



Fábio Filipe Batalha dos Santos

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDOS REOLÓGICOS DE DISPERSÕES DE PIGMENTOS EM N,N-DIMETILACETAMIDA

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Co-orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada, FCT/UNL

Presidente: Professora Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo,
Professora Catedrática, FCT/UNL

Arguente: Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Vogal: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Fábio Filipe Batalha dos Santos

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDOS REOLÓGICOS DE DISPERSÕES DE PIGMENTOS EM N,N-DIMETILACETAMIDA

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Co-orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada, FCT/UNL

Presidente: Professora Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo,
Professora Catedrática, FCT/UNL

Arguente: Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Vogal: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias,
Engenheiro de Processo, Fisipe S.A.

Setembro 2014

ESTUDOS REOLÓGICOS DE DISPERSÕES DE PIGMENTOS EM N,N-DIMETILACETAMIDA

© Copyright, Fábio Filipe Batalha dos Santos, FCT/UNL

Indicação de direitos de cópia

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha família

AGRADECIMENTOS

Com este estudo finalizo o curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, e assim concluo uma etapa muito importante da minha vida. Neste estudo foi necessário exigir um pouco mais de mim, contudo, foi graças a Deus e a muitas pessoas que foi possível levar o barco a bom porto, onde não posso deixar de agradecer às pessoas abaixo mencionadas.

À minha família, especialmente aos meus pais Daniel e Rosa, por me terem dado a oportunidade de realizar este curso e por todo o apoio dado ao longo destes últimos anos.

À minha fonte de inspiração, a Catarina, por toda a ajuda incessante que me deu nesta fase final do curso e acima de tudo, por ter dado um sentido à minha vida.

Ao Engenheiro Doutor Rui Dias, Fisipe S.A., por todas as ajudas e sugestões que me deu, por tudo o que me ensinou e pela sua disponibilidade. Estou muito grato por o ter conhecido, é um exemplo de profissionalismo, simplicidade e intelectualidade a seguir.

À Professora Doutora Ana Ramos, DQ-FCT/UNL, pelas portas que me abriu e por toda a ajuda que me deu, não só na realização deste estudo mas também na fase final do meu percurso académico. Obrigado por ter sempre uma mão para ajudar, é um exemplo de profissionalismo e de dedicação sem limites, desejo-lhe o melhor da vida.

Ao Doutor Engenheiro Paulo Correia e ao Engenheiro Ricardo Caldas, Fisipe S.A., por toda a preocupação durante a realização do estudo e pela disponibilidade para ajudar em qualquer situação.

A todos os colaboradores da Instalação Piloto e do Laboratório da Fisipe, por todo o auxílio prestado, pelo companheirismo, por todas as palavras e acima de tudo, por o que me fizeram crescer.

Ao Guilherme, pelo companheirismo e pelos tantos quilómetros que percorremos juntos.

E a todas as outras pessoas da Fisipe com que me cruzei, pelas oportunidades, pela disponibilidade para ajudar e pelas gargalhadas que proporcionaram.

A TODOS, MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Algumas dispersões de pigmentos em N,N-dimetilacetamida apresentam uma reologia nada favorável ao seu escoamento, o que obriga a preparação de dispersões com uma percentagem mássica de pigmento bastante reduzida. Para conferir às dispersões melhores propriedades reológicas recorreu-se à incorporação de dispersantes.

Após a preparação das dispersões de pigmentos mediu-se a viscosidade em função da velocidade de rotação de um fuso num viscosímetro *Brookfield LV*. Através de factores e funções de conversão, desenvolvidos por Mitschka, foi possível transformar as viscosidades e as velocidades de rotação do fuso em tensões e taxas de cisalhamento, respectivamente. Através da representação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, segundo os modelos de Casson e Herschel-Bulkley, conseguiu-se traçar as curvas de fluxo das dispersões de pigmentos.

Recorrendo à observação das curvas de fluxo pôde concluir-se que as dispersões de pigmentos estudadas são pseudoplásticas e possuem uma tensão de cedência. Através da análise dos parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo, como a tensão de cedência, o índice de consistência, o índice de pseudoplasticidade e a viscosidade limitante, foi possível caracterizar o comportamento reológico das dispersões de pigmentos.

Com a incorporação de dispersantes conseguiu-se melhorar o comportamento reológico das dispersões de pigmentos estudadas. Apesar de não ter sido encontrado nenhum dispersante que permitisse melhorar a reologia de todas as dispersões, de um leque mais abrangente de dispersões, foi o dispersante S28 que mostrou ser capaz de proporcionar algumas melhorias na reologia.

O efeito dos dispersantes na reologia de determinadas dispersões não foi suficientemente benéfico, o que inviabilizou um possível aumento da quantidade de pigmento. No entanto, nas dispersões de *PR 122*, *PR 264* e *PV 23* foi possível, com a introdução dos dispersantes S28, L e V, respectivamente, aumentar a percentagem mássica de pigmento na dispersão.

Palavras-Chave: Dispersões, Pigmentos, N,N-dimetilacetamida, Reologia, Dispersantes, Curvas de fluxo

ABSTRACT

Some pigment dispersions in N,N-dimethylacetamide exhibit a rheology that difficult its flow, what requires the preparation of dispersions with a pigment mass fraction greatly reduced. With the incorporation of dispersants it was possible to grant better dispersions' rheological properties.

After the preparation of pigment dispersions, the viscosity was measured as a function of the rotational speed of a spindle in a *Brookfield* LV viscometer. Through conversion factors and functions, developed by Mitschka, it was possible to transform the viscosities and spindle's rotational speed in shear stress and shear rate, respectively. By the representation of shear stress as a function of shear rate, according to the Casson and Herschel-Bulkley models, the flow curves of the pigment dispersions can be drawn.

By the observation of flow curves it could be concluded that the studied pigment dispersions are pseudoplastic presenting a yield stress. Through the analysis of the rheological parameters that describe the flow curves, such as the yield stress, the consistency index, the pseudoplastic index and the limiting viscosity, it was possible to characterize the rheological behavior of pigment dispersions.

The incorporation of dispersants has managed to improve the rheological behavior of the studied pigment dispersions. Although it has not been found any dispersant that improves the rheology of all dispersions, the dispersant S28 showed to be able to provide some improvements on the rheology of a wider variety of dispersions.

The effect of dispersants on the rheology of certain dispersions was not sufficiently good, which precluded a possible increase in the amount of pigment in the dispersion. However, in the dispersions of PR 122, PR 264 and PV 23 was possible, with the introduction of dispersants S28, L and V, respectively, to increase the mass fraction of pigment in the dispersion.

Keywords: Dispersions, Pigments, N,N-dimethylacetamide, Rheology, Dispersants, Flow curves

ÍNDICES

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | BREVE ENQUADRAMENTO | 1 |
| 1.1. | A Empresa..... | 1 |
| 1.2. | O Problema..... | 2 |
| 1.3. | O Objectivo | 3 |
| 2. | INTRODUÇÃO | 5 |
| 2.1. | Dispersões de Pigmentos..... | 5 |
| 2.1.1. | Classificação das Dispersões..... | 5 |
| 2.1.2. | Constituição das Dispersões..... | 5 |
| 2.1.3. | Pigmentos | 7 |
| 2.2. | Processo de Dispersão de Pigmentos | 12 |
| 2.2.1. | Desaglomeração das Partículas de Pigmento | 13 |
| 2.2.2. | Molhagem das Partículas de Pigmento | 14 |
| 2.2.3. | Distribuição das Partículas de Pigmento | 15 |
| 2.2.4. | Estabilização da Dispersão de Pigmentos | 16 |
| 2.2.5. | Adição de Dispersantes nas Dispersões de Pigmentos..... | 18 |
| 2.3. | Reologia das Dispersões..... | 26 |
| 2.3.1. | Reologia e Grandezas associadas..... | 26 |
| 2.3.2. | Tipos de Comportamentos Reológicos..... | 27 |
| 3. | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1. | Preparação da Dispersão de Pigmentos..... | 37 |
| 3.1.1. | Materiais..... | 37 |
| 3.1.2. | Métodos Experimentais..... | 39 |
| 3.2. | Caracterização da Dispersão de Pigmentos..... | 44 |
| 3.2.1. | Materiais..... | 44 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.2.2. | Métodos Experimentais | 44 |
| 3.3. | Método de Tratamento de Resultados | 48 |
| 3.3.1. | Cálculo do Índice de Comportamento do Escoamento | 48 |
| 3.3.2. | Obtenção das Tensões e Taxas de Cisalhamento | 50 |
| 3.3.3. | Determinação dos Parâmetros Reológicos | 51 |
| 3.3.4. | Cálculo Iterativo dos Parâmetros Reológicos | 58 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 63 |
| 4.1. | <i>PV Fast Pink E (PR 122)</i> | 63 |
| 4.1.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 63 |
| 4.1.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 69 |
| 4.2. | <i>PV Fast Red B (PR 149)</i> | 71 |
| 4.2.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 71 |
| 4.2.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 80 |
| 4.3. | <i>Cinilex® Rubine SPP SR5H (PR 264)</i> | 82 |
| 4.3.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 82 |
| 4.3.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 89 |
| 4.4. | <i>Indofast® Violet (PV 23)</i> | 91 |
| 4.4.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 91 |
| 4.4.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 97 |
| 4.5. | <i>PV Fast Orange (PO 43)</i> | 99 |
| 4.5.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 99 |
| 4.5.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 103 |
| 4.6. | <i>Hostaperm® Green GNX (PG 7)</i> | 105 |
| 4.6.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 105 |
| 4.6.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 116 |
| 4.7. | <i>Irgalite® Blue GLVO (PB 15:4)</i> | 119 |
| 4.7.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 119 |
| 4.7.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 124 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.8. | Teste real de produção de fibra pigmentada..... | 125 |
| 4.8.1. | Caracterização Reológica da Dispersão | 125 |
| 4.8.2. | Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão..... | 127 |
| 4.8.3. | Migração para Solventes | 128 |
| 4.8.4. | Análise Colorimétrica da Fibra Pigmentada | 129 |
| 4.9. | Teste Real de Migração para Solventes | 131 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 133 |
| 5.1. | Propostas Futuras | 137 |
| 6. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 139 |

