

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo da homogeneização da cor em
plastisóis***

Tese de Mestrado

de

Maria Urânia Lopes Pereira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

**TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria
automóvel, S.A.**



Orientador na FEUP: **Doutor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Doutor César Águia**



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2013

Agradecimentos

Ao meu orientador na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Doutor Adélio Mendes, pelo apoio prestado na realização desta dissertação.

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, pela oportunidade de realizar um estágio numa empresa de prestígio.

Ao meu orientador na empresa, Doutor César Águia, pelo apoio e pela dedicação com que sempre encarou este projeto mesmo quando os resultados não eram os esperados.

Ao José Luís Lamego (TMG Automotive) pela paciência, acompanhamento e disponibilidade ao longo de todo o projeto.

À Engenheira Helena Monteiro e ao Doutor Filipe Gonçalves (TMG Automotive) pela simpatia e pelos conselhos.

À Engenheira Irene Lobo e ao Sr. Jorge (TMG Automotive) pela disponibilidade ao longo de todo o projeto.

Aos funcionários da empresa TMG Automotive, principalmente, aos meus colegas de trabalho: Ana, André, Pedro e Sr. Carlos, pelo acolhimento e pela colaboração nos ensaios realizados.

Agradeço particularmente aos meus Pais, Rosa Maria e José Pereira, por todo o carinho e motivação demonstrado ao longo dos anos de curso e principalmente nesta última etapa.

Ao Afonso, à Carla, ao Miguel e ao Tiago pelo apoio incondicional.

A todos o meu Muito Obrigado!

Resumo

A presente dissertação foi realizada na empresa TMG Automotive e teve como objetivo identificar as razões do aparecimento de variações de cor, nomeadamente ao nível da formação de mancha, na preparação da pasta pigmentada e posteriormente no filme flexível de PVC. No seu decurso, pretendeu-se estudar e aplicar à realidade da empresa procedimentos atualizados ao nível do estado da arte da técnica de dispersão de pigmentos, conducentes à obtenção de uniformidade na cor, e que pudessem ser implementados no dia-a-dia da empresa.

O desempenho de um determinado pigmento está fortemente relacionado com o controlo das propriedades do processo de dispersão e de estabilização da dispersão. Numa fase preliminar foi avaliado o efeito das afinidades químicas dos constituintes do plastisol e a viscosidade das pastas: pasta de pigmento e “pasta mãe”. Posteriormente, as viscosidades da pasta de pigmento e da “pasta mãe” foram tornadas mais próximas de forma a permitir uma mais fácil mistura das duas. Embora este procedimento facilite a mistura, este provou não ser determinante na formação de filmes com cor homogénea.

Desta forma, foi feita pesquisa bibliográfica e consultados fornecedores; a dispersão dos pigmentos está relacionada com a ação mecânica que as pastas de pigmento sofrem durante o processo de dispersão; a viscosidade da pasta e processo de dispersão (equipamento e condições operatórias) têm de ser otimizados para permitir o fracionamento das partículas aglomeradas de pigmento em partículas individuais. Por outro lado, estas partículas individuais têm de ser estabilizadas através do uso de dispersantes de forma a evitar a sua reaglomeração.

Assim, foi corrigida a viscosidade das pastas de pigmento e ensaiados diversos dispersantes e concentrações. No final, este estudo permitiu a obtenção de uma pasta pigmentada e correspondente filme flexível de PVC de cor cinzenta homogénea; o cinzento, formado com o uso dos pigmentos dióxido de titânio e negro de fumo, é uma das cores mais difíceis de obter de forma homogénea. O filme de PVC formulado foi sujeito a testes de qualidade e os resultados apoiam a continuação do estudo de dispersantes nas formulações.

O estudo realizado permitiu ainda que a empresa adquirisse as competências necessárias à otimização das suas pastas de pigmento e desta forma potenciar a minimização futura do número de não conformidades.

Palavras-chave (Tema):

Dispersante, Dispersão de pigmentos, Plastisol

Abstract

The present thesis was realized at TMG Automotive company and aimed to identify the reasons for the appearance of color variations, particularly in terms of the formation of color patches, in the preparation of PVC pigmented pastes and later in the film flexible PVC and develop procedures to lead to uniformity in color.

The performance of a given pigment is strongly related to the control of the dispersion parameters and stabilization of this dispersion. First, the effect of chemical affinities between the constituents of plastisol and pastes viscosity was evaluated: pigment paste and “mother paste”. Thereafter, the viscosities of the pigment paste and the “mother paste” were made closer to allow an easier mix of both. Although this procedure facilitates the mixture, this proved not to be decisive in the formation of films with homogeneous color.

Thus, literature was studied and suppliers were consulted; pigment dispersion is related to the mechanical action that pigment pastes suffer during the dispersion process; the viscosity of paste and dispersion process (equipment and operating conditions) must be optimized to allow the fractionation of particles agglomerated in pigment individual particles. Moreover, these individual particles must be stabilized through the use of dispersants in order to avoid their flocculation.

In this way, the viscosity of pigment pastes was corrected by testing different concentrations and dispersants. At the end, this study was succeeded in the production of a PVC pigmented paste as well as a flexible and homogeneous film of PVC gray in color; gray, formulated with the use of titanium dioxide pigments and carbon black is one of the most difficult colors for obtaining homogeneity. The formulated PVC film was tested for quality and the results support the continuation of study of dispersants in the formulations.

The study also allowed the company to acquire the necessary skills to optimize other pigment pastes and thus reduce the nonconformity related to color heterogeneity.

Keywords (Subject): Dispersant, Pigment Dispersion, Plastisol

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	4
1.3	Organização da Tese	5
2	Estado da Arte	6
2.1	Pigmentos	6
2.2	Dispersão de pigmentos.....	9
3	Materiais e métodos	16
3.1	Pastas de pigmento	16
3.2	Pastas mãe	18
3.3	Pastas pigmentadas.....	18
3.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento	19
3.5	Determinação da curva de viscosidade	19
3.6	Determinação do grau de dispersão da pasta de pigmento	19
3.7	Avaliação qualitativa do grau de mistura.....	19
3.8	Outros testes de qualidade.....	20
4	Resultados e discussão	21
4.1	Ensaio preliminares	22
4.2	Estudo da influência de dispersantes	24
4.3	Efeito da alteração da viscosidade das pastas de pigmento	31
5	Conclusões	36
6	Avaliação do trabalho realizado.....	37
6.1	Objetivos Realizados	37
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	37
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	37
6.4	Apreciação final	38
7	Referências	40

Anexo 1	Características das matérias-primas utilizadas.....	41
Anexo 2	Avaliação qualitativa	43
Anexo 3	Curvas de viscosidade	45
Anexo 4	Comparação de curvas de viscosidade das pastas de pigmento	48

Lista de Figuras

Figura 1- Estrutura molecular do a) cloreto de vinilo e b) policloreto de vinilo (adaptado [4])	1
Figura 2- Imagem de microscopia ótica de corte transversal a um material Pelgon	3
Figura 3- Pasta pigmenta na cor de referência TMG “3700” com mancha visível a “olho nu”	4
Figura 4- Solubilidade de a) pigmentos e b) corantes no meio de aplicação	6
Figura 5-Morfologia dos pigmentos (adaptado [6])	7
Figura 6-Morfologia do negro de fumo: a) esquematicamente (adaptado [7]) b) imagem de microscopia eletrônica [5]	8
Figura 7-Representação esquemática dos 3 estágios da dispersão de pigmentos (adaptado [8])	9
Figura 8-Dimensões do recipiente de dispersão e posição do agitador de Cowles [8].....	10
Figura 9- Diferentes gamas de viscosidade da pasta de pigmento (adaptado [8])	10
Figura 10- Equipamentos de dispersão (adaptado de [6])	11
Figura 11-Dispersão de pigmentos (adaptado [9])	11
Figura 12- Estabilização por repulsão eletrostática (adaptado [8])	12
Figura 14- Estabilização por impedimento estérico (adaptado [8])	12
Figura 13-Representação esquemática de um dispersante (adaptado [9])	12
Figura 15-Pasta de pigmento a) sem dispersante b) com 1 % dispersante (adaptado [9])	13
Figura 16- Controlo de floculação através de a) desfloculação e b) floculação controlada (adaptado [8])	14
Figura 17- Comportamento viscoso dos fluidos (adaptado [13])	15
Figura 18- Curva de viscosidade de um fluido em função da tensão de corte ou da taxa de deformação (adaptado [5])	15
Figura 19- Esquematização do processo de formação de um filme flexível de PVC	16
Figura 20- Imagem de mancha em a) pasta pigmentada e b) filme flexível de PVC.....	21
Figura 21-Imagens de SEM de fratura de filme flexível de PVC com dispersantes na pasta de pigmento	23
Figura 22-Comparação do molhamento das partículas de pigmento pelo dispersante e pela água	25
Figura 23- Ensaio de compatibilidade entre dispersante/plastificante e dispersante/água	26
Figura 24-Curvas de viscosidade das pastas de pigmento preto da etapa 1	27
Figura 25- Curvas de viscosidade das pastas de pigmento branco (etapa 1)	27
Figura 26- Ensaio de estabilidade às pastas de pigmento da TMG e desenvolvidas na etapa1_Cowles	28

Figura 27-Curvas de viscosidade das pastas mãe.....	29
Figura 28- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa1).....	30
Figura 29- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa1_após moer)	31
Figura 30-Curvas de viscosidade da pasta de pigmento Branco (etapa2_Cowles).....	32
Figura 31- Curvas de viscosidade da pasta de pigmento Preto (etapa2_Cowles).....	32
Figura 32- Ensaio de estabilidade às pastas de pigmento desenvolvidas na etapa 2_Cowles	33
Figura 33- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa2).....	34
Figura 34-Pasta pigmentada isenta de mancha	34
Figura 35-Resultado do teste rub out à pasta aplicada (exemplo para a pasta PAAM_v1_P&B_etapa2)	35
Figura 36-Filme flexível de PVC isento de mancha (exemplo para o filme PAAM_v1_P&B_etapa2)	35
Figura 37-Reologia dos PVC's utilizados	41
Figura 38- Curva de viscosidade da pasta de pigmento preto TMG	45
Figura 39- Curva de viscosidade da pasta de pigmento branco TMG	45
Figura 40- Curva de viscosidade da pasta mãe PAAM_TMG	46
Figura 41- Curva de viscosidade da pasta mãe PLDB_TMG	46
Figura 42- Curva de viscosidade da pasta pigmentada.....	47
Figura 43-Curva de viscosidade da pasta pigmentada.....	47
Figura 44- Curvas de viscosidade de pastas de pigmento preto.....	48
Figura 45- Curvas de viscosidade de pastas de pigmento branco	48

Lista de Tabelas

Tabela 1-Principais aditivos e seus efeitos nas formulações de PVC (adaptado [4])	2
Tabela 2-Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos (adaptado [4])	7
Tabela 3- Representação esquemática dos dispersantes de baixo e alto peso molecular (adaptado [8,9])	13
Tabela 4-Referências das pastas de pigmento utilizadas e seus componentes	17
Tabela 5- Dimensões relevantes do equipamento de dispersão utilizado	17
Tabela 6- Referências das pastas mãe utilizadas e seus componentes	18
Tabela 7- Formulação base das pastas pigmentadas	18
Tabela 8-Ensaio preliminares.....	22
Tabela 9- Pastas de pigmento utilizadas na etapa 1	24
Tabela 10-Pastas pigmentadas da etapa 1	30
Tabela 11- Pastas pigmentadas da etapa 2	34
Tabela 12- Valor <i>K</i> dos PVC's utilizados	41
Tabela 13-Características principais dos pigmentos.....	42
Tabela 14- Dispersantes utilizados	42
Tabela 15-Testes de qualidade realizados nos ensaios preliminares (aminas)	43
Tabela 16- Testes de qualidade realizados nos ensaios preliminares (<i>fogging</i>)	43
Tabela 17-Testes de qualidade (aminas)	44
Tabela 18- Testes de qualidade (<i>fogging</i>)	44

Notação e Glossário

n	Índice de refração
v	Velocidade
y	Distância
(dv/dy)	Taxa de deformação
τ	Tensão de corte

Lista de Siglas

CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
C.I.	<i>Colour Index</i>
COV	Composto orgânico volátil
TiO ₂	Dióxido de titânio
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
OEM	<i>Original equipment manufacturer</i>
PVC	Policloreto de vinilo
PU	Poliuretano
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TPE	Termoplástico elastómero
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O setor automóvel é essencial para o desenvolvimento económico da Europa, e assegura cerca de 12 milhões de postos de trabalho diretos e indiretos, divididos entre fabricantes de automóveis, cadeia de abastecimento e serviços pós-venda, incluindo também milhares de pequenas e médias empresas. A indústria automóvel é também o maior investidor privado na área da investigação e inovação [1].

Em Portugal, segundo dados da Associação Automóvel de Portugal, o setor automóvel é um dos mais dinâmicos e inovadores da economia. Em 2008, a produção de automóveis e seus respetivos componentes foi responsável por 14,4 % do total de produtos exportados [2].

A indústria de componentes para automóveis, a nível nacional, é representada por cerca 200 empresas, que se dedicam à produção de componentes, sistemas e módulos para veículos automóveis. Esta indústria exporta grande parte dos seus produtos para países da União Europeia (Alemanha, França e Espanha). Os seus principais clientes são os construtores de automóveis (OEM's), como a Daimler, General Motors, Renault, Volkswagen, entre outros e os fornecedores da indústria automóvel a nível mundial como Faurecia, Robert Bosh, Lear Corporation, entre outros [3].

A empresa TMG Automotive produz materiais para a indústria de componentes, nomeadamente ao nível de revestimentos para o interior de automóveis. As matérias-primas base usadas são o policloreto de vinilo (PVC), o termoplástico elastómero (TPE) e o poliuretano (PU). Destes, as folhas flexíveis de PVC constituem o seu maior volume de negócios sendo o material alvo de estudo nesta dissertação.

O PVC é um termoplástico bastante versátil, constituído por 57 % (m/m) de cloro (proveniente do cloreto de sódio) e 43 % (m/m) de eteno (proveniente do *cracking* do petróleo) (Figura 1) [4].

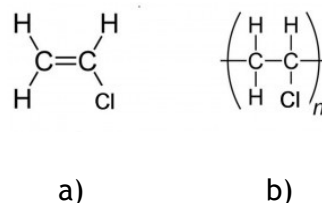


Figura 1- Estrutura molecular do a) cloreto de vinilo e b) policloreto de vinilo (adaptado [4])

O PVC é um polímero bastante resistente à propagação de chamas devido à presença na sua estrutura molecular do átomo de cloro. Além disso, o elevado teor em cloro existente na sua estrutura molecular torna-o uma molécula polar, o que aumenta a sua afinidade e possibilita a sua mistura com vários aditivos. Desta forma, é possível preparar formulações com características e propriedades adequadas a cada finalidade [4].

A resina de PVC pode ser produzida por vários processos de polimerização, entre eles destacam-se: suspensão, emulsão, micro suspensão, massa e solução. Aproximadamente 80 % do PVC consumido a nível mundial é produzido pelo processo de polimerização em suspensão. Apenas 10 % a 15 % do PVC é produzido pelos processos de emulsão e micro suspensão. As técnicas de polimerização em massa e em solução têm pouca representatividade na produção mundial [4].

Relativamente à morfologia, as resinas de PVC obtidas por polimerização em emulsão são bastante diferentes das obtidas pelos processos de polimerização em suspensão e em massa. Deste modo, as resinas de PVC de emulsão são vítreas, não apresentam porosidade ou subestruturas, têm diâmetros na gama de 0,1 µm a 1 µm e apresentam vestígios da película do emulsionante usado no processo [4]. Este é o tipo de resina utilizado pela TMG Automotiva na produção de plastisol: mistura da resina de PVC de emulsão com aditivos, como o plastificante [4].

