3 CÁLCULO DA ABSORÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DO ESPECTRO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

A radiação incidente ( $I$ ) do espectrofotômetro, após atingir a amostra de PET pode ser absorvida ( $A$ ), refletida ( $R$ ), e transmitida ( $T$ ) pela amostra. As frações de potência incidente que caem em cada uma destas categorias são expressas da seguinte maneira:

$$I = A + R + T \quad (3.12)$$

A fração refletida ( $R$ ) é suposta ser 0,08 que está consistente com o espectro de radiação na região do infravermelho próximo de filmes de PET muito finos. A fração de energia absorvida pela amostra de PET pode ser obtida por:

$$A = I - R - T \quad (3.13)$$

onde a fração  $T$  é dada pelos espectros de infravermelho.

Uma amostra espessa de PET contendo pequenas quantidades de material particulado, tais como: resíduos catalíticos, cristaltos ou outros aditivos podem causar o espalhamento interno múltiplo. Pequenas concentrações destes materiais são insuficientes, porém, para causar absorção observável de suas próprias ligações. Contudo, elas podem causar um espalhamento apreciável que resultaria em maiores caminhos percorridos pela radiação, aumentando assim a absorção. Isto é ilustrado na Figura 3.23, que compara o comportamento da radiação em amostras sem particulados e amostras com particulados.

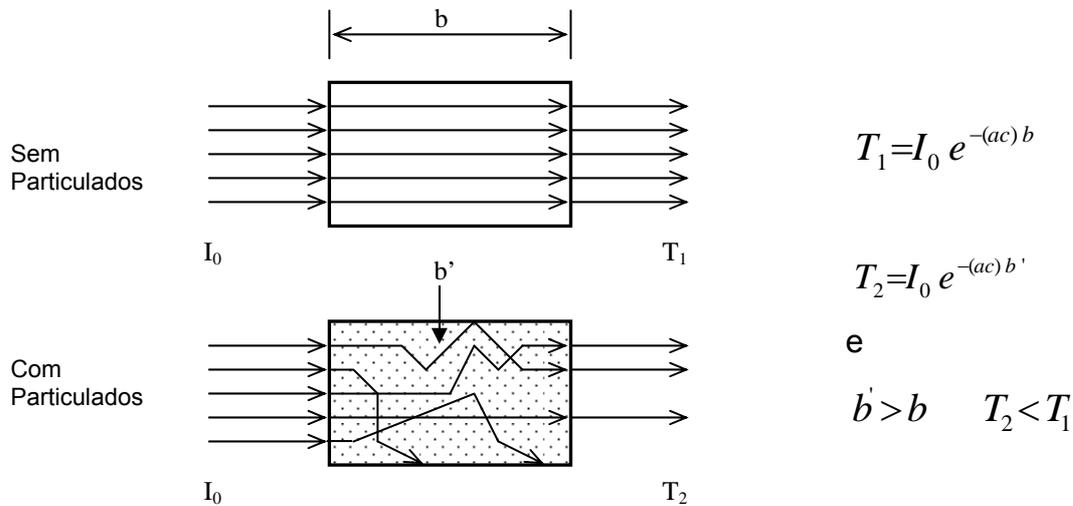


Figura 3.23 Transmissão da radiação na região do infravermelho próximo através de uma amostra sem material particulado e uma amostra com material particulado. [20]

A intensidade da radiação  $T_1$  na amostra sem material particulado é dependente da intensidade da radiação incidente  $I_0$ , e do coeficiente de absorção  $a$ , concentração  $c$ , e espessura  $b$ , da amostra.  $I_0$ ,  $a$  e  $c$  são constantes nos dois casos considerados. Contudo, para a amostra com material particulado, o espalhamento da radiação infravermelha faz com que o caminho médio  $b'$  no material seja maior do que a espessura  $b$ . Assim, mais radiação é absorvida e menos é transmitida. Referindo-se a Figura 3.23, por exemplo, a resina F teria presença de material particulado, enquanto que a resina E não os teria.

Jabarin [20] apresenta em seu estudo sobre absorção da radiação infravermelha, o uso de aditivos para aumentar a absorção e reduzir o tempo de aquecimento. Trata-se do uso de pigmento de óxido de ferro adicionado no PET contendo corante verde. Na Figura 3.24 são apresentados três espectros de radiação infravermelha, onde um deles é resultante de uma amostra de PET incolor e outros dois, uma amostra de PET com corante verde sem a adição de pigmento de óxido de ferro, e outra amostra de PET contendo corante verde com adição de pigmento de óxido de ferro.

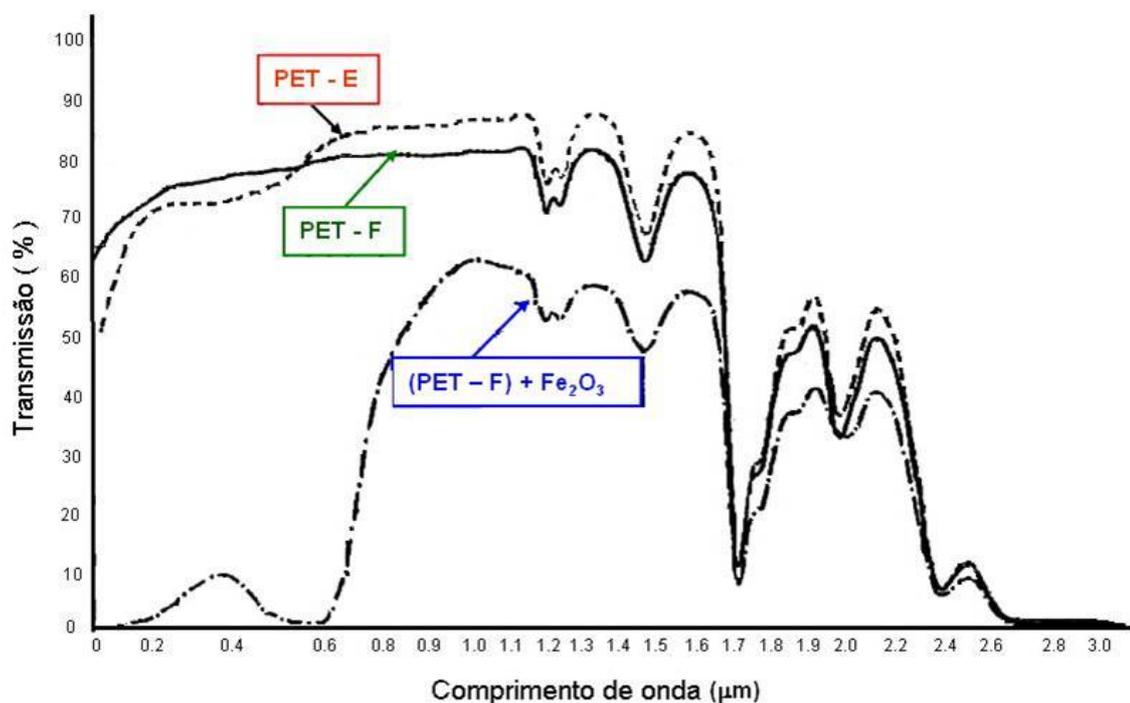


Figura 3.24 Espectros de radiação na região do infravermelho próximo para uma amostra de PET contendo corante verde (F), uma amostra de PET incolor (E), e outra amostra de PET contendo corante verde com adição de pigmento de óxido de ferro (F +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). [20]

Note que o óxido de ferro tem uma forte, e discreta absorção de NIR próximo de 1,2  $\mu\text{m}$  em vidro contendo 0,25 – 0,50% de pigmento de óxido de ferro (2500 – 5000 ppm). Contudo, a concentração de óxido de ferro na amostra de PET contendo corante verde é muito menor, na ordem de 100 ppm. Uma forte absorção na região do visível é causada pela adição do pigmento verde, mas nenhuma absorção discreta no NIR foi observada devido à presença do óxido de ferro.

Segundo a literatura [20], o aumento na capacidade de absorção, geralmente observado para este sistema, resultando em um rápido tempo de aquecimento, é causado principalmente pelo espalhamento do NIR pela partícula de óxido de ferro e parcialmente pelo aumento da absorção no visível devido ao corante verde. De acordo com Mariorino e outros [22], partículas quando dispersas em um dielétrico aumentarão a absorção do compósito

significativamente se as partículas tiverem uma alta absorbância. Além disso, a reflexão a partir da partícula aumenta com o quadrado da diferença dos índices de refração entre a matriz e as partículas. As reflexões múltiplas da radiação no interior da matriz, causadas pelas partículas, favorecem a melhor absorção da radiação infravermelha pelo compósito.

A distribuição de potência emissiva de uma lâmpada de aquecimento, utilizada em máquinas de moldagem a sopro, em função do comprimento de onda, é mostrada na Figura 3.25.

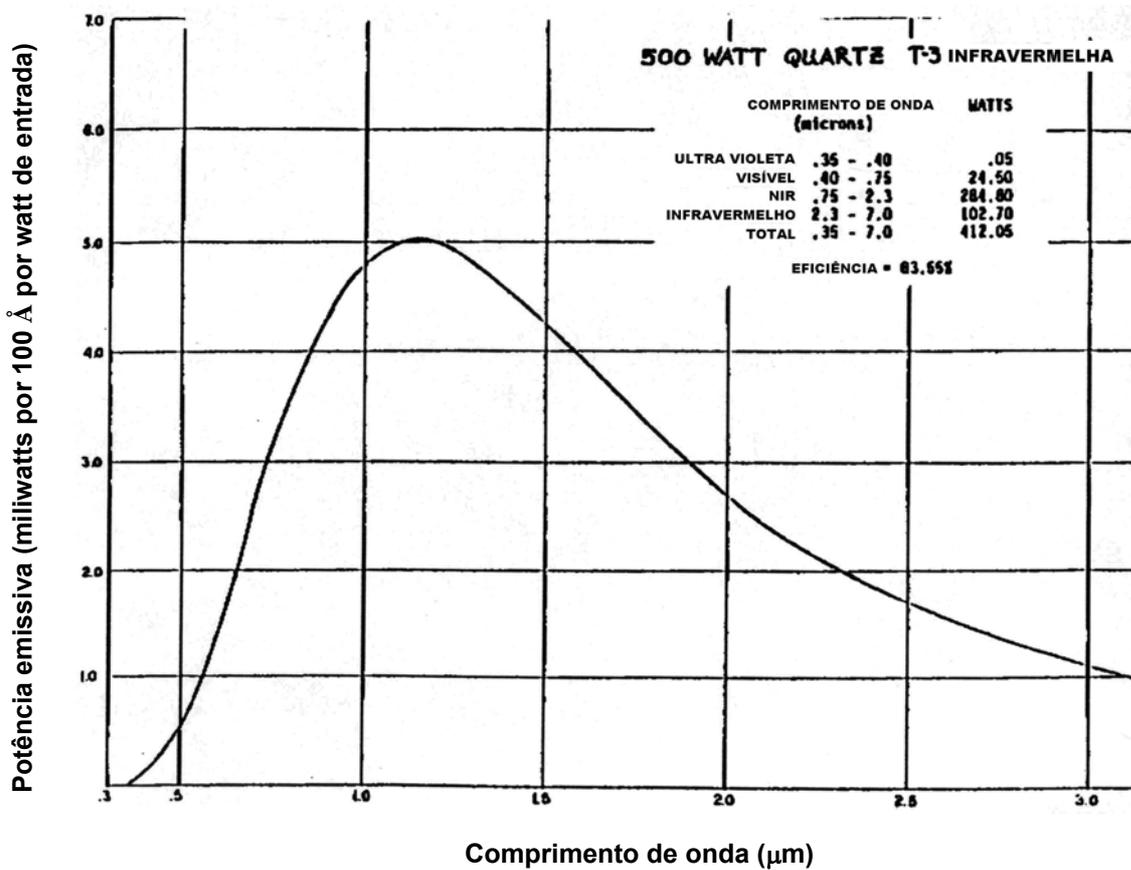


Figura 3.25 Distribuição de potência emissiva de uma lâmpada de aquecimento em função do comprimento de onda. [20]

No canto direito superior da figura estão listadas as potências de saída em watts para as regiões espectrais no ultravioleta (UV), no visível (VIS) e no infravermelho próximo (NIR). Estes números proporcionam a máxima potência disponível para interação com as paredes laterais da preforma. A fração de

potência incidente que é transmitida (T) através da parede lateral da preforma, também deverá mudar com o comprimento de onda.

A quantidade real de potência absorvida é obtida a partir do produto da fração absorvida,  $W(\lambda)$  e da potência disponível (indicada na Figura 3.26), somados em todos os comprimentos de onda de interesse. O resultado destes cálculos para as preformas E e F são mostrados, a seguir, na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Potência absorvida pela parede lateral da preforma. [20]

Região do Espectro e Faixa de comprimento de onda (micron)	Potência Disponível (watts)	Potência Real (watts)	
		Preforma F	Preforma E
Visível (0,4 - 0,75)	24,5	3,7	2,1
NIR (0,75 - 2,3)	284,8	98,4	70,3
IR (2,3 - 7,0)	103,0	103,0	103,0
Total (0,4 - 7,0)	412,3	205,1	175,4
Porcentagem de Potência Disponível Absorvida (0,4 - 7,0)		49,80%	42,50%

Os resultados na Tabela 3.1 mostram que a preforma F absorve mais energia que a preforma E. Portanto, a preforma F aquece mais rápido que a preforma E. As diferenças na absorção entre as duas preformas são apresentadas na Figura 3.26, onde a curva A corresponde à distribuição de potência disponível, a curva B é a potência absorvida pela preforma F, e a curva C mostra a potência absorvida pela preforma E. As áreas sob as curvas B e C correspondem à potência total absorvida.

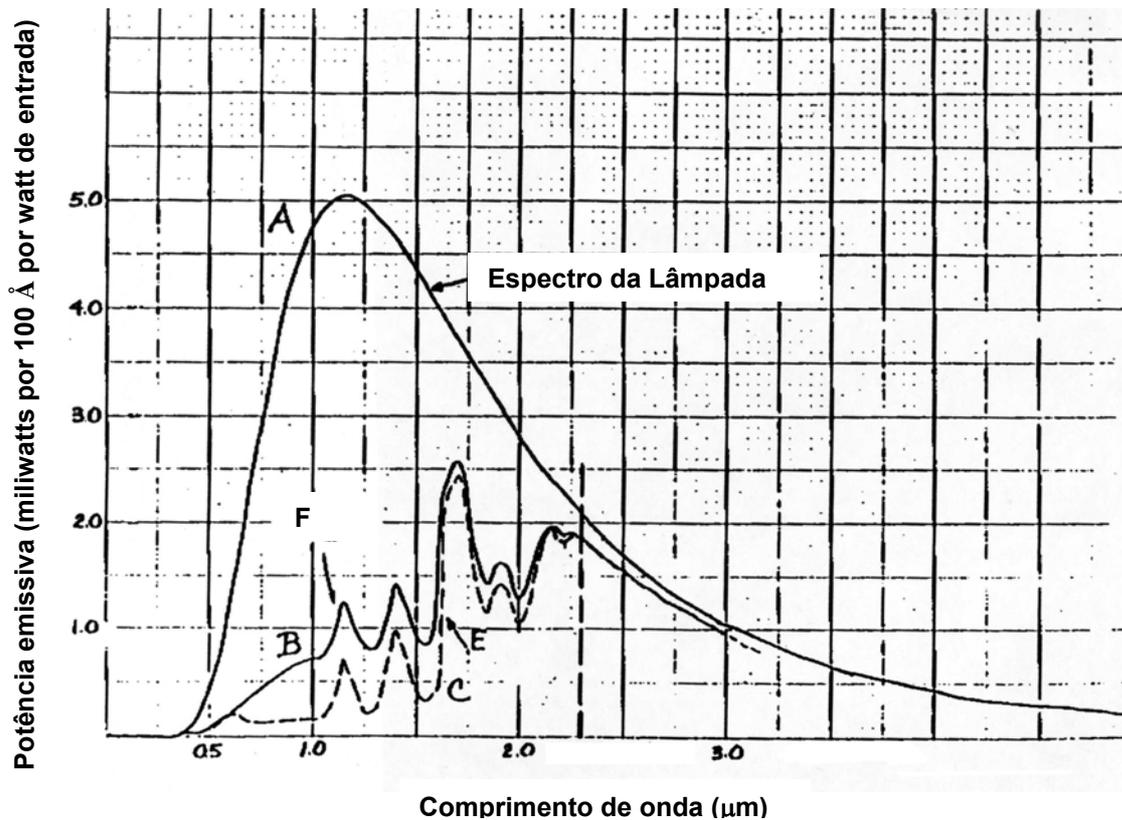


Figura 3.26 Distribuição espectral da potência absorvida pelas paredes da preforma de PET. [20]

### 3.4 ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

O polímero PET absorve pobremente a radiação luminosa na região entre 200 e 1400 nm. Assim, para aumentar a velocidade da etapa de aquecimento de preformas por radiação na produção de garrafas, agentes absorvedores de luz na faixa de 700 a 1200 nm são adicionados ao polímero.

Na literatura são encontradas diversas patentes [23 - 33] depositadas por pesquisadores que trabalham com diversos fabricantes de PET destinado à moldagem por estiramento-sopro, que tratam especificamente do desenvolvimento de resinas com melhor capacidade de absorção de radiação infravermelha, ou seja, com taxas de aquecimento melhoradas.

Os primeiros trabalhos [23 - 26], realizados no início da década de 80, destacam a necessidade do uso de absorvedores de radiação infravermelha na composição das resinas PET utilizadas nos processos de moldagem à sopro reaquecida (RHB). Estes ressaltam que o PET comercial, em seu processo de desenvolvimento, alcançou um grau de transparência tão alto, com tonalidade (cor) neutra e baixos valores de turvação, que na etapa de reaquecimento de preformas durante a moldagem por estiramento-sopro, as temperaturas consideradas normais para a moldagem de uma garrafa, deixaram de ser alcançadas durante o tempo de permanência no forno de aquecimento por radiação infravermelha. Isto é, o PET passou a ter uma transparência tão alta que a sua capacidade de absorção da radiação infravermelha emitida pelas lâmpadas do forno, deixou de ser suficiente para acondicionar a preforma até a temperatura ideal para estiramento e sopro, e assegurar a continuidade e velocidade na produção de garrafas.

Pengilly [23, 24, 25, 26] constatou inesperadamente que certos tipos específicos de materiais podem ser utilizados para melhorar a taxa de reaquecimento de resinas PET utilizadas em processos com aquecimento por radiação infravermelha ou similar. Estes estudos relatam a preferência pelo uso do negro de fumo como material absorvedor de radiação infravermelha, pois os resultados obtidos foram contrários à hipótese inicial, quando não era esperado que o negro de fumo pudesse agir como um agente absorvedor sem causar turvação ou redução de transparência no artigo moldado.

De acordo com a literatura [23 - 26], a quantidade de negro de fumo empregada na composição do PET é inferior a 10 ppm, mas destaca uma faixa preferencial de 1,1 até 3,5 ppm, tendo uma distribuição de tamanho de partículas de 10 a 500 nm, e com tamanho médio de partículas variando entre 15 e 30 nm. Como resultados deste trabalho, obtiveram-se composições de resina PET cujo produto acabado não apresentou alterações significativas em suas propriedades óticas, em relação aos produtos obtidos com PET sem negro de fumo.

Na patente U.S. 4.408.004 de Pengilly [23], depositada pela Goodyear Tire & Rubber Company, pode-se verificar os resultados de performance no

aquecimento representado por quatro composições de PET com diferentes teores de negro de fumo, comparados com uma resina padrão (sem absorvedor) e outra de alta transparência, submetida ao aquecimento por radiação infravermelha durante 80s. Os resultados apresentados na Tabela 3.2 mostram que a resina padrão durante o tempo de aquecimento de 80 s alcançou uma temperatura de aproximadamente 99°C, enquanto que a resina de alta transparência foi apenas aquecida até 94°C. De acordo com a Tabela 3.2, pequenas quantidades de negro de fumo elevaram a temperatura até a temperatura apresentada pela resina convencional e acima dela. Portanto, a temperatura no mesmo período de aquecimento foi aumentada, ou seja, a taxa de aquecimento aumentou.

Tabela 3.2 Temperaturas de diferentes composições de PET contendo negro de fumo após 80 s de aquecimento. [23]

<b>Amostra</b>	<b>ppm de negro de fumo</b>	<b>Temperatura aquecimento em 80s (°C)</b>
<b>Padrão</b>	<b>nenhum</b>	<b>98,9 - 99,4</b>
<b>Alta transparência</b>	<b>nenhum</b>	<b>93,9</b>
<b>A</b>	<b>0,5</b>	<b>94,4</b>
<b>B</b>	<b>1,0</b>	<b>97,2</b>
<b>C</b>	<b>2,0</b>	<b>98,9</b>
<b>D</b>	<b>2,5</b>	<b>101,7</b>

Outra patente, a WO 98/08895 [31] de Maxwell e colaboradores, depositada pela Eastman Chemical Company, cita a composição de uma resina PET com um composto absorvedor de radiação na região do infravermelho próximo, orgânico ou organometálico que absorve luz entre aproximadamente 700 nm e 1200 nm, assim como, entre aproximadamente 400 nm e 700 nm. Segundo Maxwell e outros [31], estes compostos incluem

ftalocianinas, 2,3 naftalocianinas, derivados ácidos e antraquinonas substituídas.

Conforme descrito anteriormente, para a produção de garrafas PET as lâmpadas de aquecimento utilizadas na indústria, tipicamente são lâmpadas de quartzo que operam na temperatura de 3000 - 4000°C, com um largo espectro de emissão de 500 nm até maior que 1500 nm, com a máxima emissão ocorrendo em torno de 1100 nm – 1200 nm. De acordo com a patente [31], estes compostos com absorvância na faixa de 400 – 700 nm são coloridos a olho nu e, portanto, compostos que absorvem nesta região deverão causar alterações na cor do polímero. Assim, para melhorar a taxa de reaquecimento das preformas, é necessário aumentar a absorção de radiação das lâmpadas aquecedoras preferencialmente na região de máxima emissão.

Outros trabalhos apresentam como composto absorvedor de radiação infravermelha os óxidos de ferro e antimônio metálico [29]. São compostos considerados como corpo negro ou corpo cinza que absorvem energia ao longo de todo o espectro de radiação infravermelha e luz visível. Assim, como resultado torna o polímero acinzentado ou reduzem sua transparência. Segundo Maxwell, este efeito pode ser controlado pelo tamanho de partícula do aditivo, mas não pode ser eliminado.

Em outra patente U.S. 4.481.314 de Rule [28], também depositada pela Eastman Chemical Company, são novamente apresentados certos corantes a base de antraquinonas para melhorar as taxas de reaquecimento. Contudo, estes pigmentos têm substancial absorção no espectro de luz visível, resultando na coloração do polímero. Além disso, devem ser utilizados em grandes quantidades (20 a 100 ppm) no polímero em relação aos teores recomendados para o negro de fumo. Segundo Rule [28], com 50 ppm deste tipo de absorvedor, a taxa de reaquecimento foi melhorada em 7%, no entanto, este teor de corante torna a coloração do polímero levemente verde, o que não é apropriado para a produção de garrafas transparentes.

De acordo com Wu e colaboradores [30], na patente U.S. 5.925.710 depositada pela Hoechst Celanese Corporation, outro absorvedor de radiação infravermelha capaz de melhorar as taxas de reaquecimento do PET é o

grafite. Sendo este dosado na faixa de 10 até 60 ppm, com um tamanho máximo de partícula que chega de 0,5  $\mu\text{m}$  até 8  $\mu\text{m}$ , de modo que partículas maiores, visíveis a olho nu, não são aceitáveis.

A patente WO 99/57173 de Pazzo e colaboradores [32], depositada pela Shell Internationale Research, apresenta uma curva comparativa do aumento de temperatura de reaquecimento em função da concentração de negro de fumo e grafite. Note pela Figura 3.27 que a concentração de negro de fumo influencia linearmente no aumento de temperatura de reaquecimento na faixa de concentração considerada, enquanto que o grafite em concentrações acima de 6 ppm atinge um patamar, registrando um aumento de aproximadamente 8°C de temperatura.

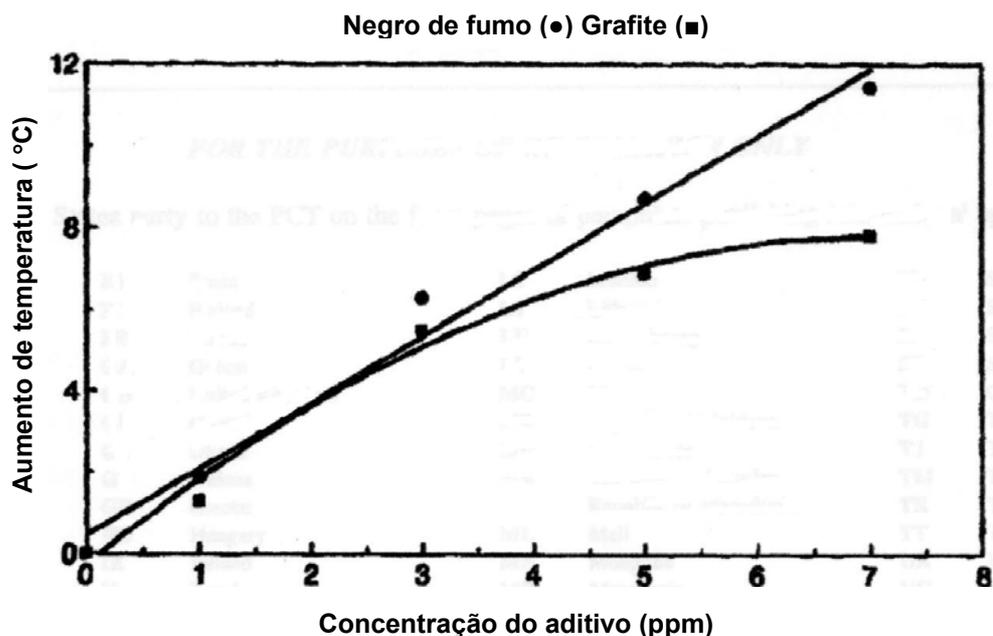


Figura 3.27 Curvas de comparação do aumento de temperatura de reaquecimento alcançado com a adição de negro de fumo (●) e grafite (■). [32]

Em outro estudo, na patente WO 99/37708 [33] depositada pela Eastman Chemical Company é apresentado um polímero termoplástico contendo óxido de ferro com absorvedor de radiação infravermelha.

De acordo com a literatura [33], seria desejável ter um material absorvedor de radiação na região do infravermelho que pudesse ser adicionado ao polímero termoplástico em uma concentração suficiente para aumentar efetivamente a taxa de reaquecimento do polímero em aproximadamente 10%, sem afetar a transparência ( $L^*$ ) tanto quanto os demais agentes de reaquecimento previamente conhecidos.

Os resultados deste trabalho [33] levaram a conclusão de que o óxido de ferro negro ( $Fe_3O_4$ ) é um agente de reaquecimento do PET muito efetivo quando utilizado em uma concentração relativamente alta. O aumento da taxa de reaquecimento, utilizando 50 ppm de óxido de ferro negro é comparável ao aumento da taxa de reaquecimento proporcionado pela adição de aproximadamente 5 ppm. Assim, foi verificado que o aumento da taxa pode ser alcançado com um efeito comparativamente menos prejudicial à transparência ( $L^*$ ) do polímero.