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Colóide, Suspensão Grosseira e Dispersão, respectivamente, no seu estado estável (adaptado de Tadros, 2010)..... | 5 |
| Figura 2.2 – Exemplo de uma dispersão de partículas com tamanho e forma não uniformes (adaptado de Smith, 2002) | 7 |
| Figura 2.3 – Formas das partículas primárias de pigmento (adaptado de Herbst & Hunger, 2004) | 10 |
| Figura 2.4 – Partículas primárias, agregados e aglomerados de pigmento (adaptado de Herbst & Hunger, 2004) | 11 |
| Figura 2.5 – Aspecto das partículas de pigmento após moagem (adaptado de Kissa, 1999)..... | 13 |
| Figura 2.6 – Superfície interna e externa da partícula (adaptado de Kissa, 1999)..... | 15 |
| Figura 2.7 – Distribuição de tamanhos de partícula para diferentes graus de moagem | 16 |
| Figura 2.8 – Ancoragem de dispersantes através da superfície modificada do pigmento (adaptado de Schofield, 1991) | 17 |
| Figura 2.9 – Mecanismo de ação dos agentes sinérgicos (adaptado de Afcona Additives, 2009) | 20 |
| Figura 2.10 – Adsorção iónica dos dispersantes poliméricos iónicos (adaptado de Schofield, 1991) | 21 |
| Figura 2.11 – Adsorção por ligações de hidrogénio entre os dispersantes e a partícula de pigmento (adaptado de Schofield, 1991)..... | 22 |
| Figura 2.12 – Disposição de um dispersante copolimérico ramificado com grupos funcionais de ancoragem (adaptado de Lubrizol Advanced Materials, 2011)..... | 22 |
| Figura 2.13 – Exemplos de disposições de dispersantes poliméricos na superfície de uma partícula (adaptado de Schofield, 1991)..... | 23 |
| Figura 2.14 – Métodos de estabilização de dispersões através de dispersantes (adaptado de Pugh, 1994) | 24 |
| Figura 2.15 – Estabilização por impedimento estereoquímico (adaptado de Pereira, 2013) | 24 |
| Figura 2.16 – Efeito dos dispersantes na reologia das dispersões de pigmentos (adaptado de Lubrizol Advanced Materials, 2011) | 25 |
| Figura 2.17 – Perfis de velocidade em fluxo laminar entre duas placas planas e paralelas: (a) de um líquido puro e (b) de uma dispersão (adaptado de Botsaris & Glazman, 1989)..... | 26 |
| Figura 2.18 – Lei de Newton (adaptado de Tadros, 2010)..... | 28 |
| Figura 2.19 – Relação entre a tensão e taxa de cisalhamento para os diferentes comportamentos reológicos (adaptado de Tadros, 2010) | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.20 – Relação entre a viscosidade e taxa de cisalhamento para os diferentes comportamentos reológicos (adaptado de Tadros, 2010)..... | 29 |
| Figura 2.21 – Obtenção de dois valores de tensão de cedência a partir da extrapolação de duas gamas de taxas de cisalhamento (adaptado de Tadros, 2010) | 30 |
| Figura 2.22 – Influência da concentração volúmica de pigmento na tensão de cedência e na tixotropia de uma dispersão de pigmentos (adaptado de Herbst & Hunger, 2004)..... | 33 |
| Figura 2.23 – Comportamento de um sistema tixotrópico (adaptado de Malkin & Isayev, 2012) | 35 |
| Figura 2.24 – Fenómenos de histerese nos sistemas (a) tixotrópicos e (b) anti-tixotrópicos (adaptado de Chhabra & Richardson, 2008) | 35 |
| Figura 3.1 – (a) Dispensor <i>IKA ULTRA-TURRAX</i> [®] T 50 digital com (b) elemento dispensor S 50 N – G 45 M | 41 |
| Figura 3.2 – (a) Agitador <i>Heidolph RZR 2020</i> com (b) eixo rotativo do tipo Cowles | 43 |
| Figura 3.3 – Moinho de bolas <i>FrymaKoruma Coball-Mill</i> [®] MS-12..... | 43 |
| Figura 3.4 – (a) <i>Brookfield Viscometer DV-I</i> TM <i>Prime</i> com (b) conjunto de fusos LV (#1, #2, #3 e #4)..... | 46 |
| Figura 3.5 – Sistema integrado do microscópio óptico <i>Nikon Phase Contrast-2 + Digital Camera for Microscope + Nikon Transformer</i> | 47 |
| Figura 3.6 – Representação gráfica de $-\ln(\% M)$ em função de $\ln(N)$ | 50 |
| Figura 3.7 – Representação gráfica dos factores de conversão $k_{N,\dot{\gamma}}$ em função do índice de pseudoplasticidade (adaptado de Mitschka, 1988)..... | 52 |
| Figura 3.8 – Representação gráfica da curva de fluxo da dispersão | 54 |
| Figura 3.9 – Representação gráfica das $\sigma^{1/2}$ em função das $\dot{\gamma}^{1/2}$ | 55 |
| Figura 3.10 – Representação gráfica da curva de fluxo subtraída pela tensão de cedência | 57 |
| Figura 3.11 – Representação gráfica da nova curva de fluxo da dispersão..... | 58 |
| Figura 3.12 – Representação gráfica das $\sigma^{1/2}$ em função das novas $\dot{\gamma}^{1/2}$ | 59 |
| Figura 3.13 – Representação gráfica da nova curva de fluxo subtraída pela tensão de cedência | 61 |
| Figura 4.1 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 122</i> | 64 |
| Figura 4.2 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 122</i> | 64 |
| Figura 4.3 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PR 122</i> a otimizar com o dispersante S28..... | 66 |
| Figura 4.4 – Comparação da curva de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PR 122</i> a otimizar com o dispersante S28..... | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.5 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 122</i> envelhecidas (24h) | 68 |
| Figura 4.6 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 122</i> envelhecidas (24h) | 68 |
| Figura 4.7 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PR 122</i> : (a) Branco 6% <i>PR 122</i> , (b) 6% <i>PR122</i> - 2% <i>S28</i> e (c) 8% <i>PR122</i> - 2% <i>S28</i> | 70 |
| Figura 4.8 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 149</i> | 71 |
| Figura 4.9 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 149</i> | 72 |
| Figura 4.10 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PR 149</i> a otimizar com o dispersante <i>V</i> | 74 |
| Figura 4.11 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PR 149</i> a otimizar com o dispersante <i>V</i> | 74 |
| Figura 4.12 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PR 149</i> a otimizar com os dispersantes <i>S28</i> & <i>S32</i> | 75 |
| Figura 4.13 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PR 149</i> a otimizar com os dispersantes <i>S28</i> & <i>S32</i> | 76 |
| Figura 4.14 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 149</i> envelhecidas (72h) | 78 |
| Figura 4.15 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 149</i> envelhecidas (72h) .. | 78 |
| Figura 4.16 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PR 149</i> : (a) Branco 6% <i>PR 149</i> , (b) 6% <i>PR 149</i> - 2% <i>V</i> , (c) 6% <i>PR 149</i> - 1% <i>V</i> , (d) 6% <i>PR 149</i> - 3% <i>V</i> , (e) 6% <i>PR 149</i> - 1% <i>S28</i> & 2,5% <i>S32</i> e (f) 6% <i>PR 149</i> - 2% <i>S28</i> & 5% <i>S32</i> | 81 |
| Figura 4.17 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 264</i> | 82 |
| Figura 4.18 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 264</i> | 83 |
| Figura 4.19 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PR 264</i> a otimizar com o dispersante <i>L</i> | 85 |
| Figura 4.20 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PR 264</i> a otimizar com o dispersante <i>L</i> | 85 |
| Figura 4.21 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PR 264</i> envelhecidas (24h) | 87 |
| Figura 4.22 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PR 264</i> envelhecidas (24h) .. | 88 |
| Figura 4.23 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PR 264</i> : (a) Branco 8% <i>PR 264</i> , (b) 8% <i>PR 264</i> - 2% <i>L</i> , (c) 8% <i>PR 264</i> - 1% <i>L</i> , (d) 8% <i>PR 264</i> - 3% <i>L</i> , (e) 10% <i>PR 264</i> - 1% <i>L</i> e (f) 12% <i>PR 264</i> - 1% <i>L</i> | 90 |
| Figura 4.24 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PV 23</i> | 91 |
| Figura 4.25 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PV 23</i> | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.26 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PV 23</i> a otimizar com o dispersante <i>V</i> | 93 |
| Figura 4.27 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PV 23</i> a otimizar com o dispersante <i>V</i> | 94 |
| Figura 4.28 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PV 23</i> envelhecidas (48h) | 96 |
| Figura 4.29 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PV 23</i> envelhecidas (48h) | 96 |
| Figura 4.30 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PV 23</i> : (a) Branco 5% <i>PV 23</i> , (b) 5% <i>PV 23</i> - 2% <i>V</i> , (c) 5% <i>PV 23</i> - 3% <i>V</i> e (d) 7% <i>PV 23</i> - 2% <i>V</i> | 98 |
| Figura 4.31 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PO 43</i> | 99 |
| Figura 4.32 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PO 43</i> | 100 |
| Figura 4.33 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PO 43</i> envelhecidas (24h) | 102 |
| Figura 4.34 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PO 43</i> envelhecidas (24h) | 102 |
| Figura 4.35 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PO 43</i> : (a) Branco 6% <i>PO 43</i> , (b) 6% <i>PO 43</i> - 2% <i>V</i> e (c) 6% <i>PO 43</i> - 1% <i>S28</i> & 2,5% <i>S32</i> | 104 |
| Figura 4.36 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PG 7</i> | 106 |
| Figura 4.37 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PG 7</i> | 106 |
| Figura 4.38 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h) | 108 |
| Figura 4.39 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h).... | 108 |
| Figura 4.40 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PG 7</i> com um maior grau de dispersão..... | 110 |
| Figura 4.41 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PG 7</i> com um maior grau de dispersão..... | 111 |
| Figura 4.42 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de <i>PG 7</i> (com um maior grau de dispersão) a otimizar com o dispersante <i>S28</i> | 112 |
| Figura 4.43 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de <i>PG 7</i> (com um maior grau de dispersão) a otimizar com o dispersante <i>S28</i> | 113 |
| Figura 4.44 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão | 114 |
| Figura 4.45 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão | 115 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.46 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PG 7</i> : (a) Branco 12% <i>PG 7</i> , (b) 12% <i>PG 7</i> - 2% <i>V</i> , (c) 12% <i>PG 7</i> - 2% <i>S28</i> e (d) 12% <i>PG 7</i> - 1% <i>S28</i> & 2,5% <i>S32</i> | 117 |
| Figura 4.47 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PG 7</i> (maior grau de dispersão): (a) Branco 12% <i>PG 7</i> , (b) 12% <i>PG 7</i> - 2% <i>S28</i> e (c) 12% <i>PG 7</i> - 5% <i>S28</i> | 118 |
| Figura 4.48 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PB 15:4</i> ... | 119 |
| Figura 4.49 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PB 15:4</i> | 120 |
| Figura 4.50 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PB 15:4</i> envelhecidas (24h) | 122 |
| Figura 4.51 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PB 15:4</i> envelhecidas (24h) | 122 |
| Figura 4.52 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PB 15:4</i> : (a) Branco 12% <i>PB 15:4</i> , (b) 12% <i>PB 15:4</i> - 2% <i>V</i> , (c) 12% <i>PB 15:4</i> - 2% <i>S28</i> e (d) 12% <i>PB 15:4</i> - 5% <i>S32</i> | 124 |
| Figura 4.53 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de <i>PG 7</i> & <i>PB 15:4</i> | 126 |
| Figura 4.54 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de <i>PG 7</i> & <i>PB 15:4</i> | 126 |
| Figura 4.55 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de <i>PG 7</i> & <i>PB 15:4</i> : (a) Branco 4,735% <i>PG 7</i> & 4,735% <i>PB 15:4</i> e (b) 4,735% <i>PG 7</i> & 4,735% <i>PB 15:4</i> - 2% <i>S28</i> | 128 |
| Figura 4.56 – Comparação da migração de pigmento para o solvente da cuba de acabamento | 129 |
| Figura 4.57 – Comparação da cor da fibra pigmentada produzida | 129 |
| Figura 4.58 – Comparação das propriedades colorimétricas da fibra pigmentada produzida.. | 130 |
| Figura 4.59 – Migração de pigmento para os solventes das cubas de coagulação e acabamento | 131 |
| Figura A.1 – Estabilização electrostática entre partículas com dupla camada eléctrica (adaptado de Pirrung, Quednau, & Auschra, 2002)..... | 1 |
| Figura A.2 – Soma das forças atractivas e repulsivas (adaptado de Afona Additives, 2009)..... | 2 |
| Figura A.3 – Estrutura aberta dos floculados (adaptado de Parfitt, 1973) | 5 |
| Figura A.4 – Influência dos tamanhos das partículas e superfícies carregadas na floculação (adaptado de Afona Additives, 2009) | 6 |
| Figura A.5 – Formação de emulsões a partir de dispersões instáveis (adaptado de Tadros, 2010) | 6 |
| Figura A.6 – Sinérese num sistema “ <i>one-floc</i> ” de uma dispersão de pigmentos (adaptado de Afona Additives, 2009) | 7 |
| Figura A.7 – Interações entre as camadas de dispersantes de duas partículas (adaptado de Tadros, 2010) | 9 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Características dos pigmentos que influenciam o seu desempenho | 8 |
| Tabela 2.2 – Comparação entre pigmentos orgânicos e inorgânicos | 9 |
| Tabela 2.3 – Classificação de dispersantes (adaptado de Kissa, 1999)..... | 20 |
| Tabela 2.4 – Configuração dos dispersantes de baixo peso molecular (adaptado de BYK Additives & Instruments, 2009)..... | 21 |
| Tabela 3.1 – Descrição dos pigmentos utilizados | 37 |
| Tabela 3.2 – Descrição dos dispersantes utilizados..... | 38 |
| Tabela 3.3 – Factores dos fusos LV #1, #2 e #3..... | 48 |
| Tabela 3.4 – Cálculo da percentagem de <i>torque</i> exercida pelo viscosímetro..... | 49 |
| Tabela 3.5 – Formas logarítmicas da velocidade de rotação e da percentagem de <i>torque</i> | 49 |
| Tabela 3.6 – Factores de conversão $k_{\alpha,\sigma}$ para os diferentes fusos LV (adaptado de Mitschka, 1988) | 52 |
| Tabela 3.7 – Valores obtidos para as tensões e taxas de cisalhamento médias | 53 |
| Tabela 3.8 – Tensões e taxas de cisalhamento médias para aplicação do modelo de Casson.... | 55 |
| Tabela 3.9 – Tensão de cedência e viscosidade limitante segundo o modelo de Casson..... | 56 |
| Tabela 3.10 – Subtracção da tensão de cedência às tensões de cisalhamento médias..... | 56 |
| Tabela 3.11 – Valores obtidos para os índices de consistência e pseudoplasticidade..... | 57 |
| Tabela 3.12 – Valores das tensões e novas taxas de cisalhamento médias | 58 |
| Tabela 3.13 – Tensões e novas taxas de cisalhamento médias para aplicação do modelo de Casson | 59 |
| Tabela 3.14 – Tensão de cedência e nova viscosidade limitante segundo o modelo de Casson | 60 |
| Tabela 3.15 – Subtracção da tensão de cedência às tensões de cisalhamento médias para as novas taxas de cisalhamento..... | 60 |
| Tabela 3.16 – Valores do novo índice de consistência e do índice de pseudoplasticidade | 61 |
| Tabela 3.17 – Valores finais dos parâmetros de caracterização reológica da dispersão | 61 |
| Tabela 4.1 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 122</i> | 65 |
| Tabela 4.2 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de <i>PR 122</i> a otimizar..... | 67 |
| Tabela 4.3 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 122</i> envelhecidas (24h) | 69 |
| Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 149</i> | 72 |
| Tabela 4.5 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de <i>PR 149</i> a otimizar..... | 76 |
| Tabela 4.6 - Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 149</i> envelhecidas (72h) | 79 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.7 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 264</i> | 84 |
| Tabela 4.8 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de <i>PR 264</i> a otimizar..... | 86 |
| Tabela 4.9 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PR 264</i> envelhecidas (24h) | 88 |
| Tabela 4.10 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PV 23</i> | 92 |
| Tabela 4.11 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de <i>PV 23</i> a otimizar..... | 94 |
| Tabela 4.12 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PV 23</i> envelhecidas (48h) | 97 |
| Tabela 4.13 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PO 43</i> | 101 |
| Tabela 4.14 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PO 43</i> envelhecidas (24h) | 103 |
| Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PG 7</i> | 107 |
| Tabela 4.16 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h) | 109 |
| Tabela 4.17 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PG 7</i> com um maior grau de dispersão | 111 |
| Tabela 4.18 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de <i>PG 7</i> (com um maior grau de dispersão) a otimizar..... | 113 |
| Tabela 4.19 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PG 7</i> envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão..... | 115 |
| Tabela 4.20 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PB 15:4</i> | 121 |
| Tabela 4.21 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de <i>PB 15:4</i> envelhecidas (24h) | 123 |
| Tabela 4.22 – Parâmetros reológicos das dispersões de <i>PG 7 & PB 15:4</i> | 127 |
| Tabela 5.1 – Efeito dos dispersantes no comportamento reológico das dispersões de pigmentos | 133 |
| Tabela 5.2 – Propostas de otimização das dispersões de pigmentos | 136 |

1. BREVE ENQUADRAMENTO

1.1. A Empresa

Os estudos reológicos de dispersões de pigmentos em N,N-dimetilacetamida foram realizados na *Fisipe S.A.*.

A *Fisipe* é um produtor europeu de fibras acrílicas com fábrica no Lavradio, Portugal, desde 1976. A empresa foi constituída em 1973, fruto de uma *joint-venture* entre a CUF e o grupo japonês *Mitsubishi*. Em Setembro de 2012 o grupo alemão SGL, o maior produtor europeu de fibras de carbono, concluiu a aquisição de 100% do capital da empresa.

A *Fisipe*, de empresa fundamentalmente produtora de fibras têxteis *standard*, foi-se tornando, ao longo da sua vida, numa empresa produtora de fibras acrílicas especiais, nomeadamente fibras pré-tintas, funcionas e para aplicações técnicas.

A aposta na inovação e na pesquisa sistemática, de novas aplicações para a fibra acrílica e de novas necessidades nos segmentos actuais, garantiu à *Fisipe* o desenvolvimento dos precursores de fibra de carbono. Actualmente, a *Fisipe* produz as seguintes fibras acrílicas:

- Fibra crua;
- Fibra pigmentada;
- Fibra técnica;
- Fibra tinta *gel dyed*;
- Percursor de fibra de carbono.

Todas as variedades de fibras produzidas pela *Fisipe* destinam-se ao uso pela:

- Indústria têxtil, como principal matéria-prima para produção de fios;
- Indústria de construção civil;
- Indústria de componentes automóveis;
- e outras indústrias para aplicações técnicas.

1.2. O Problema

A necessidade de realizar este estudo deveu-se a ocorrência de problemas recorrentes na produção de fibra pigmentada. Na produção de fibra pigmentada é necessário preparar uma dispersão de pigmentos, constituída por solvente, polímero acrílico têxtil e pigmentos. Trata-se portanto de uma suspensão de pigmentos num meio líquido que contém polímero acrílico dissolvido em N,N-dimetilacetamida.

Após a mistura de todos os constituintes da dispersão, faz-se passar a suspensão por um moinho de colóides, sendo posteriormente bombeada para um sistema de homogeneização da dispersão onde ocorre a mistura e a dispersão de todo o material no interior do recipiente do equipamento. Após a homogeneização da dispersão, esta irá sofrer uma moagem final em dois moinhos de bolas em paralelo. A dispersão moída passa por uma unidade de filtração, sendo depois enviada para o tanque de alimentação de dispersão de uma linha de extrusão.

Do tanque de alimentação de dispersão, a dispersão de pigmentos escoar por gravidade na tubagem até uma bomba de deslocamento positivo que vai empurrar a mesma dispersão de encontro à linha de xarope de polímero acrílico têxtil para extrusão. Após o ponto de união da linha de dispersão com a linha de xarope a corrente de mistura prossegue para a zona de extrusão, passando primeiro por um misturador estático.

O xarope referido é uma solução/suspensão, dependendo da temperatura a que se encontre, de N,N-dimetilacetamida (solvente) com polímero acrílico para aplicação têxtil.

Continuando, a fibra pigmentada resulta da extrusão de uma mistura de xarope de polímero acrílico têxtil e de uma dispersão de pigmentos. Esta é extrudida por coagulação numa cuba de coagulação. Posteriormente, a fibra pigmentada passa por uma série de rolos para ser estirada e para não arrastar muitos líquidos com ela, prosseguindo para as cubas de lavagem para retirar os excessos de pigmento e para a cuba de acabamento para receber o acabamento. Por fim, a fibra pigmentada é seca nos rolos secadores e de seguida frisada no *crimper*.

O problema associado ao processo referido, recai na parte do escoamento por gravidade no troço de tubagem que liga o tanque de alimentação de dispersão à bomba de deslocamento positivo, isto porque nem todas as dispersões de pigmentos são fluídas o suficiente para garantir que a bomba não entre em cavitação. Em certos casos a dispersão é tão viscosa que a bomba cavita facilmente, o que gera diversas instabilidades na qualidade da fibra, podendo mesmo obrigar à paragem da produção. A alternativa já praticada consiste na redução da percentagem mássica de pigmento na dispersão, o que por um lado reduz muito a viscosidade da mesma, mas por outro obriga a preparação de maiores volumes de dispersão, podendo traduzir-se na preparação de mais do que um tanque de dispersão, aumentando inevitavelmente o tempo e o custo da produção.