Ao plastisol, são ainda adicionados vários aditivos que permitem ao formulador obter compostos de PVC com as propriedades necessárias a cada finalidade. A Tabela 1 apresenta os principais aditivos utilizados e os seus efeitos nas formulações de PVC.

Tabela 1-Principais aditivos e seus efeitos nas formulações de PVC (adaptado [4])

Aditivo	Efeito na formulação
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Espessantes	Aumento da viscosidade do plastisol
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Pigmentos	Modificação da aparência
Plastificantes	Alteração da dureza e flexibilidade
Redutores de viscosidade	Alteração da viscosidade das pastas
Agentes de expansão	Formação de estrutura celular/ Produção de espumas

O processo de formação de um filme flexível de PVC a partir do plastisol denomina-se de gelificação: por ação da temperatura (aproximadamente 120 °C a 200 °C) dá-se a solvatação de moléculas de PVC pelo plastificante [4]. A tecnologia utilizada na TMG Automotive é o recobrimento por faca. Neste processo o plastisol é colocado sobre o papel e ao passar pelas estufas gelifica.

Os filmes flexíveis de PVC são tipicamente constituídos por diferentes camadas, podendo estas ser: laca, compacta flexível de PVC, espuma flexível de PVC, suporte têxtil. O número e o tipo de camadas depende da utilização final e dos requisitos de qualidade definidos pelo cliente. Genericamente, materiais para corte e costura e consequente uso em estofos, apresentam uma camada compacta, uma camada de espuma e um suporte têxtil: *Pelgon* (Figura 2).

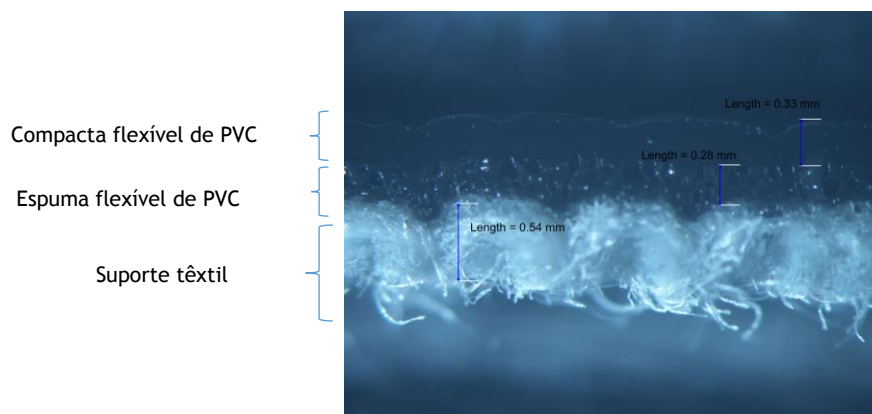


Figura 2- Imagem de microscopia ótica de corte transversal a um material *Pelgon*

No caso de materiais para moldagem térmica, típico para uso em painéis de portas, a camada compacta será de espessura superior e não existe suporte têxtil: *Garmex*. Ambos os tipos de materiais têm lacas superficiais, maioritariamente de natureza química poliuretano, que conferem ao material propriedades de resistência à radiação UV, à ação de compostos químicos, risco e abrasão. Esta camada de laca, assim como a camada compacta de PVC, têm um forte impacto na aparência do material, nomeadamente ao nível do brilho e da cor. No caso da TMG Automotive, as lacas não são, preferencialmente, pigmentadas, cabendo à camada compacta superficial de PVC conferir a cor final ao material.

A TMG Automotive tem um processo interno de desenvolvimento da cor que não tem sofrido alterações nos últimos anos. Os indicadores de cor analisados, ao longo dos últimos 10 anos, mantêm-se estáveis: no máximo 30 % a 40 % das pastas produzidas sofrem pelo menos um

acerto. No entanto, há dois fatores que despoletaram a necessidade de melhorar o processo de desenvolvimento da cor:

- a evolução do mercado no sentido de incorporação de maior número de cores claras no portfólio das OEM's;
- a necessidade de reformular as pastas de PVC devido a exigências ao nível de emissões de COV's, remoção de produtos tóxicos, utilização de plastificantes de menor polaridade, maiores níveis de estabilidade a calor, humidade e radiação UV, que tem levado a crescentes problemas de compatibilidades.

De modo a reduzir os problemas relacionados com variações de cor, nomeadamente através da eliminação de manchas visíveis a “olho nu” (Figura 3), o presente projeto teve como objetivo a reformulação de pastas pigmentadas que dão origem às camadas compactas de PVC da TMG Automotive: foi definido como alvo de estudo a cor de referência TMG “3700”.

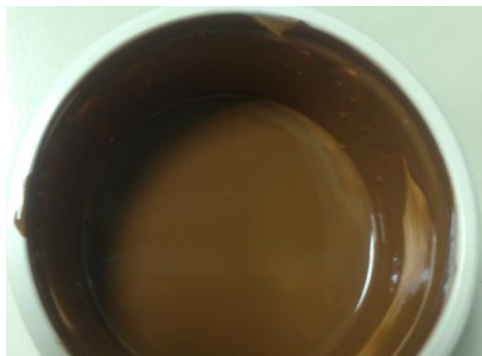


Figura 3- Pasta pigmenta na cor de referência TMG “3700” com mancha visível a “olho nu”

1.2 Contributos do Trabalho

Com a realização deste projeto, a empresa TMG Automotive pretendia reduzir o número de não conformidades relacionadas com variações de cor, nomeadamente, ao nível de manchas nos filmes poliméricos produzidos. Seleccionaram-se duas pastas de PVC que habitualmente originam mais não conformidades para servir de base ao estudo realizado. Foi possível identificar as razões das variações de cor, foi estabelecido um procedimento para o estudo e seleção de dispersantes, e foram propostas duas formulações de pastas de pigmento com maior relevância para a empresa. No entender da autora, este trabalho deverá constituir um interessante contributo para a empresa no desenvolvimento e controlo de qualidade ao nível da cor.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se organizada em 6 capítulos principais: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

No capítulo 1 é feita a apresentação e o enquadramento do projeto na atividade e produtos da TMG Automotive, apresentando-se o problema ao qual se pretende dar resposta. Além disso para um melhor enquadramento técnico, definem-se também os conceitos base sobre a constituição e formação do plastisol, e consequente filme flexível de PVC.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte inerente ao processo de dispersão de pigmentos com recurso a dispersantes e variáveis processuais que constituem as boas práticas industriais.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais dos vários testes realizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e é feita a discussão destes.

No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões deste projeto.

Por último, no capítulo 6, é feita uma avaliação geral de todo o projeto confrontando os objetivos iniciais propostos com as metas alcançadas, referem-se também outros trabalhos realizados, que foram importantes na definição das opções tomadas. Apresentam-se ainda sugestões de trabalho futuro.

2 Estado da Arte

2.1 Pigmentos

Os pigmentos, assim como os corantes, são substâncias que quando adicionadas a um material lhe conferem cor. A principal diferença entre pigmentos e corantes é que, quando adicionados ao meio de aplicação, os pigmentos são insolúveis e os corantes são solúveis (Figura 4) [4, 5]. Ao contrário dos pigmentos, os corantes não têm a capacidade de dispersar a luz e por isso não podem ser usados na produção de revestimentos coloridos opacos [5].

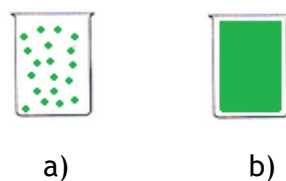


Figura 4- Solubilidade de a) pigmentos e b) corantes no meio de aplicação

Os pigmentos podem ser utilizados em várias formas: pasta líquida, *masterbatch*, sendo a mais comum, e também utilizada neste estudo, em pó fino e seco. À exceção desta última forma, todas as outras têm a vantagem de se encontrarem os pigmentos já pré-dispersos, isto é, as partículas já estão desagregadas [4].

Relativamente à morfologia dos pigmentos, esquematizada na Figura 5, é possível definir três categorias: partículas primárias ou individuais, agregados ou aglomerados. As partículas primárias podem ser identificadas como entidades individuais através de processos físicos adequados, como por exemplo, recorrendo ao microscópio eletrónico de varrimento. A união de várias partículas primárias alinhadas lado a lado, onde a área total de superfície é menor do que a soma das áreas de superfície das partículas individuais constitui um agregado. A união de partículas primárias e de agregados origina aglomerados, onde a área total de superfície é ligeiramente menor do que a soma das áreas de superfície das partículas individuais [5].

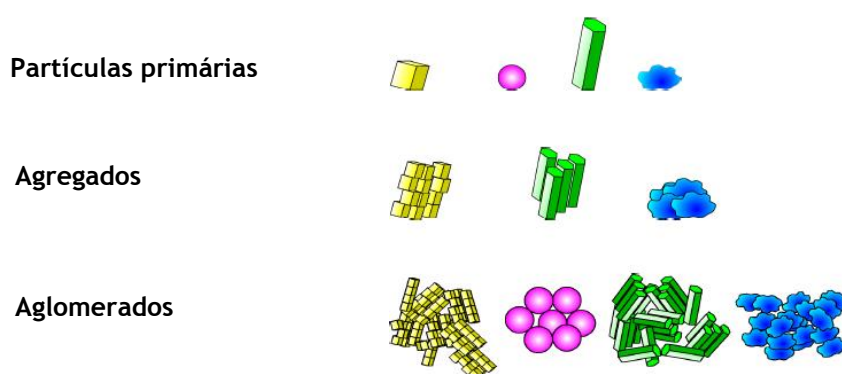


Figura 5-Morfologia dos pigmentos (adaptado [6])

Os pigmentos, assim como os corantes, são identificados internacionalmente através de um sistema de catalogação e numeração conhecido por *Colour Index* (C.I.) [5]. Os pigmentos podem ser classificados de uma maneira geral segundo a sua natureza em dois grupos: orgânicos e inorgânicos. A Tabela 2 apresenta as suas principais diferenças.

Tabela 2-Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos (adaptado [4])

Característica	Orgânicos	Inorgânicos
Tamanho da partícula	Menor	Maior
Área superficial da partícula	Maior	Menor
Polaridade	Baixa ou nula	Polar
Brilho	Elevado	Médio a Baixo
Transparência	Maior transparência	Maior opacidade
Massa volúmica	Menor	Maior
Resistência térmica	Baixa	Elevada
Resistência à luz	Geralmente é menor	Geralmente é maior
Custo	Maior	Menor

Além da classificação feita anteriormente, entre pigmentos orgânicos e inorgânicos, é também recorrente a sua classificação por *hue* (tom). Assim, os pigmentos orgânicos e inorgânicos podem ser agrupados em: brancos, pretos, coloridos, efeitos especiais e fluorescentes [5].

Como neste projeto foram estudados, ao nível da dispersão de pigmentos, um pigmento branco inorgânico (dióxido de titânio) e um pigmento preto orgânico (negro de fumo) é importante referir algumas propriedades gerais destes. Neste contexto, o dióxido de titânio tem características que o tornam único: dispersão da luz visível que proporciona opacidade, brilho e cobertura ao material polimérico ao qual é incorporado. O dióxido de titânio e outros pigmentos brancos conferem cor à matriz através de fenómenos de refração e difusão da luz ao contrário dos pigmentos coloridos, que conferem cor através da absorção de parte do espectro visível [4]. Através dos fenómenos de refração e difusão, praticamente toda a luz que incide sobre o produto é desviada da trajetória. Assim, quanto maior a concentração em pigmento, ou maior o seu valor do índice de refração, maior será o desvio da trajetória da luz chegando ao limite de voltar para a superfície do produto, fazendo-o parecer branco e por conseguinte opaco. O dióxido de titânio é o pigmento branco com maior valor de índice de refração ($n = 2,73$) e existe em duas formas cristalinas: a anatase e o rutilo. A forma mais utilizada é o rutilo visto que é mais estável, menos fotorreativo e dispersa a luz de um modo mais eficiente [4].

Relativamente aos pigmentos pretos, o termo negro de fumo (*carbon black*) é utilizado para identificar uma série de materiais constituídos por carbono, produzidos por queima de hidrocarbonetos aromáticos. Os negros de fumo podem ser classificados de acordo com o seu processo de fabrico: *furnace black*, *lampblack*, *channel black*, *thermal black* e *acetylene black*. As partículas primárias, cujo tamanho geralmente varia entre 12 a 75 nm, encontram-se normalmente organizadas sob a forma de agregados. A Figura 6 apresenta a morfologia no negro de fumo na qual a partícula primária é o agregado [4, 7]. Por este motivo, torna-se evidente de que a dispersão de negros de fumo, com partículas de menores dimensões, exige um esforço maior na dispersão dos mesmos [5].

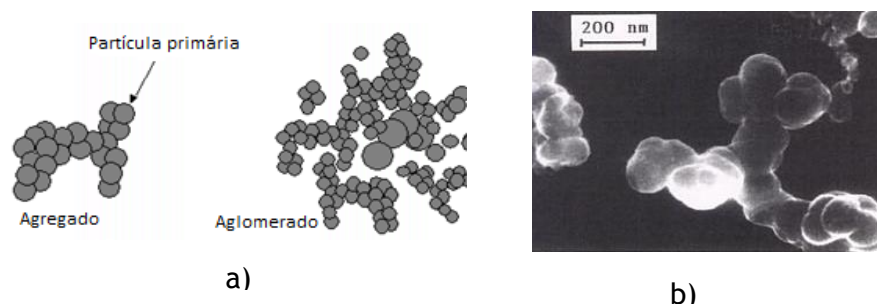


Figura 6-Morfologia do negro de fumo: a) esquematicamente (adaptado [7]) b) imagem de microscopia eletrónica [5]

2.2 Dispersão de pigmentos

A maior parte dos pigmentos sintetizados têm valores de partículas primárias no intervalo de $0,05\ \mu\text{m}$ a $0,5\ \mu\text{m}$. Durante o processo de secagem, as partículas primárias, tem tendência a formar aglomerados com tamanhos de partículas superiores a $100\ \mu\text{m}$. Durante o processo de empacotamento e transporte de pigmentos, a aglomeração não é um problema. No entanto, aquando da produção da pasta de pigmento, os pigmentos devem estar finamente divididos para que as suas propriedades óticas sejam alcançadas [5].

O processo de dispersão de pigmentos em líquidos pode ser dividido em 3 estágios (Figura 7):

1º: Molhamento de aglomerados de pigmentos

2º: Quebra de aglomerados

3º: Estabilização da dispersão de pigmentos

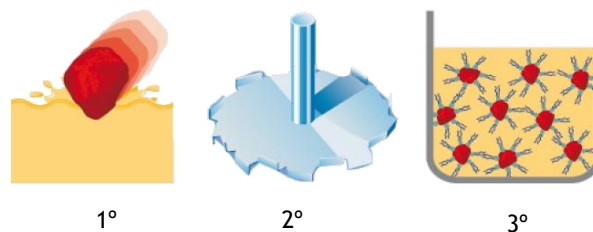


Figura 7-Representação esquemática dos 3 estágios da dispersão de pigmentos (adaptado [8])

O molhamento de aglomerados de pigmentos, é fortemente influenciado pela natureza do pigmento e pela fase líquida em que vai ser introduzido. Neste 1º estágio a fase líquida molha a superfície dos aglomerados e o ar que estava entre as partículas que constituem o aglomerado é removido através da penetração da fase líquida nos poros e cavidades dos mesmos [5]. A utilização de dispersantes permite acelerar o processo de molhamento das partículas de pigmento em pó, através da diminuição da tensão superficial entre a fase líquida e a superfície do pigmento [5].