Esta composição de polímero termoplástico com óxido de ferro negro apresentou inesperadamente uma alta razão de taxa de reaquecimento melhorada pela variação de transparência ( $RIV / \Delta L^*$ ), quando comparada com uma mesma composição, sem a presença do óxido de ferro. O RIV é a melhoria percentual de reaquecimento do polímero após a mistura com o óxido de ferro negro. O  $\Delta L^*$  é a quantidade de variação na transparência do polímero após a mistura com o óxido de ferro negro. A razão de RIV pelo  $\Delta L^*$  para este polímero com óxido de ferro negro é aproximadamente 2,5, enquanto para um polímero termoplástico misturado com negro de fumo a razão é aproximadamente 1,5. [33]

### 3.5 MEDIDAS DE COR $L^* a^* b^*$

No passado, vários estudiosos trabalharam com métodos, freqüentemente utilizando formulas complexas, para quantificar cores e expressá-las numericamente com o objetivo de tornar possível para qualquer pessoa expressar as cores mais facilmente e com maior precisão. [55]

Estes métodos são formas de expressar as cores, numericamente, da mesma forma que expressamos comprimento e peso. Por exemplo, em 1905 o artista americano A.H. Munsell apresentou um método para expressar cores que utilizava um grande número de pedaços de papel colorido classificados de acordo com sua tonalidade (Tonalidade de Munsell), luminosidade (Valor de Munsell), e saturação (Cromaticidade de Munsell) para comparação visual com uma amostra colorida. Mais tarde, após uma série de outros experimentos, este sistema foi atualizado para criar o Sistema de Notação de Munsell, que é o sistema de Munsell utilizado atualmente. Neste sistema, uma dada cor é expressa como a combinação de uma letra e um número em termos de sua tonalidade (H), luminosidade (V), e cromaticidade (C) avaliados visivelmente utilizando as cartas de cor de Munsell como padrões. Outros métodos para expressar cores numericamente foram desenvolvidos por uma organização internacional preocupada com luz e cor, a Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage) – CIE. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor  $Yxy$ , apresentado em 1931 baseado nos valores de triestímulos XYZ definidos pela CIE, e o espaço de cor  $L^* a^* b^*$ , conhecido como sistema CIELab, apresentado em 1976 pela mesma comissão para tornar mais precisa a medida de cor. Este sistema é baseado na mesma forma de detecção de sinais de cor do olho humano, ou seja, a partir da detecção dos sinais de triestímulos XYZ. [56]

O olho humano tem três tipos de sensores de cor que são sensíveis às cores primárias (vermelho, verde e azul) e que nos permite perceber as cores, que são os resultados da diferença entre os estímulos de luz recebida de um objeto e do espectro sensitivo do olho humano, onde se supõe que o sinal enviado do olho para o cérebro, através do nervo ótico, carrega informações

em tons avermelhados ou esverdeados, amarelados ou azulados e em luminosidade (brilho). A Figura 3.28 mostra o plano de cromaticidade  $a^*$ ,  $b^*$ , perpendicular ao eixo de luminosidade  $L^*$ . Neste diagrama,  $a^*$  e  $b^*$  indicam direções de cores:  $+a^*$  é a direção vermelha,  $-a^*$  é a direção verde,  $+b^*$  é a direção amarela, e  $-b^*$  é a direção azul.

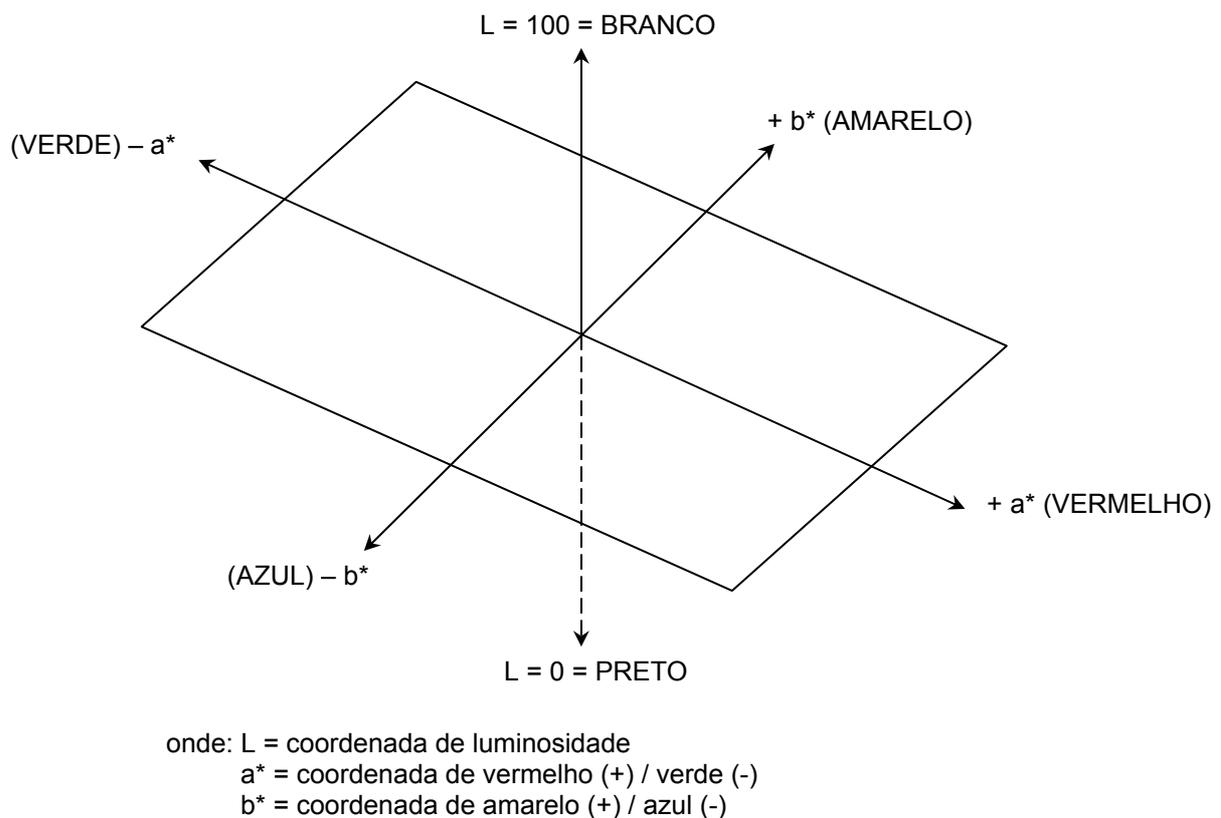


Figura 3.28 Diagrama espacial das coordenadas de Cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . [56]

A medida de cada uma destas coordenadas de cor corresponde à diferença entre uma cor padrão de referência e a cor que se deseja medir. Essa diferença pode ser avaliada por um único parâmetro denominado, na colorimetria ou espectrofotometria computadorizada,  $\Delta E$ .

O valor de  $\Delta E$  é o resultado de cálculos efetuados a partir das diferenças verificadas por leitura colorimétrica, em cada um dos três eixos, quando se comparam duas cores. Ou seja, se for considerado o valor “zero” para a cor

padrão, as diferenças encontradas nos eixos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  correspondem à cor analisada, obtendo-se assim a cor total em relação ao padrão.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.14)$$

onde:

$\Delta L^*$  = diferença na coordenada de cor  $L^*$ ;

$\Delta a^*$  = diferença na coordenada de cor  $a^*$ ;

$\Delta b^*$  = diferença na coordenada de cor  $b^*$ .

De modo simplificado a medida de cor pode ser determinada pela comparação direta dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  obtidos para uma determinada amostra, com os valores  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  de um padrão conhecido. Este tipo de avaliação é comum entre os fabricantes e transformadores de resina PET, que controlam a qualidade de seus produtos intermediários e acabados somente através das medidas de  $L^*$  e  $b^*$ .

Por isso, neste trabalho foi adotado o mesmo critério de avaliação, ou seja, foram medidas e avaliadas comparativamente a um padrão conhecido apenas as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , sem a realização do cálculo do  $\Delta E$ .

As medidas de cor foram realizadas para verificar a influência do tipo e do teor de negro de fumo na cor das composições com resina PET, cujos limites admissíveis foram àqueles apresentados na especificação de produto da resina Tecna S80 SP produzida e comercializada pela Rhodia-ster, ou seja,  $L^* = 79.0 \pm 3.0$  e  $b^* = -3.0 \pm 1.5$ . Estas medidas foram realizadas diretamente sobre as placas injetadas utilizando o Colorímetro Minolta CR300 do Centro de Desenvolvimento PET do Gruppo Mossi & Ghisolfi, unidade Poços de Caldas – MG. O colorímetro foi posicionado verticalmente em relação às placas injetadas sobre um fundo padrão cor branca.

## 3.6 NEGRO DE FUMO

### 3.6.1 FUNDAMENTOS DO 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.

A microscopia eletrônica 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 àquelas encontradas na grafite, mas no negro de fumo elas estão mais afastadas (3,5 angstroms comparados aos 3,35 angstroms da grafite), são menores e menos extensas, e não tem nenhuma orientação vertical.

Por isso, o negro de fumo é dito ter uma estrutura semi-grafítica (ou quasi-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.

De acordo com a literatura [34] estas partículas esféricas semi-grafíticas exibem um diâmetro variando de aproximadamente 10 – 100 nm, e com área superficial de 25 – 1500 m<sup>2</sup>/g. Quando coalescidas 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 subseqüentemente convertidos em grânulos de maior densidade para facilitar o manuseio.

A Figura 3.29 apresenta a microestrutura quasi-grafítica do negro de fumo comparada com as outras duas microestruturas regulares do carbono – diamante e grafite.

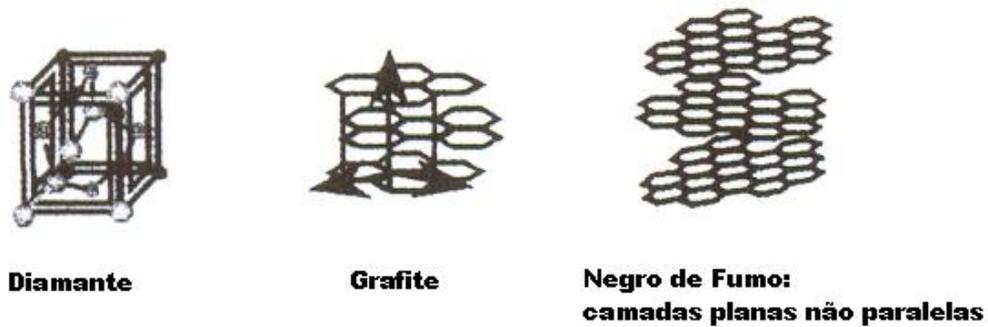


Figura 3.29 Microestrutura quasi-grafítica do negro de fumo comparado com duas formas cristalinas regulares do carbono (diamante e grafite). [34]

Segundo a literatura [35, 36] a estrutura em camadas planas não paralelas faz com que a partícula primária do negro de fumo seja constituída por um grupo de camadas concêntricas ordenadas paralelamente na superfície com diminuição desta ordem conforme se aproxima do centro da partícula. A Figura 3.30 apresenta um modelo esquemático desta disposição de camadas semi-grafíticas na formação de uma partícula primária.

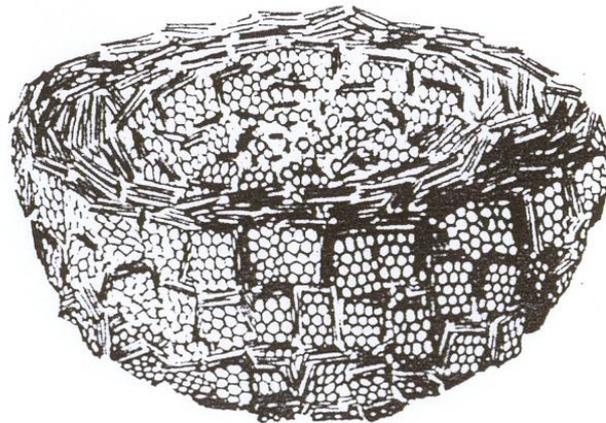


Figura 3.30 Modelo mostrando o corte transversal de uma partícula de negro de fumo com um grupo de camadas concêntricas ordenadas paralelamente na superfície e com diminuição de ordem próxima ao centro da partícula. [35]

De acordo com a literatura [34, 35, 36] o negro de fumo pode ser produzido por vários processos: (1) processo “Lampblack”, onde o negro de fumo é obtido pela combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão, (2) processo canal, que consiste na queima de gás natural, (3) processo termal, onde ocorre a decomposição térmica do gás natural, e (4) processo acetileno, no qual o negro de fumo é obtido pela dissociação do acetileno em hidrogênio e carbono. Contudo, a grande maioria (mais de 90%) dos pigmentos de negro de fumo é fabricada pelo processo de “fornalha”, um processo altamente eficiente que permite o controle rígido das propriedades morfológicas e, portanto, físicas e químicas. Neste processo o negro de fumo é produzido por craqueamento térmico ou decomposição térmica através da combustão incompleta de hidrocarbonetos aromáticos líquidos, resultando em um negro de fumo com baixa densidade de empacotamento.

Os tipos de negro de fumo produzidos são primariamente classificados com base em duas propriedades: área superficial / tamanho de partícula e a estrutura, e então, aplicados em borracha como agentes de reforçamento e em plásticos, tintas de impressão, revestimentos, selantes e uma variedade de outros produtos para pigmentos, condutividade elétrica, controle de reologia, proteção UV e mais recentemente, absorção de radiação na região do infravermelho próximo em processos de reaquecimento.

Como principal aditivo em muitos tipos de resina plástica, o negro de fumo pode promover uma variedade de características desejáveis ao produto acabado. Vários segmentos importantes da indústria de plásticos utilizam o negro de fumo para estabilização à radiação ultravioleta (UV) de produtos resistentes ao tempo incluindo recobrimento de cabos de tensão e telecomunicações, tubos plásticos, membranas geosintéticas e filmes para agricultura. Em cada uma destas, e outras grandes categorias de aplicação, diferentes tipos de negros de fumo especiais podem promover propriedades específicas ou ainda uma combinação única de características. Conforme destaca a literatura [37, 38], pesquisas recentes da Cabot, um dos maiores fabricantes de negro de fumo do mundo, confirmam que a qualidade da

dispersão do negro de fumo num meio plástico é um importante componente da resistência à ultravioleta (UV) e propriedades mecânicas de artigos plásticos acabados. A empresa ainda mantém uma linha de pesquisa que estuda a morfologia do negro de fumo, incluindo o tamanho de partícula, a proteção à radiação ultravioleta, e absorção de radiação em outras faixas de comprimentos de onda. Há também evidências demonstrando a correlação entre a dispersão e a desintegração dos produtos contendo negro de fumo de modo geral. Contudo, se o negro de fumo for pobremente disperso e diluído na matriz polimérica, seus completos benefícios não serão alcançados.

Desde o início da década de 90, o negro de fumo passou a ser muito utilizado pelos fabricantes de resina PET como absorvedor de radiação infravermelha. A utilização de um absorvedor na composição da resina oferece ao transformador de embalagens, um ganho significativo de desempenho durante o reaquecimento das preformas através de radiação na região do infravermelho, durante o ciclo de sopro. Os absorvedores convertem a radiação em energia térmica que é dissipada através de matriz polimérica. O negro de fumo é um dos mais eficientes e difundidos absorvedores de radiação luminosa. Esta eficiência como absorvedor de radiação depende primariamente do seu tamanho de partícula primária e de sua estrutura.

De acordo com a literatura [39], numa mesma concentração, agregados de negro de fumo constituídos de partículas principalmente finas (diâmetro pequeno) irão apresentar maior área superficial para contato com a luz incidente, e assim uma maior eficiência de absorção de radiação do que um tipo de negro de fumo constituído de partículas grossas (diâmetro grande). Em outro estudo [40], seus autores destacam que a absorbância dos compósitos poliméricos com negro de fumo é fortemente afetada pela área superficial das partículas, que esta relacionada às características da sua microestrutura (porosidade e tortuosidade).

Existe um interesse continuado na identificação das interações responsáveis pelo comportamento físico-químico de polímeros impregnados com negro de fumo e, em particular, examinando quais propriedades em escala microscópica são de máxima importância na definição de suas propriedades

macroscópicas. Estes compósitos de polímeros com negro de fumo têm aplicações significativas em tecnologias pela vantagem de suas propriedades únicas. Uma constatação do potencial dos compósitos de polímeros com negro de fumo para aplicações práticas pode ser adquirida através da literatura de engenharia dedicada ao entendimento de como se comportam estes materiais, onde se pode verificar que a tecnologia para manuseio e controle de polímeros com negro de fumo está progredindo rapidamente, e entender as relações de estrutura – propriedade é o principal meio para compreender e identificar muitas aplicações tecnológicas destes materiais.

Há um aspecto importante de interesse para a caracterização destes materiais. A rede estrutural aumenta com a presença de pontos de reticulação e pontos de absorção das cadeias poliméricas sobre a superfície dos agregados de negro de fumo, por múltiplos pontos de contato químicos ou físicos. Este fenômeno leva a formação de uma zona interfacial, criando uma rede de microporos interconectada com poros de dimensões submicrométricas [41]. Isto pode ser entendido com a ajuda do diagrama esquemático mostrado na Figura 3.31. Uma importante base para a validação de um modelo microscópico deste sistema é a habilidade de reproduzir o comportamento viscoelástico específico que é observado experimentalmente. É importante observar o sistema como uma mistura de três componentes (cadeias poliméricas, agregados de negro de fumo, e volume livre). Observe que a estrutura pode ser fortemente dependente das condições de processamento da mistura como os tempos de mistura e armazenagem.

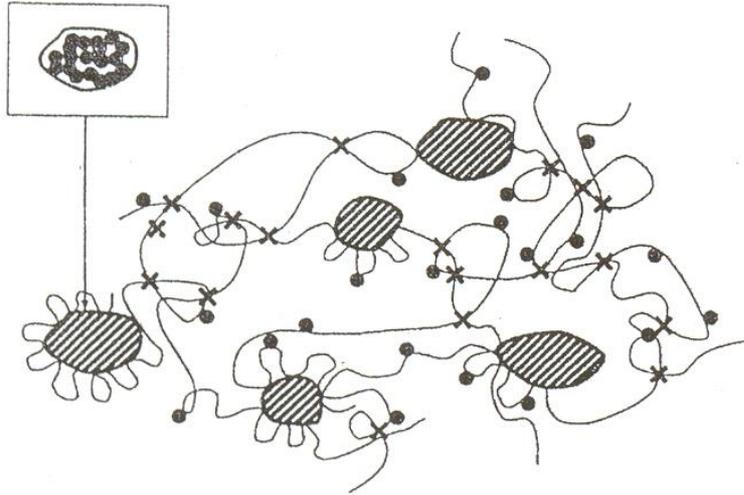


Figura 3.31 Esquema das características estruturais de um polímero impregnado com negro de fumo, mostrando entrelaçamentos, ligações cruzadas permanentes (X), regiões interfaciais entre as cadeias poliméricas e as partículas de negro de fumo. Dois tipos de partículas coexistem simultaneamente: aglomerados (áreas hachuradas) e regiões finamente dispersas (●). [41]

### 3.6.2 FABRICAÇÃO DO NEGRO DE FUMO

Atualmente, os negros de fumo obtidos por processos de fornalha dominam todas as aplicações em que são requeridas propriedades como cor, reforço, condutividade e desempenho à radiação.

Como destacado anteriormente, o negro de fumo é uma forma particulada do carbono industrial que exibe uma microestrutura quasi-gráfica. O processo de fabricação deixa varias formas de grupos oxigenados nas camadas planas do negro de fumo, principalmente fenólicos, quinônas, e complexos carboxílicos. Durante a nucleação, três ou quatro camadas formam os cristalitos que se combinam para formar as partículas primárias que continuam a crescer dentro dos agregados. Os aglomerados correspondem a uma coleção densa de agregados formados devido às pequenas distâncias

entre eles e as forças de Van der Waals presentes. A dispersão do negro de fumo dentro da matriz polimérica irá requerer a quebra destas ligações.

As unidades estruturais no negro de fumo podem ser fraturadas sob alto cisalhamento em sistemas viscosos, mas aparentemente a fratura raramente é suficiente para quebrar completamente as unidades agregadas em partículas individuais. Portanto, o agregado é considerado indivisível e representa a unidade base do negro de fumo, embora o negro de fumo seja freqüentemente caracterizado pelo seu tamanho de partícula primária.

A Figura 3.32 ilustra as formas de apresentação do negro de fumo: a partícula primária, o agregado, e o aglomerado.



Figura 3.32 Partículas primárias do negro de fumo fundidas no reator, e sua forma em agregado e aglomerado. [34]

### 3.6.3 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DO NEGRO DE FUMO

O negro de fumo é amplamente utilizado como reforço e colorante em compostos de borracha, jatos de tinta, toners, tintas, plásticos, papel, recobrimentos de proteção, e condutores elétricos. Uma grande quantidade de negro de fumo é também desenvolvida para aplicação como reforço na indústria de pneus. [42]

Os tipos comerciais de negro de fumo são constituídos majoritariamente por carbono, mas devido a apresentarem uma grande área superficial por unidade de peso, eles absorvem umidade rapidamente, podendo atingir um teor de 14 a 15 % em peso, que é facilmente eliminado a 105°C. Dependendo das condições de processamento e dos pós-tratamentos de oxidação, várias combinações de carbono com oxigênio e hidrogênio, podem também estar presente sobre a superfície do negro de fumo. O teor destes produtos orgânicos, geralmente, é medido com perda de massa à 905°C, e apontado como “voláteis”, podendo chegar a 10 % em peso. A maioria dos óleos utilizados na produção do negro de fumo contém enxofre, com o teor variando entre 0,5 – 1,5 % em peso. O enxofre pode estar presente como enxofre livre ou quimicamente combinado com o negro de fumo e seus grupos funcionais orgânicos. Além da umidade, material volátil, e enxofre, outros elementos – particularmente metais pesados – podem estar presentes nos negros de fumo. Estes contaminantes podem ser provenientes dos alimentadores, fornos refratários, aditivos usados para controlar as propriedades físicas, a água de resfriamento usada nos processos de fabricação, processos auxiliares e equipamentos de manuseio. [43]

O negro de fumo é aplicado em uma grande faixa de termoplásticos e termofixos. Antes da seleção do negro de fumo ser feita, é importante entender a sua função na aplicação, considerando o sistema como um todo. A partícula de negro de fumo tem muitos atributos, e quando dispersa apropriadamente em plásticos, pode melhorar a performance do sistema. Os benefícios do uso do negro de fumo podem não ser alcançado se for feita a seleção errada do tipo, e da quantidade de negro de fumo; isto pode resultar não somente na redução da performance esperada, mas também na redução da performance de certas propriedades importantes da resina base. Geralmente o uso do negro de fumo envolve uma ou mais das seguintes aplicações:

- Estabilização à luz UV;
- Reforço de propriedades mecânicas;
- Coloração e opacidade;

- Redução de custo, como uma carga;
- Condutividade elétrica;
- Condutividade térmica;
- Absorvedor de radiação na região do infravermelho.

Normalmente os negros de fumo são utilizados para produzirem concentrados (*masterbatches*) carregados na faixa de 20 a 60 % de carbono numa matriz termoplástica e permitem que um alto nível de dispersão do negro de fumo seja alcançado. Estes concentrados podem ser facilmente produzidos em misturadores menos intensivos como as extrusoras e roscas de pré-plastificação de injetoras. [43]

Muitos tipos de negro de fumo estão disponíveis na forma de pós ou grânulos. A escolha freqüentemente depende da forma da resina, tipo de concentrado, ou equipamento de compostagem disponível, e a técnica que será utilizada para incorporar o negro de fumo. Os pós geralmente são mais caros que os grânulos, e apresentam um problema de manuseio maior para o usuário. Os grânulos, por outro lado, não apresentam uma distribuição de tamanho uniforme, e a resistência à aglomeração pode variar. Ambas as propriedades podem ser fatores importantes para a dispersão do negro de fumo no plástico.

O custo dos negros de fumo depende essencialmente da área superficial de suas partículas primárias e do grau de pós-tratamento superficial. Normalmente, quanto maior a área superficial, maior o custo do negro de fumo.

Neste trabalho, então, são apresentadas as principais propriedades físicas e características químicas dos negros de fumo que podem interferir na capacidade de absorção de radiação na região do infravermelho de misturas com polímeros, em processos de reaquecimento, e nas propriedades óticas de produtos acabados onde estas misturas podem ser empregadas, como por exemplo, a transparência e coloração de garrafas de bebidas e embalagens termoformadas.

## **TAMANHO DE PARTÍCULA E A ÁREA SUPERFICIAL**

Na reação de formação do carbono, o hidrocarboneto líquido alimentado decompõe-se, formando os radicais de carbono e fragmentos que se recombinam dentro de partículas primárias essencialmente esféricas de negro de fumo. O tamanho de partícula do negro de fumo é uma medida do diâmetro da partícula primária que compõe o agregado primário do negro de fumo. Isto não deveria ser confundido com o tamanho do agregado primário, que está relacionado à estrutura do negro de fumo. O tamanho de partícula é medido diretamente via microscopia eletrônica, ou de modo mais comum pela medida indireta de área superficial. Sendo a área superficial expressa por unidade de peso, quanto maior a área superficial, menor o tamanho de partícula (assumindo um negro de fumo padrão de baixa porosidade). Dependendo do tipo de negro de fumo sendo produzido, o diâmetro médio de partículas primárias varia aproximadamente de 12 nm até 75 nm. As correspondentes áreas superficiais por grama de negro de fumo, variam aproximadamente de 25 m<sup>2</sup> para os tipos de tamanho de partículas maiores até valores maiores de 500 m<sup>2</sup> para os tipos de tamanho de partícula mais fina. [38]

No processo de fornalha, estas partículas primárias de negro de fumo coalescem para formar unidades maiores, dando origem aos chamados agregados, conforme descrito na seqüência.

## **TAMANHO DO AGREGADO E ESTRUTURA**

Os negros de fumo de fornalha não existem como partículas primárias discretas. Na zona de reação da fornalha, as partículas se fundem em agregados primários. A extensão da agregação de partículas primárias é controlada no reator e é chamada de estrutura. [38]

Segundo a literatura [43], normalmente um número de partículas primárias é aglomerado e formam agregados com estruturas de formato muito irregulares, freqüentemente, exibindo um considerável comprimento em relação

à largura. O tamanho e formato destes agregados, chamados de agregado primário, é que determina a estrutura e seus efeitos nas propriedades dos polímeros onde estiverem impregnados. Esta tendência de formar agregados fibróides é conhecida simplesmente como a estrutura do negro de fumo. Os tipos de negro de fumo cujas partículas coalescem formando agregados relativamente grandes e complexos são conhecidos como tipos de estrutura alta. Os tipos onde a coalescência é minimizada são conhecidos como tipos de estrutura baixa.

A literatura [40] simplifica a definição de estrutura do negro de fumo, onde um negro de fumo cujos agregados primários são compostos por muitas partículas com considerável ramificação e encadeamento é referido como um negro de fumo de estrutura alta. Se os agregados primários consistirem de poucas partículas formando uma unidade mais compacta, o negro de fumo é referido como estrutura baixa. A estrutura afeta o carregamento (viscosidade), brilho, e a dispersabilidade do negro de fumo. Os negros de fumo de estrutura baixa permitem maior carregamento de pigmentos, o que implica em maior brilho devido a menor demanda de veículo. Os negros de fumo de estrutura baixa também incorporam melhor do que os negros de fumo de estrutura alta porque eles têm menos oclusões de ar. Contudo, devido ao empacotamento mais fechado, estes são mais difíceis de serem dispersos.

A maioria destes agregados desvia-se do formato esférico sólido, e quanto maior forem estes, mais alta é a estrutura. Partículas não-esféricas têm um volume de empacotamento menos denso do que as esféricas, deixando um maior volume livre entre as partículas [44].

Os tipos de estrutura alta apresentam maior quantidade de agregados empacotados e contém mais espaço livre do que aqueles tipos de estrutura baixa, deste modo têm maior absorção de óleo por área superficial igual. De fato, os tipos de estrutura alta são distintos daqueles tipos de estrutura baixa pelas suas maiores absorções de óleo. De acordo com a literatura [38], os valores de absorção de óleo dos negros de fumo de fornalha disponíveis comercialmente variam de aproximadamente 45 até 330 cm<sup>3</sup> / 100 g de negro de fumo.