1.3. O Objectivo

O objectivo deste estudo passa por resolver ou atenuar o problema apresentado através da incorporação de dispersantes. Neste estudo vão ser avaliados os efeitos de alguns dispersantes na reologia das dispersões de pigmentos, sendo que nos casos favoráveis, é pretendido aumentar a percentagem mássica de pigmento na dispersão, no entanto, sem comprometer em demasia as suas propriedades reológicas.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Dispersões de Pigmentos

2.1.1. Classificação das Dispersões

A distinção entre os termos dispersão e suspensão é vaga e não é universalmente aceite. Uma suspensão refere-se a qualquer sistema que contenha partículas sólidas dispersas num meio líquido, independentemente das dimensões das partículas. Esta pode ser chamada de colóide, suspensão grosseira ou dispersão (Figura 2.1), consoante a dimensão das partículas nela contida (Tadros, 2010). De acordo com a terminologia IUPAC, uma suspensão é tratada por colóide se as partículas presentes nesta apresentarem uma dimensão compreendida entre 1 μm e 1 nm, e é tratada por suspensão grosseira se as suas partículas possuírem um tamanho superior a 1 μm (Everett, 1972). Suspensões que contenham partículas com dimensões acima e abaixo de 1 μm podem ser chamadas de colóides ou dispersões (Leong, 1996), contudo, usa-se incontestavelmente o termo dispersão quando as partículas da suspensão foram sujeitas a processos de dispersão (Subcapítulo 2.2), como é o caso da dispersão de pigmentos.



Figura 2.1 – Colóide, Suspensão Grosseira e Dispersão, respectivamente, no seu estado estável (adaptado de Tadros, 2010)

2.1.2. Constituição das Dispersões

Uma dispersão de pigmentos é constituída por partículas sólidas e praticamente insolúveis de pigmento, denominadas por fase dispersa, que se encontram dispersas num meio líquido, designado por meio contínuo ou fase contínua.

2.1.2.1. Fase Contínua

A fase contínua da dispersão trata-se de um meio líquido que é maioritariamente composto por solvente. O solvente em causa pode ser a água, formando uma dispersão aquosa, ou pode ser um solvente orgânico, tratando-se portanto, de uma dispersão não-aquosa ou em meio orgânico, respectivamente.

Um solvente usado como meio contínuo de uma dispersão pode ser caracterizado pela sua composição química, ponto de ebulição, tensão superficial, viscosidade, entre outras. Estas constantes físicas podem ser encontradas na literatura para o caso de se tratar de um solvente puro. No entanto, o meio líquido de uma dispersão pode conter outros compostos, como surfactantes, dispersantes, electrólitos, entre outros, o que pode tornar as propriedades físicas do meio bastante diferentes das do solvente puro.

Diversas variáveis afectam a estabilidade de uma dispersão, sendo o tipo de solvente utilizado uma delas. A escolha do solvente deve ser baseada em primeiríssimo lugar pelas interacções partícula-solvente na dispersão. Dependentemente da natureza do processo, selecciona-se um solvente capaz de garantir as interacções partícula-solvente desejadas (Kissa, 1999).

2.1.2.2. Fase Dispersa

O termo partícula foi definido como uma entidade discreta de um material sólido num estado dispersado com diâmetros de partícula abaixo de 50 μm , inclusivamente (Groves, 1992). O valor dessa limitação superior foi definido por ser *grosso modo* o menor tamanho de partícula visível ao olho humano nu.

As propriedades físicas das partículas sólidas, como o tamanho, a forma e a superfície podem variar muito dentro da própria dispersão, mesmo que as partículas nas condições iniciais apresentassem uma elevada uniformidade em relação a estas três características. Como tal, uma típica dispersão trata-se normalmente de um sistema polidisperso (Figura 2.2), onde as partículas dispersas no meio líquido apresentam tamanhos e formas não uniformes. Portanto, as dispersões são sistemas complexos que requerem uma variedade de equipamentos e ferramentas para as conseguir descrever.

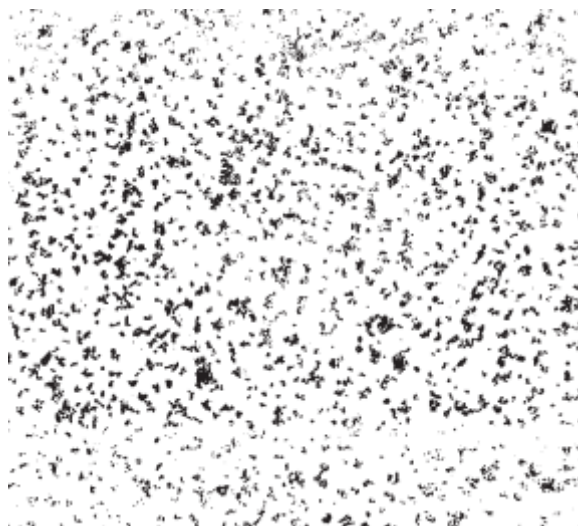


Figura 2.2 – Exemplo de uma dispersão de partículas com tamanho e forma não uniformes
(adaptado de Smith, 2002)

As propriedades físicas mais importantes das partículas são o tamanho, geometria, densidade, área superficial, rigidez (relacionada com a integridade) e morfologia da superfície da partícula. Para um sistema ideal é possível quantificar os resultados dos termos referidos, pois este é constituído por esferas rígidas e uniformes em suspensão num meio líquido. Mas do caso ideal para o caso real existe uma diferença abismal, obviamente que no caso real o sistema é muito mais difícil de definir. No caso do tamanho de partícula, este não é igual para todas as partículas dispersas, pode variar dentro de uma gama de valores. Em relação à geometria da partícula, esta pode ser irregular e até mesmo dissimilar. Portanto, os termos tamanho e geometria de partícula não são possíveis de definir com um resultado de valor único, seria até inapropriado, como tal é necessário redefinir os conceitos.

O supracitado tamanho de partícula é na maior parte dos casos uma distribuição de tamanhos de partícula que pode ter as mais diversas formas. Partículas com tamanhos e geometrias diferentes têm logicamente áreas superficiais diferentes. Como é de calcular, quando a geometria de uma partícula é irregular torna-se muito difícil estimar eficazmente a área superficial da mesma.

2.1.3. Pigmentos

Os pigmentos são materiais que têm a capacidade de mudar a cor da luz reflectida por absorção selectiva de certas fracções de comprimentos de onda da luz. Estes são usados para

conferirem cor e/ou opacidade a outros materiais, para isso os pigmentos têm de ser impregnados ou na superfície desses materiais ou em toda a sua massa.

Há que saber distinguir o termo pigmento do termo corante. Um pigmento é insolúvel no meio de aplicação, permanecendo dispersos neste na forma de partículas discretas (sistema sólido-líquido), enquanto o corante encontra-se dissolvido no meio de aplicação (líquido homogéneo) (Pereira, 2013). Para além disso os pigmentos têm a capacidade de conferir cor e opacidade a um material por reflexão, dispersão e absorção da luz (Brock, Grotklaes, & Mischke, 2000).

Todos os pigmentos e corantes podem ser identificados numa base de dados de referência de produtos fabricados que apresentem cor denominada *Colour Index* (C.I. ou CI).

Numa dispersão em que a fase dispersa são os pigmentos não é suficiente ficar-se pela caracterização das propriedades físicas e químicas das partículas, é também necessário abordar as propriedades colorimétricas das mesmas. As características dos pigmentos que influenciam o seu desempenho estão destacadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características dos pigmentos que influenciam o seu desempenho

| Físicas | Químicas | Colorimétricas |
|--|----------------------------------|---------------------|
| Distribuição de Tamanhos de Partícula | Composição Química | Tonalidade da Cor |
| Área Superficial Específica da Partícula | Acidez e Basicidade | Saturação da Cor |
| Morfologia da Superfície da Partícula | Polaridade | Luminosidade da Cor |
| Densidade da Partícula | Migração para Solventes | Poder Tintorial |
| Rigidez da Partícula | Resistência à Luz e à Intempérie | Transparência |
| Geometria da Partícula Primária | Resistência Química a Solventes | - |
| Comportamento Reológico | Resistência Térmica | - |
| Cristalinidade | Toxicidade | - |
| Modificação Cristalina | - | - |

A distribuição de tamanhos das partículas de pigmento é sem dúvida o factor mais crítico de uma dispersão de pigmentos, isto porque influencia diversas características, como o poder tintorial, o comportamento reológico, a transparência, entre muitos outros (Subcapítulo 2.2).

2.1.3.1. Tipos de Pigmentos

Os pigmentos estão divididos em duas grandes famílias: pigmentos orgânicos e inorgânicos. Ambas as famílias de pigmentos podem ser divididas, pela sua origem, em dois grupos: pigmentos naturais e sintéticos.

Os pigmentos inorgânicos podem ser classificados pelo seu efeito óptico (brancos, pretos, coloridos, fluorescentes, entre outros) ou pela sua classe química (óxidos, sulfuretos, carbonatos e cromatos de um ou mais metais, entre outros) (Herbst & Hunger, 2004).

Os pigmentos orgânicos são classificados pela sua classe química, destacam-se os pigmentos azo (monoazo, diazo ou disazo, naftol, benzimidazolona, entre outros), policíclicos (ftalocianina, quinacridona, perileno, diceto-pirrolo-pirrole, entre outros), antraquinona, dioxazina, triarilcarbônio e quinoftalona (Smith, 2002).

Na Tabela 2.2 colocam-se lado a lado os pigmentos orgânicos e os inorgânicos, de modo a perceber o que os distingue e a evidenciar os pontos fortes de cada um.

Tabela 2.2 – Comparação entre pigmentos orgânicos e inorgânicos

| Características | Orgânicos | Inorgânicos |
|--|---------------------|---------------------|
| Tamanho Médio da Partícula | Menor | Maior |
| Área Superficial Específica da Partícula | Maior | Menor |
| Densidade | Menor | Maior |
| Rigidez | Menor | Maior |
| Polaridade | Baixa | Alta |
| Resistência à Luz e à Intempérie | Menor | Maior |
| Resistência Térmica | Baixa | Alta |
| Toxicidade | Menor | Maior |
| Durabilidade | Menor | Maior |
| Poder Tintorial | Maior | Menor |
| Poder de Cobertura | Menor | Maior |
| Transparência | Maior (- opacidade) | Menor (+ opacidade) |
| Profundidade da Cor | Maior | Menor |
| Pureza da Cor (incluindo o brilho) | Maior | Menor |
| Luminosidade da Cor | Maior | Menor |
| Tonalidade da Cor | Completa | Limitada |
| Custo | Maior | Menor |

2.1.3.2. Morfologia das Partículas de Pigmento

Por razões de energia de superfície, como redução da entropia, a tendência natural destas pequenas partículas primárias é de se unirem, sendo que este fenómeno acentua-se quando as partículas têm menores dimensões. Isto pode verificar-se quando o pigmento já se encontra disperso numa fase contínua ou quando o pigmento ainda se encontra na fase final da sua

produção, nomeadamente, nos processos de secagem e moagem. Por esta razão é que inevitavelmente, os pigmentos comercializados em forma de pó são constituídos por uma mistura de cristais individuais (partículas primárias) e de grupos de partículas de diferentes formas, estruturas e dimensões (Herbst & Hunger, 2004).

Em relação à morfologia, os pigmentos podem ser descritos segundo a seguinte terminologia: partículas primárias, agregados e aglomerados (Figura 2.4).

Os cristais individuais que constituem as partículas de menor dimensão dos pigmentos são denominados por partículas primárias. Estas partículas apresentam estruturas cristalinas típicas de verdadeiros cristais individuais (Figura 2.3). A forma destas partículas pode variar desde a forma de cubo, plaqueta, agulha, barra, haste, até um número infindável de formas irregulares (Herbst & Hunger, 2004).

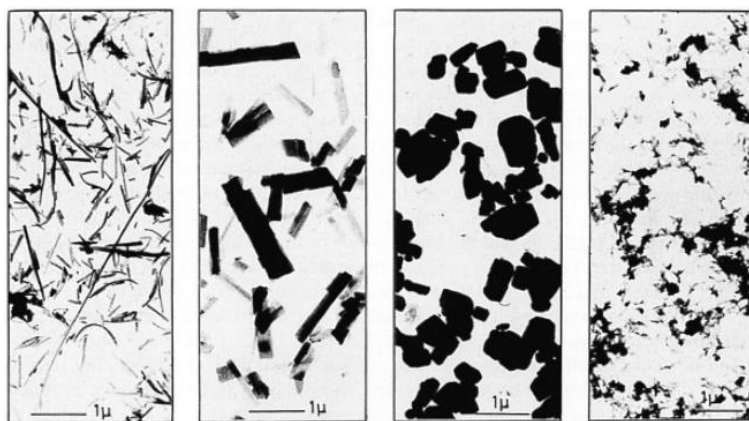


Figura 2.3 – Formas das partículas primárias de pigmento (adaptado de Herbst & Hunger, 2004)

Os agregados ou agregados cristalinos são um conjunto de partículas primárias que cresceram juntas pelas suas superfícies, estando portanto, dispostas lado a lado, o que faz com que a área superficial total do agregado seja menor do que a soma das áreas superficiais individuais das partículas primárias presentes no agregado. Estes agregados não podem ser quebrados por processos de dispersão convencionais (Zweifel, 2001).

Os aglomerados são grupos de partículas primárias e/ou agregados que não cresceram juntos e que estão ligados pelos seus vértices e arestas, o que faz com que estes aglomerados sejam bem mais fáceis de fragmentar por processos de dispersão. Neste caso, a área superficial total do aglomerado pode não ser muito menor do que a soma das áreas superficiais individuais das partículas primárias presentes no aglomerado (Dutra, 2009).

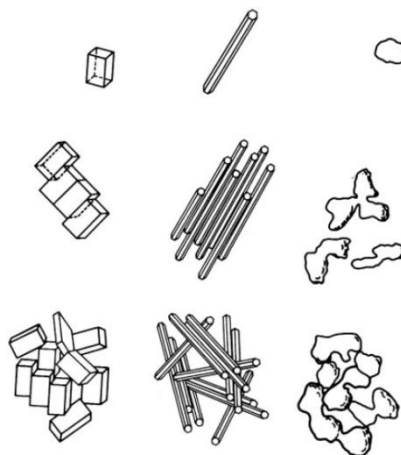


Figura 2.4 – Partículas primárias, agregados e aglomerados de pigmento (adaptado de Herbst & Hunger, 2004)

Conhecidos os tipos de partículas de pigmentos que existem, é de se notar que quando se constata que é necessário reduzir o tamanho dos grupos de partículas de pigmentos, significa na verdade que é necessário reduzir o tamanho dos aglomerados, para aglomerados de menores dimensões ou para agregados e partículas primárias.

Depois das partículas de pigmentos terem sido dispersas no meio contínuo podem por várias razões reagrupar-se e formar novos grupos de partículas com diversas dimensões, formas e estruturas, como os reaglomerados e os floculados.

2.2. Processo de Dispersão de Pigmentos

O processo de dispersão de pigmentos refere-se aos mecanismos físicos e químicos que decorrem na fase de preparação de uma dispersão, começando pela incorporação do pigmento em forma de pó ao meio líquido até ao momento em que a dispersão está pronta a utilizar. A dispersabilidade de um pigmento é tanto mais alta quando menores forem as forças de dispersão a aplicar para alcançar o estado óptimo de dispersão (Dutra, 2009).

O processo de dispersão refere-se mais especificamente à distribuição do pigmento ao longo do meio líquido contínuo, em que simultaneamente dá-se uma redução dos tamanhos dos aglomerados de partículas. Pretende-se que esta redução do tamanho dos aglomerados seja o mais eficaz possível, pois isso permitirá aumentar a qualidade da dispersão e o desempenho dos pigmentos em diversos sentidos.