No 2º estágio, a quebra de aglomerados é provocada pelas elevadas tensões de corte atingidas no equipamento utilizado para a dispersão. Um dos equipamentos de dispersão mais utilizados é o agitador de *Cowles*. Na utilização deste agitador é importante garantir o “efeito *doughnut*” [5, 8]. Para tal, é fundamental respeitar as dimensões apresentadas na Figura 8, na qual a variável D , representa o diâmetro do agitador de *Cowles*. Porém, para se obter a máxima dispersão das partículas de pigmento, ou seja a quebra de aglomerados, não é suficiente cumprir as dimensões apresentadas. É fundamental assegurar uma viscosidade da pasta de pigmento adequada para proporcionar um fluxo laminar durante o “efeito *doughnut*”

a velocidades periféricas recomendadas de $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [8]. A Figura 9 apresenta três gamas de viscosidade: baixa, alta e adequada e o respectivo comportamento da pasta.

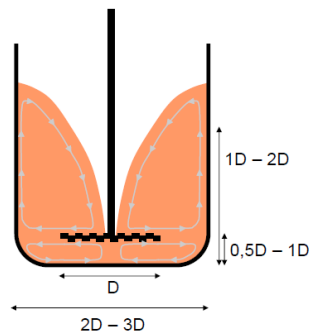


Figura 8-Dimensões do recipiente de dispersão e posição do agitador de *Cowles* [8]

Viscosidade da pasta de pigmento		
Baixa	Alta	Adequada
Turbulência Incorporação de ar Processo de mistura e não de dispersão	Zonas sem movimento Má dispersão	Fluxo laminar Máxima dispersão
		
Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 320 W	Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 900 W	Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 850 W

Figura 9- Diferentes gamas de viscosidade da pasta de pigmento (adaptado [8])

Sendo necessário atingir um maior grau de dispersão do pigmento e este não sendo conseguido através do recurso à agitação por *Cowles* é recomendável a utilização de moinho de esferas, moinho tricilíndrico ou extrusora. A TMG Automotive possui na sua unidade de produção moinhos tricilíndricos. A utilização deste equipamento, reduz a capacidade de produção, comparativamente ao processo de dispersão usando agitação por *Cowles*. A

utilização de moinhos tricilíndricos requer uma viscosidade da pasta de pigmento mais elevada (Figura 10).

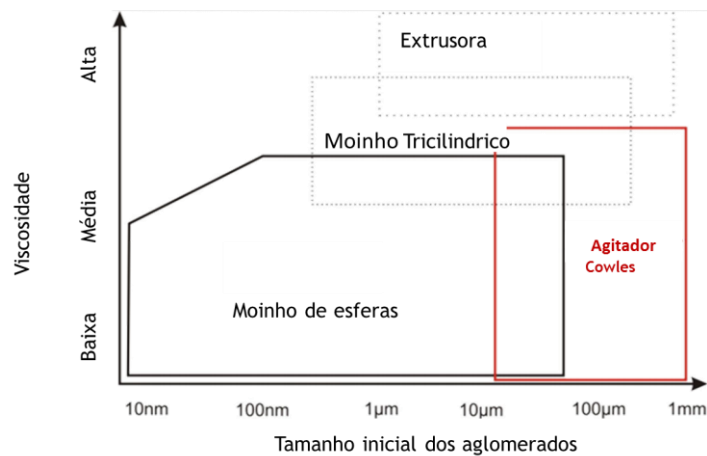


Figura 10- Equipamentos de dispersão (adaptado de [6])

Durante o processo de dispersão, os aglomerados são idealmente quebrados em partículas primárias, contudo se o sistema não estiver estabilizado, as partículas reaglomeram: floculação (Figura 11) [9]. No 3º estágio do processo de dispersão, pretende-se então estabilizar a suspensão de pigmentos, para que não ocorra floculação, com o auxílio de aditivos de dispersão (dispersantes) [5].

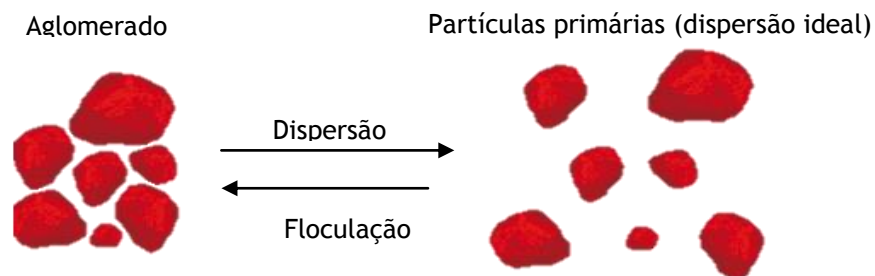


Figura 11- Dispersão de pigmentos (adaptado [9])

Os dispersantes adsorvem na superfície do pigmento e separam as partículas umas das outras através de mecanismos de estabilização: repulsão eletrostática e/ ou impedimento estérico. Na Figura 12 apresenta-se o mecanismo de repulsão eletrostática: as partículas de pigmento estão carregadas eletricamente na sua superfície. Com a utilização de dispersantes, é possível reforçar o valor dessas cargas e, assim, manter todas as partículas de pigmento com cargas iguais. Deste modo, os iões com cargas opostas formam uma dupla camada elétrica. Com este mecanismo, a tendência de floculação das partículas é fortemente reduzida. Este mecanismo de estabilização é característico de sistemas aquosos [10].

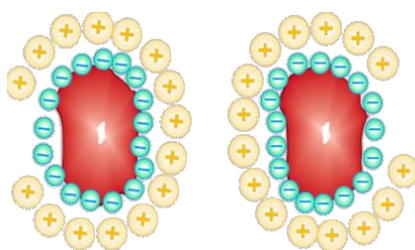


Figura 12- Estabilização por repulsão eletrostática (adaptado [8])

Os dispersantes utilizados em sistemas de PVC plastisol apresentam, independentemente da sua natureza química, um grupo compatível com o pigmento e outro grupo compatível com o plastificante (Figura 13) [9]. Os dispersantes com esta configuração atuam por impedimento estérico (Figura 14).

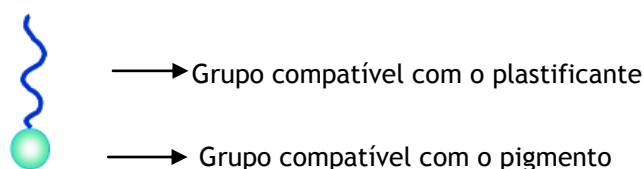


Figura 13- Representação esquemática de um dispersante (adaptado [9])

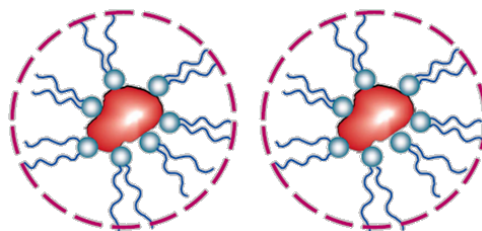
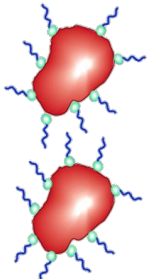
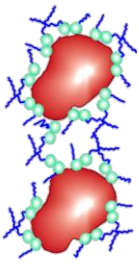
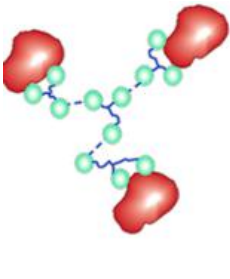
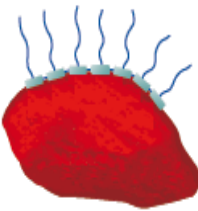


Figura 14- Estabilização por impedimento estérico (adaptado [8])

Os dispersantes podem ser classificados de acordo com natureza química do grupo compatível com o pigmento: aniônicos, catiónicos ou neutros [9]. Além desta classificação, os dispersantes podem ainda ser agrupados com base no seu peso molecular: baixo [$500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] ou alto [$5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] [11]. No caso dos dispersantes de baixo peso molecular a sua configuração pode ser: monofuncional, bifuncional ou multifuncional [6,9]. A Tabela 3 apresenta uma representação esquemática da configuração dos dispersantes de baixo e alto peso molecular.

Tabela 3- Representação esquemática dos dispersantes de baixo e alto peso molecular
(adaptado [8,9])

Baixo peso molecular			Alto peso molecular
Monofuncional	Bifuncional	Multifuncional	Multifuncional
			

Os pigmentos inorgânicos apresentam elevadas polaridades e por isso facilitam a adsorção do dispersante ao pigmento. Por outro lado, os pigmentos orgânicos apresentam baixa polaridade (ou mesmo nula) e portanto torna-se mais difícil a adsorção do dispersante à partícula de pigmento. Por esse motivo, desenvolveram-se dispersantes de alto peso molecular: recobrem toda a superfície do pigmento. Estes dispersantes foram especialmente desenvolvidos para pigmentos orgânicos mas podem também ser utilizados em pigmentos inorgânicos [9].

A adição de dispersantes às pastas de pigmento promove uma diminuição da viscosidade da pasta (Figura 15) devido à redução das forças interativas entre as partículas do pigmento [9].



Figura 15- Pasta de pigmento a) sem dispersante b) com 1 % dispersante (adaptado [9])

A redução de viscosidade depende do mecanismo de controlo da floculação: desfloculação ou floculação controlada (Figura 16). A redução de viscosidade é maior quando se utiliza um dispersante que controla a floculação por desfloculação [8].

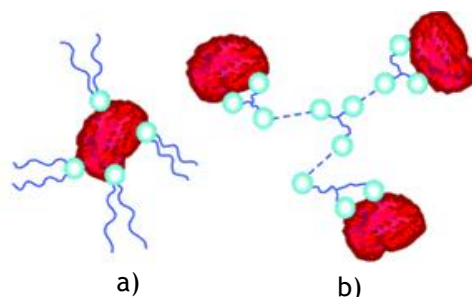


Figura 16- Controlo de floculação através de a) desfloculação e b) floculação controlada (adaptado [8])

A quantidade de dispersante necessária para molhar completamente as partículas de pigmento depende da área superficial de cada pigmento. Os pigmentos orgânicos, incluindo o negro de fumo, requerem uma maior quantidade de dispersante do que os pigmentos inorgânicos. Os pigmentos orgânicos, geralmente, têm tamanhos de partícula inferiores aos pigmentos inorgânicos e por isso a sua área superficial é maior, uma vez que o tamanho da partícula é inversamente proporcional à sua área superficial. A quantidade ótima de dispersante só pode ser determinada através da realização de vários testes de laboratório, contudo, os fornecedores destes aditivos podem indicar um intervalo de valores para se iniciarem os testes. Além disso, a análise da curva de viscosidade da pasta de pigmento permite determinar a quantidade ótima de dispersante [9, 12]. Ao se assegurar uma correta dispersão das pastas de pigmento, estas estão aptas para a adição ao plastisol utilizando, também, o agitador de *Cowles*. De modo a analisar as curvas de viscosidade é importante perceber qual o tipo de comportamento que as pastas apresentam. Neste contexto, a viscosidade de um fluido pode ser definida como a resistência deste ao escoamento, a uma certa temperatura [5]. No caso de sistemas com comportamento ideal (Newtoniano), a tensão de corte (τ) é diretamente proporcional à taxa de deformação (dv/dy) [5]. Os fluidos que contêm uma elevada quantidade de partículas sólidas em suspensão ou longas moléculas dissolvidas têm um comportamento não Newtoniano. Estes fluidos podem ser classificados segundo o seu comportamento: pseudoplástico, dilatante, *bingham* (Figura 17). Os fluidos pseudoplásticos são constituídos geralmente por longas moléculas com uma orientação aleatória quando o fluido está em repouso, mas que tendem a ficar alinhadas quando o fluido é sujeito a tensões. Deste modo, oferecem uma maior resistência à deformação quando estão em repouso do que quando estão em escoamento, por isso, a sua viscosidade diminui à medida que aumenta a intensidade da sua tensão aplicada. Os fluidos com comportamento dilatante, têm geralmente uma grande quantidade de partículas em suspensão. Enquanto as

tensões de corte aplicadas são reduzidas o fluido é suficiente para “lubrificar” o atrito entre as partículas, no entanto, à medida que as tensões de corte aplicadas aumentam, esse efeito é anulado e a viscosidade da suspensão aumenta [13](Figura 18).

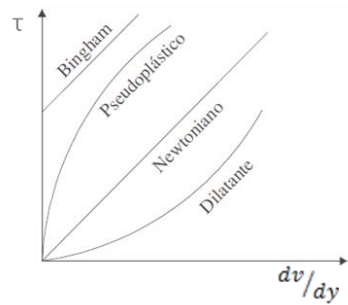


Figura 17- Comportamento viscoso dos fluidos (adaptado [13])



Figura 18- Curva de viscosidade de um fluido em função da tensão de corte ou da taxa de deformação (adaptado [5])

3 Materiais e métodos

A formação de um filme flexível de PVC resulta da gelificação sob ação da temperatura da pasta pigmentada, após aplicação da mesma sobre papel por faca (*knife coating*). As pastas pigmentadas foram produzidas através da adição da pastas de pigmento à pasta mãe.

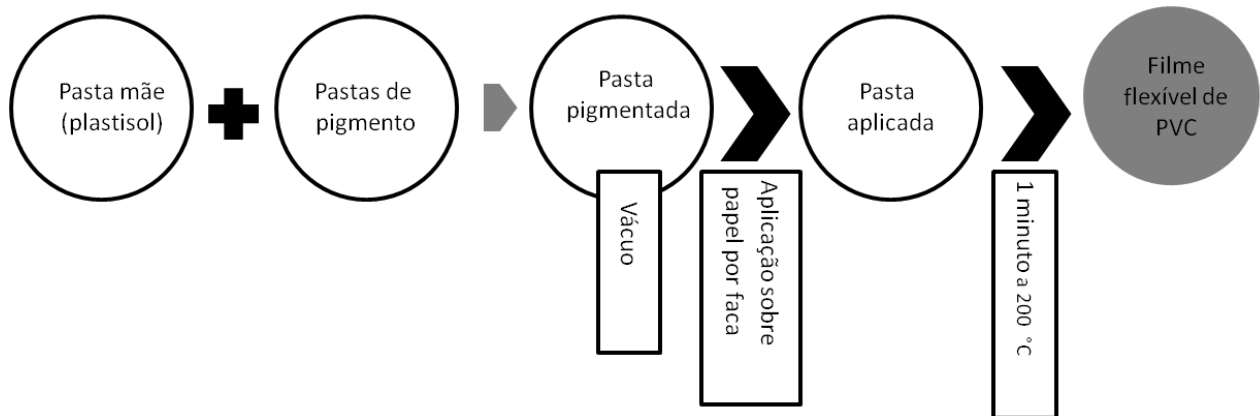


Figura 19- Esquematização do processo de formação de um filme flexível de PVC

3.1 Pastas de pigmento

Todas as pastas de pigmento que são apresentadas neste projeto foram produzidas no laboratório de cores e na unidade industrial de produção da TMG Automotive. A Tabela 4 indica as matérias-primas utilizadas em cada referência da pasta de pigmento. As pastas de pigmento “P_TMG” e “B_TMG” foram produzidas segundo os métodos internos da TMG Automotive. Neste processo os equipamentos utilizados são o misturador planetário e o moinho tricilindrico.

As pastas de pigmento desenvolvidas no âmbito deste projeto de cor preta (“P”) e branca (“B”) foram estudadas em duas etapas: “etapa 1” que corresponde às pastas produzidas na secção 4.2; “etapa 2” que corresponde às pastas produzidas na secção 4.3. Estas pastas foram estudadas por 2 processos de dispersão (“Cowles” e “Cowles + Moinho”). A referência utilizada é o somatório destas designações.