Medalia [45] sugeriu que pigmentos de menor tamanho de partícula têm maiores forças atrativas interagregados que resulta em maiores estruturas secundárias (agregados) e aumenta o tamanho do aglomerado. A consequência de existir uma estrutura secundária é que os segmentos moleculares do polímero penetrados nele são amplamente imobilizados. Estas estruturas secundárias são quebradas com altas cargas aplicadas e altas temperaturas enfraquecem a interação interagregados.

Para determinar a área superficial total do negro de fumo, é utilizada a técnica de absorção de gás usando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com os resultados reportados em metros quadrados por gramas ( $m^2/g$ ). Normalmente, para o negro de fumo o gás utilizado é o nitrogênio. As medidas mostram a área superficial total, incluindo aquela associada aos poros internos das partículas de negros de fumo. Às vezes o cetiltrimetil-brometo de amônio (CTAB) é utilizado ao invés do nitrogênio no método de absorção. A molécula de CTAB tem 30 vezes o tamanho da molécula de nitrogênio, e então não pode penetrar os poros da partícula de negro de fumo. A diferença entre os resultados de absorção de nitrogênio ( $N_2$ ) e CTAB é freqüentemente uma forte indicação do grau de porosidade na partícula de negro de fumo.

A Figura 3.33 apresenta de forma simplificada as relações entre o tamanho de partícula, área superficial e estrutura do negro de fumo.

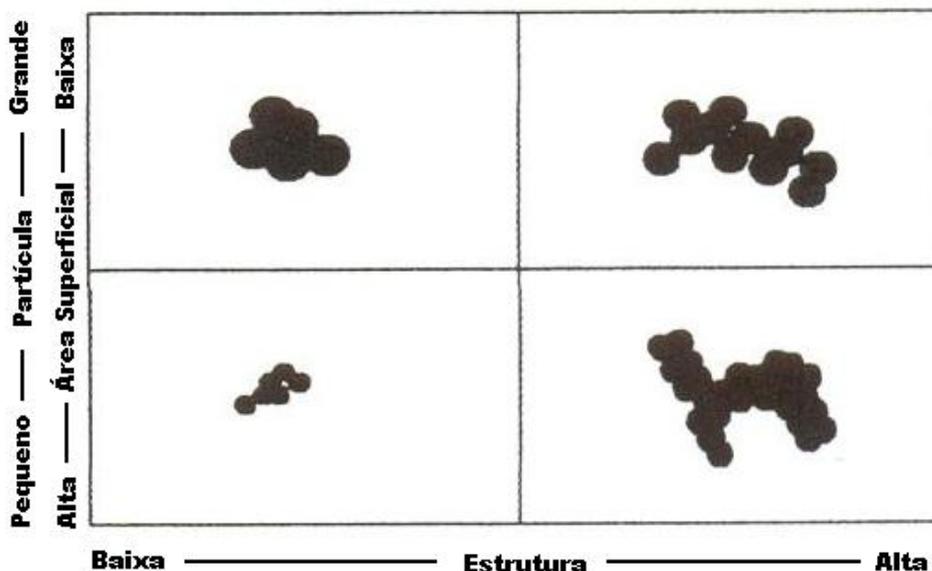


Figura 3.33 Visualização do tamanho de partícula, área superficial e estrutura do negro de fumo. [34]

## OXIDAÇÃO SUPERFICIAL

Os negros de fumo de fornalha contêm pequenas quantidades de oxigênio absorvido na sua superfície. O oxigênio existe na forma de grupos funcionais orgânicos que incluem fenóis e ácidos carboxílicos, além de outros. Alguns tipos de negro de fumo são tratados num processo oxidativo para aumentar a quantidade de oxigênio absorvido na sua superfície. Isto aumenta o desempenho destes negros de fumo em certas aplicações.

O estudo das propriedades superficiais e das características estruturais dos pigmentos de negro de fumo dispersos é de grande interesse devido ao seu amplo uso, em particular, com uma carga altamente ativa de compósitos poliméricos, cujas propriedades são afetadas pela agregação (coalescência) das partículas de negro de fumo. Dependendo do grau de oxidação da superfície da partícula o negro de fumo pode possuir varias habilidades de estruturação. [46, 47, 49]

A Figura 3.34 mostra a presença de grupos funcionais orgânicos adsorvidos na superfície da partícula de negro de fumo.

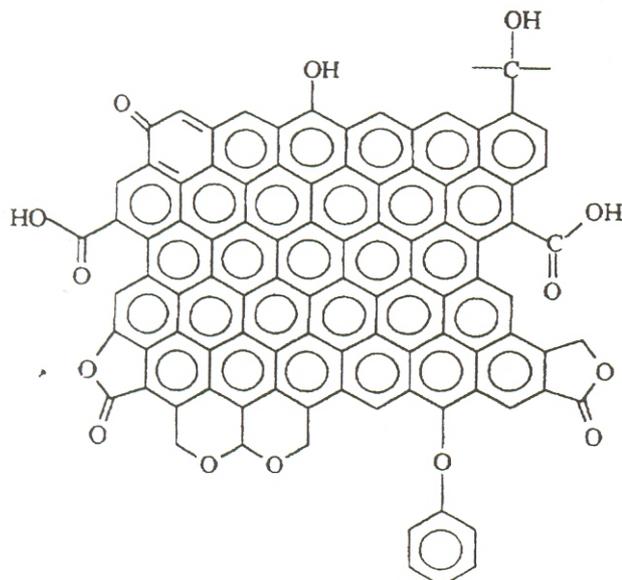


Figura 3.34 Grupos funcionais orgânicos adsorvidos na superfície da partícula de negro de fumo. [42]

## POROSIDADE

A caracterização da porosidade em negros de fumo é importante do ponto de vista prático e teórico. A porosidade pode afetar as medidas de área superficial e outros testes. Esta pode também influenciar certas aplicações e propriedades pelo aumento do carregamento efetivo de negro de fumo. Teoricamente, a porosidade é também de fundamental importância no entendimento da microestrutura e formação do negro de fumo.

A porosidade em negros de fumo pode ser dividida em duas categorias, porosidade aberta e fechada. A porosidade aberta pode estar na forma de pequenos poros da ordem de nanômetros, de um formato indefinido na superfície que pode ou não levar aos vazios internos. Se os vazios internos não são acessíveis pela superfície, eles representam a porosidade fechada. A porosidade interna pode ocorrer como resultados de oxidação de centros de partículas individuais em um agregado. Este tipo de porosidade é acessível por pequenas moléculas de gás e afetará as medidas de área superficial de duas

maneiras: (1) a superfície interna adicional é medida, e (2) o número total de agregados por unidade de peso aumenta a partir da remoção oxidativa do carbono. Um segundo tipo de porosidade interna que existe na parte mais desordenada das partículas de negro de fumo, é geralmente fechada para a superfície, particularmente após o tratamento a quente do negro de fumo em altas temperaturas. [37]

Os poros estão divididos em três categorias:

- (1) Poros  $> 50$  nm – Macroporos;
- (2) Poros  $> 2$  nm e  $< 50$  nm – Mesoporos;
- (3) Poros  $< 2$  nm – Microporos.

Para a maioria dos negros de fumo, a porosidade aberta é predominante na faixa de microporos ( $< 2$  nm).

## **TOM PLENO - PROFUNDIDADE DE COR**

A cor do negro de fumo é referida como seu tom pleno, e é uma função da reflexão e do espalhamento da luz visível. Quanto menor for o tamanho de partícula, mais luz o negro de fumo irá absorver, e então, menos luz é refletida e espalhada; assim o negro de fumo aparece mais negro no tom pleno com menor tamanho de partícula. Frequentemente, estas diferenças são facilmente visíveis a olho nu por comparação direta dos negros de fumo. A sensibilidade pode ser aumentada preparando dispersões sob condições padronizadas em um óleo mineral especificado e comparando os tons plenos das dispersões sob condições padrão de iluminação. A estrutura, distribuição do tamanho de partículas, porosidade e facilidade de dispersão contribui em alguma extensão para o tom pleno. Então usar o tom pleno como a média da medida de tamanho de partícula é uma estimativa grosseira. Os negros de fumo com alta área superficial (assim, menor tamanho de partícula) normalmente exibem alto

tom pleno. O aumento na estrutura do negro de fumo normalmente diminui o tom negro e o tom pleno.

A profundidade de cor de um pigmento de negro de fumo e também, teoricamente, seu poder de tingimento aumenta em função da redução do tamanho de partículas primárias e da estrutura. A Figura 3.35 mostra os efeitos do tamanho de partículas primárias e da estrutura do negro de fumo nas características óticas em mistura com polímeros.

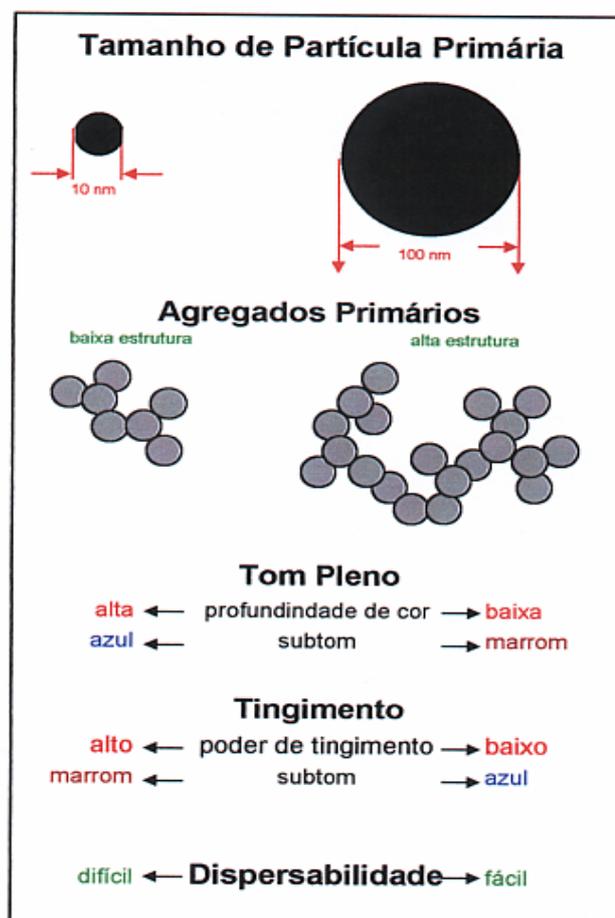


Figura 3.35 Os efeitos do tamanho de partículas primárias e da estrutura de pigmentos de negro de fumo na profundidade de cor, no poder de tingimento e no subtom em plásticos. [48]

## **PODER DE TINGIMENTO**

O poder de tingimento do negro de fumo se refere a sua habilidade de tornar cinza (ou escurecer) um sistema de óleo com pigmento branco padrão. De acordo com a ASTM D3265, comercialmente, os negros de fumo apresentam poder de tingimento na faixa de 40 a 170. [43]

O poder de tingimento não é uma medida muito precisa do diâmetro de partículas dos negros de fumo. O grau de dispersão, envolvendo a facilidade de dispersão do carbono, representa uma parcela importante do poder de tingimento, e abaixo de 150 nm o pigmento branco, utilizado como padrão, parece interferir no desenvolvimento do poder de tingimento.

### **3.6.4 EFEITOS CAUSADOS PELAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO NEGRO DE FUMO**

#### **EFEITOS DO TAMANHO DE PARTÍCULA**

Em níveis iguais de estrutura e tamanhos de partículas primárias, os negros de fumo com altas áreas superfícies são tipos que implicam em forte cor, tom e tingimento, comparado com aqueles de menor área superficial. O subtom dos negros de fumo com altas áreas superficiais tende a ser azul. [38]

Outra característica importante é que os negros de fumo de altas áreas superficiais são mais difíceis de serem dispersos devido ao maior número de contato entre os seus agregados primário, que formam os aglomerados. Estes tipos de negro de fumo também têm maior demanda de veículo do que os tipos de menor área superficial, o que resulta em maior viscosidade do produto final.

Considerando o efeito do tamanho de partícula sobre a capacidade de absorção da radiação infravermelha, o aumento da eficiência de absorção de radiação pelos pigmentos de negro de fumo, é inversamente proporcional, ao diâmetro de partículas; isto é uma consequência de alta área superficial específica de negros de fumo de menor diâmetro de partícula e assim sua

maior habilidade de absorver fótons incidentes. O efeito do negro de fumo neste papel é, portanto, considerado físico [47]. Entretanto, o negro de fumo não absorve toda a luz incidente, existe uma fração de radiação não absorvida que é espalhada em todas as direções com a mesma frequência da incidente.

Quando o negro de fumo é impregnado em um polímero, o resultado final é que só uma fração da luz incidente sobre o sistema continua no sentido original, o restante acaba sendo desviado na direção da matriz polimérica e outras partículas para ser absorvida, redispersada ou retrodispersada. Em processos de reaquecimento por radiação infravermelha, o tamanho de partícula primária determina a eficiência do fenômeno de absorção da radiação pela partícula, e o tamanho do agregado primário determina a capacidade de espalhamento da radiação através da matriz polimérica. Portanto, são dois fenômenos que ocorrem simultaneamente.

De acordo com a literatura [47, 49, 50], existe um tamanho crítico de partícula primária que favorece a absorção de um determinado tipo de radiação, ou seja, conforme o tamanho de partícula diminui a área superficial disponível para absorver os fótons da energia radiante aumenta. Segundo Ramos [50], o tamanho crítico de partícula para absorção da radiação ultravioleta é de 20 nm, porém, estas são aplicadas em polímeros com a finalidade de proteção a degradação por radiação UV. Neste caso é importante que as partículas sejam maiores que o tamanho crítico, pois assim, a absorção dos fótons é reduzida, e formam-se agregados primários maiores que passarão a absorver a energia radiante ao invés de espalhá-la através da matriz polimérica, minimizando a degradação do polímero.

Para o fenômeno de absorção da radiação infravermelha, estudado neste trabalho, o efeito desejado é exatamente o contrário, ou seja, são desejáveis tipos de negro de fumo de tamanho de partícula reduzido para que os seus agregados primários sejam suficientemente pequenos para favorecer o maior espalhamento da radiação através da matriz, e deste modo, contribuir com o reaquecimento do polímero. Portanto, a redução do tamanho de partícula abaixo do tamanho crítico resulta na formação de agregados menores que, ao invés de absorverem grande parcela da radiação incidente favorecem o

aumento do seu espalhamento posterior, estabelecendo assim uma competição entre o espalhamento e a absorção. Por conseguinte, a eficácia do negro de fumo como absorvedor de radiação infravermelha pode ser considerado como uma função de sua capacidade de absorver e retroespalhar a radiação. [38]

Assim, quando estão impregnados em um sistema polimérico os agregados primários menores favorecem o espalhamento posterior da radiação através da matriz favorecendo o seu reaquecimento, e os agregados grosseiros favorecem o retroespalhamento entre as partículas que o constituem, ou seja, um espalhamento interno no agregado, que promove a absorção da radiação pela partícula sem contribuir significativamente com o aumento de temperatura da matriz.

## **EFEITOS DE ESTRUTURA**

O resultado é maior viscosidade no produto final quando um negro de fumo de estrutura alta é utilizado no lugar de um negro de fumo de estrutura baixa de área superficial similar.

O efeito da estrutura na cor é levemente comparado com o efeito da área superficial, mas os negros de fumo de estrutura alta tendem a ser levemente fracos e azulados no tom em relação aos negros de fumo de estrutura baixa de mesma área superficial. Considerando aplicações para o mercado de embalagens, este aspecto favorece a obtenção de um produto acabado menos opaco, com boas características de transparência e brilho e, portanto, de maior aceitação pelo mercado. Além disso, reúne a característica de alta performance no reaquecimento por absorção da radiação infravermelha, devido a possibilidade de utilização de maiores teores do negro de fumo de estrutura alta comparativamente aos teores de negro de fumo de estrutura baixa que poderia ser adicionado ao polímero sem que houvesse o comprometimento das propriedades ópticas do produto acabado.

Outro aspecto importante é que os negros de fumo de estrutura alta são mais fáceis de dispersar do que os negros de fumo de estrutura baixa de mesma área superficial porque seus maiores e densos agregados não podem se empacotar com grande intensidade.

## **EFEITOS DA OXIDAÇÃO SUPERFICIAL**

Como mencionado anteriormente, alguns tipos de negro de fumo de fornalha são pós-tratados para aumentar a quantidade de oxigênio absorvido sobre a sua superfície. Em algumas aplicações finais, particularmente certos revestimentos e tintas de impressão, isto aumenta a taxa de dispersão e a estabilidade da dispersão do negro de fumo e reduz a viscosidade do produto acabado, contribuindo basicamente para o processamento de polímeros sintéticos impregnados com negro de fumo. [50, 51]

## **EFEITOS DE FORMA FÍSICA - DENSIDADE**

Muitos, embora não todos os negros de fumo tipo fornalha estão disponíveis na forma de pó ou como grânulos.

O processo de fornalha gera negro de fumo em forma de pó com densidade extremamente baixa. Para permitir o eficiente manuseio, a densidade do negro de fumo deve ser aumentada. O processo de densificação envolve a remoção do ar de dentro dos agregados por agitação, secagem e com adição de água. Quando a agitação é de natureza rotacional, grânulos esféricos serão formados.

O negro de fumo deve ser utilizado diretamente na sua forma agregada ou como grânulos, que são mais densos. Os negros de fumo granulados são mais fáceis de manusear e incorporam mais rapidamente do que os negros de fumo agregados. Contudo, os negros de fumo granulados são mais difíceis de

dispersar. Isto porque o processo de densificação aumenta as forças de Van der Waals que devem ser vencidas no processo de dispersão.

A dispersão do negro de fumo é crítica para sua performance em recobrimento. Um negro de fumo é disperso otimamente quando está separado em agregados primários discretos. A dispersão não quebra os agregados de carbono em partículas primárias. A unidade básica do negro de fumo mantém o agregado primário; não a partícula individual.

O processo de dispersão envolve várias etapas. O estágio de incorporação, também conhecido como úmido, remove o ar de dentro dos agregados e distribui o negro de fumo através da resina. A dispersão (desaglomeração) pode então ocorrer para quebrar os aglomerados de negro de fumo em agregados menores e ultimamente em agregados primários.

A quantidade de energia ou trabalho que é necessário na etapa de dispersão do negro de fumo é proporcional às forças que mantêm os aglomerados juntos. De acordo com a literatura [45], a resistência de um aglomerado é dada por:

$$T = N_{aglom} * J * B_z \quad (3.15)$$

onde:

$T$  = Resistência de um aglomerado;

$N_{aglom}$  = N° de aglomerados por unidade de área;

$J$  = N° de pontos de contato por aglomerado;

$B_z$  = Força atrativa por contato (componente perpendicular ao plano de ruptura).

Utilizando esta fórmula, Medalia [45] relacionou a resistência do aglomerado com a área superficial e a absorção de óleo dibutilftalato pelo negro de fumo.

$$T = \left\{ \frac{\left[ \left[ 0,00147 * (S_A)^2 * \exp\left(\frac{1,128}{(DBP + 0,47)}\right) \right] \right]}{(DBP + 0,47)^{3,86}} \right\} * B_z \quad (3.16)$$

Assim, o aglomerado é expresso em termos da área superficial e da absorção DBP. A partir daí, é obvio que os negros de fumo de estrutura alta são mais fáceis para dispersar do que os negros de fumo de estrutura baixa, e também que os negros de fumo de alta área superficial são mais difíceis de dispersar que os negros de fumo de baixa área superficial.

De acordo com a literatura [52], a forma física do negro de fumo também afeta a dispersabilidade do negro de fumo. Em muitos casos, ainda mais do que as propriedades morfológicas, os negros de fumo granulados são mais fáceis de dispersar do que o negro de fumo menos compactado. Como visto anteriormente, isto ocorre devido ao aumento significativo das forças de Van der Waals durante o processo de compactação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Antes de detalhar os materiais e a metodologia utilizada, será apresentado na Figura 4.1 um fluxograma com as etapas realizadas neste trabalho para atingir os objetivos pretendidos.

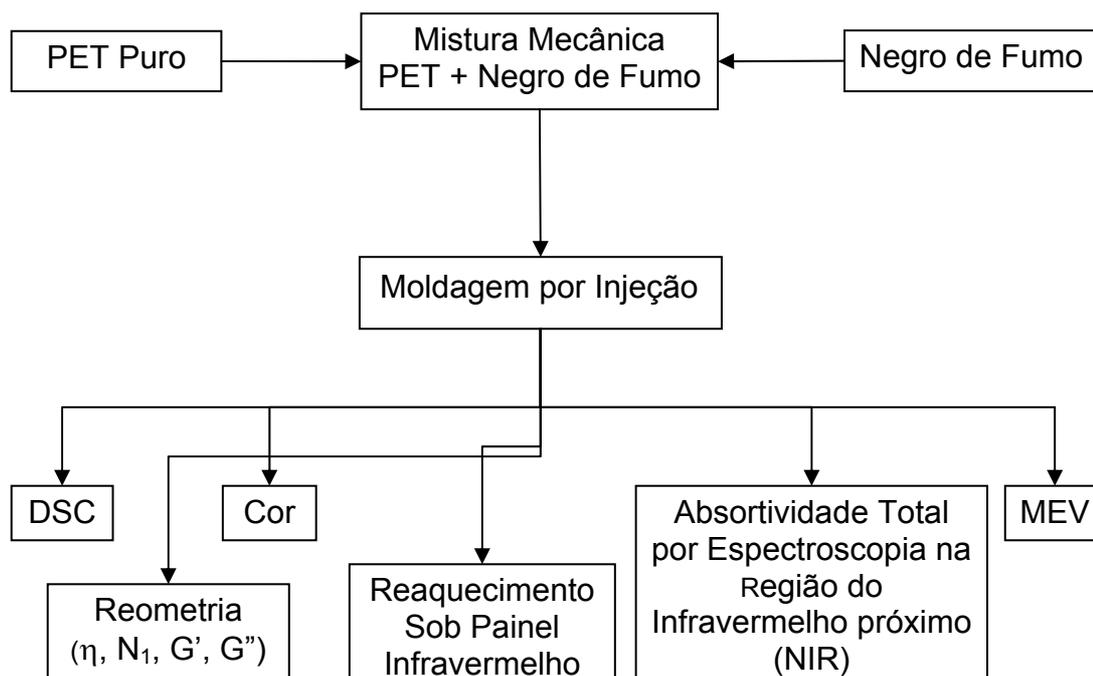


Figura 4.1 Fluxograma de metodologia experimental.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) – PET

A resina PET utilizada neste trabalho nas misturas com negro de fumo foi a Tecna S80. Além desta, uma outra resina PET foi utilizada como referência para estabelecer o limite máximo de cor L para as misturas com negro de fumo; esta foi a resina PET Tecna S80SP, cuja composição contém um tipo de absorvedor de radiação infravermelha comparável às tecnologias que empregam negro de fumo, o que a diferencia da primeira. Ambas foram

gentilmente fornecidas pelo Gruppo Mossi & Ghisolfi (M&G Fibras e Resinas Ltda).

Estas resinas consistem de PET copolímeros produzidos com PTA, ácido isoftálico (IPA) e MEG, com catálise promovida por trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). São obtidas por processos contínuos de polimerização líquida e pós-condensação no estado sólido, e destinado ao mercado de embalagens para bebidas carbonatadas.

As condições de polimerização foram:

- Reatores contínuos;
- Matérias-primas: PTA, IPA e MEG;
- Catálise: trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ );
- Temperaturas nos estágios de esterificação: 200 - 290°C;
- Temperaturas nos estágios de polimerização: 260 - 300°C;
- Mn: 19.000 g/mol.

As condições de pós-condensação no estado sólido:

- Reatores contínuos;
- Temperaturas nos estágios de pós-condensação: 170 – 230°C
- Mn: 28.000 – 30.000 g/mol

O valor do Mn foi calculado a partir do valor da viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , obtida segundo a norma ASTM D 4603 e a Equação 3.1.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as principais características físicas das resinas PET Tecna S80 e Tecna S80SP. [4]

Tabela 4.1 Principais características físicas das resinas PET Tecna S80 e Tecna S80SP. [4]

Características	Unidade	Limites	Valor		Método ASTM
			S80	S80SP	
Viscosidade Intrínseca (VI)	dL/g	± 0.02	0.80	0.80	D 4603
Acetaldeído Residual	ppm		< 3.0	< 3.0	F 2013
Cor L*	CIELab	± 3.0	85.0	79.0	M&G
Cor b*	CIELab	± 1.5	- 3.0	- 3.0	M&G
Ponto de Fusão	° C	± 5.0	240.0	240.0	D 3418
Umidade	% m/m		< 0.4	< 0.4	M&G
Peso Chips	g/100 chips	± 0.2	1.5	1.5	M&G

#### 4.1.2 NEGRO DE FUMO

Para este estudo foram utilizados 05 tipos de negros de fumo fabricados pela Columbian Chemicals, e gentilmente cedidos pelo Gruppo Mossi & Ghisolfi (M&G Fibras e Resinas Ltda). A seleção destes negros de fumo foi realizada sem perder de vista o objetivo deste trabalho, ou seja, avaliar a influência das principais propriedades do negro de fumo na absorção da radiação infravermelha no reaquecimento da resina PET. Deste modo, para enriquecer os resultados desta exploração foram selecionados 05 tipos de negro de fumo com algumas características físicas relativamente distintas.

Na seqüência é apresentada uma breve descrição do significado das principais características dos negros de fumo para auxiliar no entendimento das relações existentes entre estas e outras características importantes que serão apresentadas posteriormente.

**TAMANHO DE PARTÍCULA (ASTM D3849):** exerce a influência primária nas propriedades de tingimento e cor. Partículas menores têm maior poder de tingimento e aumentam a viscosidade do meio onde estão dispersas, mas requerem maior quantidade de energia para serem dispersa;

ÁREA SUPERFICIAL: é função do tamanho de partícula e da porosidade. Menores diâmetros de partícula resultam em maior área superficial. Altos valores de área superficial são normalmente associados com maior escurecimento e maior viscosidade. Esta característica é expressa de duas maneiras: (1) Área Superficial Total (ASTM D4820), obtida por BET, que corresponde à área superficial externa mais a área superficial dos poros internos, e (2) Área Superficial Externa (ASTM D5816), obtida com CTBA, que corresponde apenas à área superficial externa da partícula.

ABSORÇÃO DE ÓLEO (ASTM D2414): é uma função da porosidade e da estrutura do negro de fumo. Maiores valores de absorção de óleo ocorrem para negros de fumo de estrutura alta, ou seja, com menor densidade de empacotamento, e de maior porosidade aberta.

QUÍMICA SUPERFICIAL: refere-se aos grupos contendo oxigênio que estão presentes na superfície da partícula. Os negros de fumo com superfícies oxidadas melhoram a molhabilidade, a reologia e a dispersão. O teor de oxidação superficial é associado ao pH, ou seja, quanto maior o teor de oxigênio adsorvido na superfície da partícula menor é o pH, portanto, maior a acidez do negro de fumo.

A identificação dos pigmentos de negro de fumo e suas principais características físicas são apresentadas na Tabela 4.2. Estas foram extraídas das especificações técnicas de produto [53] do fabricante dos negros de fumo.

Tabela 4.2 Identificação e características físicas dos pigmentos de negro de fumo. [53]

Método ASTM	D3849	D4820	D5816	D2414	
Negro de Fumo	Tamanho de partícula (nm)	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial CTBA (m <sup>2</sup> /g)	Absorção Óleo (cm <sup>3</sup> /100g)	pH
Raven 410	101	26	26	68	6 - 8,5
Raven 760	30	64	64	50	6 - 8,5
Raven 1255	21	122	119	66	3 - 3,5
Raven 2500	13	270	206	67	6 - 8,5
Raven 5000	8	583	356	95	3 - 3,5

Baseado na revisão bibliográfica sabe-se que as principais características físicas do negro de fumo ocorrem em função de outras duas características muito importantes: a porosidade e a estrutura do negro de fumo.