De certa forma pode afirmar-se que os efeitos da dispersão e da simples redução do tamanho médio de partícula no comportamento e nas propriedades da dispersão são comparáveis. Uma dispersão com menor tamanho médio e menor variação de tamanhos, apresenta as seguintes características (Herbst & Hunger, 2004):

- Maior poder tintorial, transparência e lustro;
- Menor poder de cobertura e variações na tonalidade da cor;
- Menores resistências química, à migração para solventes, à luz e à intempérie;
- Menor dispersabilidade;
- Requer uma menor concentração volúmica crítica de pigmento;
- Pior comportamento reológico.

A concentração volúmica de pigmento é uma percentagem, mais precisamente refere-se à percentagem em volume que o pigmento ocupa na fracção não volátil da dispersão. O termo concentração volúmica crítica de pigmento é também uma percentagem, no entanto, esta refere-se à percentagem volúmica máxima de pigmento à qual se tem uma quantidade de meio líquido única e exclusivamente suficiente para molhar toda a superfície das partículas e preencher todos os espaços vazios presentes entre estas, não restando nenhum líquido livre em excesso. Este parâmetro diminui com o aumento do grau de dispersão do sistema, isto é, com a área superficial específica do pigmento.

O processo de dispersão de pigmentos deve promover as quatro fases que a constitui, sendo estas denominadas por desaglomeração, molhagem, distribuição e estabilização das partículas.

2.2.1. Desaglomeração das Partículas de Pigmento

A desaglomeração como o próprio nome indica remete para a quebra dos aglomerados, o que se traduz numa redução dos tamanhos de partícula (Figura 2.5). A fragmentação dos aglomerados pode-se concretizar através de diversas formas:

- Moagem a seco (entre superfícies sólidas, por exemplo, os moinhos de rolos e de bolas, ou por impacto numa superfície sólida, como é o caso dos moinhos de impacto);
- Moagem em meio líquido (por transferência de energia mecânica para as partículas através do meio líquido, por exemplo, agitadores, dispersores e moinhos de bolas);
- Ultra-sons (Jia, Caroli, & Velicky, 1999);
- Fragmentação térmica (Herbst & Hunger, 2004);
- Microencapsulação ou microfluidos (Wang & Yin, 2013);

Na moagem em meio líquido o pigmento está já incorporado na fase contínua da dispersão, neste caso os aglomerados de partículas são maioritariamente quebrados por via mecânica, mais precisamente através de forças de cisalhamento. Estas partículas são fragmentadas devido às forças de cisalhamento mecânicas que se fazem sentir no meio líquido e não devido à ocorrência de impactos entre estas. Esta vertente de moagem é muito mais eficaz do que a moagem a seco, permitindo obter distribuições de tamanho de partícula mais uniformes e de menor valor médio (Herbst & Hunger, 2004).



Figura 2.5 – Aspecto das partículas de pigmento após moagem (adaptado de Kissa, 1999)

Em casos mais exigentes em que são necessárias menores dimensões de partícula são utilizados processos combinados, ou seja, utilizam-se mais do que uma técnica de desaglomeração de partículas, por exemplo, moagem em meio líquido seguido de ultra-sons.

2.2.2. Molhagem das Partículas de Pigmento

Nesta fase a superfície das partículas de pigmento é molhada pelo meio líquido da dispersão. A molhagem das partículas de pigmento contempla dois grandes aspectos, a imersão do pigmento em forma de pó no meio líquido, em que o líquido preenche os espaços vazios entre as partículas (em especial dos aglomerados) e a cobertura, através da distribuição do meio líquido, de todas as superfícies externas e internas das partículas. A etapa da molhagem depende de alguns factores (Herbst & Hunger, 2004):

- Energias de interacção entre o meio líquido e a superfície das partículas;
- Parâmetros cinéticos (como a difusão e o tempo de molhagem);
- Reologia do meio líquido;
- Geometria e tamanhos estereoquímicos dos componentes da dispersão, incluindo a porosidade dos aglomerados e a dimensão das moléculas dos agentes de molhagem.

As interacções entre a superfície das partículas e o meio líquido que as rodeia são de máxima importância no processo de molhagem, como tal estas são várias vezes optimizadas de modo a tornar os pigmentos mais fáceis de dispersar. Estudos energéticos sobre a molhagem de partículas (Herbst & Hunger, 2004) e estudos sobre a termodinâmica específica das interfaces (Patton, 1964), fornecem informações acerca da facilidade com que o meio líquido se espalha sobre a superfície de um sólido. O meio líquido pode espalhar-se por si só, pode necessitar de energia para ocorrer a molhagem da superfície ou pode mesmo acontecer que a superfície sólida não seja molhável de todo.

Para facilitar a fase de molhagem da dispersão podem usar-se agentes de molhagem. Estes agentes de molhagem não são nem mais nem menos do que surfactantes que têm uma maior afinidade para as partículas de pigmento, o que facilita a penetração das partículas no líquido, a remoção do ar do interior das partículas e conseqüentemente a molhagem de toda a superfície das partículas.

2.2.2.1. Molhagem Inicial

A molhagem inicial de um pigmento refere-se à molhagem que ocorre desde o primeiro contacto que o pigmento tem com o meio líquido da dispersão até ao momento em que este o penetra totalmente. Neste passo dá-se progressivamente a substituição da interface sólido-gás das partículas por uma nova interface sólido-líquido. A molhabilidade de um pigmento pode ser quantificada pelo tempo de penetração do pigmento no meio líquido, admitindo que a molhagem é termodinamicamente favorável.

2.2.2.2. Molhagem Total

A molhagem total é atingida quando toda a superfície externa e interna das partículas de pigmento fica totalmente coberta pelo solvente e/ou pelo surfactante. Este processo é conseguido por meio da substituição do ar presente na superfície das partículas (incluindo todo o tipo de poros, cavidades, buracos e falhas) pelo meio líquido da dispersão (Figura 2.6). A saída do ar presente na superfície das partículas para o meio líquido durante o processo de molhagem manifesta-se com a formação de espuma na superfície da dispersão (Dutra, 2009).

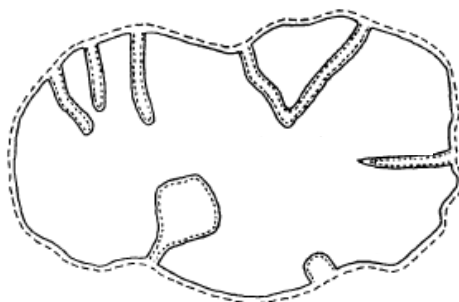


Figura 2.6 – Superfície interna e externa da partícula (adaptado de Kissa, 1999)

A molhagem total resulta de certa forma no desarejamento das partículas de pigmento. Esta ausência de ar nas partículas permite melhorar a eficiência das forças de cisalhamento para fragmentação dos aglomerados e reduz a atracção entre as partículas de pigmento (Kissa, 1999).

Para menores tamanhos de partícula torna-se mais difícil realizar eficazmente esta operação, pois as áreas superficiais aumentam significativamente e os poros tornam-se mais estreitos, dificultando a acessibilidade do meio líquido a todos os pontos da superfície das partículas. Em caso de necessidade, para contrapor o impacto destes factos é necessário aumentar o tempo ou o número de ciclos de dispersão (Herbst & Hunger, 2004).

2.2.3. Distribuição das Partículas de Pigmento

A escolha do equipamento, o seu modo de operação e ainda as condições sob as quais se dá o processo de dispersão permitem obter uma melhor distribuição de tamanhos de partícula em todo o volume da dispersão, isto é, tamanhos mais uniformemente distribuídos (Reeve & Dills, 1970). A energia debitada para a dispersão por unidade de tempo, o tempo de operação e a pressão são exemplos de parâmetros que ao serem aumentados melhoram a distribuição dos tamanhos de partícula, isto é, como um menor valor médio de tamanho de partícula e uma menor variância, ou maior uniformidade (Figura 2.7).

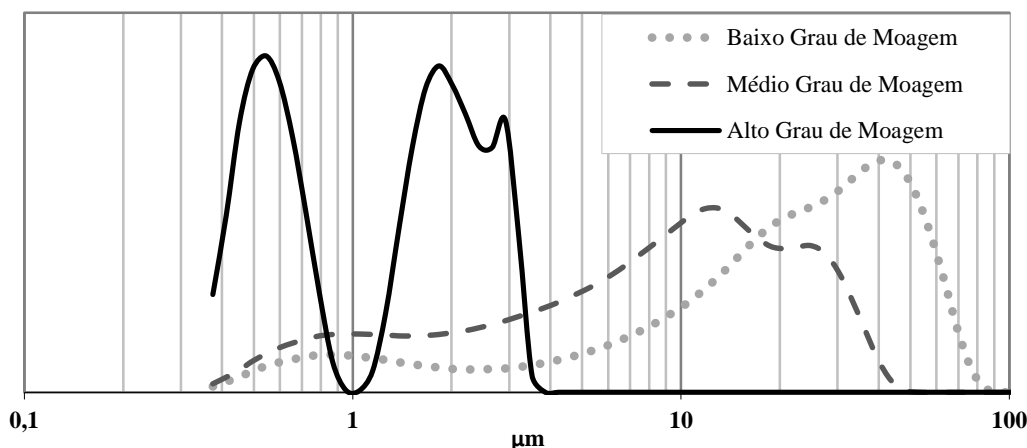


Figura 2.7 – Distribuição de tamanhos de partícula para diferentes graus de moagem

2.2.4. Estabilização da Dispersão de Pigmentos

Depois da desaglomeração, molhagem e distribuição das partículas é necessário garantir a sua estabilidade do sistema da dispersão, de modo a preservar o que se alcançou com os primeiros passos do processo de dispersão. A estabilidade de uma dispersão pode ser expressa como a capacidade de manter o número de partículas por unidade de volume de dispersão constante ao longo do tempo (Kissa, 1999). Por outras palavras, uma dispersão estável apresenta resistência aos fenómenos de reaglomeração e floculação, e ainda à formação de emulsões, em particular a sedimentação (Herbst & Hunger, 2004). O processo de estabilização depende fortemente dos seguintes parâmetros:

- Composição do meio líquido, particularmente do solvente;
- Propriedades físicas e químicas dos diferentes componentes da dispersão, em especial a distribuição de tamanhos de partícula;
- Viscosidade da dispersão;
- Efeito das camadas adsorventes que cobrem a superfície das partículas de pigmento.

O solvente é um elemento importante no mecanismo de estabilização da dispersão, isto porque um solvente que não seja apropriado para um dado tipo de partículas pode fazer com que a dispersão não seja sequer estabilizável (Kissa, 1999). Num sistema unicamente constituído por pigmentos e solvente, as dispersões podem estabilizadas por estabilização electrostática (para mais detalhes ver Anexo A) ou por repulsão entrópica.

No caso das dispersões de pigmentos se encontrarem fracamente estabilizadas, estão sujeitas à ocorrência de fenómenos como a reaglomeração, a floculação e a formação de emulsões (para uma explicação mais pormenorizada ver Anexo B).

2.2.4.1. Formas de melhorar a Estabilização

Em dispersões fracamente estáveis onde as partículas já têm tamanhos de partícula suficientemente reduzidos e já estão convenientemente molhadas, é necessário recorrer a outras alternativas para ultrapassar esta limitação da estabilidade (Afcona Additives, 2009):

- Pré-tratamento do pigmento;
- Introdução de *extenders* na dispersão;
- Introdução de resinas poliméricas no sistema da dispersão;
- Incorporação de resinas dispersantes na dispersão.

O pré-tratamento do pigmento é um método eficaz de promover a estabilidade da dispersão, no entanto, é bastante dispendioso. Neste método a superfície do pigmento é modificada por incorporação de grupos iónicos que podem funcionar como pontos de ancoragem para os dispersantes (por adsorção iónica) (Figura 2.8). Isto permite melhorar todo o processo de dispersão de pigmentos (incluindo a estabilização) e ainda a reologia da dispersão de um sistema em particular. Quando a modificação da superfície das partículas de pigmento não envolve a adsorção de dispersantes, a dispersão perde a capacidade de estabilização. Este método é dispendioso porque não existe uma modificação universal na superfície de um pigmento que apresente boa compatibilidade e muito menos, boa eficiência para com todos os sistemas usados (Kissa, 1999).

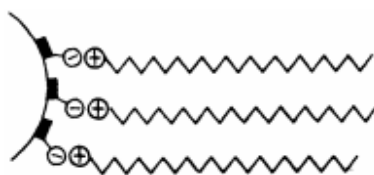


Figura 2.8 – Ancoragem de dispersantes através da superfície modificada do pigmento
(adaptado de Schofield, 1991)

Os *extenders* ou *fillers* são partículas sólidas que podem ser usadas nas dispersões de pigmentos por substituição de uma parte do pigmento usado. Estes são principalmente usados em conjunto com pigmentos inorgânicos, isto porque os *extenders* também são de natureza inorgânica. As suas funções são reduzir o custo da dispersão e espaçar as partículas de pigmento

umas das outras sem intervir na cor da dispersão. No entanto, também melhoram o comportamento reológico, a estabilidade relativamente à sedimentação, o lustro, entre outros.

A introdução de resinas poliméricas (por exemplo, poliacrílicas ou de poliéster) na dispersão permite facilitar o processo de desaglomeração das partículas de pigmento e aumentar a viscosidade da dispersão, o que conseqüentemente aumenta a estabilidade relativamente à sedimentação (Subcapítulo 2.1.2). Estas resinas por vezes chamadas de ligantes (*binders*) têm também a função de manter todos os intervenientes da dispersão juntos, o que melhora a aparência e a qualidade da dispersão (Afcona Additives, 2009).

A incorporação de resinas dispersantes no sistema da dispersão constitui outra alternativa para estabilizar o sistema. Na verdade, estas resinas para além de poderem melhorar a estabilização da dispersão, podem também melhorar todo o processo de dispersão de pigmentos. As resinas dispersantes podem ser de baixa ou alta massa molecular. As de baixa massa molecular proporcionam uma melhor molhagem, enquanto as de alta massa molecular proporcionam uma melhor estabilização. Nas resinas de alta massa molecular podem surgir problemas como as baixas solubilidade e compatibilidade no solvente, que podem interferir com o teor de sólidos da dispersão e conseqüentemente com a qualidade da mesma (Kissa, 1999).

A melhor solução para otimizar a estabilidade da dispersão passa por recorrer ao uso simultâneo das várias alternativas descritas.

2.2.5. Adição de Dispersantes nas Dispersões de Pigmentos

A incorporação de dispersantes num sistema composto por pigmentos, solvente e resinas permite melhorar bastante todo o processo de dispersão e ainda o comportamento reológico da dispersão. As interacções pigmento-resina-dispersante interferem com a termodinâmica da dispersão de pigmentos, onde a tensão superficial, a energia de superfície e o fenómeno de adsorção representam quantidades relevantes (Marcincin, 2002).

2.2.5.1. Selecção de Dispersantes

A selecção de um dispersante envolve diversos factores, sendo que a estabilização da dispersão é a mais importante das funções do dispersante. Para que um dispersante execute as suas funções, este deve ser compatível com o sistema da dispersão e apresentar afinidade para com a superfície do pigmento. Um dispersante deve cumprir as seguintes funções:

- Facilitar a molhagem das superfícies externa e interna do pigmento;

- Facilitar o processo de dispersão por auxílio na redução dos tamanhos de partícula e por redução da viscosidade da dispersão;
- Estabilizar a dispersão formada;
- Melhorar a reologia das dispersões.

A massa molecular média e a carga eléctrica são outros factores que podem influenciar a escolha do dispersante, pois permitem que o dispersante desempenhe melhor as suas funções.

2.2.5.2. Eficiência dos Dispersantes

Na formulação de uma dispersão podem entrar vários intervenientes, em que os dispersantes constituem apenas uma pequena porção dessa formulação, no entanto, são muitas vezes o ingrediente chave para obter uma dispersão de alta qualidade. A incorporação de outros compostos deve ser cuidadosamente planeada, pois pode afectar a eficiência do desempenho dos dispersantes. A eficiência dos dispersantes pode também ser influenciada pelos seguintes factores:

- Compatibilidade para com o sistema (incluindo os fenómenos de adsorção nas partículas de pigmento);
- Quantidade de resinas poliméricas na dispersão (em grandes quantidades reduz a eficiência da desaglomeração das partículas, o que leva à persistência das partículas de maior dimensão, que são mais difíceis de manter em suspensão);
- Viscosidade da dispersão durante a fase de desaglomeração (baixas viscosidades permitem aumentar a eficiência da desaglomeração e consequentemente a eficiência dos dispersantes);
- Utilização de agentes sinérgicos.