Tabela 4-Referências das pastas de pigmento utilizadas e seus componentes

Referência	Pasta de pigmento				
	Pigmento		Plastificante		Dispersante
	Preto	Branco	Plast_1	Plast_2	
B_TMG		x		x	
P_TMG	x			x	
B_etapa1_Cowles					
B_etapa1_Cowles+Moinho		x	x		x
B_etapa2_Cowles					
P_etapa1_Cowles					
P_etapa1_Cowles+Moinho	x		x		x
P_etapa2_Cowles					

Os três dispersantes testados foram: DP1 e DP2 para o pigmento preto; DB1 para o pigmento branco. É importante referir que atualmente na empresa, não se utilizam agentes dispersantes quer no pigmento preto quer no pigmento branco. É apenas utilizado um dispersante na dispersão de pigmentos de óxidos de ferro. No entanto, este dispersante é bastante antigo, não correspondente portanto ao estado da arte atual, originando problemas ao nível da qualidade final do material produzido, nomeadamente ao nível dos avermelhamentos em presença de aminas e NO_x no ambiente. A TMG Automotive não possui atualmente nenhum método de seleção nem de incorporação de âmbito alargado a outros pigmentos.

As pastas de pigmento desenvolvidas na etapa 1 (secção 4.2) e na etapa 2 (secção 4.3), foram produzidas segundo os critérios de dispersão referidos no estado da arte (secção 2.2). A Tabela 5 apresenta as dimensões relevantes do equipamento de dispersão utilizado.

Tabela 5- Dimensões relevantes do equipamento de dispersão utilizado

Diâmetro do recipiente (cm)	13
Diâmetro do agitador de Cowles (cm)	7

3.2 Pastas mãe

Todas as pastas mãe que são apresentados neste projeto foram produzidas na TMG Automotive, no Laboratório de Cores e na sua unidade industrial de produção, tendo como base as formulações internas da empresa. A Tabela 6 indica as matérias-primas utilizadas em cada referência de pasta mãe.

Tabela 6- Referências das pastas mãe utilizadas e seus componentes

Referência	Pastas mãe							
	PVC		Plastificante	Estabilizantes				
	PVC1	PVC2	Plast_1	E1 (óleo soja)	E2	E3	E4	E5
PAAM_TM	x	x	x	x	x			
PAAM_v1	x	x	x	x				
PLDB_TM	x	x	x	x		x	x	x
PLDB_v1	x	x	x	x				

O tipo de PVC usado e as suas propriedades (Anexo 1) têm um forte impacto na reologia final da pasta.

3.3 Pastas pigmentadas

As pastas pigmentadas resultam da adição das pastas de pigmento à pasta mãe. As formulações base usadas são indicadas na Tabela 7.

Tabela 7- Formulação base das pastas pigmentadas

Componentes	Pasta mãe	Pasta de pigmento	
		Branco	Preto
% (m/m)	90	9	1

3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A análise de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) aos filmes flexíveis de PVC foi realizada no Centro de Materiais da Universidade Porto (CEMUP).

3.5 Determinação da curva de viscosidade

A determinação da curva de viscosidade foi realizada com recurso ao reómetro *contraves* 115, com utilização do sistema de medida DIN 114. A curva da viscosidade é determinada em função da velocidade de corte ($[6,65 \text{ s}^{-1}; 1008 \text{ s}^{-1}]$), que é variada em intervalos de tempo de 15 em 15 segundos. Os valores de viscosidade ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) são obtidos através de cálculos posteriores, tendo em conta o sistema de medida utilizado. A medição da viscosidade foi realizada a uma temperatura 25°C .

3.6 Determinação do grau de dispersão da pasta de pigmento

Para se avaliar o grau de dispersão das pastas de pigmento foram utilizados três métodos:

- Grindómetro: permite uma primeira avaliação do grau de dispersão, sendo contudo pouco preciso para a gama de partícula primária dos pigmentos utilizados neste trabalho. Este equipamento não permite detetar com rigor partículas de tamanho inferior a $5 \mu\text{m}$ [8];
- Curva da viscosidade: a viscosidade varia consideravelmente com o tamanho e número de partículas, logo a variação da curva de viscosidade com o tempo ou processo de dispersão, pode ser utilizada como referência para avaliar o grau de dispersão de uma dada pasta de pigmento [8];
- Sedimentação: a aglomeração de partículas de um pigmento origina uma maior preponderância para a sedimentação, pelo que a avaliação comparativa da sedimentação de pigmento em pastas de pigmento permite a comparação o grau de dispersão [8]. Esta foi feita de forma acelerada (durante 12 horas a 4000 rpm) recorrendo a uma centrífuga da empresa (*Chrisis*, tipo UJ1).

3.7 Avaliação qualitativa do grau de mistura

A avaliação qualitativa do grau de mistura foi efetuada ao nível da pasta pigmentada, da pasta aplicada e do filme flexível de PVC:

- Pasta pigmentada: Análise visual da presença de mancha na pasta pigmentada (ver exemplo de mancha na Figura 20 a));

- Pasta aplicada: Na ausência de mancha visível na pasta pigmentada procedeu-se à realização do teste *rub out* (Figura 35). Este teste permite analisar o grau de dispersão da pasta pigmentada. Deste modo, caso se verifiquem diferenças de cor entre a área *rubbed* (onde foi feito o teste) e a não *rubbed*, pode-se afirmar que a pasta de pigmento está mal dispersa [5,8];
- Filme flexível de PVC: Análise visual da presença/ausência de mancha após destacar o filme do papel utilizado como suporte de aplicação (ver exemplo de presença de mancha na Figura 20 b) e ausência de mancha na Figura 36).

3.8 Outros testes de qualidade

Os testes de qualidade realizados tiveram como objetivo principal averiguar o possível impacto dos dispersantes, na resistência às amins e ao *fogging*, nos filmes flexíveis de PVC produzidos. Estes testes foram selecionados dado o conhecimento interno da empresa de que aditivos com grupos amins e de baixo peso molecular podem originar resultados não conformes.

- Amins: Método - PAPP PWT 7329. É usado para averiguar o impacto na cor de um ambiente contendo amins, como é o caso do interior automóvel. Neste teste são colocados 5 provetes com uma amina de referência durante 2 horas a 90 °C.
- *Fogging*: Método - DIN - 75 201 B: 92. É usado para simular o material volátil que poderá vir a condensar nos vidros do automóvel. Neste teste o material fica 16 horas a 100 °C e é analisada a massa de material volátil depositada numa folha de alumínio colocada sobre o material.

4 Resultados e discussão

Este trabalho foi organizado em etapas sequenciais, reportadas abaixo: Planeamento; Ensaio preliminares; Estudo da influência de dispersantes (“etapa 1”); Efeito da alteração da viscosidade (“etapa 2”).

Na fase de planeamento foram iniciados testes de laboratório com enfoque inicial na cor de referência TMG “3700” nas pastas mãe PAAM_TMG e PLDB_TMG. A formulação desta cor é conseguida utilizando 4 pigmentos: preto, amarelo, castanho e branco. Após produção destas verificou-se a existência de mancha na pasta pigmentada (Figura 3). Além disso, verificou-se que o ar incorporado durante a agitação, forma bolhas que ao rebentar na superfície exibiam mancha branca. Realizado o mesmo teste mas sem adicionar o pigmento branco, verificou-se que as bolhas de ar originavam uma mancha castanha. De maneira a corrigir este problema e acelerar os testes laboratoriais decidiu-se prosseguir os ensaios apenas com dois dos quatro pigmentos: preto e branco. Estes pigmentos proporcionam um desafio extra, visto que a formulação da cor com estes pigmentos apresenta elevado contraste (Figura 20). Além disso, a sua natureza física (diâmetro de partícula e massa volúmica) e química (orgânico/inorgânico) é distinta (ver Anexo 1).

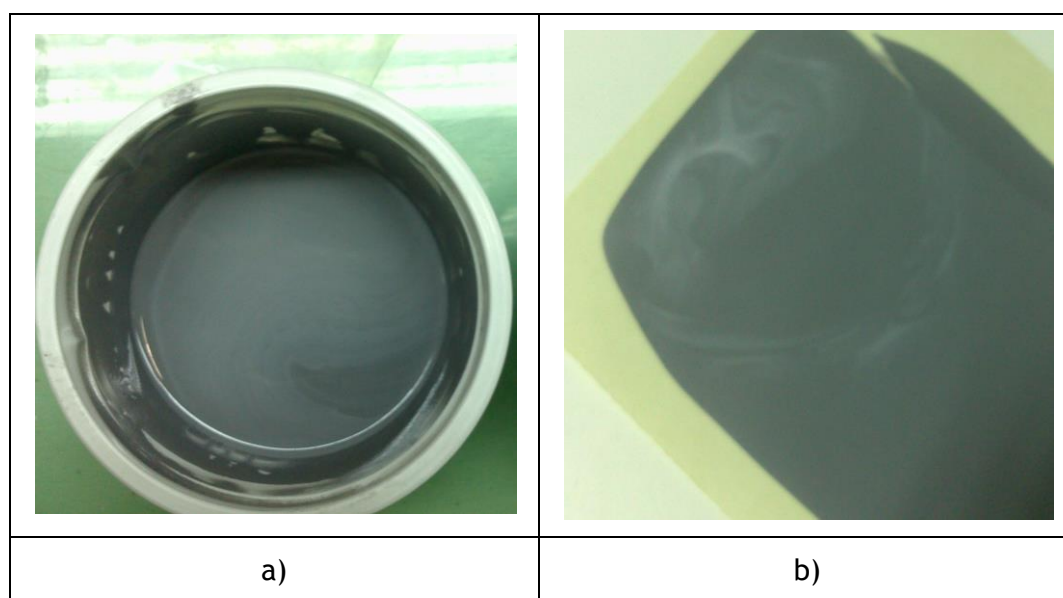


Figura 20- Imagem de mancha em a) pasta pigmentada e b) filme flexível de PVC

Nesta fase definiram-se três possíveis causas para este problema: afinidade química e viscosidade (secção 4.2), assim como dispersão de pigmentos com recurso a dispersantes (secções 4.2 e 4.3).

4.1 Ensaios preliminares

No seguimento do planeamento efetuado e com as informações obtidas através do contacto com os fornecedores, decidiu-se diminuir a viscosidade das pastas de pigmento preto e branco (ver Anexo 4) bem como aumentar a viscosidade das pastas mãe de modo a aproximar as viscosidades destas (Tabela 8). Desta forma, aumentou-se ou diminui-se a quantidade de plastificante, respetivamente. No entanto, estes ensaios não resolveram o problema.

Tabela 8-Ensaios preliminares

Ensaio	Método	Filme flexível de PVC
Diminuição da viscosidade das pastas de pigmento TMG (P_TMG e B_TMG)	Aumento da quantidade de plastificante em 50 %	Mancha
Aumento da viscosidade das pastas mãe TMG (PAAM_TMG e PLDB_TMG)	Redução progressiva da quantidade de plastificante	Mancha

Perante estes resultados decidiu-se adicionar dispersantes às pastas de pigmento. Neste contexto, foram selecionados os dispersantes mais adequados para cada pigmento de acordo com a informação técnica disponível. Para o pigmento branco selecionou-se o dispersante DB1 e para o pigmento preto os dispersante DP1 e o DP2. As quantidades de dispersante DB1 para o pigmento branco variaram entre 1 % e 3 % ($m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}}$). No caso do pigmento preto, a quantidade de dispersante DP1 variou entre 1 % e 5 % ($m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}}$). No caso do dispersante DP2 apenas se testou a quantidade máxima 50 % ($m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}}$). No entanto, todos estas pastas pigmentadas apresentavam mancha.

Foi feita análise de SEM a um dos filmes flexíveis de PVC produzido com dispersante DB1 e DP1 nas quantidades mínimas acima referidas: verifica-se que mesmo nas zonas onde não são visíveis manchas a “olho nu” há heterogeneidade (Figura 21).

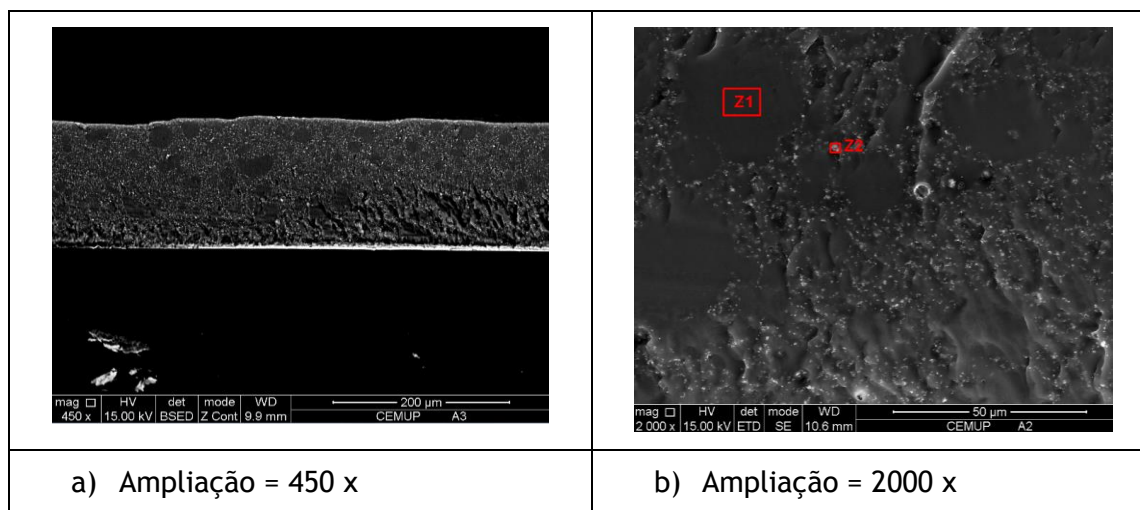


Figura 21-Imagens de SEM de fratura a um filme flexível de PVC

Análise de EDS feita permitiu concluir que as zonas mais brilhantes (Figura 21b - Z2), têm na sua composição maioritariamente o elemento titânio que está ausente nas zonas mais escuras (Figura 21b - Z1), que tem maioritariamente carbono e cloro. Assim, concluiu-se que o TiO_2 não está homogeneamente distribuído na pasta pigmentada.

Apesar destes resultados (análise de SEM + mancha no filme flexível de PVC), o fornecedor em causa recomendou que se continuasse a testar estes dispersantes: estes têm características referidas no estado da arte e são especificamente desenvolvidos para plastisol PVC e para os pigmentos em estudo. A decisão de continuar o estudo com estes dispersantes baseou-se nos resultados obtidos em testes de qualidade: resistência às aminas e ao *fogging* (análise de risco). A avaliação feita (Anexo 2) permite concluir que a utilização das pastas de pigmento com estes dispersantes em comparação com as pastas de pigmento atuais da TMG Automotive, pioram ligeiramente a resistência do filme flexível de PVC às aminas. No entanto, no teste de *fogging* os resultados são bastante positivos, decidindo-se assim prosseguir com o seu estudo mais aprofundado. Além disso, é importante referir que estes filmes flexíveis de PVC foram produzidos com as quantidades máximas de dispersante e, portanto estes valores podem ser melhorados.

Uma vez que no caso do pigmento preto tinham sido testados 2 dispersantes, após os ensaios preliminares, decidiu-se continuar os testes apenas com o dispersante de alto peso molecular DP2: melhores resultados ao nível da mancha, resultados do teste de *fogging* e do teste de aminas melhores do que DP1.

De forma a simplificar o sistema em estudo e a eliminar suspeitas futuras de possíveis más afinidades químicas entre estabilizantes e plastificantes, decidiu-se retirar das formulações

das pastas mãe, todos os estabilizantes à exceção do óleo de soja (Tabela 6). Ao fazer o filme da pasta mãe com esta formulação verificou-se que a mesma não possui mancha.