**POROSIDADE:** é indicada comparando a área superficial externa (CTBA) com a área superficial total (BET). Quanto maior for a diferença entre estes valores, maior é a porosidade das partículas do negro de fumo. A porosidade reduz o peso de uma dada partícula, e para uma mesma porcentagem em peso e, portanto, o carregamento com negro de fumo de maior porosidade aumenta o número de partículas presentes no composto;

**ESTRUTURA:** é uma medida da fusão tridimensional das partículas de negro de fumo para formar os agregados. Os negros de fumo de alta estrutura promovem alta viscosidade e dispersam com mais facilidade.

A indicação relativa de porosidade e da estrutura foi determinada a partir dos dados apresentados na Tabela 4.2, e dependem especificamente das

medidas de área superficial total (BET), área superficial externa (CTBA) e absorção de óleo. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Classificação da porosidade e da estrutura dos negros de fumo.

Negro de Fumo	Porosidade (= BET – CTBA)	Estrutura
Raven 410	0	Baixa
Raven 760	0	Baixa
Raven 1255	3	Baixa
Raven 2500	64	Alta
Raven 5000	227	Alta

#### 4.1.3 SULFATO DE BÁRIO

Neste trabalho, uma amostra de 500 g de sulfato de bário fabricado pela Sachtleben, gentilmente fornecida pela Daicolor do Brasil Ltda., foi utilizada como dispersante dos pigmentos de negro de fumo nas etapas de pesagem e homogeneização com a resina PET Tecna S80 granulada, antes de realizar a injeção dos corpos de prova.

Algumas das características físicas do sulfato de bário apresentadas na Tabela 4.4 foram obtidas através da especificação técnica do produto. [54]

Tabela 4.4 Características físicas do Sulfato de Bário. [54]

Características	Unidade	Limite	Valor
Luminosidade L (ISO 7724)	-	± 0.7	99.0
Retenção em malha 45 µm	%	Máx 0.025	0.006
Voláteis (105 °C)	%	Máx 0.2	0.03
Tamanho médio de partícula	µm	± 0.4	1.0

## 4.2 MÉTODOS

O procedimento experimental deste trabalho foi iniciado com a caracterização físico-química da resina PET Tecna S80 para avaliar a qualidade da amostra de resina que foi utilizada como base para as misturas com os pigmentos de negros de fumo. Para tal, foram realizadas as medidas de Viscosidade Intrínseca  $[\eta]$ , Temperatura de Transição Vítrea (Tg) e Temperatura de Fusão Cristalina (Tm). Os resultados obtidos foram comparados diretamente com a especificação técnica do produto do fabricante.

Na seqüência, foram preparadas as composições para estudo a partir da mistura da resina PET Tecna S80 com cada um dos 05 tipos de negros de fumo, dosados em 3 níveis (2, 4 e 6 ppm). Estes níveis de dosagem foram definidos com base na literatura [23, 24, 25, 26], tendo como teor máximo admissível, aquele que permitiu obter corpos de prova com cor L\* mínima igual a  $79,0 \pm 3,0$ . Este valor corresponde a cor L\* da resina PET Tecna S80SP, que foi adotada como referência de cor para este trabalho, por se tratar de uma resina de alta performance amplamente utilizada pelo mercado de embalagens.

### 4.2.1 ETAPA DE PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE RESINA PET COM NEGRO DE FUMO

As etapas de mistura mecânica preparação das composições de resina PET com os negros de fumo e, posteriormente, a incorporação através da moldagem por injeção foram realizadas no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Daicolor do Brasil Ltda., que gentilmente disponibilizou uma injetora de escala piloto e um técnico especializado dedicados a esta etapa do trabalho.

As misturas de negro de fumo com a resina PET foram feitas em duas etapas: (1) mistura e homogeneização mecânica, realizada manualmente, e (2) a dispersão e incorporação do negro de fumo no polímero através da

moldagem por injeção, quando foram produzidos os corpos de prova de cada uma das composições com negro de fumo.

Durante a etapa de pré-pesagem do negro de fumo, para agilizar a etapa de homogeneização com a resina PET e minimizar a absorção de umidade devido a higroscopia do PET, quando seriam pesados os teores referentes as dosagem de 2, 4 e 6 ppm para incorporação em 1,0 kg de resina PET, pode-se verificar certa instabilidade na pesagem, o que poderia implicar em erros de dosagem. Portanto, optou-se por utilizar um dispersante que não interferisse nas etapas posteriores do trabalho e pudesse auxiliar a etapa de pesagem e homogeneização com a resina PET granulada.

Deste modo, para aumentar a precisão de pesagem dos teores de negro de fumo e melhorar o processo de homogeneização durante a mistura mecânica com a resina PET, foi utilizado o sulfato de bário como dispersante na razão de 1:1000, ou seja, para uma dosagem equivalente a 2 ppm de negro de fumo da resina PET, onde seriam adicionados 0,002 g do pigmento em 1000 g de resina, foi realizada um pré-diluição de 0,2 g de negro de fumo em 200 g de sulfato de bário. Assim, a massa de pigmento necessário na mistura para 1000g de resina, aumentou para aproximadamente 2,002 g do pigmento agora diluído em sulfato de bário. Estes materiais foram devidamente homogeneizados em frascos plásticos fechados submetidos à agitação.

Após a pesagem da mistura de negro de fumo com sulfato de bário, este material foi colocado em um saco plástico contendo 1,0 kg de resina PET Tecna S80, previamente seca em estufa a vácuo a 120 °C por 4 horas. O saco plástico com a mistura foi devidamente fechado e agitado manualmente, até que os grânulos de resina fossem totalmente recobertos pelas partículas de negro de fumo e sulfato de bário, tendo apresentado boa homogeneização.

#### **4.2.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO.**

Para a moldagem dos corpos de prova do tipo plaqueta, foi utilizada uma injetora Battenfeld – Ferbate, modelo BSKM 170/60K, com diâmetro de rosca de 35 mm, e L/D = 18,3.

As condições de processamento utilizadas foram mantidas para todas as misturas, assim como para a injeção da resina PET pura e da resina PET com sulfato de bário. Estas condições são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Condições de processamento na moldagem por injeção.

Parâmetros de processamento	Regulagem
Temperatura do Barril (° C)	270
Pressão de Injeção (bar)	1930
Vazão (cm <sup>3</sup> /s)	1,5
Tempo total de ciclo (s)	14
Temperatura do molde (° C)	11

As misturas foram alimentadas separadamente no funil da injetora acoplada a uma unidade de moldagem equipada com um molde para conformação de corpos de prova tipo plaquetas, utilizados no desenvolvimento de cores. Foram injetados 10 corpos-de-prova para cada uma das condições, sendo 01 corpo de prova por ciclo.

Os corpos de prova apresentaram boa estabilidade dimensional, superfície perfeitamente lisa, homogeneidade de cor e totalmente isentos de qualquer traço de cristalização, conservando a transparência.

Na seqüência são apresentadas as fotos dos corpos de prova do PET puro comparado com as composições com sulfato de bário e negro de fumo.

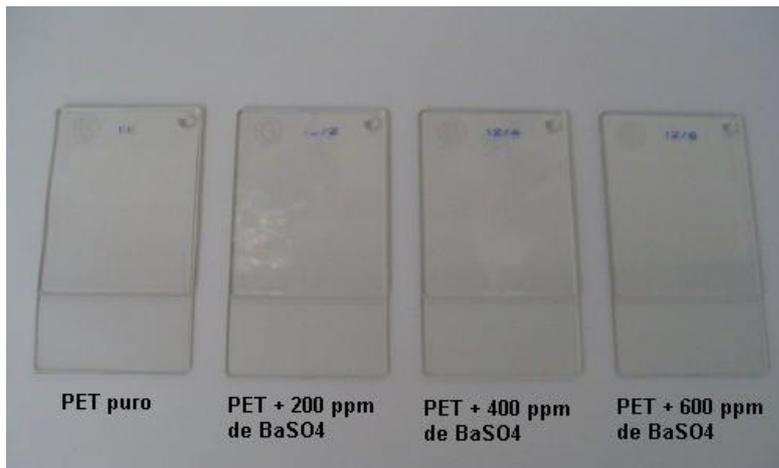


Figura 4.2 Composição de resina PET com Sulfato de Bário.

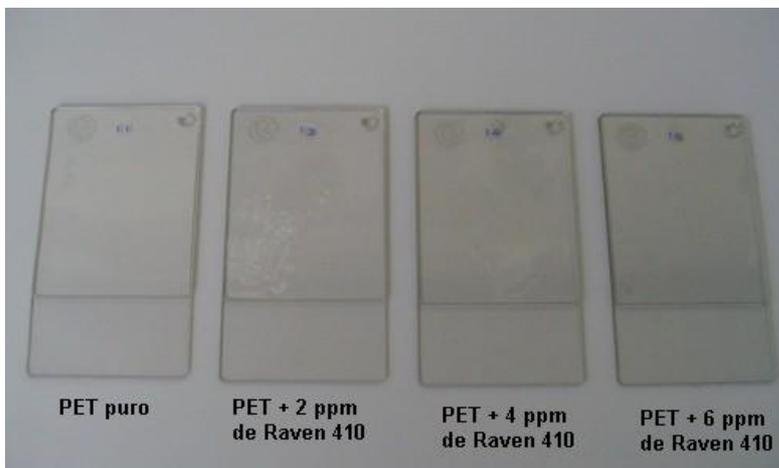


Figura 4.3 Composição de resina PET com o negro de fumo Raven 410.

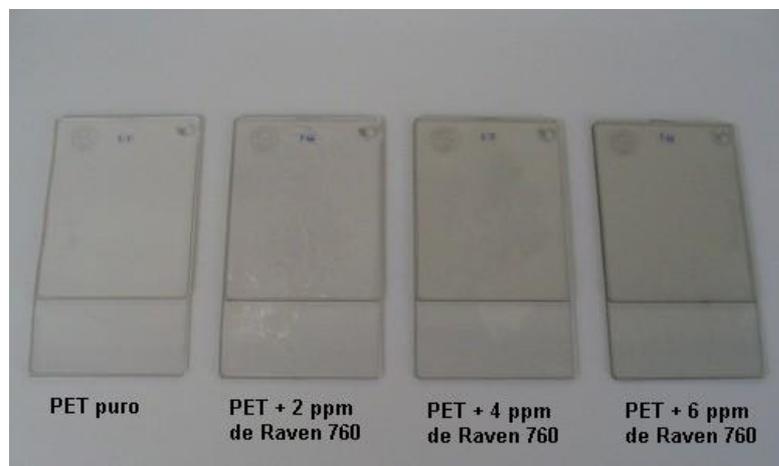


Figura 4.4 Composição de resina PET com o negro de fumo Raven 760.



Figura 4.5 Composição de resina PET com o negro de fumo Raven 1255.



Figura 4.6 Composição de resina PET com o negro de fumo Raven 2500.

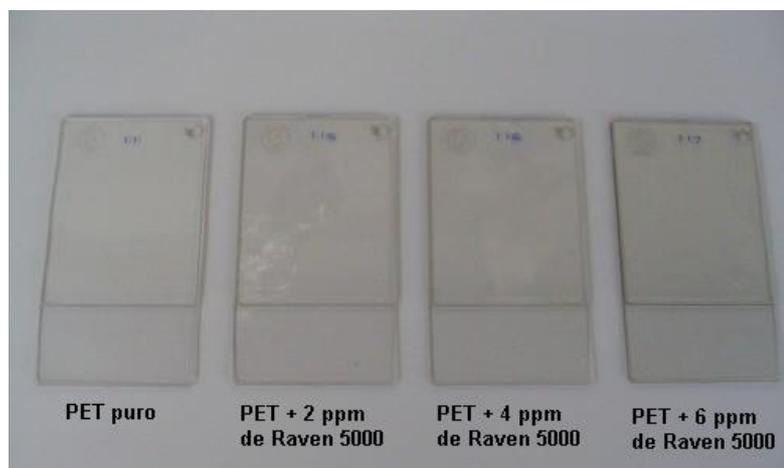


Figura 4.7 Composição de resina PET com o negro de fumo Raven 5000.

### 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA PET E DAS COMPOSIÇÕES COM BaSO<sub>4</sub> E NEGRO DE FUMO

#### 4.2.3.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O objetivo dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi determinar as temperaturas de transição da resina do PET puro e de cada uma das composições estudadas neste trabalho, para assim, verificar a influência das partículas de sulfato de bário e negro de fumo nestas propriedades. As análises foram realizadas no equipamento DSC Q100 da TA *Instruments* do Centro de Desenvolvimento PET da M&G.

As análises para determinação as temperaturas de transição foram realizadas com atmosfera inerte de N<sub>2</sub> nas seguintes condições:

- Aquecimento: de 25°C (10°C/ min) até 290 °C;
- Resfriamento: de 290 °C (500 °C / min) até 0 °C; (limite do equipamento)
- Reaquecimento: de 0 °C (10 °C / min) até 290 °C.

Considerando que as partículas de negro de fumo e sulfato de bário, incorporadas na matriz polimérica, podem atuar como agentes nucleantes e, portanto, contribuir com o aumento de cristalinidade do produto acabado foi feito uma avaliação simples considerando a temperatura e o tempo de indução cristalina, e a porcentagem de cristalinidade do PET puro e das composições estudadas neste trabalho.

As análises para determinação da temperatura e do tempo de indução cristalina também foram realizadas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> nas seguintes condições:

- Aquecimento: de 25°C (10°C/ min) até 290 °C;
- Isotherma: a 290 °C (5 minutos);
- Resfriamento: de 290 °C (10 °C / min) até 25 °C;

A temperatura e o tempo de indução cristalina foram determinados durante a última etapa, no ciclo de resfriamento controlado da amostra.

O cálculo da porcentagem de cristalinidade, %  $C$ , foi realizado a partir dos resultados de entalpia de fusão cristalina,  $\Delta H_m$ , obtidos na determinação das temperaturas de transição, aplicados na Equação 4.1.

$$\% C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} * 100 \quad (4.1)$$

onde:

%  $C$  = porcentagem de cristalização;

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão cristalina do polímero cristalizável;

$\Delta H_m^{100\%} = 117,2$  J/g, entalpia de fusão cristalina do polímero 100% cristalino [8].

Para a realização das medidas de DSC, foram selecionadas as amostras contendo 6 ppm de negro de fumo, que supostamente apresentariam o comportamento mais crítico durante as medidas.

#### 4.2.3.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Para estudar a influência das partículas de negro de fumo diluídas em sulfato de bário e incorporadas na resina PET, nos processamentos por injeção, extrusão e sopro das composições estudadas neste trabalho, foi realizada a caracterização reológica em regime permanente sob baixas taxas de cisalhamento. Para tal, foram utilizadas as técnicas de reometria rotacional com geometria de placas paralelas e cone – placa.

Para a realização das medidas reológicas, também foram selecionadas as amostras contendo 6 ppm de negro de fumo, que supostamente apresentariam o comportamento mais crítico e possível de ser detectado pelas técnicas utilizadas.

## REOMETRIA ROTACIONAL

As medidas de viscosidade em regime permanente sob baixas taxas de cisalhamento foram realizadas para avaliar o comportamento reológico das composições durante o processamento por extrusão (por exemplo, chapas para termoformagem). Pela mesma técnica pode-se avaliar a influência das partículas de negro de fumo, diluídas em sulfato de bário, na elasticidade das composições através das medidas da primeira diferença de tensões normais (N1).

Estas medidas foram realizadas em um reômetro de deformação controlada Rheometric Scientific ARES, utilizando a geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm e distância entre placas de 1,0 mm. Para os ensaios as placas de amostras injetadas foram cortadas em pequenos quadrados de 25 mm de lado e secas à 160°C por 4 horas em estufa à vácuo antes de serem utilizadas nos ensaios. As medidas foram realizadas à 270 °C em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, e as taxas de deformação variadas entre 0,01 s<sup>-1</sup> e 100 s<sup>-1</sup>.

As medidas de módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') foram realizadas para avaliar as interações físicas entre as partículas e a matriz polimérica e também a elasticidade das composições estudadas.

Estas medidas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada Rheometric Scientific SR200, utilizando a geometria de cone - placa com diâmetro de 25 mm, ângulo de cone de 0,1 rad e abertura entre cone e placa de 0,051 mm. Para a realização das medidas foi utilizada uma tensão de 100 Pa, obtida a partir da curva para determinação do regime de viscoelasticidade linear do PET à 270 °C no intervalo de tensão de 0,1 – 4000 Pa.

As medidas de G' e G'' foram realizadas à 270 °C em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> em uma faixa de frequência ( $\omega$ ) variando entre 0,01 – 500 rad/s, utilizando amostras cortadas em pequenos quadrados de 25 mm de lado e secas previamente à 160 °C por 4 horas em estufa à vácuo.

#### **4.2.3.3 REAQUECIMENTO DA RESINA PET SOB PAINEL DE LÂMPADAS DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

Esta metodologia foi desenvolvida para medir as temperaturas de corpos de prova transparentes de resina PET reaquecidos por radiação na região do infravermelho, para simular as condições de reaquecimento de preformas durante o ciclo de moldagem por estiramento - sopro.

Para tal, foi montada uma câmara de reaquecimento constituída basicamente por um painel de lâmpadas de radiação infravermelha, porta amostras e um pirômetro infravermelho para medidas de temperatura. Em detalhes a câmara de reaquecimento é constituída das seguintes partes:

- a. Painel com 6 lâmpadas de quartzo de 500 Watts com filamento de aquecimento de 12,7 cm, da marca Research, Inc (1);
- b. Ventoinha para proteção das lâmpadas, da marca Research, Inc (2);
- c. Controlador de potência da lâmpada modelo 5620 – Research, Inc (3);
- d. Pirômetro infravermelho Raytec Raynger ST (4) com suporte (5);
- e. Base de apoio para o suporte do pirômetro (6);
- f. Erlenmeyer (7) como suporte de apoio das amostras (8).

Na Figura 4.8 é apresentada a câmara de reaquecimento por radiação na região do infravermelho.



Figura 4.8 Câmara de aquecimento por radiação infravermelha (vista frontal)

A Figura 4.9 mostra a disposição dos componentes na câmara de aquecimento por radiação na região do infravermelho.

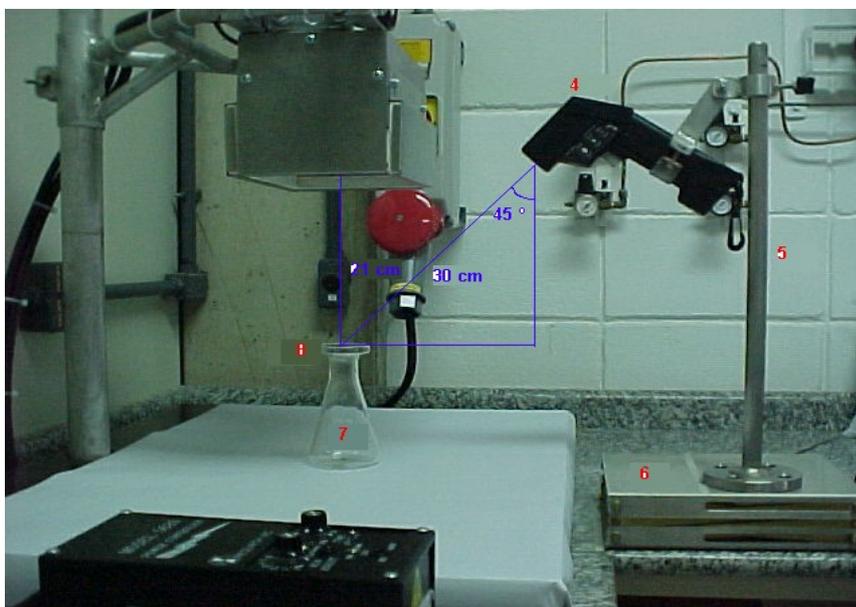


Figura 4.9 Câmara de aquecimento por radiação infravermelha (vista lateral).

Para a realização das medidas foram fixados os seguintes parâmetros:

- a. Distância entre a superfície da amostra e as lâmpadas: 21 cm;
- b. Ângulo de inclinação do pirômetro: 45°;
- c. Distância entre o sensor do pirômetro e a superfície da amostra: 30 cm;
- d. Emissividade de leitura do pirômetro: 95%;
- e. Tipo de amostra: plaquetas injetados de 30 mm x 50 mm x 3 mm;

Esta padronização foi realizada para assegurar uma boa repetibilidade analítica, permitindo a comparação dos resultados. Além disso, para a realização das medidas algumas condições foram estabelecidas como procedimento de medida, a saber:

- a. Ligar o painel de lâmpadas e aguardar 2 minutos para estabilização da temperatura antes de cada medida;
- b. Colocar a plaqueta de resina PET sobre o suporte de amostra;
- c. Medir a temperatura da amostra no centro da placa, posicionando o pirômetro a 30 cm de distância, conforme mostra a Figura 4.9, após 30s;
- d. Retirar a amostra do suporte e mergulhá-la em banho com gelo;
- e. Secar as amostras com papel toalha, e realizar nova medida, repetindo os passos de (b) a (e) por duas vezes, totalizando 3 medidas;
- f. Desligar a lâmpada e aguardar 10 minutos para iniciar as medidas de amostras com outra composição, conforme os passos (a) a (e).

#### **4.2.3.4 ABSORTIVIDADE DO PET MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

Avaliar a performance de reaquecimento das resinas de alta performance contendo absorvedores de radiação infravermelha na sua

composição utilizando máquinas de sopro, é sem dúvida, o modo mais rápido e preciso. No entanto, este tipo de avaliação requer altos investimentos em infraestrutura e envolve grandes quantidades de matéria-prima.

Alguns estudos realizados no Centro de Desenvolvimento PET – CDPET da M&G, mostraram que, para amostras transparentes de polímeros, a avaliação do espectro de radiação na região do infravermelho próximo (NIR - faixa de comprimento de onda utilizada em lâmpadas de reaquecimento nos fornos de máquinas de sopro, entre 700 e 2500 nm) obtém-se resultados muito precisos do desempenho do polímero durante o sopro, através do cálculo de absorvidade,  $a$ , da amostra, tornando desnecessária a sua transformação em preforma e garrafa.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) mede a quantidade de energia refletida por uma amostra ou transmitida através dela. Para análises quantitativas, os espectros são comparados com outros espectros de amostras de mesma matriz e natureza.

Para determinar a absorvidade,  $a$ , nas amostras estudadas neste trabalho foram obtidos os espectros na região do infravermelho próximo – NIR utilizando um aparelho NIRS (Near Infrared Spectroscopy) da marca Foss, modelo NIRSystems 6500, que opera na faixa de comprimentos de onda de 400 a 2498 nm (equivalente a uma faixa de número de ondas de 2500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), instalado no laboratório da Adisseo do Brasil Ltda, pertencente ao CEAN – Centro de Apoio Nutricional, em Santa Maria – RS.

Para a utilização desta técnica na avaliação da influencia do negro de fumo na capacidade de absorção de radiação da resina PET, foi necessário verificar o princípio de funcionamento do aparelho para, se necessário, adequá-lo ao sistema utilizado pelas máquinas de sopro. Uma vez verificado que o sistema de detecção do aparelho NIRS operava por reflectância, foi necessário adaptar no seu porta-amostra uma placa de alumínio polida para promover a reflexão da fração radiação incidente ( $I$ ) transmitida através da amostra, que ao invés de ser refletida e detectada pelo aparelho, seria absorvida pela parede ao fundo do porta-amostra.

Na Figura 4.10 é apresentado um esquema simplificado do sistema de detecção do aparelho NIR utilizado para as análises, adaptado para o sistema de transmissão e absorção que ocorre durante o reaquecimento de preformas no ciclo de sopro.

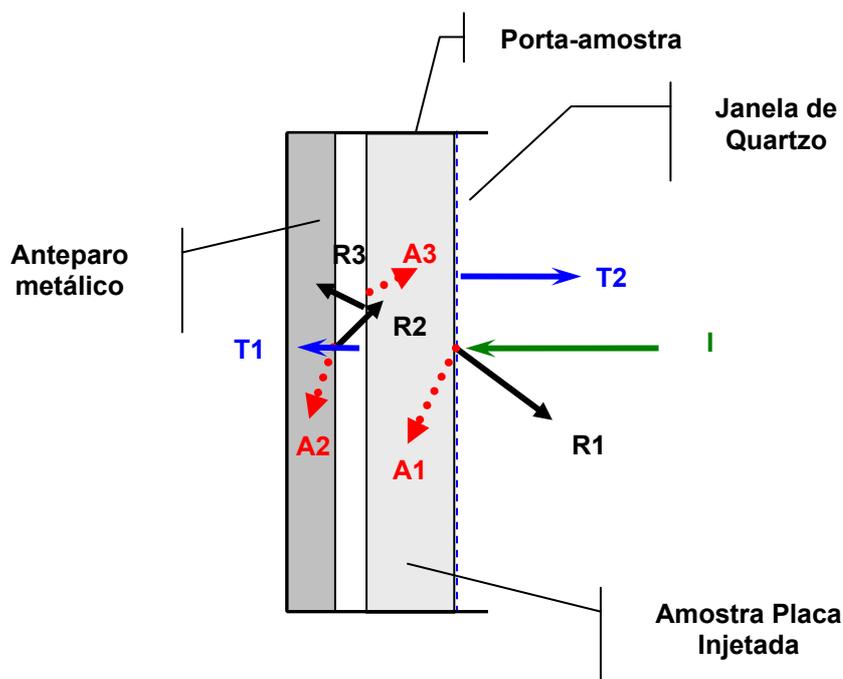


Figura 4.10 Modelo esquemático de transmissão, absorção e reflexão da radiação incidente pelas amostras durante a análise no aparelho NIRS.

onde:

$I$  = energia emitida pelo aparelho;

$A_2$  = fração de energia absorvida pelo anteparo metálico espelhado;

$A_1 + A_3$  = fração de energia absorvida pela amostra;

$R_1$  = fração de energia refletida pela amostra;

$R_2$  = fração de energia refletida pelo anteparo metálico espelhado;

$R_3$  = fração de energia refletida pela amostra devido a  $R_2$ ;

$T_1$  = fração de energia transmitida através da amostra;

$T_2$  = fração de energia retransmitida através da amostra;

$R_1 + T_2$  = Energia captada pelo aparelho (resposta).

O balanço de energia radiante permite estabelecer que o somatório de radiação refletida (R), absorvida (A) e transmitida (T) é igual à energia radiante incidente, ou seja:

$$I = R + A + T \quad (4.2)$$

Aplicando na Equação 4.3 as frações de radiação apresentadas no esquema da Figura 4.5, temos:

$$I = (A1 + A2 + A3) + (R1 + T2) \quad (4.3)$$

Considerando que o anteparo metálico seja totalmente reflectivo, temos que  $A2 \rightarrow 0$ , então:

$$I = (A1 + A3) + (R1 + T2) \quad (4.4)$$

Normalizando, o balanço acima pode ser escrito da forma:

$$1 = a + R \quad (4.5)$$

onde:

$a$  = absorptividade da amostra.

O aparelho fornece os espectros de infravermelho próximo do polímero com  $\text{Log}(1/R)$  na ordenada, e, como R varia com o comprimento de onda ( $\lambda$ ), podemos escrever  $R_\lambda$ , que indica a reflectância em cada comprimento de onda. Os valores de absorptividade ( $a_\lambda$ ) podem ser obtidos pela relação:

$$a_\lambda = 1 - R_\lambda \quad (4.6)$$

A absorptividade total é uma função da absorptividade do polímero em cada comprimento de onda e do espectro de emissão da fonte de radiação, segundo a Equação 4.7:

$$a(\lambda^*, T^*) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} a_\lambda(\lambda) \cdot W_\lambda(\lambda^*, T^*) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} W_\lambda(\lambda^*, T^*) d\lambda} \quad (4.7)$$

onde:

$T$  = temperatura absoluta;

$W(\lambda)$  = poder emissivo espectral de radiação;

$a$  = absorptividade total;

$a_\lambda$  = absorptividade do polímero em cada comprimento de onda; e

\* indica condição da fonte.