Os agentes sinérgicos são na sua grande maioria derivados de pigmentos que quando utilizados em simultâneo com dispersantes melhoram a molhagem e a estabilização da dispersão. Os agentes sinérgicos são usados em sistemas com pigmentos difíceis de estabilizar (orgânicos e alguns negros de fumo) com o intuito de molhar as partículas de pigmento e criar pontos de ancoragem para os dispersantes nestas mesmas partículas (Figura 2.9), de modo a melhorar a estabilização da dispersão (evitando fenómenos como a sedimentação e o *creaming*).

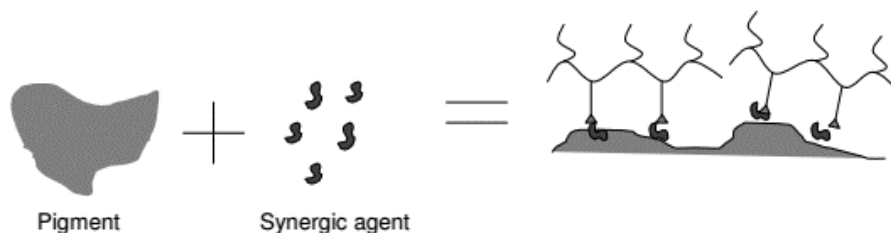


Figura 2.9 – Mecanismo de acção dos agentes sinérgicos (adaptado de Afcona Additives, 2009)

2.2.5.3. Tipos de Dispersantes

De acordo com a Tabela 2.3 existem diversos tipos de dispersantes, no entanto, na maioria das dispersões de pigmentos só se utilizam os dispersantes de baixo peso molecular (não poliméricos) e os dispersantes de alto peso molecular (poliméricos).

Tabela 2.3 – Classificação de dispersantes (adaptado de Kissa, 1999)

| Inorgânicos | Orgânicos | |
|-------------|-----------------------|------------------------------|
| | Baixo Peso Molecular | Poliméricos |
| | Naturais ou derivados | Sintéticos |
| | | Homopolímeros Copolímeros |

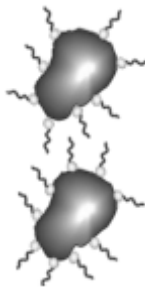
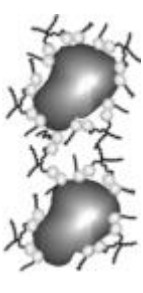
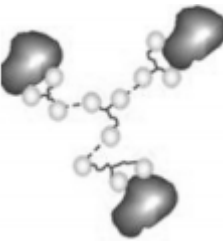
Dispersantes Orgânicos de Baixo Peso Molecular

Os dispersantes orgânicos de baixo peso molecular estes podem ser aniônicos, catiónicos ou não-iônicos. Os aniônicos e os catiónicos destinam-se a partículas electricamente carregadas, como são os casos dos pigmentos inorgânicos. Os dispersantes aniônicos são eficazes em sistemas aquosos porque ao dissociarem-se na água adsorvem-se à partícula pelo anião formado (cabeça), ficando o grupo hidrofílico (cauda) orientado para a água. Posteriormente, os aniões adsorvidos nas partículas promovem a estabilização da dispersão pela repulsão electrostática. Os dispersantes catiónicos são eficientes em meios orgânicos, em meios aquosos podem provocar a floculação das partículas. Estes adsorvem-se às partículas carregadas negativamente pelo catião (cabeça), ficando com a cauda, constituída por hidrocarbonetos, voltada para o meio orgânico da dispersão. Os dispersantes não-iônicos têm uma forma diferente de se adsorverem que lhes confere uma maior eficiência. No caso de os pigmentos serem de natureza orgânica, a parte oleofílica da molécula de dispersante não-iónico adsorve-se na superfície da partícula dos

pigmentos, ficando a grupo hidrofílico voltado para fora, o que forma uma camada hidratada que protege a partícula e confere estabilidade à dispersão.

Para além dos dispersantes orgânicos de baixo peso molecular poderem ser classificados pela sua ionicidade, estes podem também ser classificados pela sua configuração (BYK Additives & Instruments, 2009), isto é, se estes compostos são monofuncionais, bifuncionais ou multifuncionais (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Configuração dos dispersantes de baixo peso molecular (adaptado de BYK Additives & Instruments, 2009)

| Monofuncional | Bifuncional | Multifuncional |
|---|---|--|
|  |  |  |

Dispersantes Orgânicos Poliméricos

Os dispersantes poliméricos têm um maior peso molecular, comparativamente com os dispersantes referidos anteriormente. A cauda da molécula do dispersante é neste caso uma cadeia longa, o que traz benefícios na estabilização das dispersões. Desde que haja adsorção de dispersantes na superfície das partículas de pigmento, os dispersantes poliméricos são mais eficientes que os dispersantes de baixo peso molecular (Maxwell, Cartridge, D. J., & Pearce, R. A., 2000). Os dispersantes poliméricos podem ser não-iônicos, aniônicos ou catiónicos (ou ainda anfotéricos). Devido às partículas de pigmentos inorgânicos estarem carregadas electricamente, estas possuem bastantes locais que podem adsorver aniônica ou cationicamente os dispersantes iónicos (Figura 2.10).

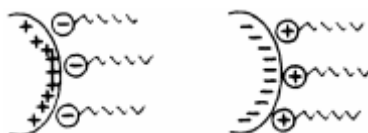


Figura 2.10 – Adsorção iónica dos dispersantes poliméricos iónicos (adaptado de Schofield, 1991)

Para além destas adsorções iónicas, podem dar-se outros mecanismos que contribuem para a ligação entre as partículas de pigmento e os dispersantes (neste caso não-iónicos), cujos mecanismos envolvem ligações de hidrogénio, interações hidrofóbicas e ainda forças moleculares. As ligações de hidrogénio constituem o principal mecanismo de adsorção dos dispersantes não-iónicos nos pigmentos orgânicos (Figura 2.11), isto deve-se ao facto destes pigmentos serem bastante inertes.



Figura 2.11 – Adsorção por ligações de hidrogénio entre os dispersantes e a partícula de pigmento (adaptado de Schofield, 1991)

Os dispersantes poliméricos podem tratar-se dos mais variados tipos de homopolímeros e copolímeros (bloco, ramificado, aleatório e alternado). Os homopolímeros e os copolímeros dispersantes que contenham uma cadeia longa o suficiente para proporcionar a estabilização estereoquímica da dispersão, e ainda um ou mais grupos funcionais de ancoragem nas suas moléculas, podem ser chamados de “hiperdispersantes” (Schofield, 1991) (Jakubauskas, 1986). É de se referenciar que os dispersantes poliméricos presentes na Figura 2.12 e na Figura 2.13 (a) tratam-se de “hiperdispersantes”, pois contêm nas suas moléculas grupos funcionais de ancoragem que adsorvem na superfície das partículas de pigmento e uma cadeia longa (que pode ser solvatada pelo meio líquido da dispersão), suficientemente grande para garantir a estabilização da dispersão (Coates, 1989) (Cowley & Gallon, 1988).

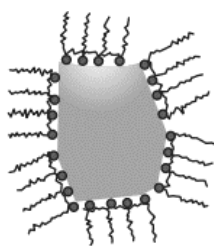


Figura 2.12 – Disposição de um dispersante copolimérico ramificado com grupos funcionais de ancoragem (adaptado de Lubrizol Advanced Materials, 2011)

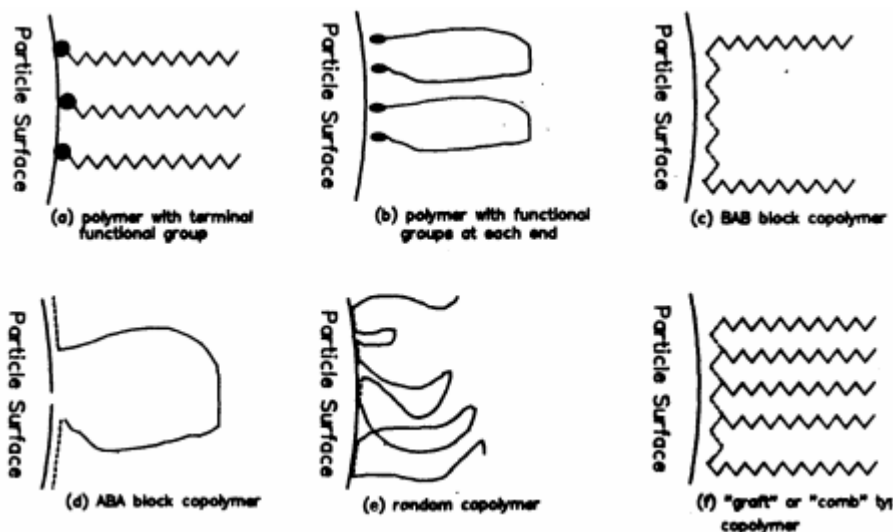


Figura 2.13 – Exemplos de disposições de dispersantes poliméricos na superfície de uma partícula (adaptado de Schofield, 1991)

Os dispersantes de baixo peso molecular são distinguidos por proporcionarem uma melhor molhagem do pigmento, por sua vez os dispersantes poliméricos garantem uma melhor estabilização da dispersão. No entanto, com o uso de “hiperdispersantes” (dispersantes poliméricos que contêm grupos funcionais de ancoragem) é possível estabilizar e molhar mais eficientemente as partículas de pigmento da dispersão.

2.2.5.4. Mecanismos de Estabilização da Dispersão

Como os dispersantes detêm um papel muito importante na indústria de pigmentos, particularmente na estabilização de dispersões de pigmentos, houve a necessidade de perceber como os dispersantes se comportam realmente na dispersão (Pugh, 1994). Devido a esse facto foi possível descobrir que os dispersantes podem estabilizar a dispersão pelas seguintes vias (Figura 2.14):

- Estabilização por impedimento estereoquímico;
- Estabilização electro-estereoquímica;
- Estabilização por depleção;
- Estabilização electroestática;
- Estabilização por forças de hidratação;
- Estabilização por dissimulação das forças de Van der Waals.

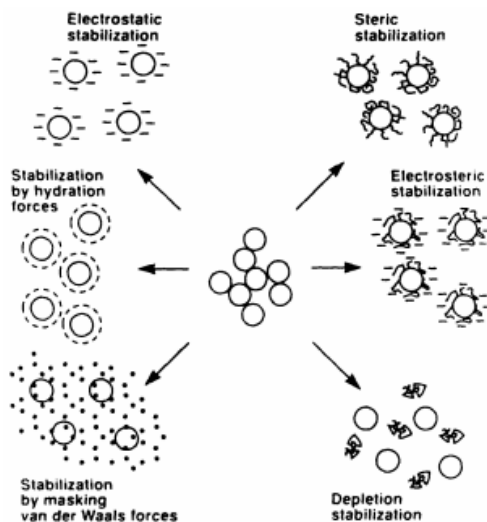


Figura 2.14 – Métodos de estabilização de dispersões através de dispersantes (adaptado de Pugh, 1994)

Os três primeiros métodos de estabilização de dispersões referidos na lista imediatamente acima apresentada referem-se à estabilização através de dispersantes poliméricos orgânicos, enquanto os últimos três referem-se à estabilização através de dispersantes orgânicos de baixo peso molecular e dispersantes inorgânicos.

Relativamente à estabilização de dispersões através de dispersantes poliméricos, a estabilização por impedimento estereoquímico é o principal mecanismo de estabilização, sendo também o mais usado e o mais eficiente método de estabilização (para informação mais detalhada ver Anexo C). Esta estabilização é proporcionada com a utilização de dispersantes poliméricos não-iônicos (homopolímeros ou copolímeros com ou sem grupos funcionais de ancoragem), que ao serem adsorvidos na superfície das partículas de pigmento formam uma camada protectora que inviabiliza o contacto entre as partículas de pigmento (Figura 2.15).

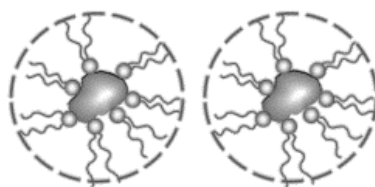


Figura 2.15 – Estabilização por impedimento estereoquímico (adaptado de Pereira, 2013)

2.2.5.5. Influência na Reologia

Como já foi referido anteriormente (Subcapítulo 2.2.5.1), os dispersantes melhoram todo o processo de dispersão dos pigmentos e ainda reduzem a viscosidade da dispersão, por redução

das forças de atracção entre partículas. Com o processo de dispersão de pigmentos melhorado as partículas apresentam uma distribuição de tamanhos de partícula mais estreita e com um valor médio inferior. As partículas de menor dimensão são tipicamente mais propensas à reaglomeração e/ou à floculação, o que conseqüentemente pode resultar na sedimentação (no caso das partículas serem mais densas que o meio líquido da dispersão). A ocorrência de floculação tem um impacto negativo na reologia da mesma, mais especificamente, proporciona valores de viscosidade mais elevados e um comportamento não-Newtoniano mais acentuado. No entanto, como os dispersantes permitem reduzir as forças de atracção entre partículas, as dispersões demonstram-se mais estáveis, isto é, menos propensas à floculação, à reaglomeração e à sedimentação.

A melhoria do processo de dispersão de pigmentos, a redução das forças de atracção entre partículas e a diminuição dos fenómenos de floculação, reaglomeração e sedimentação resultam na redução da viscosidade da dispersão e na obtenção de um comportamento reológico mais próximo do comportamento Newtoniano (Lubrizol Advanced Materials, 2011), isto é, a variação da taxa de cisalhamento (Subcapítulo 2.3.2.2) causa uma menor variação na viscosidade da dispersão (Figura 2.16).

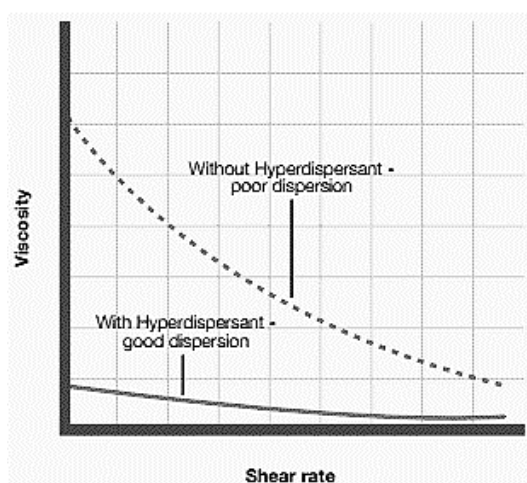


Figura 2.16 – Efeito dos dispersantes na reologia das dispersões de pigmentos (adaptado de Lubrizol Advanced Materials, 2011)

2.3. Reologia das Dispersões

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria (Whorlow, 1980) (Macosko, 1995) (Goodwin, 1982), sob determinadas condições termodinâmicas, ao longo de um intervalo de tempo. Esta área da ciência para além de envolver grandezas como a deformação e as tensões e taxas de cisalhamento, compreende também propriedades como a viscosidade, plasticidade, elasticidade e ainda viscoelasticidade (Barnes, 2000) (Walters, Barnes, & Hutton, 1993).

2.3.1. Reologia e Grandezas associadas

A resistência interna ao fluxo é indicada pela viscosidade, η , ou pela fluidez, que é o inverso da viscosidade, $1/\eta$. A viscosidade é um atrito interno, definida como a influência retardadora de uma placa estacionária numa placa paralela em movimento (Figura 2.17). Quando uma tensão de cisalhamento ou corte, σ , definida como força por unidade de área, é aplicada paralelamente às camadas imaginárias de líquido num sistema líquido, cada camada mover-se-á a uma velocidade que depende da distância à placa em que foi aplicada uma força (Botsaris & Glazman, 1989). O gradiente de velocidades criado, dv/dx , perpendicular às placas, é denominado por taxa de cisalhamento ou corte, $\dot{\gamma}$, ou ainda por taxa de deformação. A lei de Newton afirma que a taxa de cisalhamento é proporcional à força aplicada, onde o factor de proporcionalidade, η , pode ser denominado por coeficiente de viscosidade (Equação 2.1).