4.2 Estudo da influência de dispersantes

As referências das pastas utilizadas nesta secção são identificadas por “etapa 1”.

❖ Pastas de pigmento

As referências das pastas de pigmento utilizadas neste subcapítulo apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9- Pastas de pigmento utilizadas na etapa 1

Referência	Dispersante	Quantidade de dispersante % ($m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}}$)	Processo de quebra de aglomerados
B_etapa1_Cowles	DB1	3	Agitador de Cowles
B_etapa1_Cowles+Moinho			Agitador de Cowles + Moinho tricilindrico
P_etapa1_Cowles	DP2	50	Agitador de Cowles
P_etapa1_Cowles+Moinho			Agitador de Cowles + Moinho tricilindrico

Após os ensaios preliminares, aprofundou-se o estudo dos dispersantes e o modo como estes devem ser incorporados nas pastas de pigmento. Devido a limitações de tempo para a realização destes ensaios, optou-se por selecionar a quantidade máxima recomendada de dispersante quer para o pigmento preto ($50 \%(m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}})$) quer pigmento branco ($3 \%(m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}})$).

Como referido no estado da arte, o processo de dispersão de pigmentos é realizado em 3 estágios, pelo que de seguida se apresentam os resultados que caracterizam cada um.

➤ 1º Estágio: Molhamento de aglomerados de pigmento

Para se comprovar o molhamento das partículas de pigmento pelo dispersante foram efetuados testes elementares de deposição de algumas gotas de dispersante sobre o pó do pigmento. De modo a comprovar estes resultados, fez-se o mesmo teste com um líquido incompatível com os pigmentos, a água.

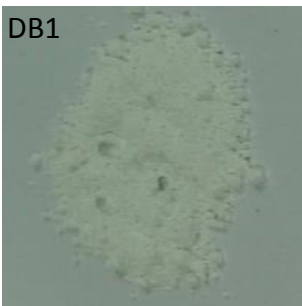
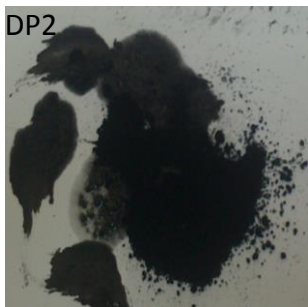
		Dispersante	Água
Pigmento	Branco	DB1 	
	Preto	DP2 	

Figura 22- Comparação do molhamento das partículas de pigmento pelo dispersante e pela água

Através das imagens da Figura 22, é possível verificar que as partículas de pigmento são molhadas pelo seu dispersante respetivo, comprovando a sua afinidade. Por outro lado, a água não molha as partículas de pigmento pelo que as gotas depositadas sobre o pó não se espalham, comprovando que este método expedito pode efetivamente originar resultados distintos consoante as afinidades. Além da verificação da afinidade entre o pigmento e o dispersante é também importante verificar se o dispersante é compatível com o plastificante utilizado.

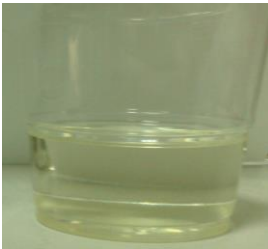
		Plastificante	Água
Dispersante	DB1		
	DP2		

Figura 23- Ensaios de compatibilidade entre dispersante/plastificante e dispersante/água

Através da análise das imagens da Figura 23 é possível verificar que o plastificante é compatível com os dispersantes utilizados por formar uma única fase. De modo a comparar estes resultados, fez-se a análise da compatibilidade entre o sistema dispersante/água, verificando-se incompatibilidade entre os mesmos.

➤ 2º Estágio: Quebra de aglomerados

Na literatura encontram-se os dados relativos ao dimensionamento do recipiente em que é feita a dispersão da pasta de pigmento, utilizando o agitador de *Cowles*. Como referido no estado da arte, é importante que se observe o “efeito *doughnut*” aquando da produção da pasta de pigmento. O tempo de dispersão utilizado foi de 65 minutos tendo sido verificado através grindómetro o bom grau de dispersão. A velocidade de agitação estabelecida para se observar o “efeito *doughnut*” foi de aproximadamente 900 rpm.

De modo a confirmar a dispersão utilizando o agitador de *Cowles* as pastas de pigmento foram posteriormente moídas, pois de acordo com a Figura 10 este processo é tendencialmente mais eficiente no grau de dispersão do que utilizando apenas o agitador de *Cowles*. Esse grau de dispersão foi avaliado através da análise da variação nas curvas de viscosidades (Figura 24 e Figura 25).

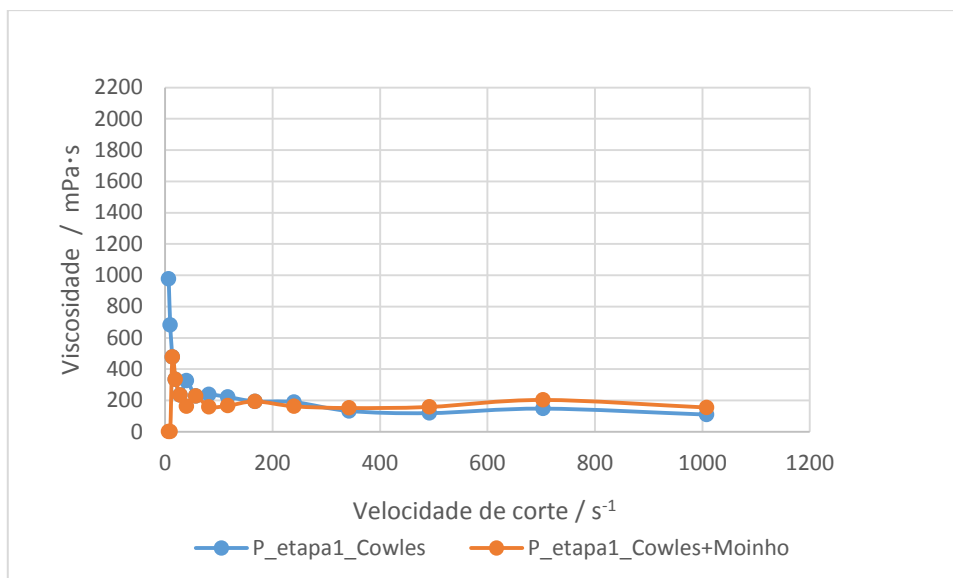


Figura 24-Curvas de viscosidade das pastas de pigmento preto da etapa 1

Através da análise da Figura 24, pela comparação das duas curvas de viscosidade das pastas de pigmento preto, verifica-se que a adição da etapa de moagem após dispersão da pasta usando o agitador *Cowles*, fez apenas baixar a viscosidade da pasta de pigmento para velocidades de corte muito baixas: o que leva a concluir que a dispersão desta pasta já estará próxima da ideal. Contudo, há que reter uma nota para trabalhos futuros: a baixa viscosidade da pasta dificultou o processo de moagem.

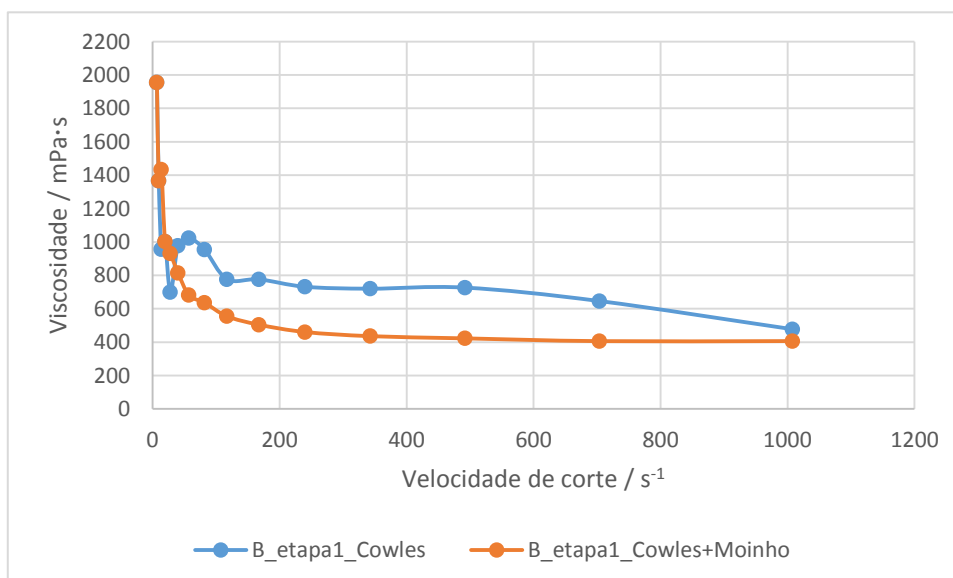


Figura 25- Curvas de viscosidade das pastas de pigmento branco da etapa 1

Através da análise da Figura 25, pela comparação das duas curvas de viscosidade das pastas de pigmento branco, verifica-se que a adição da fase de moagem após dispersão da pasta usando o agitador *Cowles*, fez baixar a viscosidade, o que leva a concluir que a dispersão desta pasta apenas com o agitador de *Cowles* não permitiu a dispersão completa dos aglomerados de pigmento.

➤ **3º Estágio: Estabilização da dispersão de pigmentos**

De modo a analisar a estabilidade das pastas de pigmento, realizaram-se ensaios de sedimentação na centrífuga da empresa.

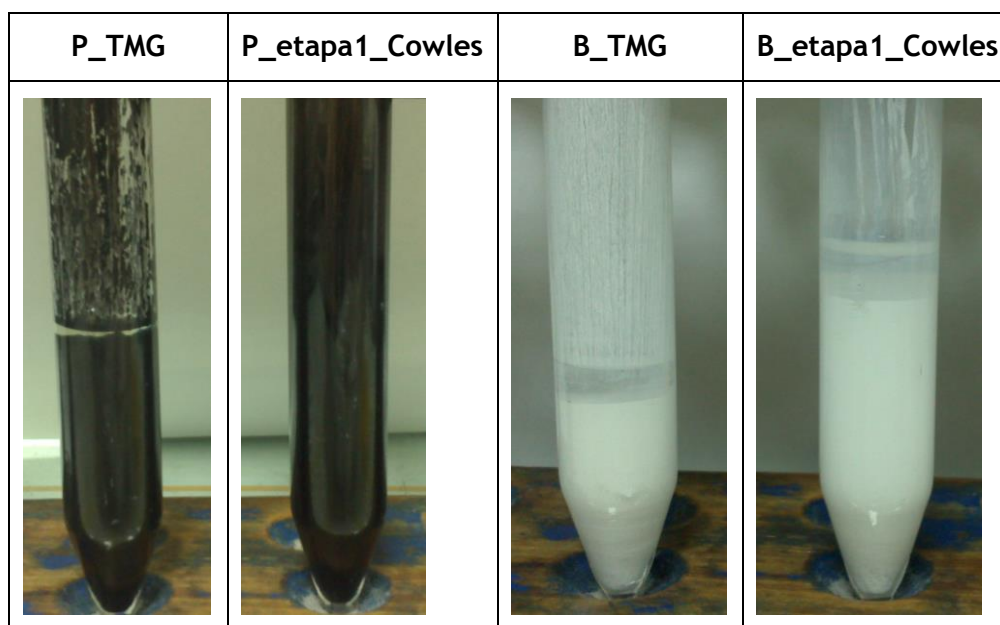


Figura 26- Ensaios de estabilidade às pastas de pigmento da TMG e desenvolvidas na etapa1_Cowles

Como se pode visualizar na Figura 26, as pastas de pigmento B_TMG e P_TMG sedimentam após centrifugação. A pasta de pigmento B_etapa1_Cowles também apresenta formação de duas fases o que é coerente com os resultados reportados da curva de viscosidade da Figura 25. Apenas a pasta de pigmento P_etapa1_Cowles não apresenta sedimentação, o que mais uma vez está em linha com os resultados da Figura 24. A sedimentação das partículas de pigmento é dependente da viscosidade da pasta a baixas velocidades de corte: uma pasta com maior viscosidade oferece maior resistência à sedimentação das partículas de pigmento dada a mobilidade reduzida das mesmas. Isto é, as pastas B_TMG e P_TMG devido à sua elevada viscosidade (Anexo 3) deveriam originar menor sedimentação das partículas de

pigmento do que as correspondentes pastas de pigmento desenvolvidas nesta etapa, com dispersantes.

❖ Pasta pigmentada

As pastas mãe utilizadas nesta secção e na secção seguinte (4.3) foram: PAAM_v1 e PLDB_v1. A curva de viscosidades das respectivas pastas é apresentada na Figura 27.

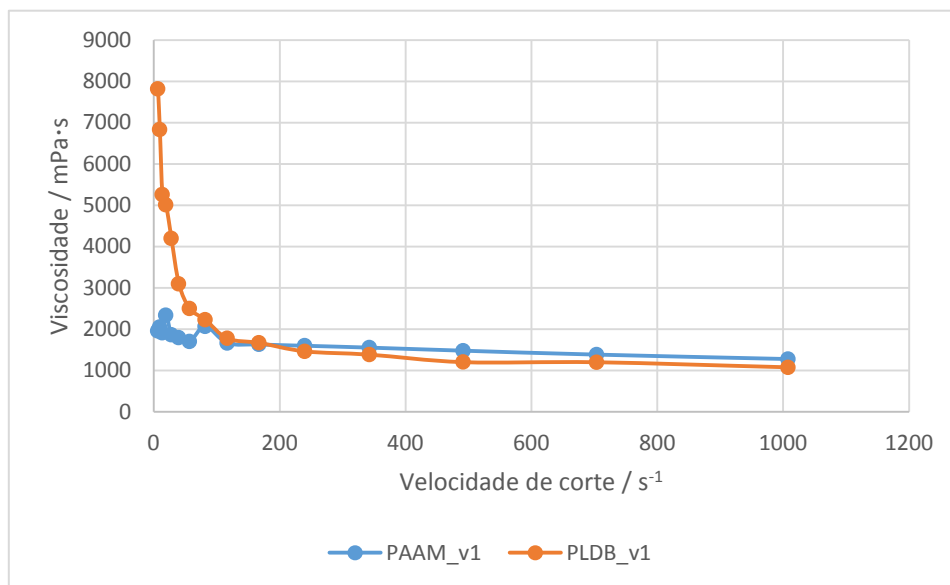


Figura 27-Curvas de viscosidade das pastas mãe

Como se pode verificar, a pasta PLDB_v1 apresenta comportamento pseudoplástico, enquanto a pasta PAAM_v1 é aproximadamente newtoniana. Quando a pasta PLDB_v1 está armazenada (baixas velocidades de corte) apresenta uma viscosidade bastante elevada (aproximadamente 8000 $mPa \cdot s$) ao contrário da pasta PAAM_v1 (aproximadamente 2000 $mPa \cdot s$). No entanto, para elevadas velocidades de corte as duas pastas têm comportamentos similares, com valores de viscosidade próximos.

As referências das 4 pastas pigmentadas resultantes desta etapa 1 apresentam-se na Tabela 10 e as suas curvas de viscosidade na Figura 28 e na Figura 29.