O poder emissivo espectral da fonte de radiação  $W(\lambda)$ , por sua vez, pode ser considerado como associado ao do corpo negro ( $W_{b\lambda}$ ), que é uma função da temperatura, segundo a equação desenvolvida por Planck, mostrada na Equação 4.8:

$$W_{b\lambda}(T) = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (4.8)$$

onde:

$W_{b\lambda}(T)$  = poder emissivo monocromático de um corpo negro, na temperatura  $T$ , em kcal/h m<sup>2</sup> μm;

$\lambda$  = comprimento de onda, em μm;

$T$  = temperatura absoluta do corpo, em K;

$C_1 = 3,74 \times 10^8$  kcal μm<sup>4</sup>/ h; e

$C_2 = 1,439 \times 10^4$  μm K.

#### **4.2.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de verificar apenas o aspecto da superfície de fratura da resina PET pura e das suas composições com negro de fumo. As amostras preparadas para as análises de MEV foram mergulhadas em nitrogênio líquido, e após 10 minutos, submetidas à fratura criogênica. Como o objetivo desta investigação era observar apenas a superfície de fratura, e possíveis mudanças no aspecto da morfologia das composições com negro de fumo, não foi realizado nenhum tipo de ataque químico nas amostras. Estas foram apenas recobertas com ouro para a análise.

A morfologia das composições foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG em diversas ampliações e com um a tensão de 20 kV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

#### REOMETRIA EM REGIME PERMANENTE

O comportamento reológico em regime permanente sob baixas taxas de cisalhamento das composições estudadas neste trabalho foi avaliado a partir de reometria em placas paralelas com deformação controlada. Para melhor visualização e análise os resultados foram reunidos na mesma curva, e são apresentados na Figura 5.1.

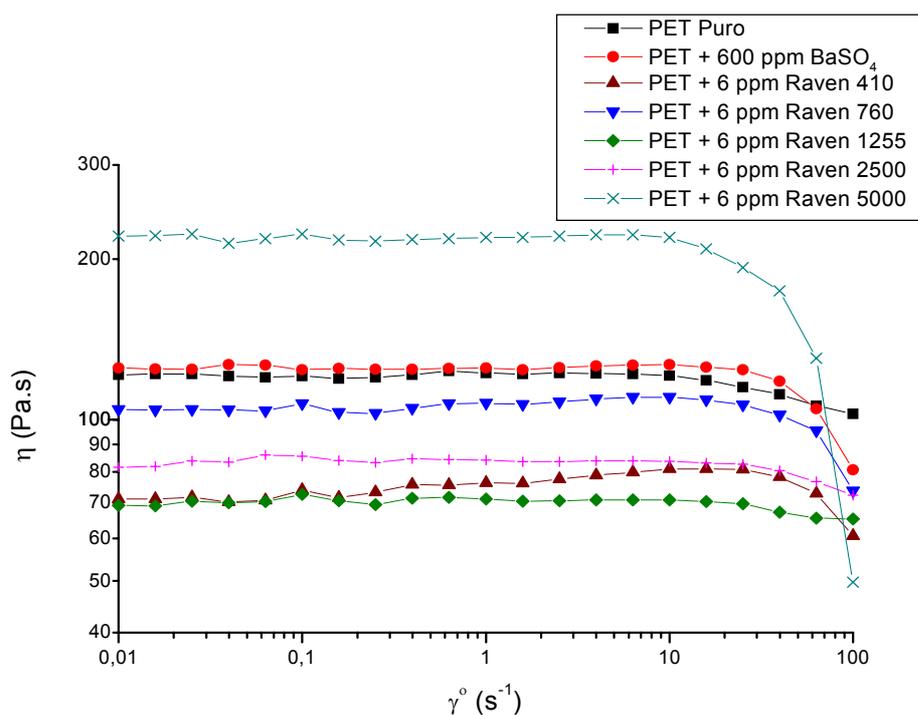


Figura 5.1 Curvas reológicas de viscosidade em regime permanente em função da taxa de deformação por cisalhamento.

Note que as curvas reológicas apresentadas na Figura 5.1 mostraram que o comportamento reológico da amostra de PET puro e sua composição com sulfato de bário são semelhantes, o que denota a pouca ou quase nula

influência do sulfato de bário no comportamento reológico das composições estudadas.

Deste modo, as curvas reológicas apresentadas na Figura 5.1 mostram a influência que os diferentes negros de fumo causam na viscosidade em regime permanente em função da taxa de deformação por cisalhamento, e através destes resultados pode-se verificar que, a resina PET pura e suas composições com negro de fumo, apresentaram comportamento newtoniano entre  $0,01$  e  $10 \text{ s}^{-1}$ , e acima desta faixa o comportamento das amostras mostra tendência de seguir a lei das potências.

A composição de resina PET com os negros de fumo Raven 5000 apresentou um aumento na viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento de aproximadamente 76,8 %, em relação à resina PET pura. Este comportamento é atribuído a sua estrutura alta e o menor tamanho de partícula primária em relação aos demais negros de fumo. O negro de fumo com estrutura alta apresenta um maior número de agregados empacotados, e contém maior quantidade de volume livre do que o negro de fumo de estrutura baixa, o que favorece o enroscamento das cadeias poliméricas da resina PET. Além disso, o fato de ter o menor tamanho de partícula faz com que as partículas do negro de fumo Raven 5000 tenham a maior área superficial disponível para adsorção das cadeias poliméricas, o que também aumenta a interação entre o negro de fumo e o polímero e, portanto, aumenta a viscosidade da composição.

Por outro lado, pode-se verificar que a composição com o negro de fumo Raven 410 e 1255 tiveram suas viscosidades sob baixas taxas de cisalhamento reduzidas em aproximadamente 45%, sem comprometer o comportamento newtoniano do polímero dentro da faixa de taxa de deformação estudada, o que pode significar em escala ampliada a redução do custo energético de transformação de composições similares. Este comportamento é atribuído ao maior tamanho de partícula primária e a estrutura baixa destes negros de fumo, o que fez com que estes modificassem as propriedades da resina PET de modo inverso ao Raven 5000.

A partir dos resultados de reometria em placas paralelas sob deformação controlada, também foram determinadas as mudanças de

elasticidade das composições em relação à resina PET pura. Para tal, foi medida a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) de cada composição em função da taxa de deformação por cisalhamento, e os resultados são apresentados na Figura 5.2.

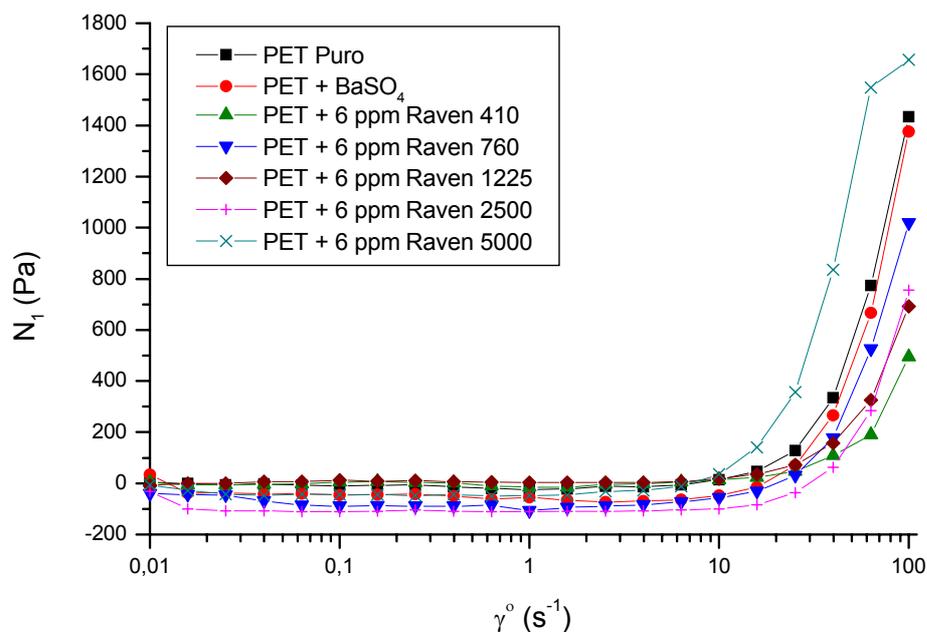


Figura 5.2 Primeira Diferença de Tensões Normais ( $N_1$ ).

As curvas na Figura 5.2 mostram que entre as taxas de deformação de 0,01 a 10  $s^{-1}$ , onde o polímero teve comportamento newtoniano (Figura 5.1), a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) é igual à zero, porém torna-se positiva acima dessa faixa, mantendo o comportamento característico da maioria dos polímeros fundidos. Pode-se verificar que em uma dada taxa de cisalhamento constante, entre 10 e 100  $s^{-1}$ , a elasticidade da composição de PET com o Raven 5000 é maior do que a do PET puro e das demais composições. A razão para este comportamento é atribuída ao fato deste negro de fumo ter o menor tamanho de partícula e estrutura alta, o que favorece a interação entre o negro de fumo e a matriz polimérica, como ocorreu com a viscosidade da composição.

## REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO

As medidas do módulo de armazenamento em cisalhamento,  $G'$ , e módulo de perda em cisalhamento,  $G''$ , das composições estudadas neste trabalho foram realizadas utilizando técnica de reometria cone-placa em regime oscilatório sob tensão controlada.

Na Figura 5.3 são apresentados de modo comparativo os resultados de medidas de  $G'$  em função da frequência ( $\omega$ ) de aplicação da tensão.

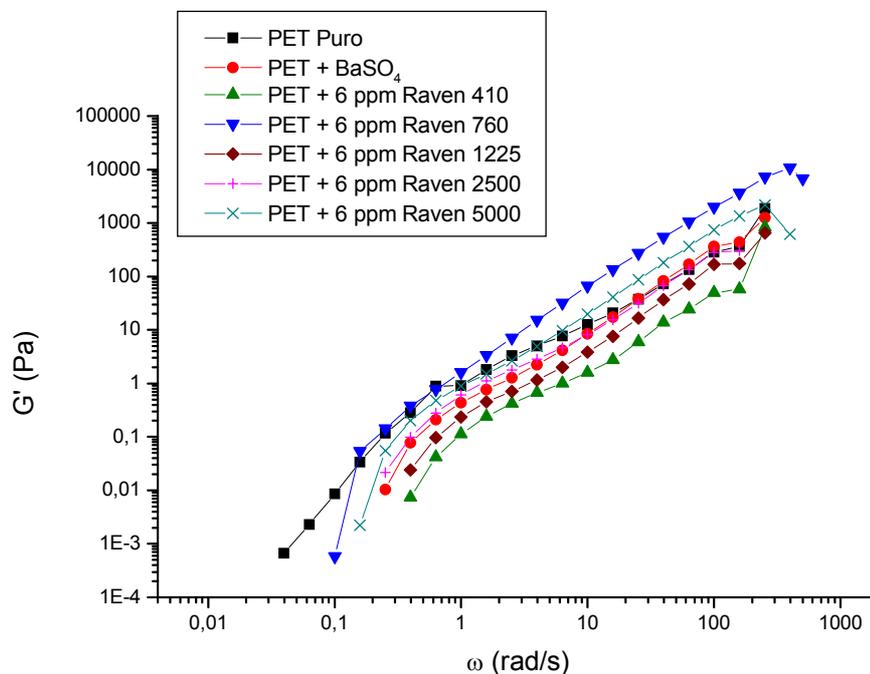


Figura 5.3 Curvas de módulo elástico (ou módulo de armazenamento),  $G'$ .

As medidas de  $G'$  e  $G''$  foram realizadas para avaliar com maior precisão o grau de interação entre as partículas de negro de fumo e a matriz polimérica, e a elasticidade das composições estudadas neste trabalho. Observando a Figura 5.3 pode-se verificar que para frequências acima de 1 rad/s as composições com os negros de fumo Raven 760 e 5000 apresentaram maior módulo de armazenamento,  $G'$ , ou seja, maior elasticidade do que o PET puro. Baseado nas características físicas dos negros de fumo estudados, o resultado

observado para a composição com o Raven 760 pode ser considerado atípico, visto que o mesmo tem um tamanho de partícula primária maior que o do Raven 5000, e estrutura considerada baixa. No entanto, não se pode descartar a hipótese desta composição ter apresentado uma qualidade de mistura dispersiva e distributiva melhor que as demais composições, o que poderia ter contribuído com o aumento de elasticidade. Quanto ao resultado apresentado pela composição com o Raven 5000, este apenas reforça os resultados obtidos anteriormente com as medidas de viscosidade e primeira diferença de tensões normais.

Na Figura 5.4 são apresentados os resultados de  $G''$ , que também mostram a influência dos pigmentos de negro de fumo e suas interações com a matriz polimérica no módulo de perda do comportamento reológico das composições estudadas neste trabalho.

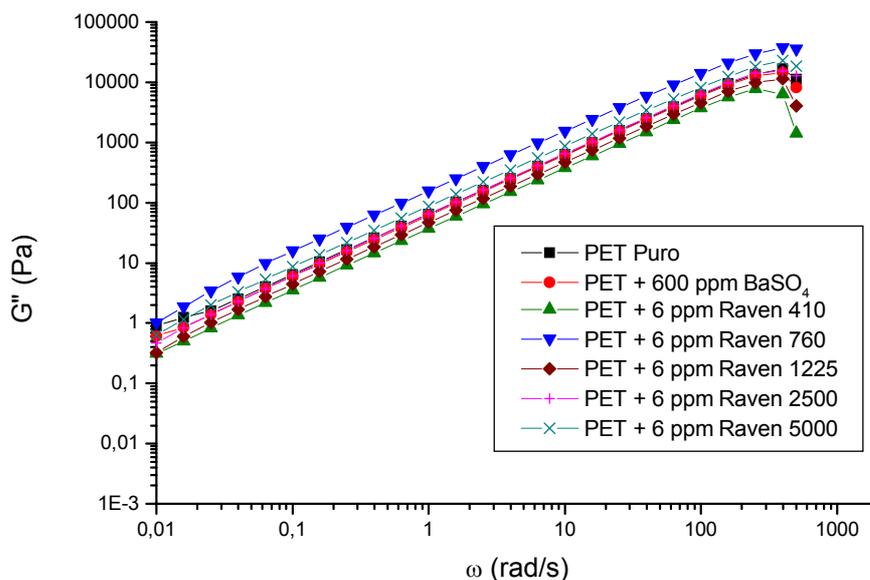


Figura 5.4 Curvas de módulo de perda,  $G''$ .

## 5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

As análises de DSC foram realizadas em amostras retiradas das placas injetadas de cada uma das composições estudadas neste trabalho.

Para medir o erro analítico da técnica e do equipamento empregados nestas análises, foi considerado o valor de 3 vezes o desvio padrão obtido para uma amostra do padrão Índio (In). Deste modo, sendo este desvio padrão igual a 0,3173 °C temos um erro analítico de aproximadamente 1°C.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), e porcentagem de cristalinidade ( $\% C$ ), obtidas para cada uma das amostras. Estas medidas foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento das amostras de 25 °C (10°C/min) até 290°C (recozimento).

Tabela 5.1 Medidas das transições térmicas e porcentagem de cristalinidade do PET puro e suas composições com BaSO<sub>4</sub> e negro de fumo.

Composição	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	%C
PET Puro	79	145	29,69	249	38,12	32,5
PET + BaSO <sub>4</sub>	78	138	14,14	247	39,26	33,5
PET + 6 ppm Raven 410	77	135	7,76	249	41,14	35,1
PET + 6 ppm Raven 760	78	137	7,30	249	41,84	35,7
PET + 6 ppm Raven 1255	78	138	6,30	249	38,49	32,8
PET + 6 ppm Raven 2500	77	134	9,07	248	39,88	34,0
PET + 6 ppm Raven 5000	77	136	15,17	247	40,13	34,2

Na Figura 5.5 são apresentadas de modo comparativo as curvas de DSC do PET puro e das demais composições estudadas neste trabalho.

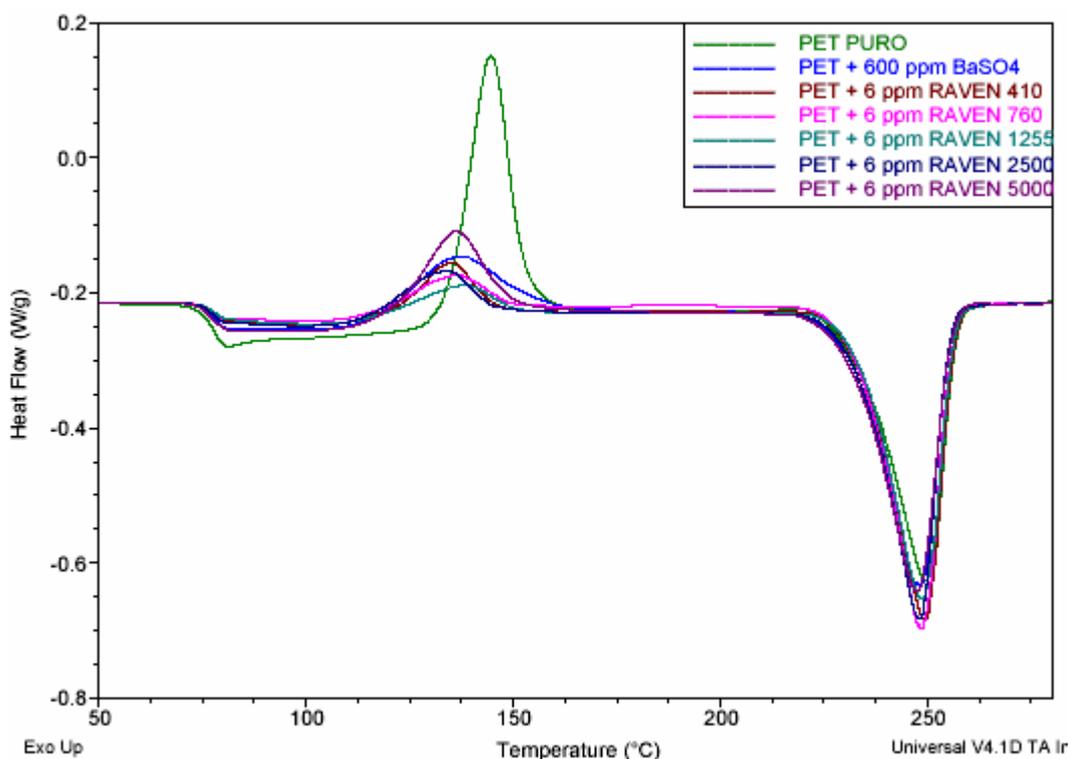


Figura 5.5 Curvas de DSC do PET puro e das composições com BaSO<sub>4</sub> e negro de fumo [25 °C (10°C/min) até 290°C].

Considerando o erro analítico de 1°C, pode-se verificar que a presença das partículas de negro de fumo diluídas em sulfato de bário contribuiu significativamente com a redução da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e do valor da entalpia de cristalização,  $\Delta H_c$ . O aumento nos valores de %  $C$ , em relação ao PET puro, obtidos a partir do  $\Delta H_m$  indica que os pigmentos dispersos na matriz polimérica podem atuar como agentes nucleantes; Já as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão cristalina ( $T_m$ ), que dependem principalmente da estrutura do polímero, sofreram alterações pouco significativas.

De modo geral, observa-se que cristalização das composições de PET com sulfato de bário e negro de fumo ocorreu em temperaturas menores do que o PET puro, o que reforça a hipótese das partículas impregnadas no polímero atuarem como agentes nucleantes. Os resultados de DSC mostraram que a composição com o negro de fumo Raven 2500 apresentou uma redução de aproximadamente 7,7 % na temperatura de cristalização, ( $T_c = 134$  °C).

Este comportamento é atribuído principalmente à alta área superficial de suas partículas primárias e, conseqüentemente, a área superficial de seu agregado primário, que devido ao reduzido tamanho de partícula tende a formar agregados de formato esférico, o que favorece a adsorção das cadeias poliméricas em sua superfície e, portanto, aumenta a taxa de nucleação dos cristais.

No entanto, analisando os resultados de redução da temperatura de cristalização,  $T_c$ , para as demais composições, pode-se verificar que além da contribuição atribuída à área superficial disponível para adsorção das cadeias poliméricas, deve existir um tamanho crítico para o agregado primário que favorece a nucleação. Note que a composição com o negro de fumo Raven 5000, apesar de ter o menor tamanho de partícula primária, não foi a que apresentou a maior redução de  $T_c$ , devido à formação de agregados muito pequenos; já as composições com os negros de fumo Raven 410, 760 e 1255 apresentaram reduções 6,5%, 5,7% e 4,6%, respectivamente.

De acordo com características físicas destes negros de fumo, todos foram classificados como sendo de estrutura baixa, mas se forem comparados entre si, pode-se verificar que a intensidade de empacotamento de suas partículas deve variar em função do diâmetro de suas partículas primárias, de modo que o maior tamanho de partícula contribua para a formação de agregados menos densos com maior porosidade, o que possibilita maior interação do negro de fumo com as cadeias poliméricas e, portanto, favorece o fenômeno de nucleação.

Avaliando os valores de porcentagem de cristalinidade, pode-se verificar que a composição com o negro de fumo Raven 5000 apresentou a maior entalpia de fusão cristalina, ou seja, a maior quantidade de energia necessária para fundir totalmente os cristais da estrutura polimérica e, conseqüentemente, a maior porcentagem de cristalização. Considerando que este não foi o negro de fumo que exibiu o maior adiantamento da ocorrência de nucleação, a sua morfologia deve ser predominantemente constituída por cristais grandes e mais homogêneos, com maior resistência térmica do que apresentam as demais composições.

Para avaliar com maior precisão a ação dos pigmentos de negro de fumo como nucleantes, e a mudança de cristalinidade das composições, foram medidas as temperaturas de cristalização no resfriamento ( $T_{cc}$ ) à partir do estado fundido. Estas medidas foram realizadas no mesmo equipamento DSC, com resfriamento controlado de 290°C (10 °C/min) até 25 °C em atmosfera inerte de  $N_2$ .

Na Figura 5.6 são apresentadas de modo comparativo as curvas de cristalização, onde podem ser verificadas as medidas de temperatura de cristalização durante o resfriamento do polímero a partir do estado fundido.

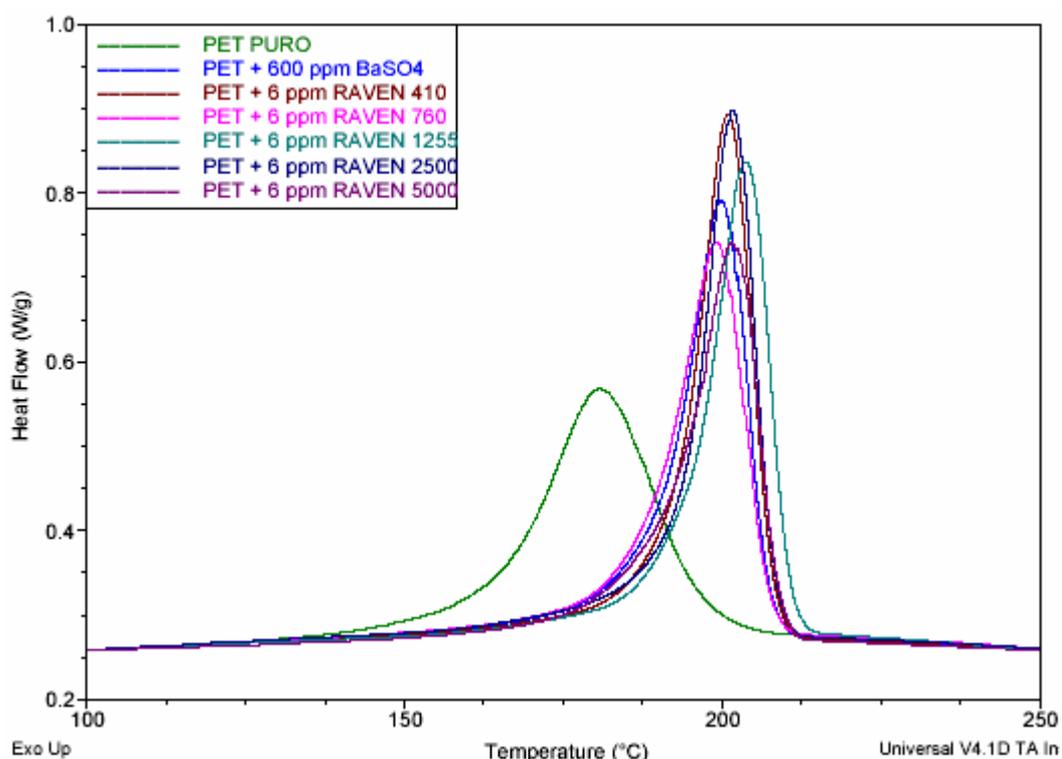


Figura 5.6 Medidas das temperaturas cristalização durante o resfriamento controlado do polímero a partir do estado fundido [290°C (10 °C/min) até 25 °C].

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados das medidas de temperatura de cristalização por resfriamento ( $T_{cc}$ ), obtidas a partir das curvas de DSC apresentadas na Figura 5.6.

Tabela 5.2 Resultados das medidas de temperatura de cristalização no resfriamento do PET puro e de suas composições com negro de fumo.

Composição	Temperatura de Cristalização no Resfriamento			
	$\Delta H_c$ (J/g)	% Cristalinidade	On Set (°C)	Pico (°C)
PET Puro	41,13	35,1	197	181
PET + BaSO <sub>4</sub>	42,35	36,1	207	200
PET + 6 ppm de Raven 410	44,85	38,3	208	201
PET + 6 ppm de Raven 760	41,56	35,5	207	199
PET + 6 ppm de Raven 1255	41,94	35,8	211	204
PET + 6 ppm de Raven 2500	44,63	38,1	208	202
PET + 6 ppm de Raven 5000	39,97	34,1	209	201

De modo geral, os resultados de entalpia de cristalização,  $\Delta H_c$ , e porcentagem de cristalinidade, %  $C$ , apresentados na Tabela 5.2 confirmaram a atuação dos pigmentos de negro de fumo dispersos em sulfato de bário como nucleantes.

Considerando esta a metodologia mais indicada para medir a temperatura de indução cristalina e o erro analítico de 1°C, observa-se que as composições com o negro de fumo Raven 1255 e 5000 foram aquelas em que a cristalização iniciou em temperaturas mais altas, durante o resfriamento controlado da resina a partir do estado fundido. Diferentemente da avaliação dos resultados realizada anteriormente, a partir das curvas de DSC, estes resultados mostram que as composições que apresentaram adiantamento ou aceleração do fenômeno de nucleação foram aquelas que contêm os negros de fumo de menor pH, ou seja, aqueles que durante o processo de fabricação são oxidados para aumentar o teor de grupos oxigenados presentes na superfície de suas partículas.

Como foi visto na revisão bibliografia, a presença destes grupos oxigenados na superfície das partículas diminui o pH do negro de fumo e modifica sua polaridade, e favorece sua dispersão no polímero fundido, quando este é polar. A boa dispersão dos pigmentos minimiza a formação de aglomerados e favorece a ocorrência de pequenos agregados primários de maior área superficial disponível para adsorção das cadeias poliméricas, e contribui com o fenômeno de nucleação.

Analisando separadamente pode-se verificar o negro de fumo Raven 5000 reúne características físicas como o menor tamanho de partícula primária e porosidade alta que teoricamente favorecem a adsorção das cadeias poliméricas na superfície de suas partículas, sem considerar a hipótese de que existe um tamanho crítico de agregado primário que favoreça a nucleação.