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

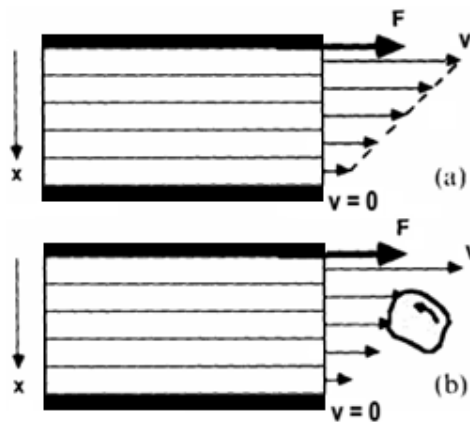


Figura 2.17 – Perfis de velocidade em fluxo laminar entre duas placas planas e paralelas: (a) de um líquido puro e (b) de uma dispersão (adaptado de Botsaris & Glazman, 1989)

Os líquidos que obedecem à lei de Newton são chamados líquidos Newtonianos, onde η (Pa·s) é uma constante. No entanto, a maioria das dispersões, nomeadamente as de pigmentos, não obedecem à lei de Newton, como são os casos dos fluidos não-Newtonianos. As viscosidades destes fluidos não são independentes das tensões ou taxas de cisalhamento, portanto, uma única medida de viscosidade permite apenas retirar o valor da viscosidade para uma dada tensão ou taxa de cisalhamento.

2.3.2. Tipos de Comportamentos Reológicos

Os materiais líquidos e os materiais com componentes sólidas e líquidas, como é o caso das suspensões e dispersões (nomeadamente de pigmentos), podem ser classificados relativamente à sua fluidez (relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento). Caso a fluidez de um sistema seja afectado pelo tempo, as dispersões podem ainda ser classificadas de outra forma.

2.3.2.1. Viscoelasticidade

Um material viscoelástico apresenta um comportamento de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Enquanto a elasticidade lida com as propriedades mecânicas dos sólidos elásticos, a viscosidade lida com as propriedades viscosas dos líquidos.

Quase como uma regra, a maioria dos sistemas pigmentados possuem propriedades viscoelásticas, contudo, este facto depende fortemente do meio líquido da dispersão e ainda da polaridade e da concentração volúmica dos pigmentos na dispersão (Pahlke, 1970) (Oyarzún, 1999).

Em muitas indústrias que fabricam produtos pigmentados são utilizadas dispersões com uma reologia relativamente favorável, de modo a facilitar o seu transporte e a distribuição das partículas de pigmento da respectiva dispersão pelo produto a pigmentar, garantindo assim a homogeneidade da cor no produto pigmentado. Dependendo do solvente e dos pigmentos utilizados por estas, a concentração volúmica de certos pigmentos na dispersão é limitada, de modo a evitar a agravamento excessivo da reologia da dispersão. Nestes casos as dispersões possuem concentrações volúmicas de pigmento relativamente baixas e no entanto, a sua reologia já se encontra perto do limite de razoabilidade para a sua aplicação. Em consequência deste facto, as propriedades viscoelásticas das dispersões são enfraquecidas ao ponto de serem mascaradas por outros comportamentos reológicos ou até desprezáveis.

2.3.2.2. Comportamentos Reológicos relativos ao Escoamento

Os materiais com a capacidade de fluir após aplicação de uma tensão de cisalhamento, como os líquidos, onde estão abrangidos os líquidos viscosos (como as dispersões de pigmentos, entre outros), podem ser classificados relativamente ao seu comportamento reológico enquanto fluem. Relacionando a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento consegue-se distinguir os comportamentos reológicos de cada líquido, sendo que um líquido que obedeça à lei de Newton é denominado por líquido ou fluido Newtoniano, enquanto um líquido que não siga esta lei intitula-se por líquido ou fluido não-Newtoniano.

Fluxo Newtoniano

Um líquido Newtoniano é caracterizado por ter uma viscosidade que não varia com taxa ou tempo de deformação (embora varie com a temperatura e pressão como todos os outros líquidos). Para além disso, este líquido também é conhecido por não possuir quaisquer propriedades elásticas. Muitos dos líquidos puros são Newtonianos, em relação às dispersões, apenas aquelas muito diluídas é que apresentam este tipo de comportamento.

A resistência ao deslizamento das camadas de um líquido é proporcional à velocidade com que as camadas de um líquido são separadas umas das outras, isto é, a viscosidade é proporcional à taxa de cisalhamento. Ou por outras palavras, a tensão de cisalhamento varia linearmente com a taxa de deformação (Equação 2.2), sendo que a constante de proporcionalidade é positiva e é dada pela viscosidade (Figura 2.18, Figura 2.19 (a) e Figura 2.20 (a)).

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

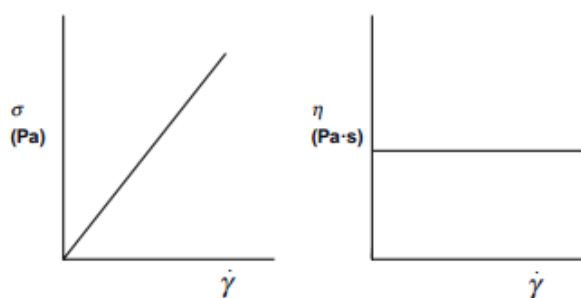


Figura 2.18 – Lei de Newton (adaptado de Tadros, 2010)

Fluxo Não-Newtoniano

Os líquidos não-Newtonianos não têm viscosidade constante, pois varia com a taxa de cisalhamento.

A maioria das dispersões de pigmentos, particularmente aquelas com uma elevada concentração volúmica de pigmentos e/ou com compostos que alterem a reologia (como alguns dispersantes, entre outros compostos), não obedecem à lei de Newton. Para distinguir os diferentes comportamentos reológicos não-Newtonianos que existem recorre-se à análise gráfica da tensão de cisalhamento ou da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, resultando nas chamadas curvas de fluxo (Figura 2.19 e Figura 2.20). Com esta análise podem distinguir-se quatro diferentes comportamentos não-Newtonianos do comportamento Newtoniano ideal: plástico de Bingham, pseudoplástico, dilatante e pseudoplástico com tensão de cedência.

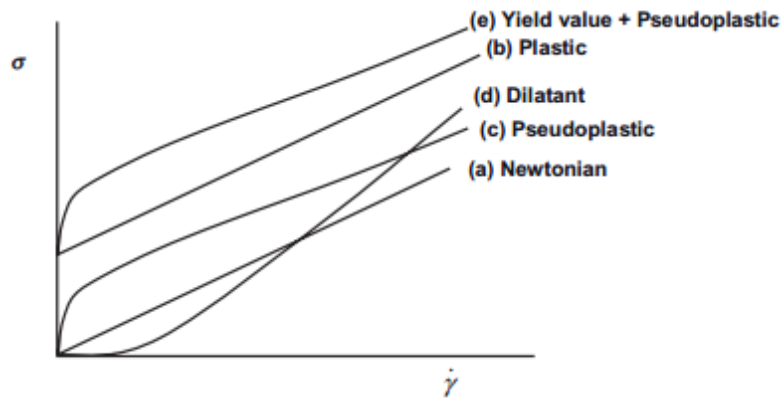


Figura 2.19 – Relação entre a tensão e taxa de cisalhamento para os diferentes comportamentos reológicos (adaptado de Tadros, 2010)

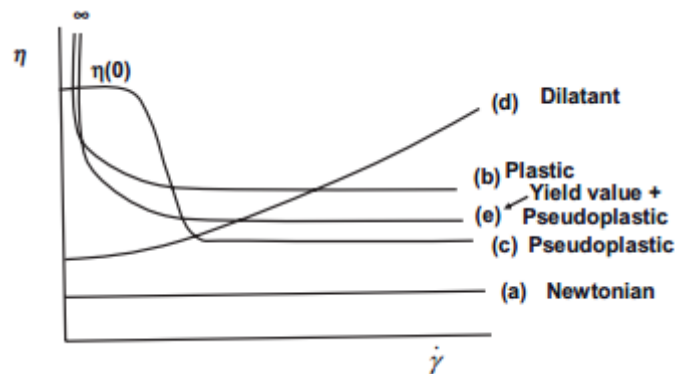


Figura 2.20 – Relação entre a viscosidade e taxa de cisalhamento para os diferentes comportamentos reológicos (adaptado de Tadros, 2010)

Plástico de Bingham

O sistema de um plástico de Bingham compreende uma tensão de cedência, σ_B (Pa), que pode ser obtido por extrapolação para a taxa de cisalhamento igual a zero. Um líquido que

apresente uma tensão de cedência precisa que lhe seja aplicada uma tensão de cisalhamento para que comece a fluir (Tadros, 2010). Caso a tensão de cisalhamento imposta seja menor que a tensão de cedência, a viscosidade do sistema tende para infinito. A partir do momento em que a tensão de cedência é ultrapassada pela tensão de cisalhamento o líquido flui, apresentando uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, em que a constante de proporcionalidade é dada pela viscosidade do plástico, η_{pl} (Pa·s) (Figura 2.19 (b) e Figura 2.20 (b)).

Para taxas de cisalhamento baixas, a equação de Bingham (Equação 2.3) descreve a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento de muitos materiais que manifestam um comportamento pseudoplástico, todavia, o valor da tensão de cedência a obter depende da gama das taxas de cisalhamento à qual foi feito o processo de extrapolação (Figura 2.21).

$$\sigma = \sigma_{\beta} + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

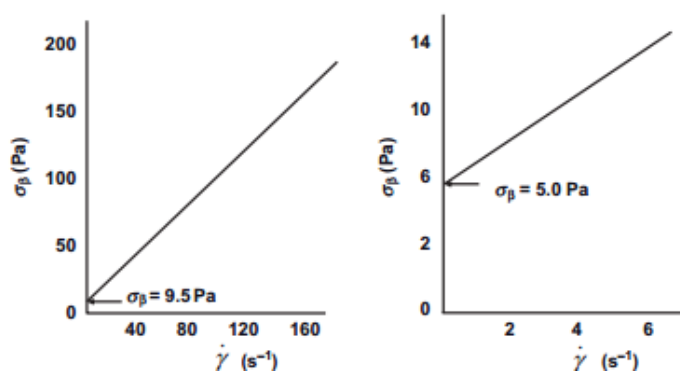


Figura 2.21 – Obtenção de dois valores de tensão de cedência a partir da extrapolação de duas gamas de taxas de cisalhamento (adaptado de Tadros, 2010)

Pseudoplástico

Um sistema pseudoplástico em repouso apresenta as suas moléculas e/ou partículas num estado desordenado, no entanto, quando este sistema é submetido a uma tensão de cisalhamento, as suas moléculas e/ou partículas tendem a orientar-se na direcção da força aplicada. Quanto maior for a força aplicada, maior será a ordenação e portanto, o valor da viscosidade cai.

Neste tipo de comportamento o sistema não manifesta uma tensão de cedência, mas em vez disso apresenta uma viscosidade limitante, $\eta(0)$, a baixas taxas de cisalhamento (referida como viscosidade residual ou cisalhamento nulo). A curva de fluxo ou escoamento pode ser ajustada pelo modelo da lei da potência ou modelo de Ostwald de Waele (Equação 2.4).

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

Deste modelo fazem parte o índice de consistência (nada mais que o valor da tensão de cisalhamento para $\dot{\gamma} = 1\text{s}^{-1}$), k ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), e o índice de pseudoplasticidade, n , que está compreendido entre ($0 < n < 1$), sendo que com o aumento do valor de índice de pseudoplasticidade o sistema perde propriedades pseudoplásticas e ganha características Newtonianas. Por ajuste dos dados experimentais à Equação 2.4 é possível obter os valores dos índices de consistência e pseudoplasticidade. Neste caso, para cada valor de taxa de cisalhamento existe um valor de viscosidade diferente, podendo ser calculado pela forma que se segue (Equação 2.5).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.5)$$

O modelo da lei da potência ajusta os resultados experimentais para vários sistemas não-Newtonianos para gamas de taxa de cisalhamento entre duas a três ordens de grandeza. Portanto, este modelo mostra-se mais versátil do que o modelo de Bingham, embora seja preciso ter muito cuidado quando se pretende extrapolar para valores fora da gama de trabalho. Para além disto, este modelo falha para taxas de cisalhamento elevadas, onde a viscosidade para um valor constante.

Dilatante

Um sistema dilatante é caracterizado pelo aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Em certos casos, a simples deformação de um material pode causar um rearranjo da sua microestrutura de tal modo, que a resistência ao fluxo aumenta com qualquer incremento na taxa de cisalhamento.

No caso das suspensões (onde não ocorre floculação), com o aumento da taxa de cisalhamento o líquido que molha a superfície das partículas é incapaz de preencher todos os espaços vazios entre partículas, devido a um aumento de volume do sistema que é muitas vezes inerente a este processo. Desta feita, ocorre então o contacto directo entre as partículas sólidas da suspensão, o que consequentemente resulta num aumento da viscosidade do sistema.

A curva de fluxo ou escoamento destes sistemas pode também ser ajustada pelo modelo da lei da potência (Equação 2.4), embora neste caso o n é o índice de dilatância, onde este toma valores maiores que 1 ($n > 1$). O regime dilatante prolonga-se apenas numa ordem de grandeza de taxas de cisalhamento. Na maioria dos casos onde há manifestação de um comportamento dilatante existe também um regime pseudoplástico que só se verifica a baixas taxas de cisalhamento (Bezely, 1980).

Pseudoplástico com Tensão de Cedência (Modelo de Herschel-Bulkley)

Um sistema que manifeste uma tensão de cedência seguida por um comportamento pseudoplástico segue o modelo de Herschel-Bulkley (Tadros, 2010). Para um fluido deste tipo começar a fluir precisa que lhe seja aplicada uma tensão de cisalhamento suficiente grande para superar a sua tensão de cedência, de forma análoga ao plástico de Bingham. No entanto, após o fluido começar a fluir, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não é linear, isto é, a partir deste ponto a viscosidade do sistema não é independente da taxa de cisalhamento, o que não se verifica nos plásticos de Bingham.

Muitos sistemas apresentam uma tensão de cedência antes de manifestarem um material pseudoplástico. A curva de fluxo destes sistemas pode ser analisada através da utilização da equação de Herschel-Bulkley (Equação 2.6).

$$\sigma = \sigma_{\beta} + k \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

Segundo este modelo, quando a tensão de cedência é nula, a Equação 2.6 reduz-se ao modelo da lei da potência, enquanto se o índice de pseudoplasticidade for nulo esta mesma equação transforma-se no modelo de Bingham, relativo ao plástico de Bingham. Quando estas duas condições são verificadas em simultâneo, a equação do modelo de Herschel-Bulkley torna-se na equação que traduz o comportamento Newtoniano.

Embora a equação de Herschel-Bulkley apresente um ajuste com boa precisão à maioria das curvas de fluxo, o que justifica o facto de este modelo ser o mais usado, foram no entanto, sugeridos muitos outros modelos, onde alguns destes contemplam algumas variações aos comportamentos referidos anteriormente.

Modelo de Casson

O modelo de Casson (Equação 2.7) é um modelo semi-empírico que é geralmente utilizado para ajustar as curvas de fluxo de diversos sistemas pigmentados (Tadros, 2010).

$$\sigma^{1/2} = \sigma_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2.7)$$

Onde as constantes σ_C e η_C referem-se à tensão de cedência e à viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito altas.