Tabela 10-Pastas pigmentadas da etapa 1

Referência	Pasta mãe	Pasta de pigmento	
PAAM_v1_P&B_etapa1	PAAM_v1	B_etapa1_Cowles	P_etapa1_Cowles
PAAM_v1_P&B_etapa1_ após moer	PAAM_v1	B_etapa1_Cowles+ Moinho	P_etapa1_Cowles+ Moinho
PLDB_v1_P&B_etapa1	PLDB_v1	B_etapa1_Cowles	P_etapa1_Cowles
PLDB_v1_P&B_etapa1_ após moer	PLDB_v1	B_etapa1_Cowles+ Moinho	P_etapa1_Cowles+ Moinho

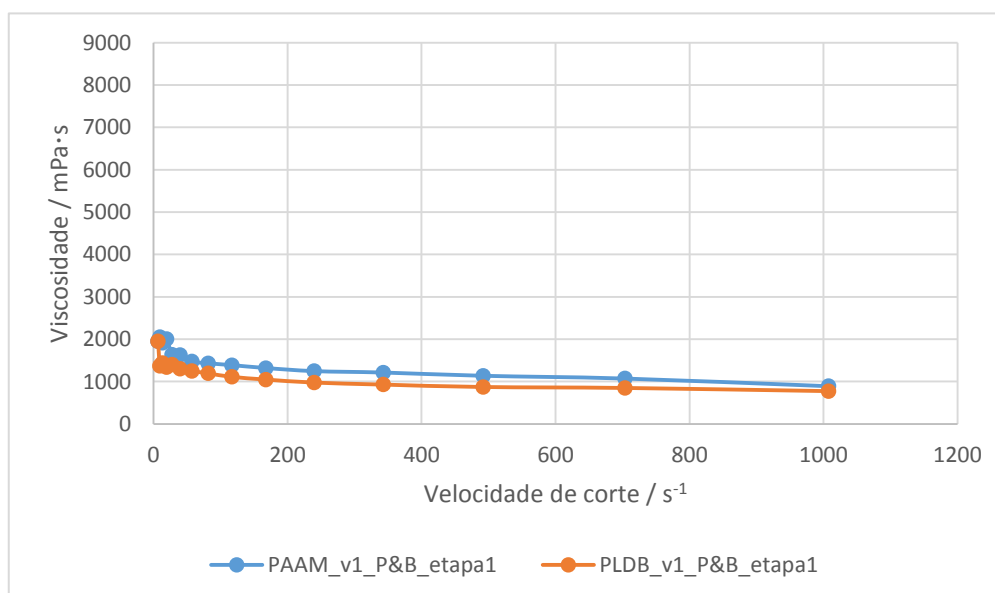


Figura 28- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa1)

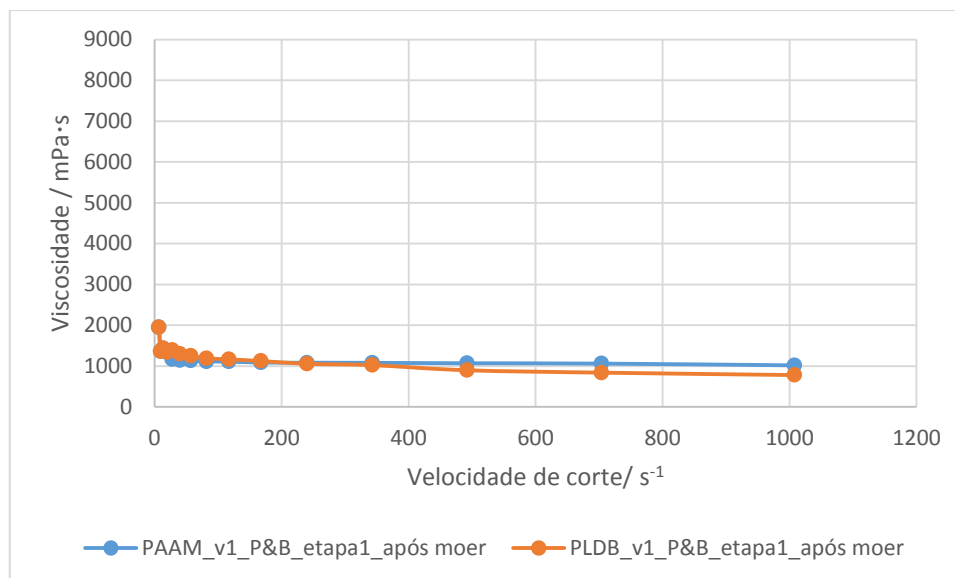


Figura 29- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa1_após moer)

Através da análise comparativa da Figura 27 e Figura 28 é possível verificar que as pastas mãe (PAAM_v1 e PLDB_v1) sofrem uma redução de viscosidade após a adição das pastas de pigmento (B_etapa1_Cowles e P_etapa1_Cowles). O mesmo ocorre após adição das pastas de pigmento (B_etapa1_Cowles+Moinho e P_etapa1_Cowles+Moinho) à pasta mãe.

As 4 pastas pigmentadas apresentavam mancha. Perante os resultados obtidos, decidiu-se aumentar a viscosidade das pastas de pigmento, para que estas sejam sujeitas a maiores tensões de corte, durante o processo de quebra de aglomerados: como regra e no comentário destes resultados, os fornecedores de dispersantes sugerem truncar a viscosidade num valor mínimo de 1000 mPa·s para velocidades de corte elevadas (1000 s⁻¹), quando efetuada dispersão por agitador de Cowles.

4.3 Efeito da alteração da viscosidade das pastas de pigmento

As referências das pastas utilizadas nesta secção são identificadas por “etapa 2”.

➤ 1º Estágio: Molhamento de aglomerados de pigmento

De forma a aumentar a viscosidade das pastas de pigmento foi reduzida a quantidade de plastificante de cada pasta. No caso da pasta de pigmento branco, reduziu-se em 50 % (m/m) a quantidade de plastificante. No caso da pasta de pigmento preto, reduziu-se em 25 % (m/m) essa quantidade. As proporções de dispersantes/pigmento mantêm-se constantes.

➤ 2º Estágio: Quebra de aglomerados

Assim como nos ensaios da secção 4.2 (etapa 1), o tempo de dispersão para produzir as pastas de pigmento foi de 65 minutos e a velocidade de agitação estabelecida para se observar o

“efeito *doughnut*” foi de aproximadamente 900 rpm. De modo a analisar a evolução do grau de dispersão retiraram-se amostras durante o processo de quebra de aglomerados e analisaram-se as curvas de viscosidade.

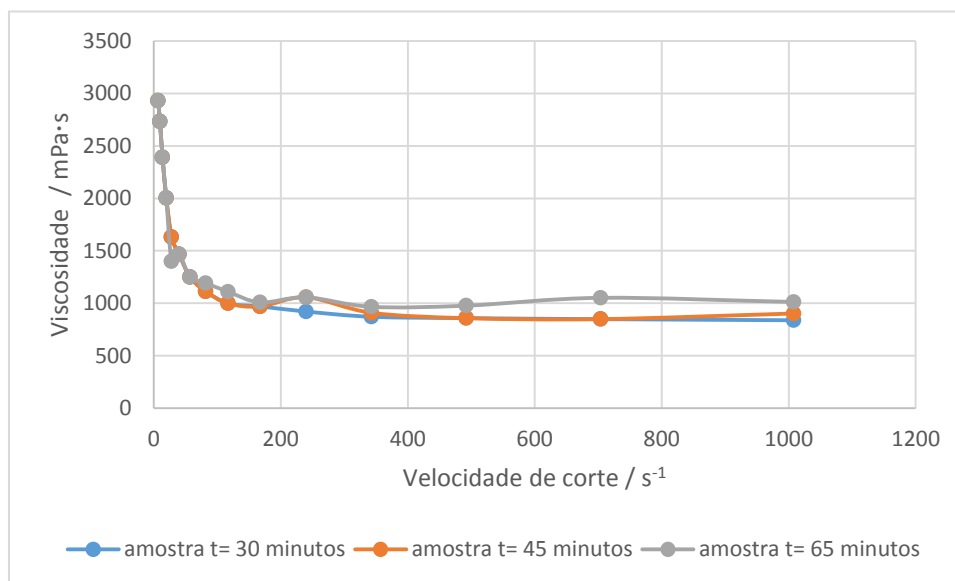


Figura 30-Curvas de viscosidade da pasta de pigmento Branco (etapa2_Cowles)

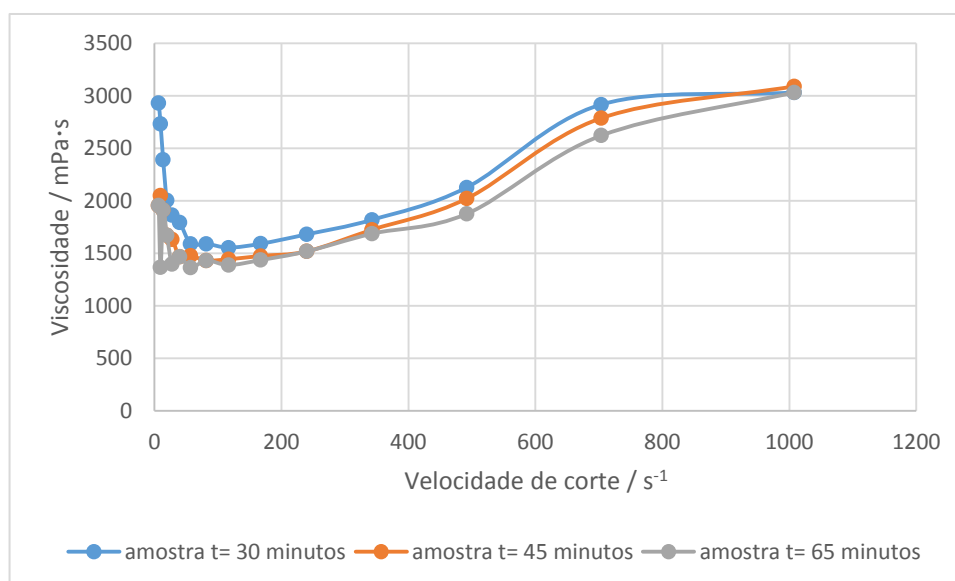


Figura 31- Curvas de viscosidade da pasta de pigmento Preto (etapa2_Cowles)

No caso da pasta de pigmento branco é possível verificar que ao fim de 30 minutos o processo de dispersão poderá ser terminado (Figura 30). A análise da curva de viscosidade da pasta de pigmento preto, revela um comportamento diferente (Figura 31). O aumento da viscosidade com a velocidade de corte (comportamento dilatante) é por vezes reportado na literatura para o caso de colóides de negro de fumo. Com o aumento da velocidade de corte, os

aglomerados que originam a estrutura típica do negro de fumo quebram-se, diminuindo a viscosidade. Com o contínuo aumento da velocidade de corte, as tensões produzidas podem ultrapassar as forças repulsivas dos colóides, originando uma nova formação de aglomerados: velocidade de corte crítica. Este fenómeno é particularmente observado para formulações contendo elevadas quantidades de pigmento, facto pelo qual este espessamento tenha sido observado nesta etapa 2, mas não na anterior (etapa 1) [14].

➤ **Fase 3: Estabilização da dispersão de pigmentos**

A Figura 32 apresenta os resultados de sedimentação obtidos na etapa 2 (comparar com Figura 26).

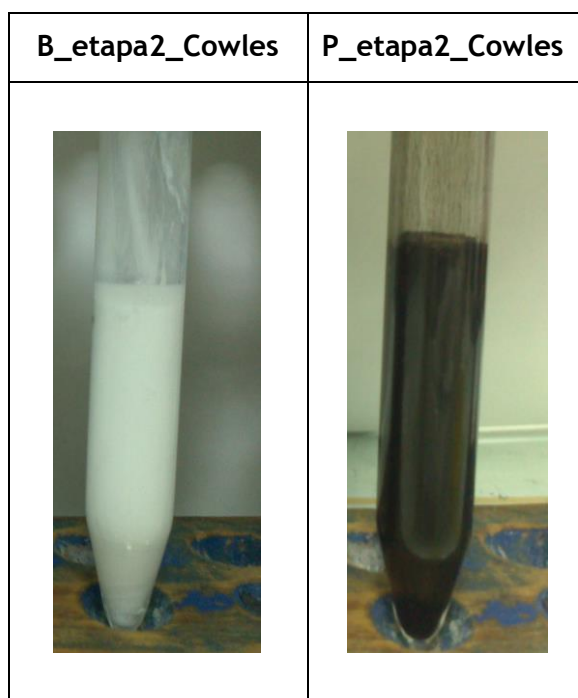


Figura 32- Ensaio de estabilidade às pastas de pigmento desenvolvidas na etapa 2_Cowles

Como é possível verificar, a pasta de pigmento branco produzida nesta etapa é mais estável do que a produzida na etapa 1, o que pode derivar do maior grau de dispersão ou da superior viscosidade: porém, a pasta de pigmento da TMG é mais viscosa e revela sedimentação. Assim sendo, justifica-se a menor sedimentação obtida na etapa 2, com o maior grau de dispersão. A pasta de pigmento preto não apresenta sedimentação tal como a pasta desenvolvida na etapa 1 (Figura 26).

❖ Pasta pigmentada

As pastas pigmentadas resultantes desta etapa encontram-se referenciadas na Tabela 11.

Tabela 11- Pastas pigmentadas da etapa 2

Referência	Pasta mãe	Pasta de pigmento	
PAAM_v1_P&B_etapa2	PAAM_v1	B_etapa2_Cowles	P_etapa1_Cowles
PLDB_v1_P&B_etapa2	PLDB_v1	B_etapa2_Cowles	P_etapa2_Cowles

A Figura 33 apresenta as curvas de viscosidade das pastas pigmentadas. Tal como na etapa 1, a adição das pastas de pigmento à pasta mãe, reduz a viscosidade destas.

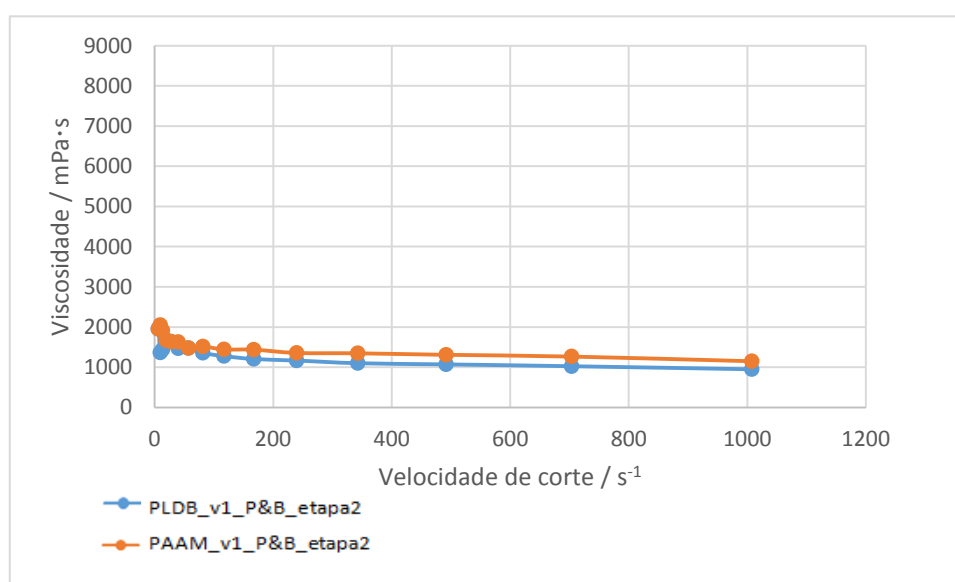


Figura 33- Curvas de viscosidade das pastas pigmentadas (etapa2)

Ambas as pastas pigmentadas estavam isentas de mancha. A Figura 34 apresenta uma das pastas pigmentadas (PAAM_v1_P&B_etapa2) e o aspeto final desta.



Figura 34-Pasta pigmentada isenta de mancha

❖ Pasta aplicada

Como as pastas pigmentadas nesta etapa estavam isentas de mancha efetuou-se o teste *rub out* à pasta aplicada. Este teste apresenta resultados bastante positivos: não se verifica o aparecimento de pigmento preto ou branco (Figura 35).