A diferença nas temperaturas de cristalização por resfriamento ( $T_{cc}$ ) medidas para as demais composições com os negros de fumo Raven 410, 760 e 2500 é pouco significativa para permitir uma análise mais detalhada entre elas, e os valores calculados de porcentagem de cristalinidade não foram explorados porque dependem diretamente do valor de entalpia de cristalização que pode variar significativamente em função dos critérios utilizados pelo operador do DSC quando definiu as áreas de pico para seu cálculo.

### 5.3 MEDIDAS DE COR $L^*$ $a^*$ $b^*$

O objetivo destas medidas foi verificar a influência do tipo e do teor de negro de fumo na cor do produto acabado, cujos limites máximos admissíveis adotados neste estudo foram àqueles apresentados na especificação de produto da resina Tecna S80 SP produzida e comercializada pela Rhodia-ster até 2003, ou seja,  $L^* = 79.0 \pm 3.0$  e  $b^* = -3.0 \pm 1.5$ .

Na Figura 5.7 são apresentados os resultados de medidas de cor  $L^*$  em função do tipo e do teor de negro de fumo adicionado na resina PET. Estes mostram que os valores de cor  $L^*$  são inversamente proporcionais ao teor de negro de fumo impregnado na resina PET, ou seja, os valores de  $L^*$  diminuiriam com o aumento do teor de negro de fumo na resina PET, devido ao escurecimento do polímero. Deve-se aqui considerar que, de acordo com a metodologia empregada para esta avaliação, um corpo totalmente transparente apresenta cor  $L^*$  igual a 100, enquanto que um corpo totalmente negro apresenta cor  $L^*$  igual à zero.

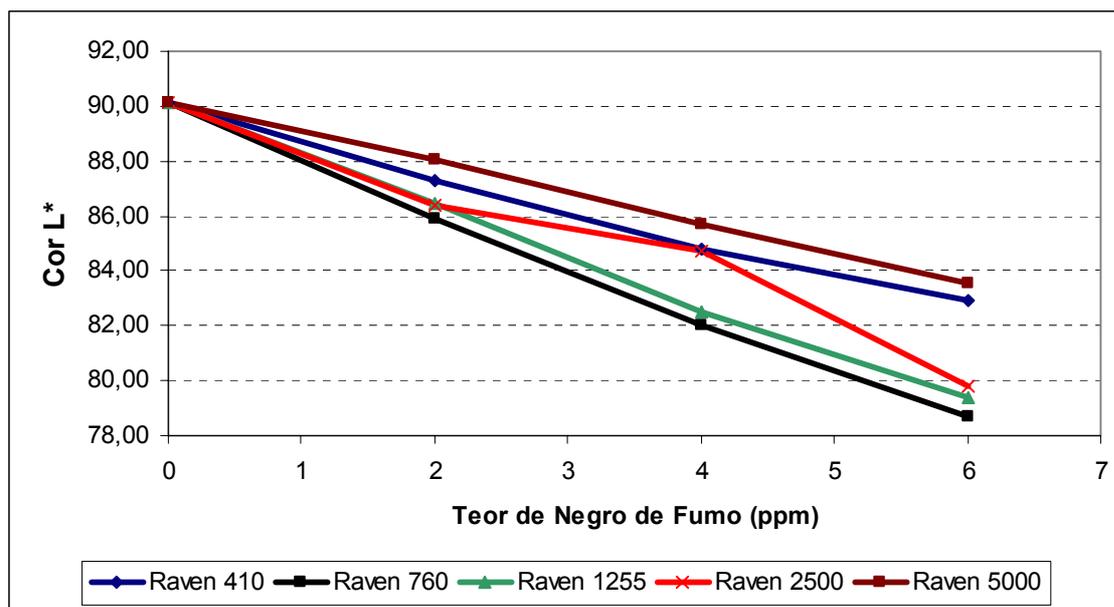


Figura 5.7 Influência do tipo e do teor de negro de fumo na cor L\*.

De modo geral, observa-se que a adição de 6 ppm de negro de fumo no polímero contribuiu com uma redução de cor L\* entre 7 e 12%, dependendo do negro de fumo utilizado. Indiretamente a redução de cor L\* significa redução da transparência do polímero. As diferenças nos resultados de cor L\* observadas entre as composições com os diferentes tipos de negro de fumo são atribuídas as diferentes forças de tingimento e o tom pleno característicos de cada negro de fumo. Características estas definidas controladas pela estrutura primária do negro de fumo, ou seja, o seu tamanho de partícula primária e do tamanho dos agregados.

Na Figura 5.7 observa-se que a composição com o negro de fumo Raven 5000 apresenta a menor redução no valor de cor L\* nos três teores de dosagem. A razão é que este negro de fumo tem boa capacidade de dispersão devido à sua estrutura alta, o que o faz exibir um tom de negro menor e, portanto, menor poder de escurecimento da resina PET; já a composição com o negro de fumo Raven 410 que também apresentou uma pequena redução nos valores de cor L\* para os teores de negro de fumo que foram estudados, tem este comportamento atribuído ao grande tamanho de partícula primária e,

conseqüentemente, menor área superficial que resulta no seu baixo poder de tingimento e escurecimento da resina.

Observa-se que a composição com o negro de fumo Raven 760 foi a que apresentou a maior redução no valor de cor  $L^*$ , alcançando 12% para o teor de 6 ppm. Mesmo assim, os seus valores de  $L^*$  atenderam o limite máximo de cor  $L^*$  adotado para este estudo, o equivalente a cor  $L^*$  de  $79,0 \pm 3,0$ . A razão deste comportamento é a estrutura baixa que favorece o aumento do seu poder de tingimento e escurecimento da resina.

Como esperado, os resultados de cor  $a^*$  e  $b^*$  não necessariamente deveriam apresentar a mesma correlação com o teor de negro de fumo adicionado na resina como ocorreu com a cor  $L^*$ , pois estes não dependem exclusivamente das características físicas e estrutura do negro de fumo, mas podem ser muito influenciados pela cor da resina PET base, ou seja, as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  podem ser alteradas em função do uso de corantes ou pigmento, e da intensidade de degradação térmica e termooxidativa que ocorre durante a fabricação, a secagem e o processamento do polímero.

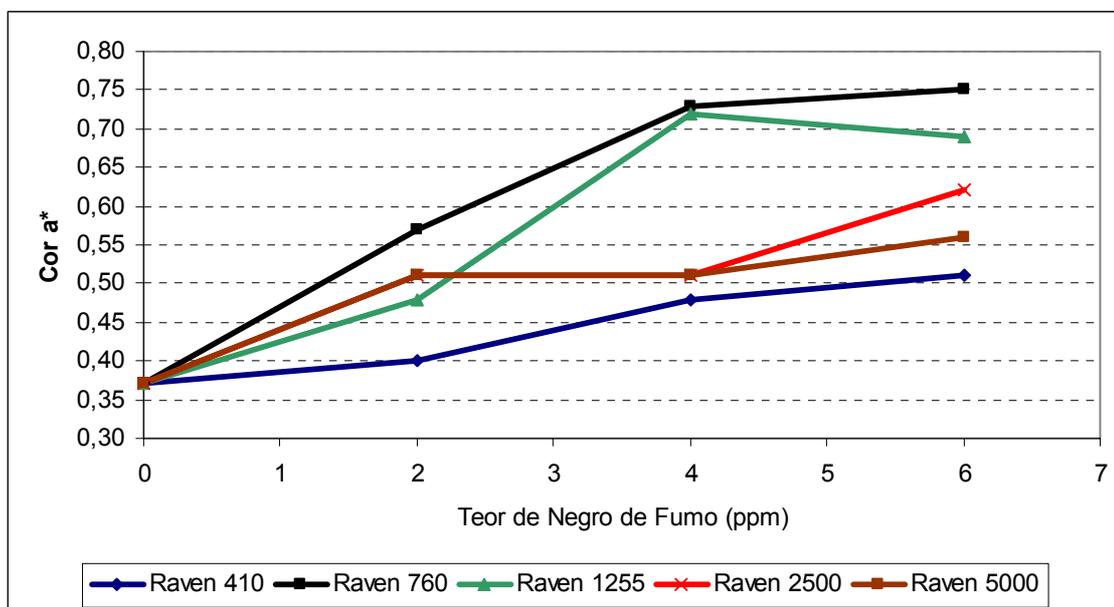


Figura 5.8 Influência do tipo e do teor de negro de fumo na cor  $a^*$ .

Analisando os resultados de cor  $a^*$  apresentados na Figura 5.9, observa-se que as medidas de cor  $a^*$  tendem a aumentar com o aumento do teor de negro de fumo impregnado no polímero, ou seja, a adição do negro de fumo deslocou a cor das composições no sentido da cor vermelha, dentro do espaço de cor  $L^* a^* b^*$ . Os valores de cor  $a^*$  medidos mostraram um aumento entre 21 e 89% em relação à cor de referência do PET (dosagem nula) para uma dosagem de 6 ppm de negro de fumo. A intensidade deste efeito depende do tipo de negro de fumo.

Como a literatura disponível não trata especificamente da relação entre as características do negro de fumo e a cor  $a^*$  das misturas com polímeros, e os subtons de negro de fumo conhecido são o azul e o marrom, o comportamento de cor  $a^*$  apresentado pelas composições estudadas é atribuído a uma possível recomposição de tons promovidos pela adição do negro de fumo na resina, que desloca a cor da composição na direção do vermelho dentro espaço  $L^* a^* b^*$ .

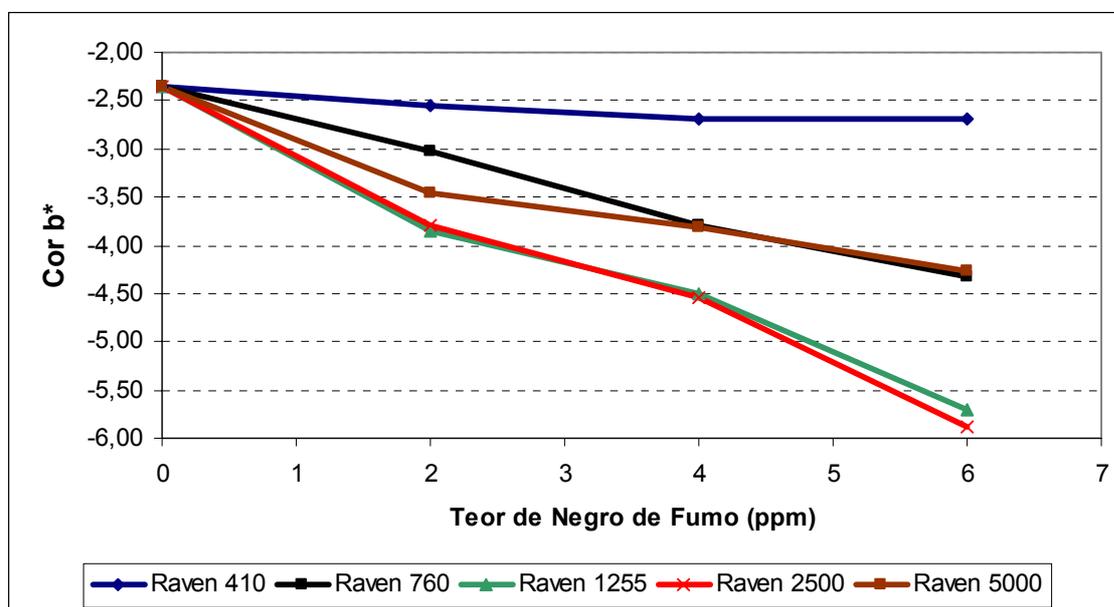


Figura 5.9 Influência do tipo e do teor de negro de fumo na cor  $b^*$ .

De modo geral, os resultados de cor  $b^*$  apresentados na Figura 5.9 mostram que os negros de fumo utilizados neste trabalho apresentaram uma

tendência de aumento da cor  $b^*$  em função do aumento do teor de negro de fumo adicionado na resina PET, ou seja, a adição do negro de fumo deslocou a cor  $b^*$  das composições no sentido da cor azul. Este comportamento é atribuído a subtom de tingimento azul dos negros de fumo estudados neste trabalho.

Observa-se que a composição com o Raven 410 foi a que apresentou o menor deslocamento da cor  $b^*$  na direção azul, atingindo aproximadamente 12,5% para a adição de até 6 ppm de negro de fumo em relação à cor de referência do PET (dosagem nula), e apesar de também ter o subtom de tingimento azul, característico dos negros de fumo com maior tamanho de partícula, a área superficial baixa reduz o seu poder de tingimento, e minimiza o seu efeito sobre a cor  $b^*$  da composição.

Por outro lado, foi verificado que as composições com os negros de fumo Raven 1255 e 2500 deslocaram significativamente a cor  $b^*$  na direção azul, atingindo até 146% para a dosagem de 6 ppm em relação ao PET referência. A razão é que o negro de fumo Raven 1255 apresenta subtom de tingimento azul, que associado a sua estrutura baixa, aumenta o seu poder de tingimento e, portanto, desloca a cor  $b^*$  da composição no sentido azul; Já o Raven 2500 tem o seu comportamento atribuído à sua alta área superficial que o faz exibir um alto poder de tingimento, que associada ao seu subtom azul favorece o deslocamento da cor. Note que para a composição com o Raven 5000 a intensidade da estrutura alta, que diminui o seu poder de tingimento, fez com que o deslocamento da cor  $b^*$  no sentido azul ficasse em uma posição intermediária em relação aos outros negros de fumo estudados.

Deve-se considerar que a cor  $b^*$  corresponde à medida de cor na direção amarelo – azul do produto acabado. Deste modo, um pigmento de negro de fumo que não comprometa a medida de cor  $b^*$  com o aumento do teor adicionado no polímero, torna-se muito interessante para aplicações em embalagem. Note que o resultado de cor  $L^*$  apresentado pela composição com o Raven 410 permaneceu entre os resultados com menor redução na transparência do produto acabado, ao longo de toda a faixa de dosagem estudada e, finalmente, as medidas de cor  $a^*$  e  $b^*$  para este mesmo negro de

fumo apresentaram os menores valores obtidos no estudo, o que demonstra o um bom desempenho em propriedades óticas para aplicações em embalagens.

#### **5.4 MEDIDAS DO REAQUECIMENTO DA RESINA PET EM PAINEL DE LÂMPADAS DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA**

As medidas de reaquecimento dos corpos de prova sob radiação infravermelha foram realizadas com a potência emissiva das lâmpadas de radiação infravermelha em três condições: 50%, 75% e 100%. Como foi visto no item 3.2.3 (Figura 3.17), o aumento da potência emissiva da lâmpada faz com que o pico de máxima intensidade de radiação infravermelha do seu espectro de emissão seja deslocado na direção dos menores comprimentos de onda da radiação luminosa, nesta condição a radiação é emitida com maior frequência e, portanto, tem maior sua capacidade de penetração no corpo de prova analisado, o que favorece o processo de reaquecimento.

Estas medidas foram realizadas em duas etapas: (1) Determinação do erro analítico, considerando este o valor equivalente a três vezes o desvio padrão obtido para amostras de PET puro, e (2) as temperaturas de referência para as medidas, obtidas para os três níveis de dosagem de negro de fumo. Para esta última etapa, foram consideradas as amostras de PET puro e PET impregnado com os três teores de sulfato de bário utilizados para diluição do negro de fumo que foi impregnado a 2, 4 e 6 ppm.

O desvio padrão medido a partir dos resultados de aumento de temperatura nas amostras de PET puro, para os três ajustes de potência emissiva foi de aproximadamente 0,7 °C, o que resultou em um erro analítico de 2,1 °C.

As temperaturas de referência foram estabelecidas a partir das medidas do aumento de temperatura nas amostras de PET puro e PET impregnado com sulfato de bário, para os três teores utilizados para diluir o teor dos pigmentos de negro de fumo durante a preparação das amostras. Os resultados destas medidas são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Determinação das temperaturas de referência em PET puro para medidas de reaquecimento com potência emissiva de 50, 75 e 100%.

Composição	Teor de Equivalente de Negro de Fumo (ppm)	Potência da Lâmpada (%)		
		50	75	100
		Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)
PET PURO	Ref.	57	65	70
PET + BaSO <sub>4</sub>	2	57	65	71
	4	57	65	71
	6	57	65	72
<b>Média</b>		57	65	71

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.3, pode-se verificar que a partir desta metodologia a adição do sulfato de bário não contribuiu significativamente com o aumento de temperatura da resina PET exposta à radiação infravermelha.

Note que os valores das medidas de temperatura obtidas para as amostras contendo BaSO<sub>4</sub> foram aproximadamente iguais aos valores obtidos para PET puro. Por isso, foram considerados como temperaturas de referência os valores médios de temperatura, obtidos em cada condição de ajuste de potência emissiva.

Tendo estabelecido os valores de temperatura de referência foram realizadas medidas subseqüentes. Os resultados de aumento de temperatura obtidos nas composições contendo os pigmentos de negro de fumo são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Porcentual de aumento de temperatura no reaquecimento das composições contendo os pigmentos de negro de fumo.

Composição	Teor de Negro de Fumo (ppm)	Potência da Lâmpada (%)					
		50		75		100	
		Temp. (°C)	Aumento (%)	Temp. (°C)	Aumento (%)	Temp. (°C)	Aumento (%)
<b>PET PURO</b>	Ref.	56,6	-	65,1	-	71,0	-
<b>PET + Raven 410</b>	2	58,2	2,8	66,2	1,7	71,3	0,4
	4	60,1	6,2	71,8	10,3	73,8	3,9
	6	62,1	9,7	74,8	14,9	75,2	5,9
<b>PET + Raven 760</b>	2	57,6	1,8	67,4	3,5	72,2	1,7
	4	61,0	7,8	68,8	5,7	73,6	3,7
	6	63,2	11,7	69,6	6,9	75,7	6,6
<b>PET + Raven 1255</b>	2	57,8	2,1	65,3	0,3	71,8	1,1
	4	58,9	4,1	67,6	3,8	72,8	2,5
	6	61,3	8,3	72,8	11,8	73,9	4,1
<b>PET + Raven 2500</b>	2	59,0	4,2	66,2	1,7	71,7	1,0
	4	60,0	6,0	67,8	4,1	72,7	2,4
	6	61,2	8,1	69,8	7,2	74,2	4,5
<b>PET + Raven 5000</b>	2	57,8	2,1	65,2	0,2	71,9	1,3
	4	61,2	8,1	69,2	6,3	72,9	2,7
	6	64,1	13,3	71,5	9,8	74,1	4,4

Para a análise dos resultados apresentados na Tabela 5.4 deve-se considerar que o fenômeno de absorção da radiação infravermelha durante o reaquecimento ocorre em função de alguns fatores que ocorrem simultaneamente:

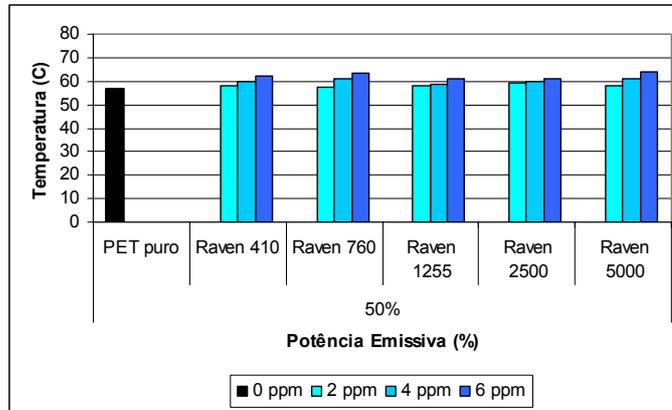
- a. A transmissão da energia radiante através da amostra;
- b. A potência emissiva da fonte;
- c. A absorção da energia radiante pela amostra escurecida devido à adição de negro de fumo;
- d. A interferência no caminho ótico na radiação pelas partículas e agregados de negro de fumo presentes na matriz polimérica;

- e. A absorção e o retroespalhamento da energia radiante pelas partículas e agregados de negro de fumo no interior da matriz polimérica;
- f. A interação da radiação com os grupos orgânicos do polímero e grupos oxigenados adsorvidos na superfície das partículas de negro de fumo;

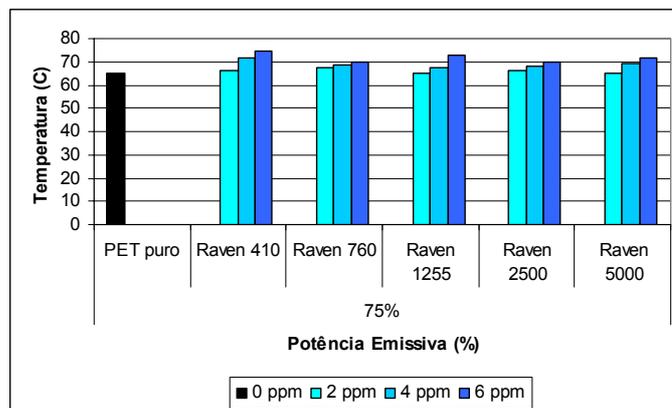
De modo geral os resultados de temperatura de reaquecimento obtidos através desta metodologia mostraram que o aumento porcentual de temperatura nas amostras diminuiu à medida que a potência emissiva da fonte aumentou, ou seja, a variação entre a temperatura da amostra de PET sem a adição de negro de fumo e as composições estudadas foi menor para as temperaturas mais elevadas da fonte. Este fenômeno é atribuído às condições de realização das medidas, ou seja, com a potência emissiva da fonte ajustada em 50%, a quantidade de energia que alcança a amostra e, é transmitida através dela, é menor do que a quantidade de energia disponível para potências ajustadas em 75 e 100%. Assim, sob condições limitadas de potência emissiva, a utilização do negro de fumo como absorvedor de radiação infravermelha torna-se fundamental para o processo de reaquecimento. O teor e o tipo de negro de fumo adicionado ao polímero contribuem de forma significativa com o fenômeno de absorção da radiação infravermelha pelo polímero.

Sabe-se que o aumento da potência emissiva favorece o deslocamento do pico de máxima intensidade do espectro de radiação na direção dos menores comprimentos de onda (região do infravermelho próximo, entre 700 e 2500 nm). O aumento da potência emissiva aumenta a frequência da radiação, e aumenta a sua capacidade de penetração e reaquecimento da amostra pela transmissão. Além disso, quando o pico de máxima intensidade de radiação é deslocado para os menores comprimentos de onda, este é sobreposto sobre a uma região do espectro de absorção do polímero onde se concentram as bandas de maior capacidade de absorção da energia radiante, favorecendo o reaquecimento.

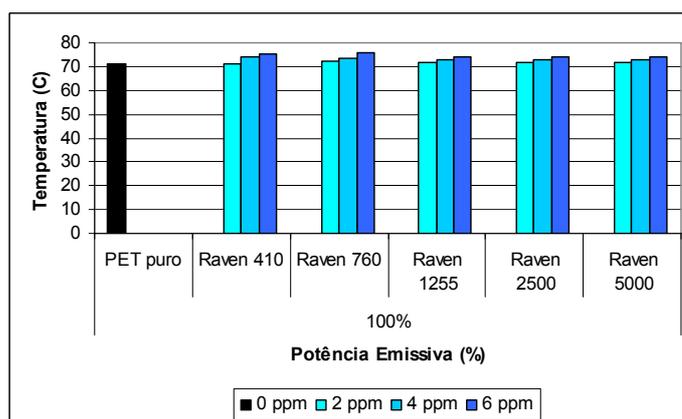
Na Figura 5.10 são apresentados os resultados de temperatura de reaquecimento das composições com variação da potência emissiva da fonte.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.10 Temperatura das composições após o reaquecimento sob radiação infravermelha com variação da potência emissiva da fonte: (a) 50%, (b) 75% e (c) 100%.

Note que, com o aumento da potência emissiva da fonte, a temperatura nas composições aumentou significativamente. Por exemplo, a amostra de PET sem a adição de negro de fumo registrou um aumento de aproximadamente 15°C, o equivalente a 24%, durante a medida com 100% de potência emissiva. No entanto, o ganho porcentual de temperatura entre as amostras com adição de negro de fumo foi reduzido, como mostra a Figura 5.11.

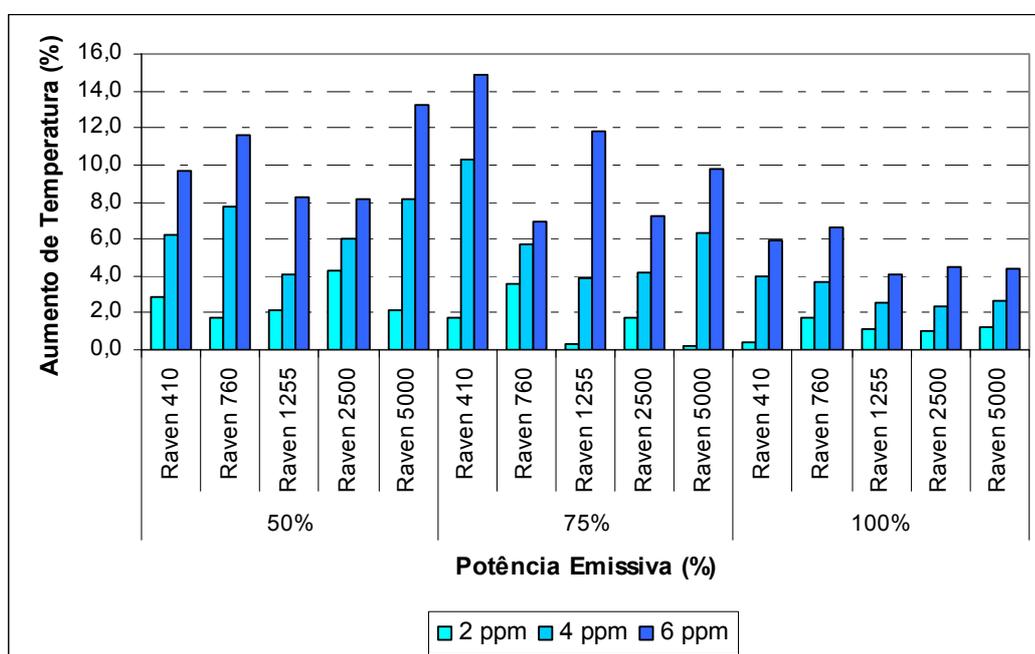


Figura 5.11 Aumento porcentual de temperatura das composições em função do tipo e teor de negro de fumo, e da potência emissiva da fonte.

Observa-se, por exemplo, que sob uma potência emissiva de 50% a composição com 6 ppm de Raven 5000 apresentou um ganho de temperatura de 13,2%, equivalente a um aumento de 8°C, em relação ao PET sem negro de fumo. Com o aumento da potência emissiva para 100%, este ganho foi reduzido para 4,5%, equivalente a um aumento de 3°C.

A partir destes resultados, pode-se concluir que os fatores que controlam o fenômeno de absorção da radiação infravermelha contribuem em maior ou menor intensidade de acordo com as condições de ajuste do processo. Então,

recomenda-se que as lâmpadas de reaquecimento sejam sempre ajustadas na máxima potência emissiva. Mesmo tendo registrado um menor ganho porcentual de temperatura, os resultados mostraram que os ganhos absolutos nas temperaturas de reaquecimento foram maiores com a potência emissiva ajustada em 100%.

## **5.5 ABSORTIVIDADE DO PET MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

A absortividade total ( $a$ ) das composições estudadas neste trabalho foi determinada com o objetivo de avaliar a influência do negro de fumo na capacidade de absorção da radiação infravermelha da resina PET. A absortividade de cada amostra foi calculada a partir da Equação 4.8.

Para tal, foram considerados os dados espectrais de cada composição, obtidos por espectroscopia na região do infravermelho próximo, e o espectro de radiação de um corpo negro, dado pela Equação 4.9, conhecida com equação de Planck. Esta equação também representa o espectro de radiação emissiva das lâmpadas de quartzo utilizadas em máquinas de sopro comerciais que emitem radiação na região do infravermelho próximo.