É necessário ter precaução na forma como se usa este modelo, isto porque a constante η_C é obtida para taxas de cisalhamento altas, onde a relação entre raiz quadrada da tensão de cisalhamento e a raiz quadrada da taxa de cisalhamento mantém-se linear durante um intervalo de taxas de cisalhamento razoável. Tanto no modelo de Casson como no modelo de Herschel-

Bulkley, a tensão de cedência é obtida por extrapolação da curva de fluxo para o valor nulo da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = 0$), isto é, o valor da ordenada na origem (Herbst & Hunger, 2004) (Tadros, 2010). É de salientar que a extrapolação pelo modelo Casson admite um erro inferior.

A viscosidade limitante para taxas de cisalhamento elevadas, segundo o modelo de Casson, η_c , de um sistema pigmentado é praticamente independente do tamanho de partícula de pigmento, mas aumenta consideravelmente com o aumento da concentração volúmica de pigmento e com a viscosidade do meio líquido da dispersão. Relativamente às tensões de cedência dos sistemas pigmentados, estas aumentam com a redução do tamanho de partículas e com o aumento da concentração volúmica de pigmento (Figura 2.22) (Herbst & Hunger, 2004).

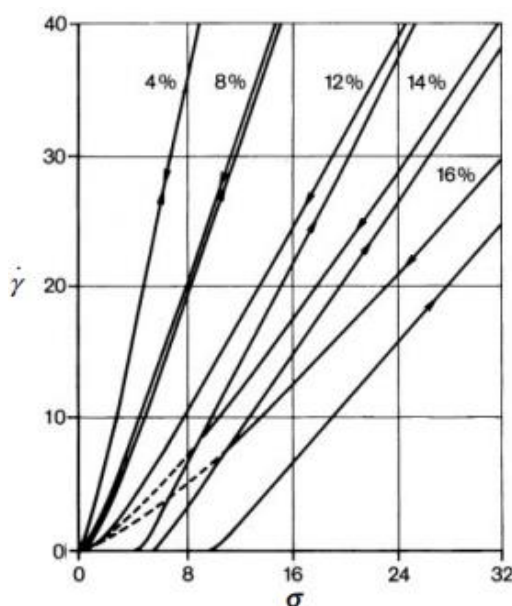


Figura 2.22 – Influência da concentração volúmica de pigmento na tensão de cedência e na tixotropia de uma dispersão de pigmentos (adaptado de Herbst & Hunger, 2004)

Uma vez que a tensão de cedência indicia a interação entre as partículas de pigmento e o meio líquido da dispersão, pode considerar-se que esta é também proporcional ao grau de dispersão dos pigmentos (Herbst & Hunger, 2004).

2.3.2.3. Efeito do Tempo no Escoamento

Os comportamentos reológicos relativos ao escoamento de um sistema que foram referidos anteriormente (Subcapítulo 2.3.2.2), são independentes do tempo, isto é, pode considerar-se que ocorrem em estado estacionário. No entanto, o escoamento de um sistema não-Newtoniano pode variar ao longo do tempo, independentemente do comportamento reológico que manifeste.

Quando uma taxa de cisalhamento ou deformação é aplicada a um sistema não-Newtoniano, a tensão de cisalhamento resultante pode não ser alcançada instantaneamente, o que pode dever-se a duas razões. Pode dever-se a um rearranjo espacial das moléculas ou partículas do sistema (que se deve ao facto destas partículas ou moléculas quererem seguir a direcção do fluxo) ou à alteração da estrutura do sistema. Esta última razão pode envolver a quebra de ligações fracas, o alinhamento de partículas com geometria irregular e ainda a formação de reaglomerados por colisão das partículas.

As consequências da alteração da estrutura de um sistema são geralmente acompanhadas por uma diminuição ou aumento da viscosidade ao longo do tempo, para uma taxa de cisalhamento constante. Para se referir à redução de viscosidade ao longo do tempo, provocada pelas consequências da alteração da estrutura do sistema utiliza-se o termo tixotropia, ao passo que no caso de ocorrer o aumento da viscosidade ao longo do tempo aplica-se o termo anti-tixotropia ou tixotropia negativa.

Tixotropia

A tixotropia refere-se à redução, reversível e dependente do tempo da viscosidade. Quando um sistema tixotrópico sofre uma tensão de cisalhamento durante algum tempo, a viscosidade diminui, no entanto, quando a tensão de cisalhamento é cessada (sistema em repouso), a viscosidade inicial começa a ser recuperada gradualmente (Figura 2.23 (a)). Os sistemas tixotrópicos são tipicamente sistemas pseudoplásticos cujo seu comportamento depende do tempo.

Os sistemas tixotrópicos possuem uma estrutura gelificada mais ou menos definida. A aplicação de tensões de cisalhamento nestes sistemas, particularmente nos sistemas pigmentados, quebra a estruturas estáveis desenvolvidas entre as partículas de pigmento e o meio líquido da dispersão. Quando as tensões de cisalhamento deixam de se fazer sentir, a estrutura gelificada original é readquirida ao final de algum tempo (Herbst & Hunger, 2004).

Anti-tixotropia

A anti-tixotropia refere-se ao aumento, reversível e dependente do tempo da viscosidade. A aplicação de uma tensão de cisalhamento, durante um certo período de tempo, num sistema anti-tixotrópico resulta no aumento da viscosidade, no entanto, quando a tensão de cisalhamento deixa de se fazer sentir a viscosidade inicial começa a ser retomada progressivamente (Figura 2.23 (b)). Os sistemas anti-tixotrópicos são sistemas dilatantes cujo comportamento depende do tempo.

Os sistemas pigmentados apresentam muito raramente comportamentos dilatantes, mas quando acontecem deve-se ao facto da concentração volúmica de pigmento estar próxima da concentração volúmica crítica, como acontece nas pastas e concentrados de pigmentos (Herbst & Hunger, 2004).

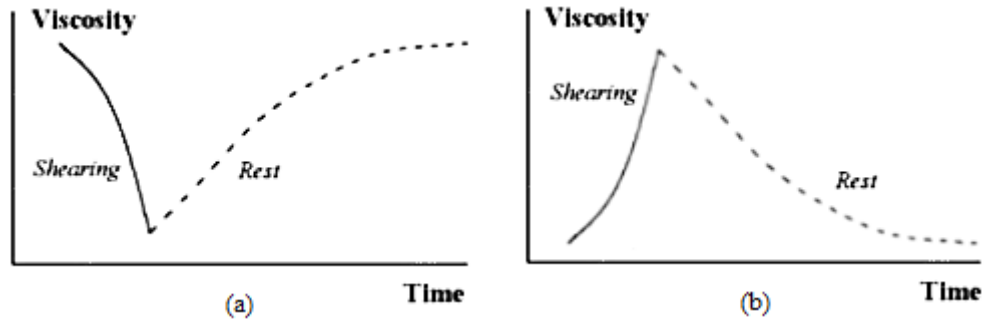


Figura 2.23 – Comportamento de um sistema tixotrópico (adaptado de Malkin & Isayev, 2012)

Tanto na tixotropia como na anti-tixotropia acontecem fenómenos de histerese, cujos fenómenos são inerentes ao tipo de comportamento destes sistemas (Figura 2.24). Este fenómeno pode ser facilmente verificado nos gráficos de tensão de cisalhamento ou viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Willenbacher & Georgieva, 2013). Uma maior área entre as curvas de fluxo para taxas de cisalhamento crescentes e decrescentes indica que as propriedades tixotrópicas ou anti-tixotrópicas são mais preponderantes.

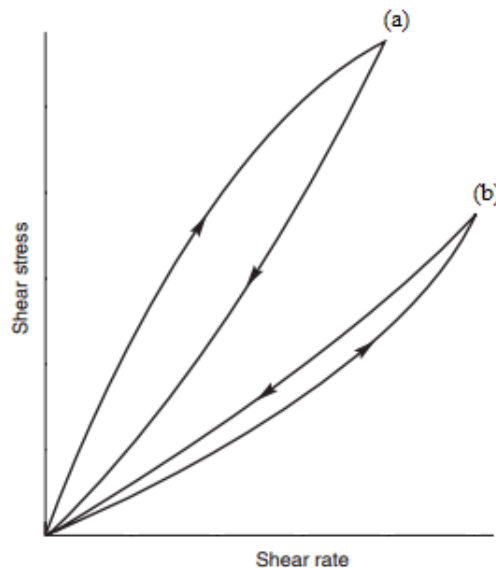


Figura 2.24 – Fenómenos de histerese nos sistemas (a) tixotrópicos e (b) anti-tixotrópicos (adaptado de Chhabra & Richardson, 2008)

Relativamente às dispersões de pigmentos, estas apresentam frequentemente comportamentos dependentes do tempo, sendo a tixotropia o comportamento mais comum. Esta propriedade torna-se mais significativa para dispersões com maior concentração volúmica de pigmentos (Figura 2.22) (Herbst & Hunger, 2004).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação da Dispersão de Pigmentos

O processo de preparação das dispersões de pigmentos é realizado na Instalação Piloto da *Fisipe*.

3.1.1. Materiais

3.1.1.1. Produtos Químicos

Os produtos químicos utilizados na preparação de uma dispersão de pigmentos resumem-se àqueles que constituem a dispersão, designadamente:

- Solvente (*N,N*-dimetilacetamida);
- Resina Polimérica (polímero acrílico têxtil);
- Pigmentos (Tabela 3.1);
- Dispersantes (Tabela 3.2).

A *N,N*-dimetilacetamida é um solvente orgânico dipolar aprótico com muito boa capacidade para solubilizar resinas e polímeros de alto peso molecular.

Os pigmentos e os dispersantes são os intervenientes da dispersão que podem variar de dispersão para dispersão, como tal é necessário mencioná-los.

Tabela 3.1 – Descrição dos pigmentos utilizados

| Nome Comercial | <i>Colour Index</i> | Tonalidade | Família Química |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|
| <i>PV Fast Pink E</i> | <i>PR 122</i> | Magenta | Quinacridonas |
| <i>Cinilex® Rubine SPP SR5H</i> | <i>PR 264</i> | Vermelho Azulado | Diceto-pirrolo-pirroles |
| <i>PV Fast Red B</i> | <i>PR 149</i> | Vermelho Amarelado | Perilenos |
| <i>Indofast® Violet</i> | <i>PV 23</i> | Violeta Azulado | Dioxazinas |
| <i>PV Fast Orange GRL</i> | <i>PO 43</i> | Laranja Avermelhado | Perinonas |
| <i>Hostaperm® Green GNX</i> | <i>PG 7</i> | Verde Azulado | Ftalocianinas de Cobre cloradas |
| <i>Irgalite® Blue GLVO</i> | <i>PB 15:4</i> | Azul Esverdeado | Ftalocianinas de Cobre |

Tabela 3.2 – Descrição dos dispersantes utilizados

| Abreviatura | Nome Comercial | Família Química | Principais Propriedades |
|-------------|---|---|------------------------------------|
| C | <i>Cirrasol</i> [®] <i>HD 2080</i> | Álcool Gordo Etoxilado | Não-iónico de Baixo Peso Molecular |
| L | <i>Luvitec</i> [®] <i>K 30</i> | Polivinilpirrolidona | |
| V | <i>Veradel</i> [®] <i>3000P</i> | Polietersulfona | |
| S28 | <i>Solsperse</i> [®] <i>28000</i> | Condensados de Poliéster/Poliamina ^a | |
| S32 | <i>Solsperse</i> [®] <i>32500</i> | Condensados de Polietilenimina/Poliéster ^b | Não-iónico de Alto Peso Molecular |
| E31 | <i>Efka</i> [®] <i>PX 4310</i> | Copolímero Bloco Acrílico | |
| E33 | <i>Efka</i> [®] <i>PX 4330</i> | | |
| E34 | <i>Efka</i> [®] <i>PX 4340</i> | | |
| E35 | <i>Efka</i> [®] <i>PX 4350</i> | | |
| E75 | <i>Efka</i> [®] <i>PX 4751</i> | | |

^a (United States Patent No. 2013/0122309 A1, 2013); ^b (United States Patent No. 6,878,799 B2, 2005)

A selecção de pigmentos a utilizar foi proposta pela parte da *Fisipe*, sendo que todos os pigmentos utilizados neste estudo tratam-se de pigmentos de alto desempenho colorimétrico, que originam dispersões de pigmentos com propriedades reológicas menos favoráveis, particularmente quando o solvente da dispersão é a *N,N*-dimetilacetamida.

É de referir que os dispersantes *Efka*[®] *PX 4350* e *Efka*[®] *PX 4751* foram desenvolvidos para melhorar a reologia de alguns pigmentos da família das ftalocianinas de cobre, nomeadamente das dispersões dos pigmentos *PG 7* e *PB 15:4*.

Não foi possível seleccionar os dispersantes apropriados para os pigmentos a utilizar. Foram portanto, utilizados os dispersantes que foram disponibilizados durante a realização deste estudo. No entanto, é de se salientar que os pigmentos utilizados são de natureza orgânica, apresentam baixas polaridades e são puramente constituídos por ligações covalentes, isto é, possuem escassas cargas eléctricas (pigmentos não-iónicos). No caso das moléculas dos pigmentos *PG 7* e do *PB 15:4*, estas contêm um metal coordenado, o que faz destes um complexo metálico, como tal neste caso as ligações não são puramente covalentes. A polaridade destes dois pigmentos é no entanto baixa, isto porque as suas moléculas apresentam uma conformação que permite reduzir esta propriedade (Subcapítulo 2.1.3). Em concordância com os pigmentos, os dispersantes utilizados também são não-iónicos (Tabela 3.2) apesar de poderem apresentar uma polaridade bem mais elevada. Portanto, as interacções mais significantes entre as partículas de pigmento e os dispersantes não são garantidamente de carácter iónico.

Os fornecedores dos dispersantes Solsperse® e Efka® recomendam a utilização de uma certa quantidade de dispersante, por metro quadrado de área superficial total das partículas de pigmento, no entanto, não foi possível seguir esta recomendação. Apesar dos fornecedores dos pigmentos informarem a área superficial específica das partículas primárias de pigmento, não foi possível definir uma dosagem óptima de dispersante, isto porque nem o grau de dispersão das partículas de pigmento é tão elevado para só se obter partículas primárias (o que permitiria saber a área superficial específica através do fornecedor do pigmento), nem foi realizada uma análise quantitativa dos tamanhos de partícula, e respectivas áreas superficiais, que permitisse estimar a área superficial específica das partículas de pigmento e posteriormente determinar a dosagem ideal de dispersante.

3.1.1.2. Equipamentos

Para proceder à preparação de uma dispersão de pigmentos é indispensável utilizar os seguintes equipamentos e ferramentas:

- Dispersor de partículas, *IKA ULTRA-TURRAX® T 50* com elemento dispersor S 50 N – G 45 M (Figura 3.1);
- Agitador do tipo Cowles (ou dentes de serra), *Heidolph RZR 2020* (Figura 3.2);
- Moinho de bolas, *FrymaKoruma Coball-Mill® MS-12* (Figura 3.3);
- Material de uso corrente em laboratório.

3.1.2. Métodos Experimentais

Os fundamentos dos métodos de dispersão de pigmentos são essencialmente os mesmos (Subcapítulo 2.2), no entanto, podem variar quando se pretendem graus de dispersão muito diferentes, isto é, quando se pretende obter uma dispersão de pigmentos com tamanhos de partícula muito diferentes. A elevada rigidez das partículas de pigmento é um factor que muitas vezes dita a necessidade de recorrer ao uso de um método de dispersão mais exigente (método alternativo).

3.1.2.1. Método de Preparação Base

Antes de qualquer preparação é necessário estipular o que se pretende testar e consequentemente definir a composição mássica de cada interveniente da dispersão.

A percentagem mássica de polímero acrílico têxtil na dispersão é uma constante ao longo de todo este estudo, tomando o valor de 4% (m/m). A percentagem mássica de partida de cada pigmento é definida em separado, o que se deve ao facto de a reologia das dispersões de pigmentos variar radicalmente com a alteração de pigmento. Caso não se trate da “amostra branca” (dispersão sem dispersante), a percentagem mássica de partida de dispersante varia consoante a reologia da dispersão “branca”, isto é, em dispersões “brancas” com maiores valores de viscosidade para uma determinada taxa de cisalhamento, a percentagem mássica de partida de dispersante pode ser superior.