Figura 35-Resultado do teste *rub out* à pasta aplicada
(exemplo para a pasta PAAM_v1_P&B_etapa2)

❖ Filme flexível de PVC

Os filmes flexíveis de PVC não apresentam mancha (Figura 36).



Figura 36-Filme flexível de PVC isento de mancha
(exemplo para o filme PAAM_v1_P&B_etapa2)

Ao comparar o aspeto visual dos filmes produzidos utilizando as pastas de pigmento atuais da TMG (Figura 20) com o filme da Figura 36, comprova-se o sucesso obtido com este projeto, ao nível da dispersão dos pigmentos com consequente eliminação da mancha.

As pastas de pigmento desenvolvidas foram adicionadas às pastas mãe da TMG Automotive para se avaliar, qualitativamente, a influência dos dispersantes (Anexo 2).

5 Conclusões

Este projeto teve como objetivo identificar as razões do aparecimento de variações de cor na produção de pastas pigmentadas e correspondentes filmes poliméricos, pretendendo-se ainda adquirir competências ao nível do estado da arte da técnica de dispersão de pigmentos, que permitissem a generalização a outros pigmentos utilizados, e possível criação de procedimentos de trabalho na TMG Automotive.

A aproximação da viscosidade das pastas de pigmento e da pasta mãe realizada através do aumento e diminuição, respetivamente, da quantidade de plastificante, não é condição suficiente para obter uma pasta pigmentada de cor uniforme.

Verificou-se que a variação de cor, mais concretamente no que se refere à tendência para formação de mancha de cor, desapareceu quando se aumentou a viscosidade das pastas de pigmento: conclui-se assim que para o sistema de dispersão utilizado, baseado em agitador de *Cowles*, o limite mínimo de viscosidade aconselhável para uma boa dispersão dos pigmentos será 1000 mPa·s para velocidades de corte de 1000 s⁻¹. Se forem usados moinhos tricilíndricos, a viscosidade deverá ser aumentada: a literatura sugere que este tipo de moinho deverá ser mais eficiente que a dispersão usando um agitador de *Cowles*, o que foi parcialmente comprovado.

Conclui-se também que apesar da maior fluidez, as pastas de pigmento desenvolvidas são mais estáveis do que as atualmente usadas na empresa: tendo ainda menor sedimentação, causada por floculação do pigmento. Por serem mais fluidas, outras formas de transporte e adição poderão ser equacionadas pela empresa, nomeadamente a possibilidade de adição automática por bombeio.

Dado o seu sucesso final, permite-se concluir que o procedimento, utilizado, baseado na medição da curva de viscosidade, utilização de grindómetro, teste *rub out* e análise de afinidades químicas poderá ser um ponto de partida para a elaboração de uma instrução de trabalho para a TMG Automotive.

Os testes de qualidade realizados aos filmes produzidos apresentam resultados motivadores para a continuação do estudo destes dispersantes. Além disso, conclui-se que a formulação das pastas mãe tem uma forte influência nos resultados obtidos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Com este projeto pretendia-se reduzir o número de não conformidades associadas à variação de cor de pastas de PVC pigmentadas usando como referência a cor “3700” da TMG Automotive. Com o trabalho realizado conseguiu-se com recurso a dispersantes, atingir com sucesso a eliminação de formação de mancha de cor. Desta forma, tornar-se-á mais fácil controlar as variações de cor, pois a existência de uma mancha na pasta pigmentada e posteriormente no filme flexível de PVC, origina variações de cor evidentes. O procedimento utilizado, baseado no estado da arte da técnica de dispersão de pigmentos, permitirá à empresa a sua aplicação a uma instrução de trabalho para seleção de dispersantes e estudo do processo de dispersão.

Além disso, as pastas de pigmento produzidas têm uma viscosidade inferior à das pastas de pigmentos atuais da empresa, o que permite outros manuseamentos, diferentes do que vigora agora na empresa.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

No decorrer deste projeto foram realizadas reuniões com dois dos fornecedores atuais da TMG Automotive:

- Reunião com fornecedores de alguns dos pigmentos usados na empresa TMG Automotive para discussão de propriedades de pigmentos e métodos de dispersão;
- Reuniões com fornecedores de dispersantes testados.

Participação no seminário organizado pela empresa Paralab sobre “Técnicas Avançadas para Caracterização de Dispersões” onde foi obtida informação relevante sobre o estado da arte.

Foram ainda realizados testes de prospeção de tecnologia para avaliação da estabilidade da dispersão de pigmentos com a empresa Dias de Sousa, onde se testou o equipamento Lumisizer®. Estes testes conduziram à análise da estabilidade das pastas desenvolvidas neste projeto com recurso a uma centrífuga disponível na empresa.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Este trabalho teve como limitação o fator tempo, visto que embora tenham sido realizados vários ensaios, é fundamental aprofundar o estudo da influência dos dispersantes de modo a validar as conclusões aqui apresentadas. A utilização de dispersantes havia sido estudada no

passado pela TMG Automotive, sendo o principal impedimento à sua utilização o aumento do valor de *fogging* dos materiais. No entanto, com este trabalho apresenta-se a necessidade da utilização de dispersantes. Neste contexto, os dispersantes quando adicionados às pastas de pigmento têm de satisfazer vários critérios para que a empresa decida utilizá-los. Os que se destacam em termos de potencial interação com dispersantes são:

- *Fogging* - neste trabalho estudou-se o *fogging* da camada compacta, mas um artigo final é composto de várias camadas de PVC e ainda lacas de poliuretano. O valor do *fogging* final terá de ser o somatório dos vários contributos.
- Resistência ao contacto com aminas - este teste tenta prever as interações com as aminas provenientes das espumas utilizadas em estofos e/ou utilizadas no avesso dos materiais (processo normalmente designado por flamagem) que podem causar amarelecimento dos materiais na superfície;
- Durabilidade - (a utilização de dispersantes pode piorar a adesão entre camadas e a adesão aos acabamentos de poliuretano). Ensaios de envelhecimento UV e envelhecimento térmico devem ser feitos para avaliar impactos e possíveis migrações.

Sugere-se também que se testem outros dispersantes quer para cumprir as especificações do cliente quer para baixar os custos de formulação. Além disso, é fundamental determinar a quantidade ótima de dispersante necessária para cada pigmento.

Ao longo do processo de dispersão da pasta de pigmento, a elevada velocidade de corte provocada pelo agitador de *Cowles* provoca o aquecimento da pasta de pigmento: é necessário assegurar um sistema de refrigeração nos trabalhos futuros.

Como referido anteriormente, caso se pretenda utilizar para a quebra de aglomerados moinhos trícilíndricos ao invés de agitador de *Cowles* é necessário aumentar a viscosidade da pasta de pigmento.

Neste trabalho estudaram-se apenas dois pigmentos existentes na TMG Automotive pelo que é necessário alargar este estudo a outros pigmentos.

Sugere-se ainda analisar os filmes flexíveis de PVC com recurso à tecnologia SEM de modo a verificar se as partículas de pigmento estão bem dispersas.

6.4 Apreciação final

Para a empresa TMG Automotive este projeto permitiu reunir informação em vários campos: importância da adição de dispersantes nas pastas de pigmento, funcionamento do processo de quebra de aglomerados com o agitador de *Cowles*. Foram apresentados testes elementares

(análise da compatibilidade de pigmento/dispersante e plastificante/dispersante, *rub out*, sedimentação) que permitem compreender melhor o funcionamento dos dispersantes.

A nível pessoal, a elaboração da presente dissertação em âmbito empresarial, permitiu a realização de trabalhos laboratoriais de forma autónoma. Este primeiro contacto com a indústria permitiu perceber o funcionamento interno de uma empresa. Além disso, como a empresa fornece materiais ao setor automóvel, que é um dos mais competitivos, e por isso tem de cumprir exigentes requisitos, proporcionou uma motivação extra.

7 Referências

- [1]-http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-1187_pt.htm, consultado em Março de 2013
- [2]-<http://www.acap.pt/conheca-a-importancia-do-sector-automovel-em-portugal.html?MIT=> consultado em Abril de 2013
- [3]- www.afia.pt, consultado em Abril de 2013
- [4]-Rodolfo, A., Nunes, L.R., Ormanji, W., **Tecnologia do PVC**, 2ª edição, Braskem, 2006
- [5]-Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P., **European Coatings Handbook**, Curt R. Vincentz Verlag, 2000
- [6]-Documentação interna da TMG Automotive
- [7]-<http://www.cabot-corp.com/Specialty-Carbon-Blacks/GN200807251238PM7476/>, consultado em Maio de 2013
- [8]- Figueras, J., **Estabilidad de la dispersión, mecanismos y aditivos**, BYK presentation, Março de 2009
- [9]- BYK Additives and Instruments, **Wetting and Dispersing Additives**, Technical Information PVC-TI 2, Maio de 2009
- [10]- <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>, consultado em Maio de 2013
- [11] - Lainé, P. **Principles of Wetting & Dispersing for Solvent-based, Solvent-free & Water-based Systems**, 20th Annual Vinyl Compounding Conference July, Julho de 2009
- [12]-http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556356, consultado em Abril de 2013
- [13] - Campos, J.B., **Apontamentos de Mecânica de Fluidos**, 2009/10
- [14] - Negi , A, S., Osuji, C. O., **New Insights on Fumed Colloidal Rheology - Shear Thickening and Vorticity Aligned Structures in Flocculating Dispersions**, Department of Chemical Engineering, Yale University, New Haven

Anexo 1 Características das matérias-primas utilizadas

As características das matérias-primas apresentadas têm como fonte os fornecedores dos mesmos. O valor K é indicativo do peso molecular da resina de PVC.

Tabela 12- Valor K dos PVC's utilizados

Tipo de PVC	Valor K
PVC 1	70
PVC 2	70

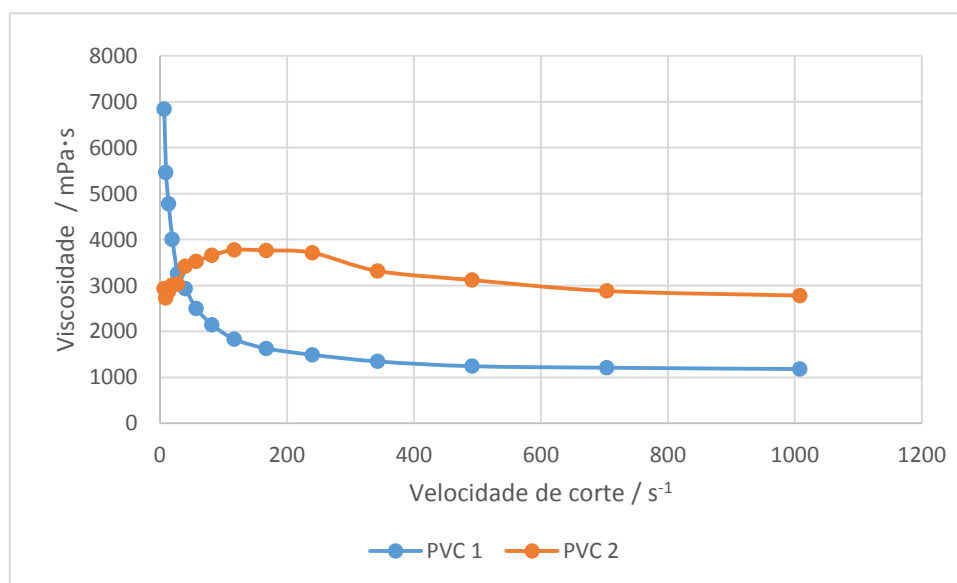


Figura 37-Reologia dos PVC's utilizados

Tabela 13-Características principais dos pigmentos

Característica	Pigmento	
	Branco	Preto
Tipo de pigmento	Inorgânico	Orgânico
Tamanho de partícula médio (nm)	370	25
Composição química	93 % TiO_2 Tratamento superficial: alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2)	Carbono
Massa volúmica (g/cm^3)	4	1,7 a 1,9
pH	7 a 8,3	4,5
Área superficial (m^2/g)	----	92
Absorção óleo (ml/100 g)	16	115

Tabela 14- Dispersantes utilizados

Dispersante	DP1	DP2	DB1
Utilizado no pigmento:	Preto	Preto	Branco
Composição	Solução de um polímero de ácido poli carboxílico insaturado	Co polímero de um sal alquil amónio de alto peso molecular	Ester ácido polar de álcoois de cadeia longa
Massa volúmica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a 20 °C	1,02	1,05	1,05
% ($m_{\text{dispersante}}/m_{\text{pigmento}}$)	Para negro de fumo (1-5)	Para negro de fumo (15-50)	Para pigmento inorgânico (1-3)

Anexo 2 Avaliação qualitativa

Testes de qualidade realizados nos ensaios preliminares (ver secção 4.1)

- ❖ **Aminas: Método - PAPP PWT 7329.** Avaliação com base na escala ISO 105-A02 (escala de 1 a 5). Este valor é definido como aceitável se ≥ 4 .

A formulação base de cada pasta de pigmentada apresentada mantém-se: 90 % (m/m) pasta mãe + 1 % (m/m) pasta de pigmento preto + 9 % (m/m) pasta de pigmento branco.

Nota: as referências utilizadas das pastas “PAAM_TMG_B_DB1_P_DP1” e “PAAM_TMG_B_DB1_P_DP2” só se apresentam neste anexo, apesar de referidas nos ensaios preliminares, para não dificultar o entendimento do trabalho por parte do leitor.

Tabela 15- Testes de qualidade realizados nos ensaios preliminares (aminas)

Referência	PAAM_TMG P_TMG B_TMG	PAAM_TMG B_DB1 P_DP1	PAAM_TMG B_DB1 P_DP2
Resultado	4	Entre 3 e 4	Entre 3 e 4

- ❖ **Fogging: Método- DIN - 75 201 B: 92**

Tabela 16- Testes de qualidade realizados nos ensaios preliminares (*fogging*)

Referência	Medição 1	Medição 2	Limite (mg)
PAAM_TMG_P&B_TMG	1,01	1,53	<2
PAAM_TMG_B_DB1+P_DP1	1,34	1,09	
PAAM_TMG_B_DB1+P_DP2	0,82	0,74	

Testes de qualidade realizados na etapa 2 (ver secção 4.3)

As pastas de pigmento desenvolvidas na etapa 2 foram adicionadas às pastas mãe atuais TMG de modo a verificar a influência dos dispersantes.

- ❖ **Aminas: Método - PAPP PWT 7329.** Avaliação com base na escala ISO 105-A02 (escala de 1 a 5). Este valor é definido como aceitável se ≥ 4 .

A formulação base de cada pasta de pigmentada apresentada mantém-se: 90 % (m/m) pasta mãe + 1 % (m/m) pasta de pigmento preto + 9 % (m/m) pasta de pigmento branco.

Tabela 17-Testes de qualidade (aminas)

Referência	PAAM_TMG B_etapa2_Cowles P_etapa2_Cowles	PLDB_TMG B_etapa2_Cowles P_etapa2_Cowles
Resultado	Entre 3 e 4	5

Como se pode verificar pelos resultados da Tabela 17, a constituição da pasta mãe influencia os resultados obtidos, uma vez que as pastas de pigmento adicionadas a cada pasta mãe são as mesmas.

- ❖ **Fogging: Método- DIN - 75 201 B: 92**

Tabela 18- Testes de qualidade (fogging)

Referência	Medição 1	Medição 2	Limites definidos pelo cliente (mg)
PAAM_TMG B_etapa2_Cowles P_etapa2_Cowles	2,31	2,18	<2
PLDB_TMG B_etapa2_Cowles P_etapa2_Cowles	0,67	0,58	

Mais uma vez se verifica que a pasta mãe tem bastante influência sobre estes resultados.