Como foi detalhado na fundamentação teórica, o pico de máxima intensidade de radiação emissiva da fonte é uma função do comprimento de onda da radiação e da temperatura de filamento da lâmpada utilizada para o reaquecimento do polímero. Deste modo, para a determinação do espectro de emissão da radiação foi considerada a temperatura de 2800 K, equivalente à temperatura do filamento de lâmpadas comerciais. Na Figura 5.12 são apresentados os espectros de radiação emissiva da fonte que foram calculados para três temperaturas do filamento: 2000 K, 2500 K e 2800 K. Note que ocorre o deslocamento do pico de máxima intensidade de radiação emissiva na direção dos menores comprimentos de onda em função do aumento da temperatura do filamento.

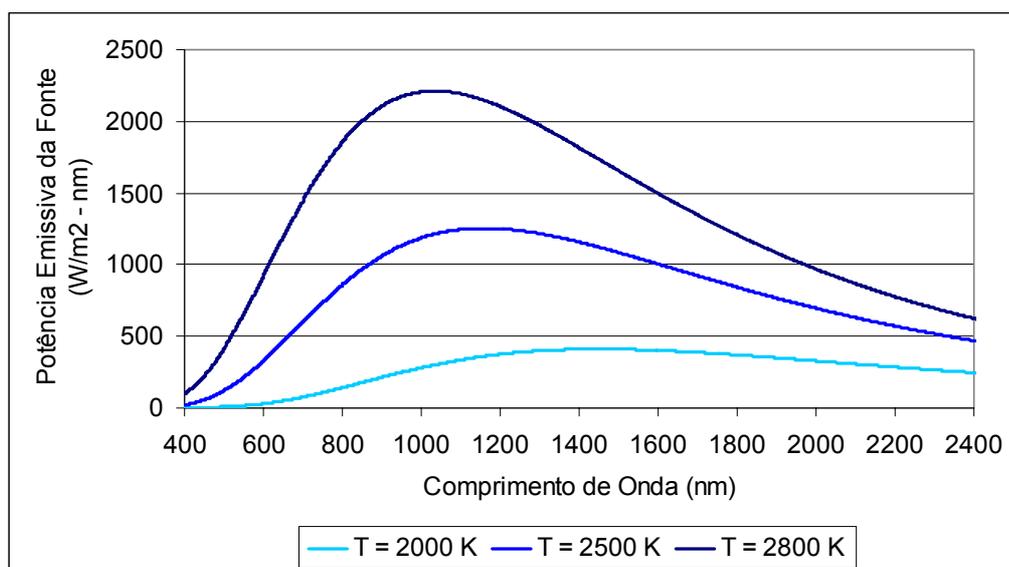


Figura 5.12 Espectros de radiação emissiva da fonte em função da temperatura do filamento.

Deve-se considerar que este deslocamento do pico de máxima intensidade de radiação emissiva faz com que este se sobreponha a uma região do espectro do PET onde se encontram bandas de alta capacidade de absorção da radiação infravermelha, o que favorece o aquecimento do polímero. Assim, por ser totalmente baseada nos dados espectrais das composições e na sua capacidade de interação com o espectro de radiação emissiva da fonte, a medida de absortividade total tem maior precisão para estudar a influência das características físicas do negro de fumo no fenômeno de absorção da radiação infravermelha, diferentemente da medida de ganho de temperatura da amostra que é controlada pelo teor de negro de fumo e pela potência emissiva da fonte.

Para a realização dos cálculos, os espectros de radiação na região do infravermelho próximo (NIR), que são dados pelo logaritmo do inverso da reflectância,  $\text{Log}(1/R)$ , em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ), foram convertidos para absorbância ( $A$ ) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ), através da Equação 4.6. Esta conversão foi necessária para que os valores de absorbância dos espectros do PET puro e de cada composição com negro de

fumo pudessem ser aplicados diretamente na Equação 4.8 para o cálculo da absorvidade total ( $a$ ).

Deve-se lembrar que para a mistura com a resina PET, os pigmentos de negro de fumo foram diluídos em sulfato de bário (1:1000) e, portanto, para os cálculos de absorvidade total, o ganho de absorvidade devido à presença do sulfato de bário nas composições, foi desconsiderado. Para que fosse calculado apenas o ganho de absorvidade atribuído à presença do negro de fumo em cada composição, em relação ao PET puro, subtraiu-se dos dados espectrais de cada uma delas o valor obtido pela diferença entre os dados espectrais do PET puro e os dados espectrais das composições contendo apenas sulfato de bário com dosagem equivalente a 2, 4 e 6 ppm de negro de fumo.

Por exemplo, para o cálculo da absorvidade total de uma composição contendo 2 ppm de negro de fumo, foi feita a subtração entre os dados espectrais da resina PET pura e os dados espectrais da composição com 200 ppm de sulfato de bário em cada comprimento de onda, e em seguida esta diferença foi subtraída diretamente dos dados espectrais da composição de PET com 2 ppm de negro de fumo. Após este tratamento de dados, os espectros de radiação na região do infravermelho próximo foram plotados e os dados espectrais corrigidos, foram utilizados diretamente no cálculo da absorvidade total ( $a$ ) de cada composição.

Na Figura 5.13 são apresentados os espectros NIR obtidos para as composições com 200, 400 e 600 ppm de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) comparados com a resina PET pura. De modo geral, pode-se verificar que a presença do sulfato de bário no PET contribuiu com o aumento da absorbância da resina PET pura ao longo de todo o espectro. Esta diferença entre os espectros em cada comprimento de onda foi posteriormente subtraída dos espectros das composições contendo negro de fumo. Assim, os dados espectrais corrigidos foram utilizados para o cálculo da absorvidade total de cada composição.

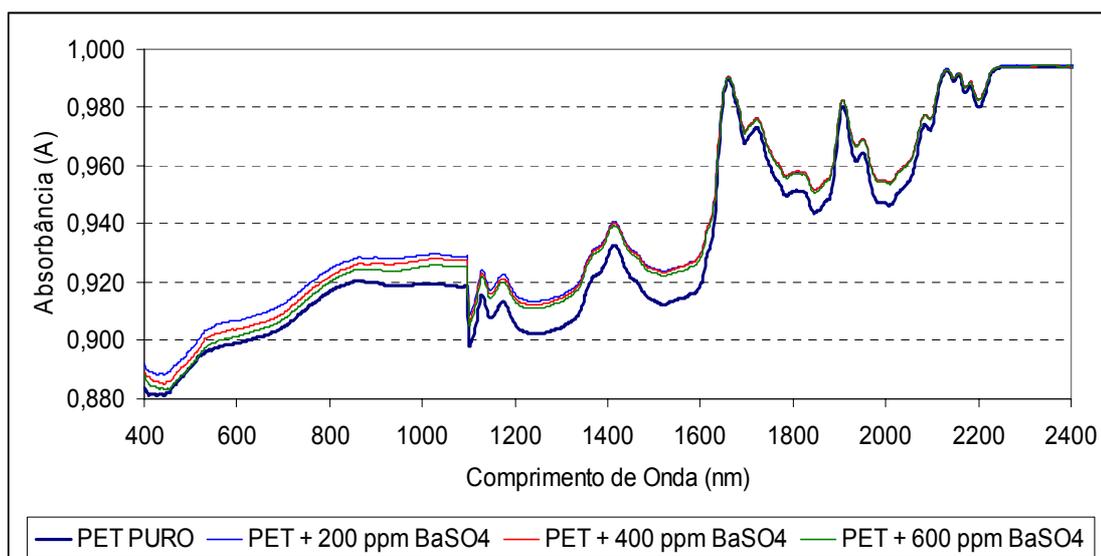


Figura 5.13 Espectros NIR do PET puro e PET com sulfato de bário.

Para melhor visualizar a influência do tipo de negro de fumo na absorvidade do PET puro, os espectros NIR para cada composição foram agrupados em função do teor de negro de fumo impregnado na amostra (2, 4 e 6 ppm) como mostram as Figuras 5.14, 5.15 e 5.16.

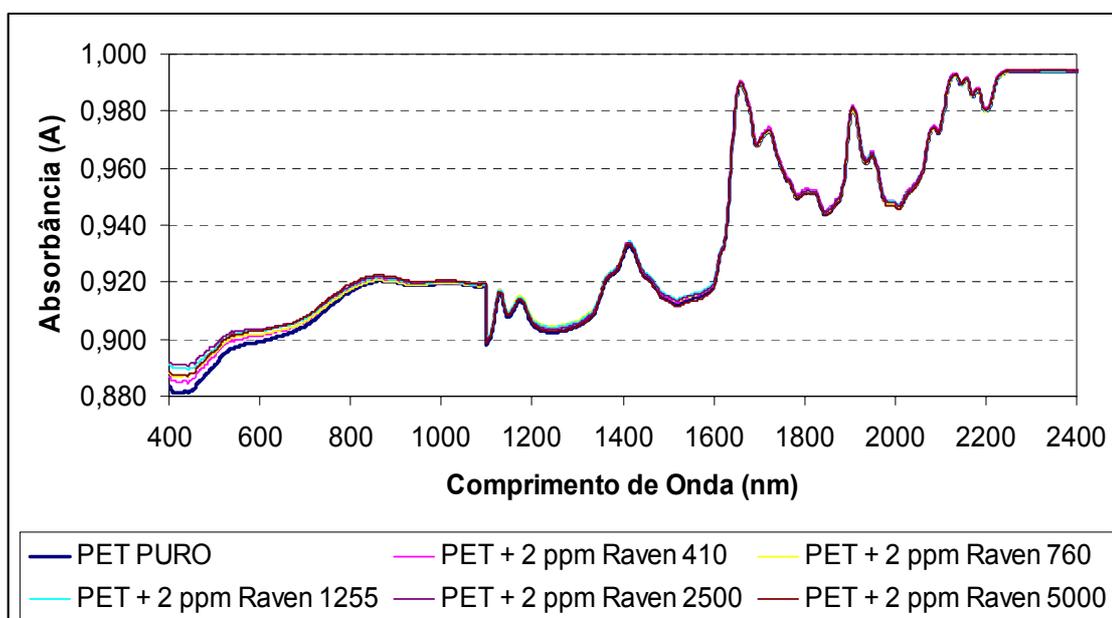


Figura 5.14 Espectros NIR do PET puro e das composições contendo 2 ppm de negro de fumo.

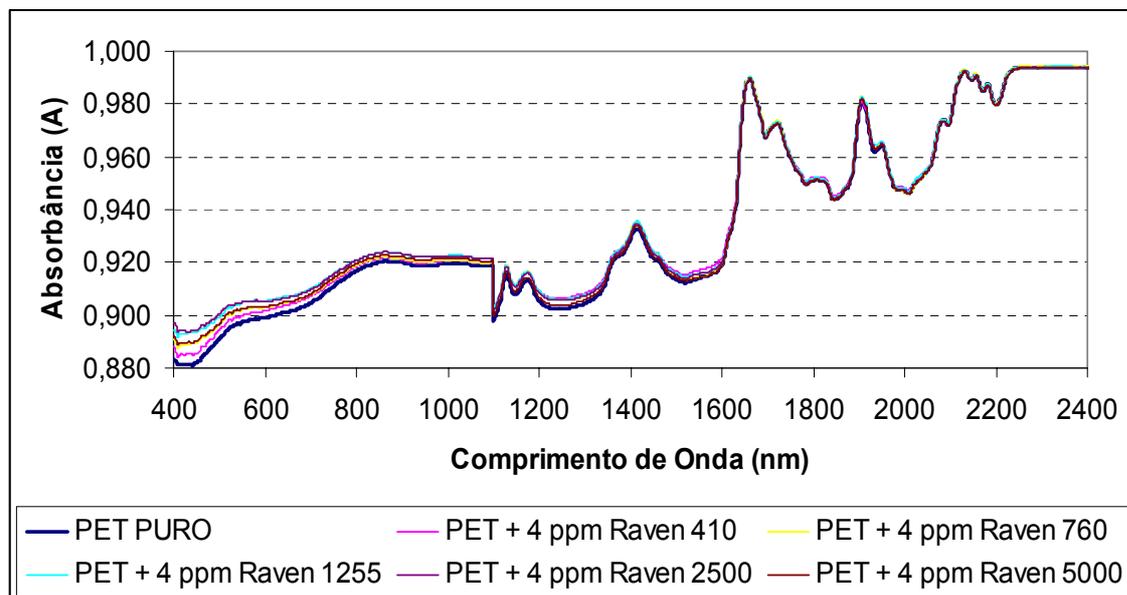


Figura 5.15 Espectros NIR do PET puro e das composições contendo 4 ppm de negro de fumo.

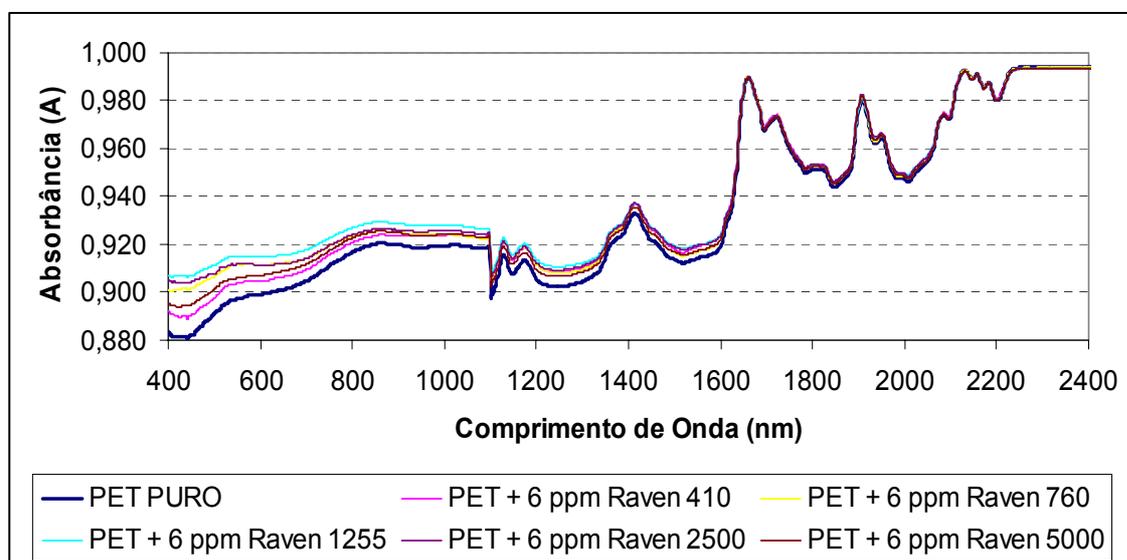


Figura 5.16 Espectros NIR do PET puro e das composições contendo 6 ppm de negro de fumo.

Analisando comparativamente estes espectros, pode-se verificar qualitativamente a influência dos tipos de negro de fumo no ganho de absorvidade das amostras verificado pelo aumento de absorbância

apresentado pelos espectros das composições em relação ao espectro do PET puro. Note que quanto maior o teor de negro de fumo impregnado no polímero maior o aumento de absorbância dos espectros e, portanto, maior deverá ser o ganho de absortividade total das composições. Este efeito torna-se ainda mais evidente quando se analisam os espectros das composições de PET com o mesmo tipo de negro de fumo em diferentes dosagens (2, 4 e 6 ppm).

Os conjuntos de espectros NIR apresentados nas Figuras 5.17 a 5.21 permitiram verificar a influência do teor de negro de fumo na absorbância de cada composição estudada neste trabalho. Assim como foi visto anteriormente, a contribuição de cada tipo de negro de fumo no aumento de absorbância total da composição é diferenciada devido às características físicas de cada negro de fumo.

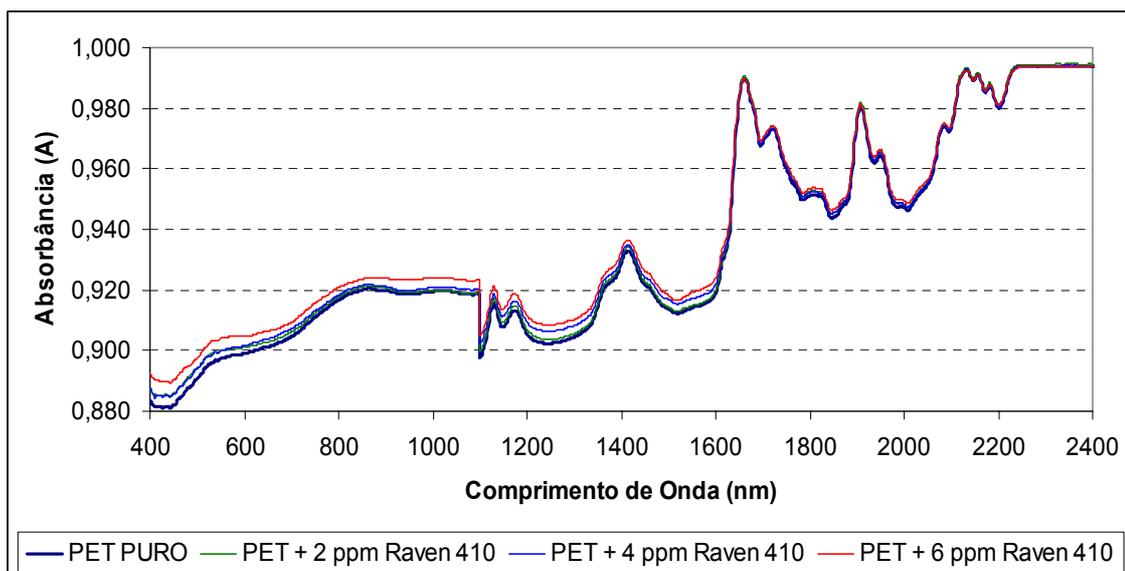


Figura 5.17 Espectros NIR das composições de PET contendo o negro de fumo Raven 410.

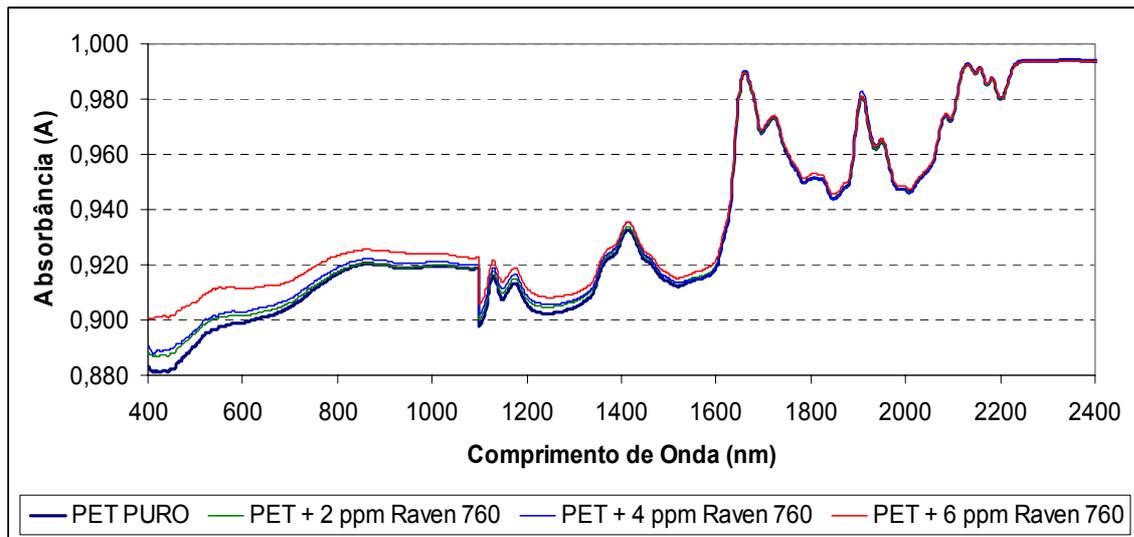


Figura 5.18 Espectros NIR das composições de PET contendo o negro de fumo Raven 760.

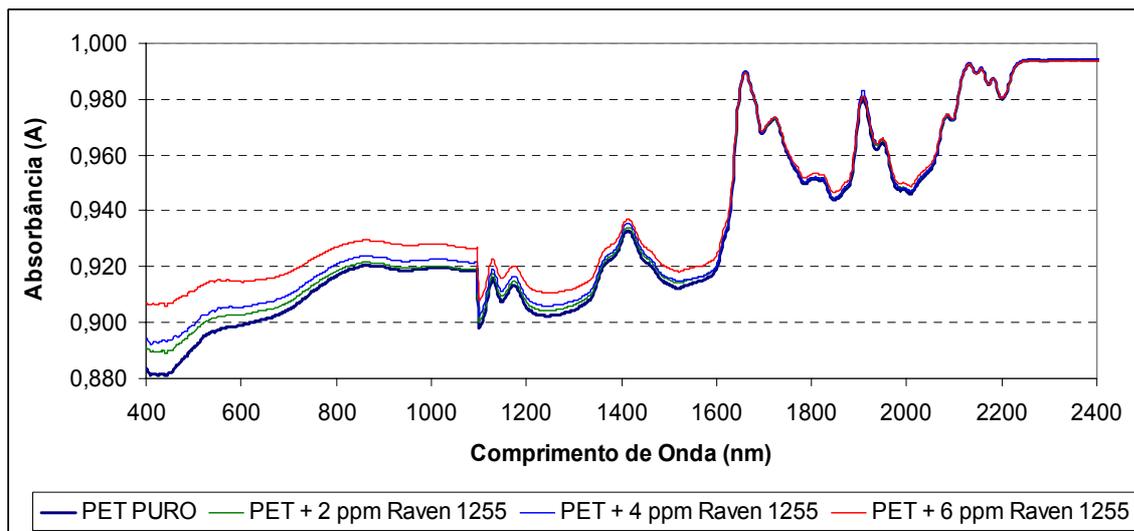


Figura 5.19 Espectros NIR das composições de PET contendo o negro de fumo Raven 1255.

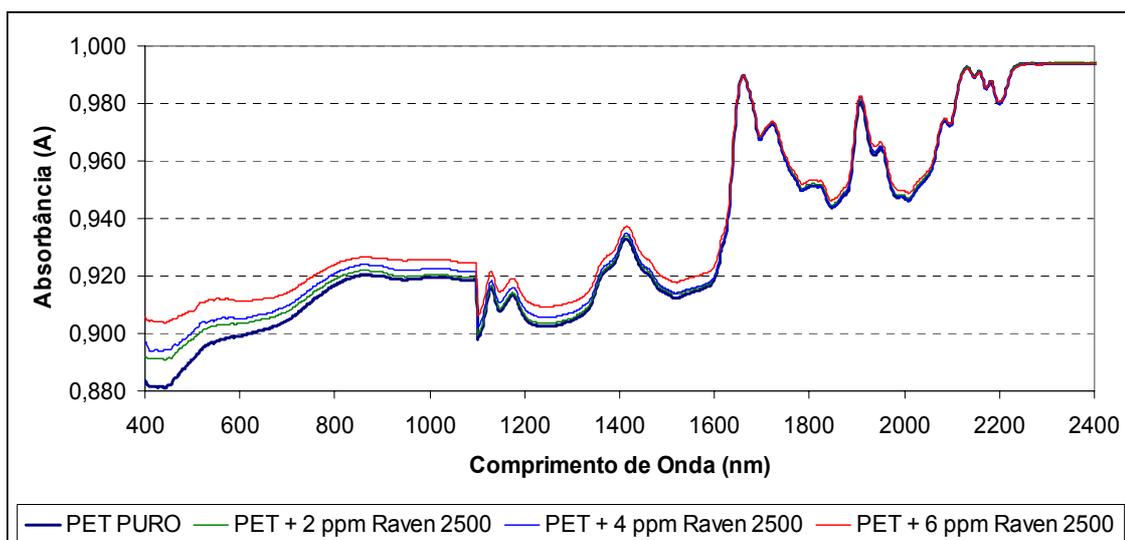


Figura 5.20 Espectros NIR das composições de PET contendo o negro de fumo Raven 2500.

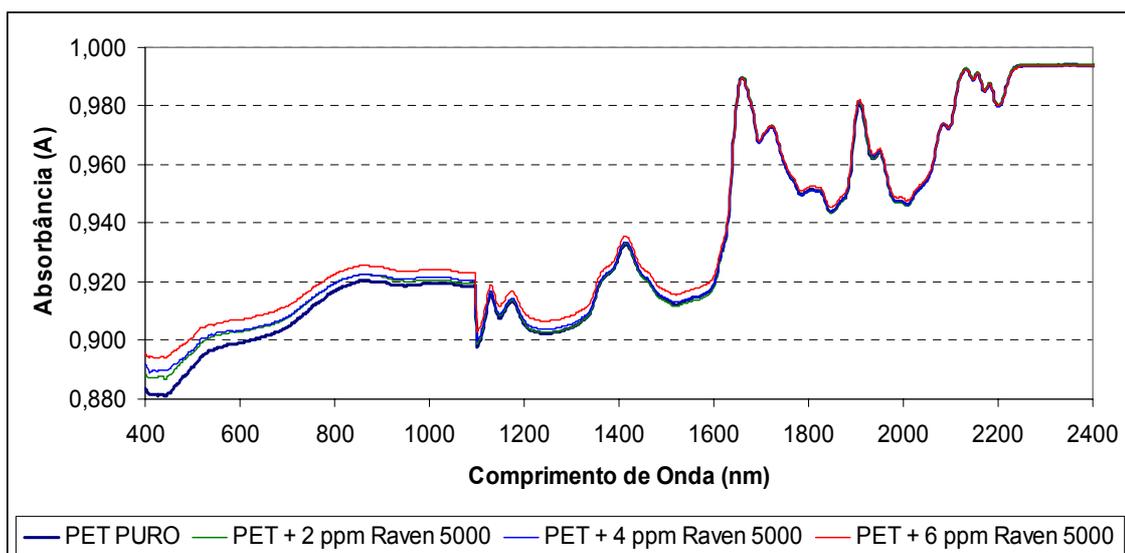


Figura 5.21 Espectros NIR das composições de PET contendo o negro de fumo Raven 5000.

Analisando comparativamente os espectros NIR, verificou-se que os espectros das composições com negro de fumo apresentaram uma pequena alteração na intensidade de absorbância de algumas bandas características do PET.

A técnica de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) não dispõe de biblioteca para identificação de bandas por ser uma técnica utilizada principalmente para análises qualitativas baseadas em padrões ou modelos previamente estabelecidos, ou seja, sendo o PET puro considerado a amostra de referência, a análise das composições com negro de fumo possibilita a verificação de possíveis interações químicas entre a matriz polimérica e a química superficial dos pigmentos de negro de fumo que foram impregnados.

Deste modo, os aumentos de intensidade de absorbância observados para algumas bandas (1140, 1184, 1376, 1426, 1820, 1958 e 2074 nm), características dos espectros das composições com negro de fumo, podem ser atribuídos à intensidade das interações químicas entre os grupos orgânicos do PET e os grupamentos oxigenados (carboxílicos, fenólicos e hidroxilas) adsorvidos na superfície dos pigmentos de negro de fumo.

Contudo, a análise comparativa dos espectros NIR e a observação de variações na intensidade das bandas de absorbância não permitiram correlacionar com precisão os ganhos de absorvância total de cada composição com as características do respectivo negro de fumo. Assim, para avaliar quantitativamente estes ganhos de absorvância e verificar possíveis correlações com as propriedades dos negros de fumo, foram calculados os valores de absorvância total de cada composição em função do teor de negro de fumo.

Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados de absorvância total (*a*) para o PET puro e suas composições com negro de fumo, calculados a partir dos dados espectrais aplicados diretamente na Equação 4.8.

Tabela 5.5 Absortividade total ( $a$ ) das composições em função do teor e tipo de negro de fumo.

Teor de Negro de Fumo (ppm)	Composição de PET com Negro de Fumo				
	Raven 410	Raven 760	Raven 1255	Raven 2500	Raven 5000
0	0,9302	0,9302	0,9302	0,9302	0,9302
2	0,9313	0,9311	0,9315	0,9315	0,9310
4	0,9321	0,9320	0,9329	0,9325	0,9315
6	0,9347	0,9345	0,9367	0,9354	0,9337

Para analisar comparativamente os resultados de absortividade total e verificar possíveis correlações com as características físicas dos negros de fumo, os dados foram dispostos em curvas de absortividade total em função do teor de negro de fumo, como mostra a Figura 5.22.

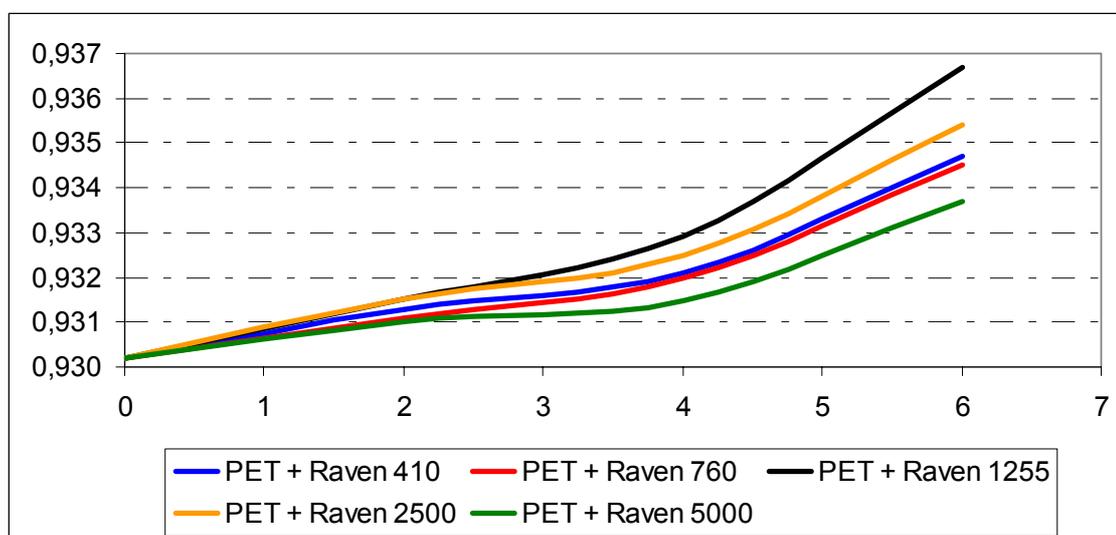


Figura 5.22 Curvas de absortividade total das composições em função do teor de negro de fumo.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 5.22 verificou-se que a presença do negro de fumo na resina PET influenciou a absortividade total de forma aditiva, ou seja, quanto maior foi teor de negro de fumo adicionado, maior foi a absortividade total atingida pela composição. As curvas para cada

uma das composições apresentaram o mesmo perfil de aumento de absorvidade, mas deslocadas umas das outras em função das características físicas de cada negro de fumo.

Na Tabela 5.6 são apresentados os ganhos percentuais de absorvidade total das composições com negro de fumo em relação ao PET puro.

Tabela 5.6 Ganho percentual de absorvidade total das composições com diferentes teores de negro de fumo em relação ao PET puro.

Teor de Negro de Fumo (ppm)	Composição de PET com Negro de Fumo				
	Raven 410	Raven 760	Raven 1255	Raven 2500	Raven 5000
2	0,12%	0,10%	0,14%	0,14%	0,08%
4	0,20%	0,19%	0,29%	0,25%	0,14%
6	0,48%	0,46%	0,70%	0,56%	0,37%

A partir dos resultados da Tabela 5.5, verificou-se que o negro de fumo Raven 1255 contribuiu com o maior aumento de absorvidade total para os três níveis de dosagem, enquanto a contribuição dos demais negros de fumo foi sempre menor. Conforme descrito na fundamentação teórica, o aumento da eficiência de absorção de radiação infravermelha pelo negro de fumo é inversamente proporcional ao diâmetro de sua partícula primária, devido à alta área superficial específica que favorece o aumento da capacidade de absorver fótons incidentes, porém, existe um tamanho crítico de partícula primária que controla este fenômeno.

A análise comparativa entre os resultados de absorvidade total mostrou que as composições com os negros de fumo Raven 2500 e 5000, de menor tamanho de partícula, apresentaram menores ganhos de absorvidade total do que o ganho obtido com o Raven 1255, cujo tamanho de partícula primária é maior que os dois anteriores; Já os negros de fumo Raven 410 e 760 também apresentaram menor ganho de absorvidade total do que aquele obtido com o negro de fumo Raven 1255, o que era esperado, visto que estes têm maiores tamanhos de partículas primárias.

Além da influência devido ao tamanho de partícula primária, outra característica que deve ser considerada para a análise destes resultados é o baixo pH apresentado pelo negro de fumo Raven 1255. Esta característica química é atribuída ao tratamento superficial que o negro de fumo recebe durante o seu processo de fabricação, a partir do qual um maior número de grupamentos oxigenados (carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, etc) são adsorvidos na superfície do negro de fumo, o que favorece a sua dispersão no polímero fundido devido aos efeitos associados à mudança de pH, polaridade, e maior número de grupamentos oxigenados para interagir com a matriz polimérica.

Os resultados obtidos nesta etapa indicam que o fenômeno de absorção da radiação na região do infravermelho não depende exclusivamente do tamanho de partícula primária, área superficial e porosidade, mas sim da combinação de destes fatores. Considerando que a temperatura da fonte de radiação infravermelha utilizada para o reaquecimento dos corpos de prova seja de aproximadamente 2800 K, o equivalente a 2527 °C, o tamanho esperado do comprimento de onda da radiação infravermelha é de 900 nm. Se na etapa de impregnação do negro de fumo na matriz polimérica as unidades discretas fossem as partículas primárias, totalmente individualizadas, nenhuma das composições estudadas absorveria a radiação, pois todos os negros de fumo estudados têm tamanho de partícula menores.

Deste modo, o fenômeno de absorção da radiação pode ser explicado somente levando em consideração a área superficial e o tamanho dos agregados primários, que neste caso são maiores que 900nm, visto que todas as composições absorveram radiação. Portanto, o que diferencia a performance de absorção da radiação infravermelha pelas composições é a qualidade da dispersão no negro de fumo durante a etapa de impregnação.

A Figura 5.23 ilustra a interação e o espalhamento da radiação emissiva com os agregados primários de negro de fumo impregnados na matriz polimérica.

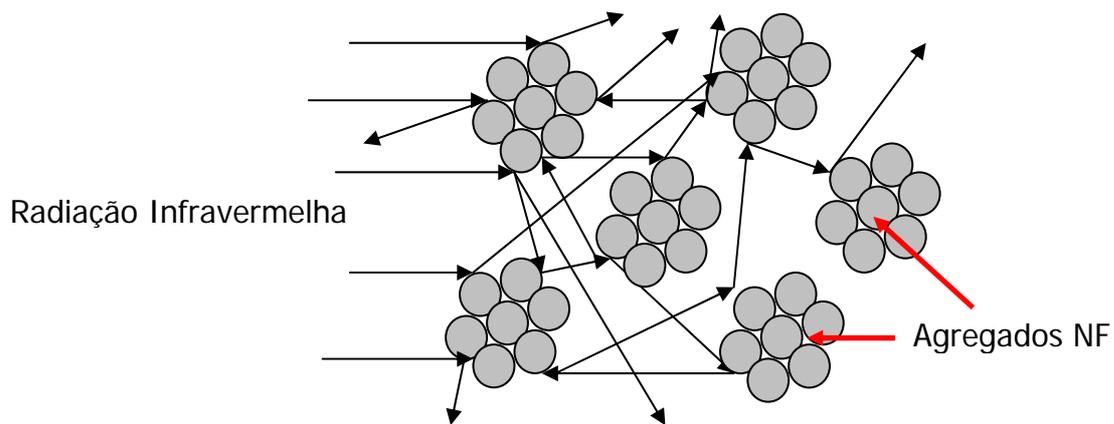


Figura 5.23 Espalhamento da radiação infravermelha pelos agregados primários de negro de fumo impregnados na matriz polimérica.

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se que a presença de baixos teores de negro de fumo e sulfato de bário não causaram alterações significativas na superfície de fratura e no aspecto da morfologia das composições estudadas neste trabalho.

Na Figura 5.24 é apresentada a micrografia obtida por MEV na amostra do PET puro (aumento de 80000 x).

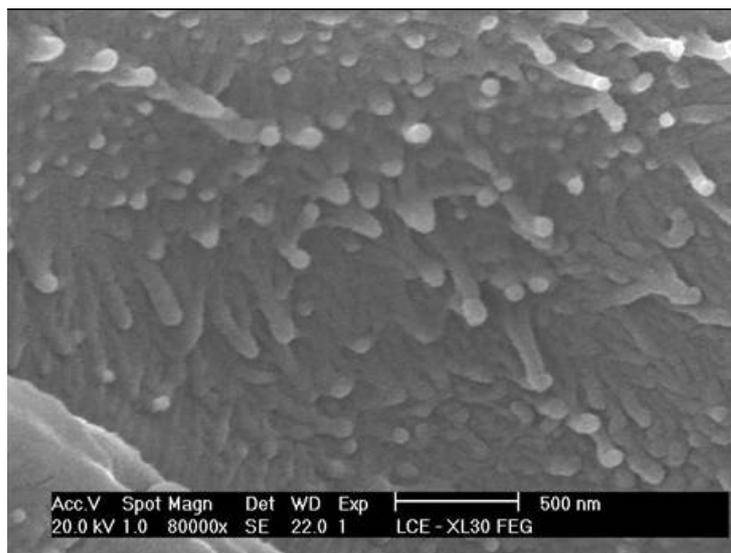


Figura 5.24 Micrografia da superfície de fratura da amostra de PET puro (Aumento de 8000 x).

Na Figura 5.25 é apresentada a micrografia obtida por MEV na amostra de PET com 600 ppm de BaSO<sub>4</sub> (aumento de 80000 x).

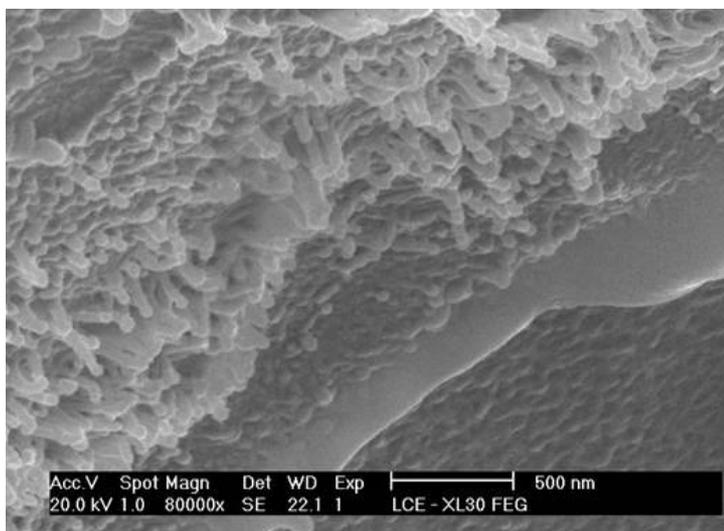


Figura 5.25 Micrografia da superfície de fratura da amostra de PET contendo 600 ppm de BaSO<sub>4</sub> (Aumento 80000 x).

Na Figura 5.26 é apresentada a micrografia obtida por MEV na amostra de PET com 6 ppm do negro de fumo Raven 5000 (aumento de 80000 x).

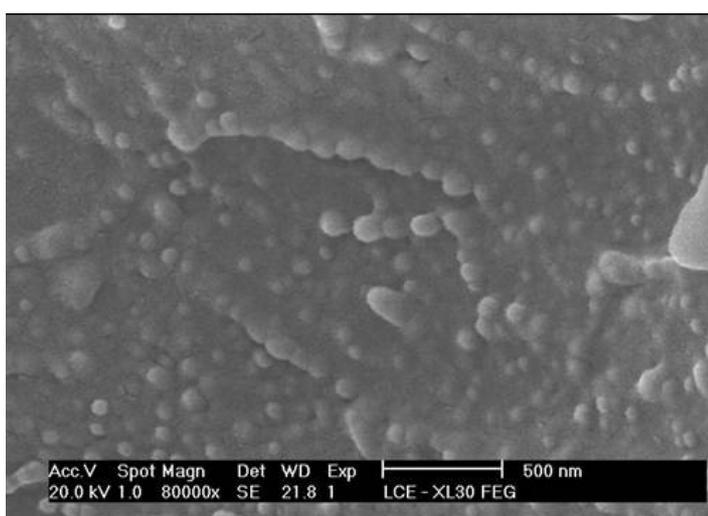


Figura 5.26 Micrografia da superfície de fratura da amostra de PET contendo 6 ppm do negro de fumo Raven 5000 (Aumento 80000 x).

Deve-se considerar que a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada apenas para ilustrar as superfícies de fratura e os aspectos morfológicos das amostras do PET puro e das composições com BaSO<sub>4</sub> e negro de fumo.

Considerando o tamanho de partícula dos negros de fumo empregados neste estudo, as composições com resina PET são nanocompósitos poliméricos, onde a distribuição e a dispersão, e a estrutura do negro de fumo pode ser observadas somente por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a partir de amostras facetadas em micrótomo. No entanto, esta técnica não pode ser utilizada em tempo devido a sua indisponibilidade na etapa final de realização deste trabalho.

## 6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho foram estabelecidas algumas relações entre as características físicas do negro de fumo com o fenômeno de absorção da radiação infravermelha, o comportamento reológico sob baixas taxas de cisalhamento, a cristalinidade, e a cor das composições que foram estudadas.

Os resultados de caracterização reológica mostraram que a dosagem de 6 ppm de negro de fumo na resina PET não modificou o perfil da curva reológica sob baixas taxas de cisalhamento, independentemente, do tipo de negro de fumo. Analisando os resultados em função da estrutura e do tamanho de partícula dos negros de fumo estudados, verificou-se que o negro de fumo de estrutura alta e menor tamanho de partícula primária contribuiu com o aumento da elasticidade e do patamar de viscosidade newtoniana a baixas taxas de cisalhamento. Este comportamento é atribuído a suas características físicas que fazem o negro de fumo ter maior quantidade de agregados empacotados, resultando em maior volume livre, além de uma área superficial maior disponível para adsorção das cadeias poliméricas, o que favorece o enroscamento das cadeias poliméricas.

Por outro lado, quando o negro de fumo tem estrutura baixa e maior tamanho de partícula primária o comportamento é inverso. A redução no patamar de viscosidade newtoniana pode contribuir com a redução do consumo energético para o processamento de composições similares; já nos casos onde há aumento deste patamar, este pode ser imperceptível devido à robustez das máquinas industriais.

Os resultados obtidos por DSC mostraram que a utilização do negro de fumo de alta área superficial aumentou a taxa de nucleação da resina PET, pois este dispõe de maior área superficial para adsorção das cadeias poliméricas. Avaliando a porosidade do negro de fumo através da diferença entre as áreas superficial total e externa, verificou-se que o aumento da porosidade do negro de fumo também contribuiu com o aumento dos

enroscamentos de cadeia polimérica na superfície das partículas e dos agregados, favorecendo o aumento da taxa de nucleação.

As medidas de cor  $L^*$  de cada composição, em função do teor de negro de fumo, mostraram que a cor  $L^*$  é inversamente proporcional ao teor de negro de fumo impregnado na resina PET, ou seja, os valores de  $L^*$  diminuem com o aumento do teor de negro de fumo, o que resulta no escurecimento e redução da transparência da resina PET.

As medidas de aumento de temperatura da resina PET, por absorção da radiação na região do infravermelho, impregnada com baixos teores de negro de fumo, mostraram que o teor de negro de fumo e a potência da fonte de radiação controlam de modo significativo o processo de reaquecimento, enquanto as características físicas tornam-se secundárias. Portanto, recomenda-se que a fonte de radiação seja sempre ajustada na máxima potência para otimizar a performance do processo de reaquecimento da resina PET.

Finalmente, pode-se concluir que o fenômeno de absorção da radiação infravermelha depende da combinação de três fatores: Tamanho de partícula (tamanho do agregado), Estrutura e Tratamento Superficial do negro de fumo que influenciam a sua dispersão na matriz polimérica durante a impregnação.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O principal objeto de estudo deste trabalho foi a aplicação de pigmentos de negro de fumo como absorvedores de radiação infravermelha. Para tal foi estudada a influência de algumas das principais características físicas do negro de fumo no fenômeno de absorção da radiação na região do infravermelho para o reaquecimento do PET. Assim, algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar a influência da dispersão dos pigmentos de negro de fumo no fenômeno de absorção da radiação na região do infravermelho para o reaquecimento do PET;
- Estudar a influência da química superficial do negro de fumo no fenômeno de absorção da radiação infravermelha para reaquecimento do PET;
- Correlacionar os resultados de absortividade total do PET, impregnado com negro de fumo, obtidos com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo com a performance de reaquecimento medida em máquinas sopradoras comerciais;



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] - Anuário da Indústria Química Brasileira, Abiquim, São Paulo, ano 31, 324p, 2004;
- [02] - CANOVA, Thomas. *Modelamento do processo de polimerização no estado sólido*. São Carlos, 1997. 28p, Qualificação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [03] - ORIANI, Luiz Alberto de Godoy. *Quantificação da influência da composição de terpolímeros de polietileno tereftalato nas propriedades térmicas, na morfologia e no comportamento de deformação durante o sopro*. Campinas, 2001. 264p, Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [04] - M&G / Rhodia-ster., Manual Técnico Resina PET, 2003;
- [05] - DE CARVALHO, Cesar Mariano. *Caracterização e comportamento de injeção de resina PET modificada com agente ramificante*. São Carlos, 2004. 188p, Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [06] - STANDFORD RESEARCH INSTITUTE, *Polyethylene terephthalate bottles and bottle resins*, No. 141A, 1993.
- [07] - EHRIG, R. J., *Plastics Recycling: Products and Processes*, Hanser Publishers – Oxford University Press, New York, 1<sup>st</sup> Edition, 1992.
- [08] - MARK, H. F; BIKALES, N. M; OVERBERGER, C. G; MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York, Wiley – Interscience, 1988. V. 12, p. 217 – 256.
- [09] - CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 1 ed. São Paulo, Artliber, 2000. 183 p.

- [10] - ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. (Eds). *Blow molding handbook*. Munich, HANSER, 1989. 1010p.
- [11] - Catálogo técnico da Sidel: Equipamentos para moldagem por estiramento – sopro, 1998.
- [12] - WEINAND, D; MENGES, G. *Computer-aided heating of plastics by infrared-radiation*. ANTEC, p.421 - 423, 1987.
- [13] - DIRADOO, R. W.; GARCIA-REJON, A. *Dynamic modeling of the preform reheating stage in injection blow molding*. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v. 20, n.5, p. 275 - 291, 1993.
- [14] - WANG, S.; MAKINOUCI, A.; NAKAGAWA, T. *Three – dimensional viscoplastic FEM simulation of stretch blow molding process*. *Advances in Polymer Technology*, V. 17, n. 3, p. 189 – 202, 1998.
- [15] - SCHMIDT, F. M.; AGASSANT, J. F.; BELLET, M. *Experimental study and numerical simulation of injection stretch / blow molding process*. *Polymer Engineering and Science*, V. 38, n. 9, p. 1399 – 1412, 1998.
- [16] - McEVOY, J. P.; ARMSTRONG, C. G.; CRAWFORD, R. J. *Simulation of the stretch blow molding process of PET bottles*. *Advances in Polymer Technology*, V. 17, n. 4, p. 339 – 352, 1998.
- [17] - VENKATESWARAN, G.; CAMERON, M. R.; JABARIN, S. A. *Effects of temperature profiles through preform thickness on the properties of reheat – blown PET containers*. *Advances in Polymer Technology*, V. 17, n. 3, p. 237 – 249, 1998.
- [18] - BRETAS, R. E. S; D'AVILA, M. A. *Reologia de polímeros fundidos*. 1 ed. São Carlos, Editora UFSCar, 2000. 196p.
- [19] - SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. *Espectrometria no Infravermelho*. In: *Identificação espectrométrica de compostos*

*orgânicos*, 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara koogan, 1994. p.85 – 152.

- [20] - JABARIN, S. A. *IR heating of PET*, The University of Toledo, 1999.
- [21] - SHELBY, M. D., *Effects of infrared lamp temperature and other variables on the reheat rate of PET*. ANTEC, p.1420 - 1424, 1991.
- [22] - MARIORINO, L. A; MEYERS, K.S; SPEYER, R. F., *Enhanced infrared absorbance of polyethylene terephthalate via inorganic particulated additives*. Materials Science Engineering, v.542, p. 19 – 24, 1999.
- [23] - PENGILLY, B. W. *High clarity, low haze polyesters having reduced infrared heat- up times*. /Patente Industrial US 4,408,004., 02/04/80.
- [24] - PENGILLY, B. W. *Poliéster de alta transparência e baixa turvação*. /Patente Industrial BR 8300753., 17/02/83.
- [25] - PENGILLY, B. W. *High clarity, low haze polyesters having reduced infrared heat- up times*. /Patente Industrial US 4,476,272., 09/10/84.
- [26] - PENGILLY, B. W. *High clarity, low haze polyesters having reduced infrared heat- up times*. /Patente Industrial US 4,535,118., 13/08/85.
- [27] - MC FARLANE, F. E; TAYLOR, R. B. *Thermoplastic Polyester Molding Compositions*. /Patente Industrial US 4,250,078., 10/02/81.
- [28] - RULE, M. *Infrared radiation absorbent anthraquinone derivatives in polyester compositions*. /Patente Industrial US 4,481,314., 06/11/94.
- [29] - TINDALE, N. *Polyester bottles*. /Patente Industrial US 5,419,936., 30/05/95.
- [30] - WU, A. C; MCNEELY, G. W; HUANG, X. *Infrared absorbing polyester packaging polymer*. /Patente Industrial US 5,925,710., 20/07/99.
- [31] - MAXWELL, B. E; WEAVER, M. A; KRUTAK, J. J; PARHAM, W. W; RHODES, G. F; FLEISCHER, J. C. *Polyester compositions containing*

- near infrared absorbing materials. /Patente Industrial WO 98/08895, 05/03/98.*
- [32] - PAZZO, N. L.; PERKINS, W. G.; SCHIRMIER, J. P.; TUNG, W. C. T., *Polyester containing an infrared absorbing material. /Patente Industrial WO 99/57173., 29/04/99.*
- [33] - MAXWELL, B. E. *Thermoplastic polymer composition containing black iron oxide. /Patente Industrial n. WO 99/37708 29.07.99.*
- [34] - ACCORSI, J. *The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene. International Wire & Cable Symposium, Atlantic City, November 18, 1999.*
- [35] - FUNT, J. M.; SIFLEET, W. L.; TOMMÉ, M. *Carbon black in plastics. In: CARBON BLACK. New York, Marcel Dekker, 1993. p. 389 – 408.*
- [36] - HESS, W. M.; HERD, C. R. *Microstructure, morphology and general physical properties. In: CARBON BLACK. New York, Marcel Dekker, 1993. p. 89 – 173.*
- [37] - ACCORSI, J.; ROMERO, E. *Special blacks for plastics. Plastics Engineering, V. 51, n. 4, p. 29 – 33, 1995.*
- [38] - HEITHAUS, M. F.; FOSTER, J. K. *Effect of carbon black physical form on dispersion rate. In: 4<sup>TH</sup> INTERNATIONAL EXHIBITION ON PAINT INDUSTRY SUPPLIERS, São Paulo, 1995. Trabalhos Técnicos. Billerica, Massachusetts, USA, Cabot Corporation, 1995.*
- [39] - LIU, M.; HORROCKS, A. R. *Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions. Polymer Degradation and Stability, V. 75, p. 485 – 499, 2002.*
- [40] - BRADLEY, R. H.; SUTHERLAND, I.; SHENG, E. *Carbon Surface: area, porosity, chemistry, and energy. Journal of Colloid and Interface Science, V. 179, p. 561 – 569, 1996.*

- [41] - POMCHAITAWARD, C.; ZLOCZOWER-MANAS, I.; FEKE, D. L. *Investigation of the dispersion of carbon black agglomerates of various sizes in simple – shear flows*. Chemical Engineering Science, V. 58, p. 1859 – 1865, 2003.
- [42] - MWILA, J.; MIRAFTAB, M.; HORROCKS, A. R. *The influence of carbon black on properties of polyolefins – an overview*. Polymer Degradation and Stability, V. 44, p. 351 - 356, 1994.
- [43] - KATZ, H. *Carbon Black*. In: *HANDBOOK of fillers for plastics*. New York, Van Nostrand Reinhol. 1987. p.389 – 396.
- [44] - MORTON, M. *Fillers: Carbon Black and Nonblack*. In: *Rubber technology*, 2 ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1973. 603p.
- [45] - MEDALIA, A. I. J Colloid Interf Scienci 1970; 32: 115.
- [46] - HORROCKS, A. R.; MWILA, J.; MIRAFTAB, M. *The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene: 1 Tensile and Physical properties*. Kluwer Academic Publishers, p. 4333 – 4340, 1999.
- [47] - HORROCKS, A. R.; MWILA, J.; LIU, M.; CHOCHAN, S. S. *The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene: 2 Thermal and Photodegradation*. Polymer Degradation and Stability, V. 65, p. 25 – 36, 1999.
- [48] - Degussa – Huls., *Pigmentos de Negro de Fumo para Plásticos*, TI 1189, 1998.
- [49] - MIRAFTAB, M.; HORROCKS, A. R.; MWILA, J. *The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene: 3 Thermal degradation under applied stress*. Polymer Degradation and Stability, V. 78, p. 225 –235, 2002.
- [50] - RAMOS, Romildo Jerônimo. *Propriedades elétricas de polietileno impregnado com negro de fumo*. São Carlos, 2000. 182p, Tese

(Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- [51] - PAPIER, E; LACROIX, R.; DONNET, J. - B. *Chemical modifications and surface properties of carbon blacks*. Carbon, V. 54, n. 12, p. 1521 – 1529, 1990.
- [52] - IZHNIK, A. P.; URIEV, N. B. *Surface properties and specific features of structurization of disperse carbon black with different degree of oxidation*. Colloid Journal, V. 64, n. 5, p. 562 – 566, 2002.
- [53] - Catálogo técnico Columbian Chemicals Company, 2002.
- [54] - Catálogo técnico Sachtleben, 2000.
- [55] - Cromex – Nos Bastidores da Cor, 1995.
- [56] - MINOLTA. *Precise color communication: color control from perception to instrumentation*. Japan, Minolta Company, 1998.
- [57] - YAMADA, H; MANAS-ZLOCZOWER, I.; FEKE, D.L. *Influence of matrix infiltration the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*. Powder Technology, V. 92, p. 163 – 169, 1997.
- [58] - YAMADA, H.; MANAS-ZLOCZOWER, I.; FEKE, D. L. *Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates*. Chemical Engineering Science, V. 53, n. 11, p. 1963 – 1972, 1998.
- [59] - TRICÁS, N. ; VIDAL-ESCALES, E.; BORRÓS, S.; GESPACHER, M. *Influence of carbon black amorphous phase content on rubber filled compounds*. Composites Science and Technology, V. 63, p. 1155 – 1159, 2003.
- [60] - NAKAJIMA, N. *Knowledge gap in characterization of reinforcing fillers, structure – processability relation of agglomerates*. Journal of Elastomers and Plastics, V. 34, p. 323 – 334, 2002.

- [61] - GERSTENDORFER-HART, B.; BÄR, K. K. O. *Radiação próxima ao infravermelho: aquecimento rápido para diferentes processos*. Plástico Industrial, V. 7, p. 32 – 34, 2001.
- [62] - LI, Q.; FEKE, D. L.; MANAS-ZLOCZOWER, I. *Comparison of stability and dispersion characteristics of organic pigment agglomerates*. Powder Technology, V. 92, p. 17 – 24, 1997.
- [63] - APICELLA, B.; BARBELLA, R.; CIAJOLO, A.; TREGOSI, A. *Comparative analysis of the structure carbon materials relevant in combustion*. Chemosphere, V. 51, p. 1063 – 1069, 2003.