Anexo 3 Curvas de viscosidade

❖ Pastas de pigmento (Preto e Branco) TMG

➤ P_TM

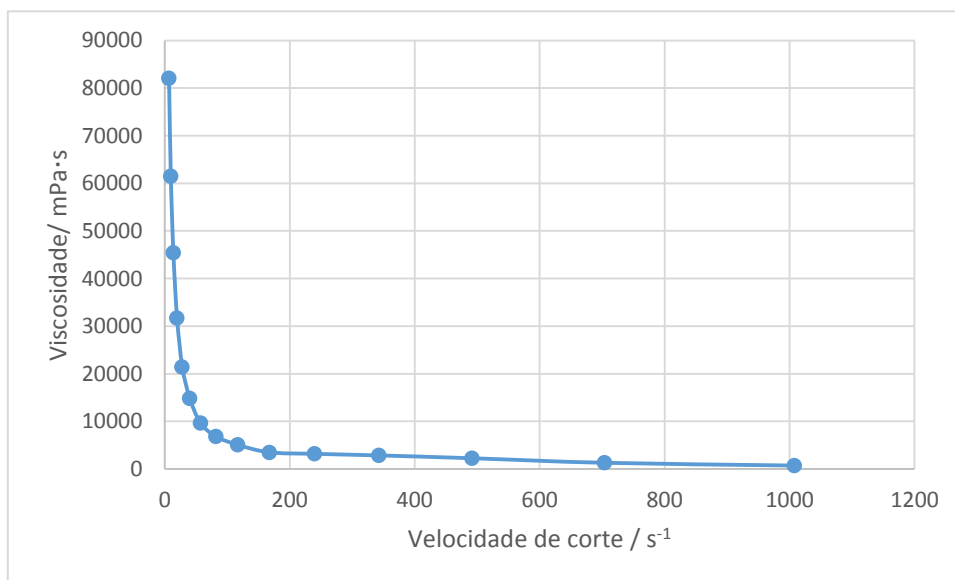


Figura 38- Curva de viscosidade da pasta de pigmento preto TMG

➤ B_TM

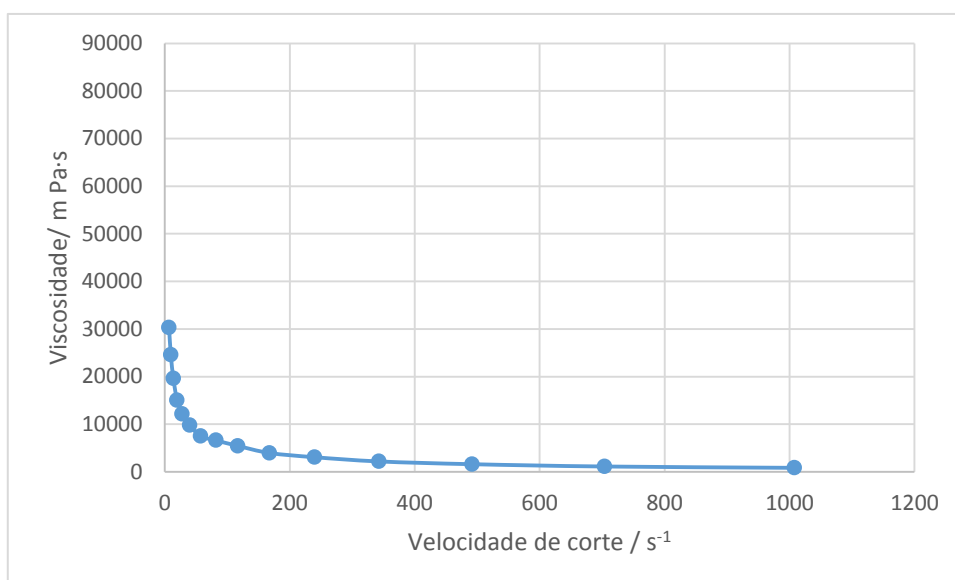


Figura 39- Curva de viscosidade da pasta de pigmento branco TMG

❖ Pastas mãe (PAAM e PLDB) TMG

➤ PAAM_TMG

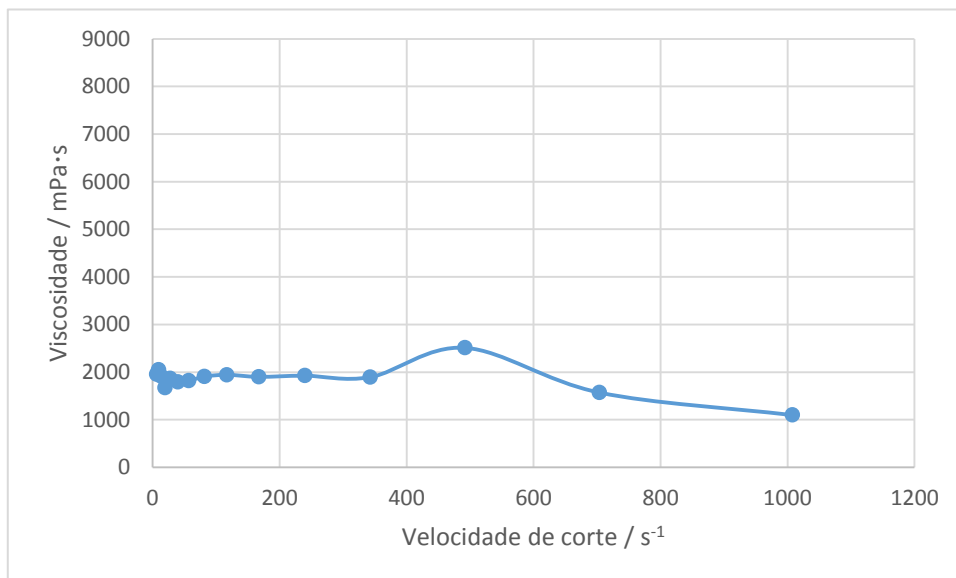


Figura 40- Curva de viscosidade da pasta mãe PAAM_TMG

➤ PLDB_TMG

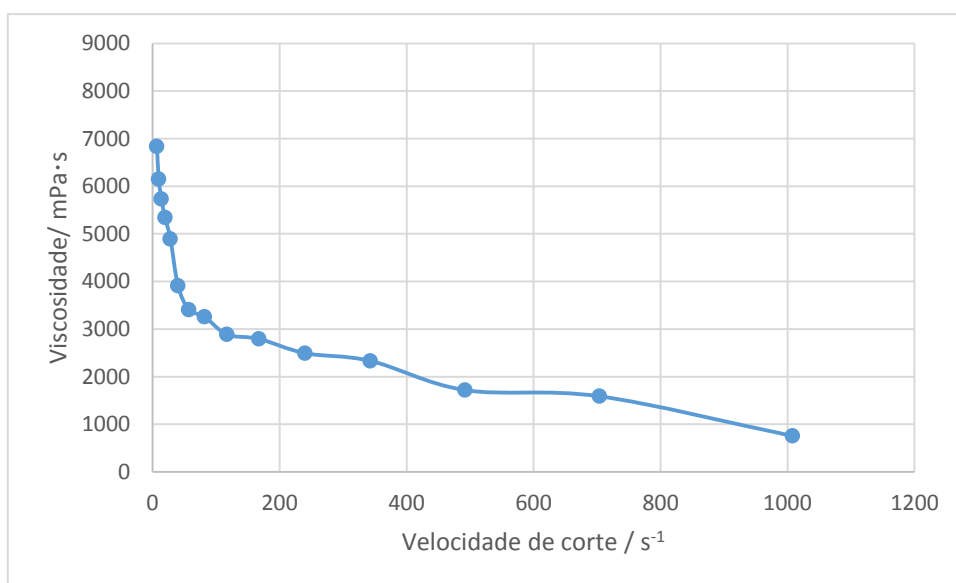


Figura 41- Curva de viscosidade da pasta mãe PLDB_TMG

❖ Pastas pigmentadas

➤ PAAM_TMG_ P&B_TMG

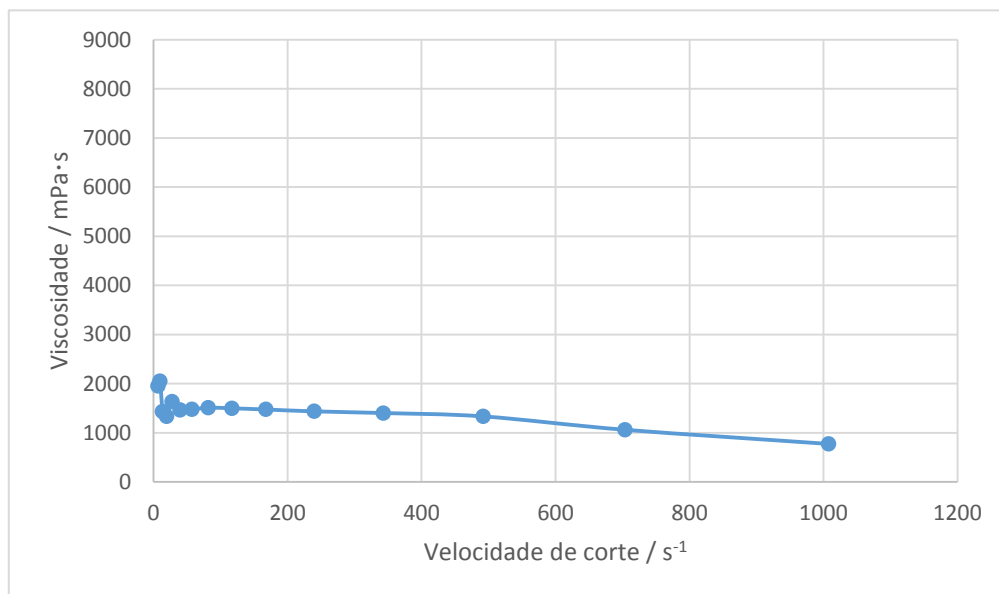


Figura 42- Curva de viscosidade da pasta pigmentada

➤ PLDB_TMG_ P&B_TMG

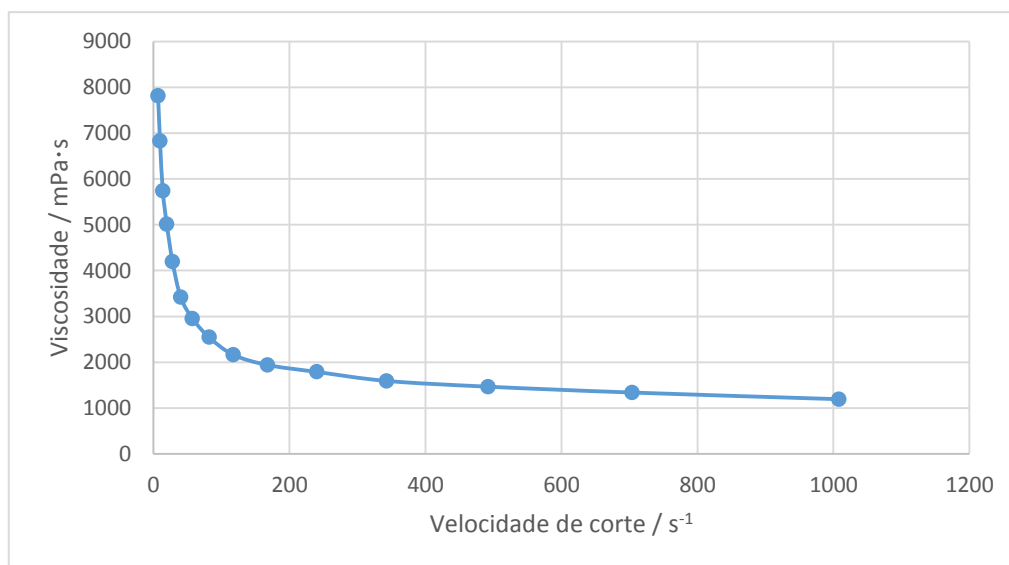


Figura 43-Curva de viscosidade da pasta pigmentada

Anexo 4 Comparação de curvas de viscosidade das pastas de pigmento

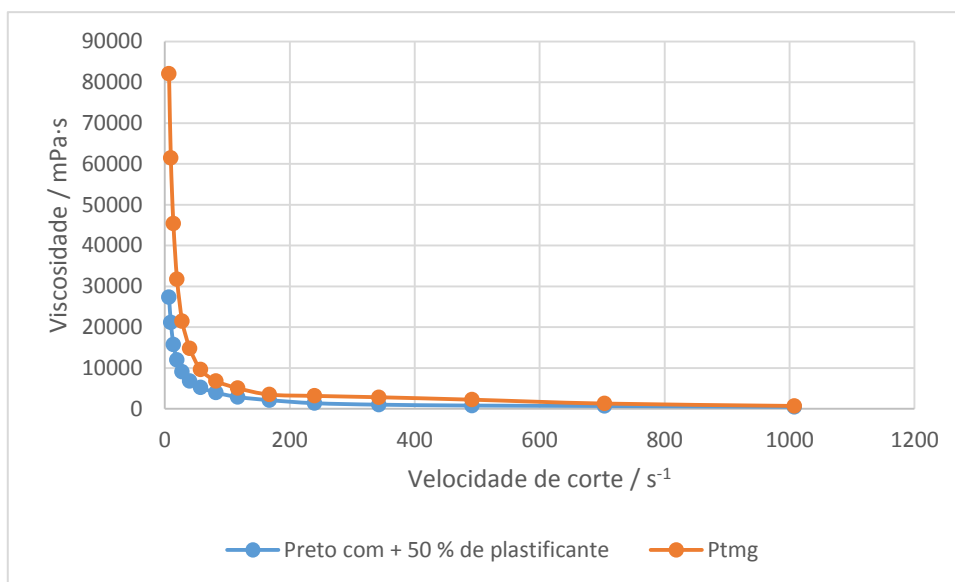


Figura 44- Curvas de viscosidade de pastas de pigmento preto

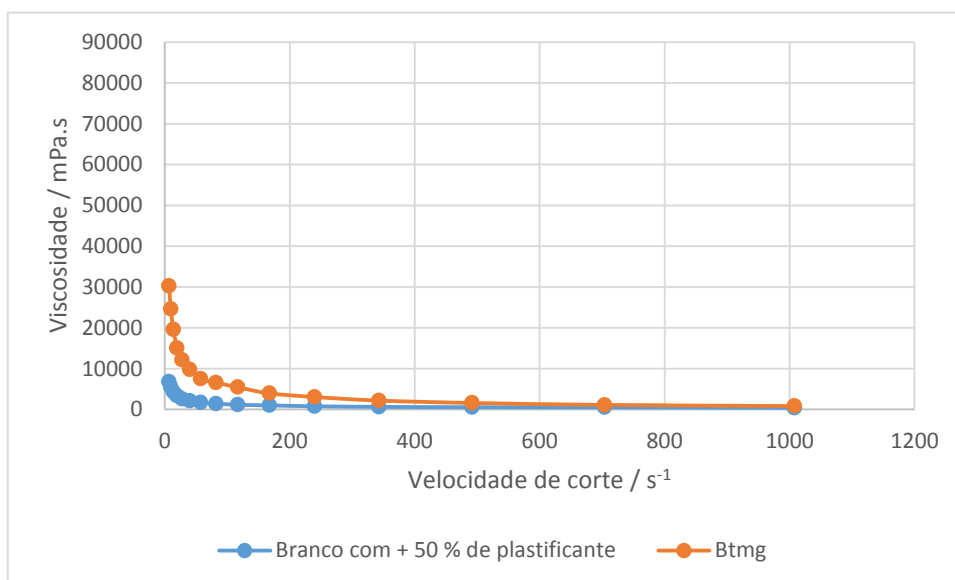


Figura 45- Curvas de viscosidade de pastas de pigmento branco