Em caso de optimização da dispersão de pigmentos, as concentrações mássicas de pigmento e dispersante vão sendo consecutivamente ajustadas com o intuito de maximizar a percentagem mássica de pigmento e minimizar a percentagem mássica de dispersante na dispersão, salvaguardando sempre o comportamento reológico aceitável da dispersão.

Depois de definida a composição da dispersão parte-se finalmente para a sua preparação, cujo método de preparação é descrito da seguinte forma:

- Prepara-se o meio líquido da dispersão através da adição do xarope de polímero acrílico têxtil e do dispersante ao solvente (xarope suficiente para que o polímero presente na dispersão constitua 4% (m/m) da mesma);
- Posteriormente à adição do dispersante homogeneíza-se a preparação durante 2 – 3 min, a 5000 – 6000 rpm, no dispersor de partículas (Figura 3.1);
- Ainda com o dispersor de partículas à mesma velocidade de rotação, adiciona-se intervaladamente o pigmento à dispersão;
- Após a adição de todo o pigmento aumenta-se a velocidade rotacional do dispersor de partículas para 8000 rpm, permanecendo nesta velocidade durante 15 min;
- No final, recolhe-se a amostra da dispersão preparada para um frasco rolhado, onde fica a arrefecer entre 1 – 2 h num ambiente com a temperatura minimamente controlada.

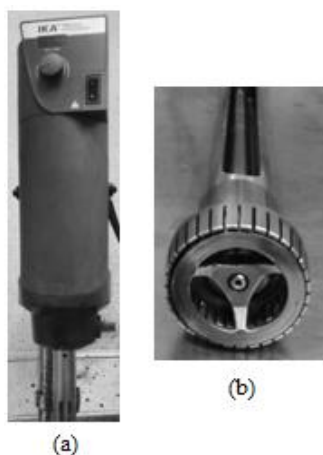


Figura 3.1 – (a) Dispersor IKA ULTRA-TURRAX® T 50 digital com (b) elemento dispersor S 50 N – G 45 M

Relativamente à preparação destas dispersões de pigmentos devem ser tidos em consideração os detalhes que se seguem:

- A ordem com que são introduzidos os diferentes constituintes da dispersão pode influenciar as propriedades reológicas da mesma, como tal, esta ordem deve ser respeitada;
- O elemento dispersor não deve estar centrado com o copo que contém a dispersão (pois assim favorece a agitação e não a dispersão) e deve estar a uma distância do fundo do copo de $\frac{1}{3}$ da altura da dispersão;
- O xarope a utilizar em cada dispersão deve ter mais ou menos o mesmo tempo de envelhecimento (0,5 – 2 h), ou seja, o tempo entre a produção e a utilização do xarope deve ser *grosso modo* constante, isto porque o comportamento reológico deste xarope altera-se ao longo do tempo;
- Quando a percentagem mássica de um pigmento na dispersão difere da respectiva percentagem mássica de partida (o que acontece na fase de optimização da dispersão), o tempo de dispersão é ajustado, por forma a que o tempo de dispersão por grama de pigmento na dispersão seja uma constante em todas as dispersões de um certo pigmento;
- Durante o processo de dispersão de partículas, a temperatura da dispersão de pigmentos aumenta consideravelmente, o que se deve às elevadas forças de cisalhamento e de atrito provocadas pela alta velocidade de rotação da parte móvel do elemento dispersor. O aumento da temperatura causa a evaporação de algum solvente, pois a N,N-dimetilacetamida é bastante volátil (possui uma pressão de vapor muito baixa), o que provoca o aumento da percentagem mássica de pigmento na dispersão, o que por sua vez

piora a reologia da dispersão, constituindo assim um erro considerável que deve ser evitado. Para minimizar a evaporação é utilizado um banho de água fria com recirculação.

Durante a preparação das dispersões podem ser observadas certas situações que permitem perceber logo *a priori* o desempenho de um dispersante numa dispersão de pigmentos. Por vezes pode-se observar que a velocidade (facilidade) com que o pigmento se afunda no meio líquido da dispersão aumenta, o que indica uma melhoria na molhagem inicial do pigmento (Subcapítulo 2.2.2.1), sendo que os dispersantes são os responsáveis por esta melhoria. Nesta situação o dispersante apresenta afinidade para com a superfície das partículas de pigmento, o que dependentemente do dispersante utilizado pode melhorar ou não a estabilidade e a reologia da dispersão de pigmentos.

3.1.2.2. Método de Preparação Alternativo

Este método é utilizado quando uma dispersão, preparada pelo método base, apresenta bastantes partículas de pigmento com um tamanho demasiado grande (6 µm para cima). Nestes casos é tomado este procedimento porque apesar da reologia da dispersão ser muito mais favorável, a estabilidade e o poder tintorial da dispersão foram muito prejudicadas. Para além disso, num caso de aplicação real, se a dispersão possuir muitas partículas com tamanhos de grande dimensão, estas ficam retidas nos filtros, provocando um desvio na composição da dispersão que segue.

O método alternativo de preparação das dispersões difere desde a fase de homogeneização (ponto 2) até à fase de dispersão (ponto 4) do método base. Entre estas fases procede-se da seguinte forma:

- Após a adição do dispersante homogeneiza-se a preparação durante 5 min, a 1400 – 1600 rpm (gama de velocidades II, velocidade 7 – 8), no agitador do tipo Cowles (Figura 3.2);
- Com o agitador a trabalhar à mesma velocidade de rotação, adiciona-se de forma gradual o pigmento à preparação;
- Após a introdução de todo o pigmento aumenta-se a velocidade de rotação do agitador para 1800 rpm (gama de velocidades II, velocidade 9), ficando a agitar durante 15 min;
- Passados os 15 min, coloca-se imediatamente a dispersão no depósito de alimentação do moinho de bolas (Figura 3.3);
- Posteriormente faz-se com que a dispersão complete quatro passagens pelo moinho de bolas (a velocidade constante, entre as velocidades 5 – 6) antes de ser recolhida.

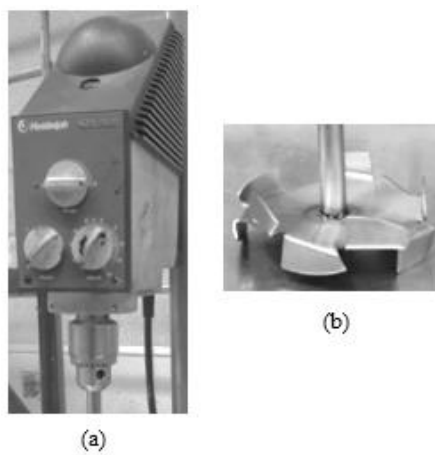


Figura 3.2 – (a) Agitador *Heidolph* RZR 2020 com (b) eixo rotativo do tipo Cowles



Figura 3.3 – Moinho de bolas *FrymaKoruma* Coball-Mill® MS-12

3.2. Caracterização da Dispersão de Pigmentos

A etapa de caracterização das dispersões de pigmentos foi realizada no Laboratório da *Fisipe*.

3.2.1. Materiais

3.2.1.1. Equipamentos de Trabalho

Para caracterizar as dispersões de pigmentos foi necessário utilizar os seguintes equipamentos:

- Viscosímetro rotativo, *Brookfield Viscometer DV-ITTM Prime (LV-DV)* com um conjunto de fusos LV #1, #2 e #3 (Figura 3.4);
- Microscópio óptico com câmara fotográfica integrada, *Nikon Phase Contrast-2 (100x) + Digital Camera for Microscope + Nikon Transformer* (Figura 3.5);
- Material de uso corrente em laboratório.

3.2.2. Métodos Experimentais

Na etapa de caracterização, as dispersões de pigmentos devem ser caracterizadas relativamente à sua reologia e granulometria. As medições feitas relativamente à reologia consistiram na medição da viscosidade de uma dispersão para diferentes valores de velocidade de rotação dos fusos. Em relação à granulometria, as dispersões foram analisadas qualitativamente em relação aos tamanhos de partícula de pigmento.

3.2.2.1. Medição da Viscosidade em função da velocidade de rotação

Depois da dispersão ter sido preparada e de ter cumprido o tempo de arrefecimento predefinido, recorre-se ao viscosímetro rotativo (Figura 3.4) para se proceder à medição da viscosidade das dispersões para vários valores de velocidade de rotação do fuso. O procedimento da etapa de medição das viscosidades encontra-se de seguida detalhado:

- Enroscar o fuso apropriado no viscosímetro e ajustar a altura do viscosímetro de modo a que o fuso fique mergulhado na dispersão pela zona central do entalhe de imersão;
- Começar as medições de viscosidade com uma velocidade de rotação inicial de 0,5 rpm;

- Recolhe-se o valor da viscosidade quando a leitura se encontra estabilizada (não se altera durante 2 min);
- De seguida, aumenta-se a velocidade de rotação para o valor imediatamente acima, repetindo-se o procedimento;
- Foram retirados os valores de viscosidade das dispersões para velocidades de rotação de 0,5, 1, 2, 2,5, 4, 5, 10, 20 e 50 rpm.

É de se notar que com o aumento da velocidade de rotação do fuso pode acontecer que o viscosímetro não tenha a capacidade de medir a viscosidade sempre através do mesmo fuso.

Para além destas medições de viscosidade devem ser feitas umas segundas, onde desta vez a dispersão já se encontra preparada à pelo menos 24 horas. O procedimento da medição é em tudo igual ao utilizado nas primeiras medições de viscosidade.

Após a recolha dos resultados dos dois conjuntos de medições procede-se ao tratamento destes resultados, de onde se podem efectivamente retirar conclusões sobre o comportamento reológico de uma dispersão (Subcapítulo 3.3). As medições de viscosidade realizadas 24 ou mais horas depois da preparação da dispersão permitem tirar conclusões sobre a alteração do comportamento reológico da dispersão durante a fase de repouso.

Os comportamentos reológicos dependentes do tempo (Subcapítulo 2.3.2.3) não foram medidos neste estudo, no entanto, são minimamente visíveis e qualificáveis pelo tempo que a leitura da viscosidade leva a estabilizar e pela ocorrência de histerese (Subcapítulo 2.3.2.3), isto é, para velocidades de rotação do fuso crescentes, as viscosidades tinham uns valores, para velocidades de rotação decrescentes, os valores de viscosidade eram consideravelmente diferentes. Para ser possível estudar a tixotropia das dispersões de pigmentos com alguma precisão seria necessário que o viscosímetro utilizado estivesse ligado a um computador, de modo a registar os valores da viscosidade ao longo do tempo.

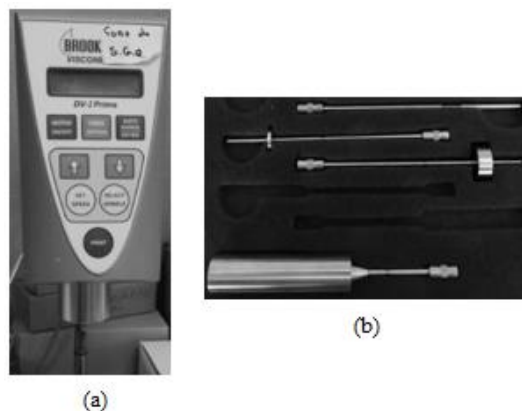


Figura 3.4 – (a) Brookfield Viscometer DV-1TM Prime com (b) conjunto de fusos LV (#1, #2, #3 e #4)

3.2.2.2. Análise Qualitativa dos Tamanhos de Partícula

Como já foi referido (Subcapítulo 2.2), o tamanho das partículas de pigmentos de uma dispersão influencia variadíssimas propriedades, das quais a reologia da dispersão é uma delas. Uma dispersão com um menor tamanho médio de partículas possui um comportamento reológico menos favorável. Aliado à medição das viscosidades, e conseqüentemente, à caracterização reológica da dispersão, deve estar uma análise granulométrica das partículas, de modo a perceber se foi a acção do dispersante ou a fraca desaglomeração que contribuiu para a melhoria do comportamento reológico da dispersão. A análise dos tamanhos de partícula de pigmento das dispersões foi efectuada de forma qualitativa, mais especificamente, por observação das dispersões num microscópio óptico (Figura 3.5). O procedimento da análise microscópica dos tamanhos de partícula pode ser descrito da seguinte forma:

- Com uma vareta coloca-se uma gota de dispersão numa lâmina de vidro, espalhando-a na forma de uma camada fina e homogénea;
- Através do microscópio óptico observam-se vários pontos da amostra, capturando-se posteriormente uma imagem exemplificativa do aspecto geral da dispersão.



Figura 3.5 – Sistema integrado do microscópio óptico *Nikon Phase Contrast-2 + Digital Camera for Microscope + Nikon Transformer*

3.3. Método de Tratamento de Resultados

Neste subcapítulo é demonstrada a metodologia de tratamento dos resultados para uma única dispersão, sendo que se trata de um processo idêntico para todas as restantes.

Antes de mais é conveniente salientar que os valores de viscosidade recolhidos e posteriormente apresentados encontram-se nas unidades de Poise (P), e não nas unidades do Sistema Internacional (Pa·s). Isto deve-se ao facto das referências e bases de dados da *Fisipe*, relativamente às dispersões de pigmentos, se encontrarem nas unidades de Poise.

3.3.1. Cálculo do Índice de Comportamento do Escoamento

Após a recolha dos resultados da viscosidade da dispersão, η_i , em função da velocidade de rotação do fuso, N_i , é necessário calcular a percentagem de *torque* ou binário (esforço do viscosímetro para fazer rodar um fuso a uma certa velocidade numa dispersão viscosa), % M_i , relativa ao binário máximo do viscosímetro rotativo, binário até ao qual o viscosímetro ainda mostra leituras de viscosidade. Apesar desta percentagem se encontrar exposta no mostrador do viscosímetro, optou-se por calculá-la, de modo a reduzir o volume da recolha de resultados experimentais. A percentagem de *torque* exercida pelo viscosímetro é na verdade uma medida indirecta da viscosidade da dispersão, onde estas duas grandezas podem ser relacionadas por um factor, mais especificamente, pelo factor de fuso, $f_{S i}$, cujo factor é por sua vez uma função da velocidade de rotação do fuso (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Factores dos fusos LV #1, #2 e #3

| $f_{S LV \#1}$ | $f_{S LV \#2}$ | $f_{S LV \#3}$ |
|----------------|-----------------|------------------|
| $60/N_i^{(a)}$ | $300/N_i^{(b)}$ | $1200/N_i^{(c)}$ |

a (Brookfield Engineering Laboratories, 1990); *b, c* (Brookfield Engineering Laboratories, 1992)

Com os valores da viscosidade da dispersão para as respectivas velocidades de rotação de um certo fuso, recorrendo ao factor desse mesmo fuso, é possível calcular a percentagem de *torque* (Equação 3.1). A Tabela 3.4 demonstra a forma de resolução deste cálculo para um exemplo prático, sendo que este mesmo exemplo servirá para introduzir todo o método de tratamento de resultados.

$$\% M_i = \frac{\eta_i}{f_{S i}} \quad (3.1)$$

Tabela 3.4 – Cálculo da percentagem de *torque* exercida pelo viscosímetro

| Fuso | N_i (rpm) | η_i (P) | % M_i |
|-------|-------------|--------------|---------|
| LV #2 | 0,5 | 170,4 | 28,40 |
| | 1,0 | 92,7 | 30,90 |
| | 2,0 | 53,5 | 35,67 |
| | 2,5 | 44,9 | 37,42 |
| | 4,0 | 30,9 | 41,20 |
| | 5,0 | 25,9 | 43,17 |
| | 10 | 15,2 | 50,67 |
| | 20 | 9,3 | 62,00 |
| | 50 | 4,9 | 81,67 |

Depois de calculada a percentagem de *torque* é de preciso de seguida determinar o índice de comportamento do escoamento, n , que pode ser encontrado pela Equação 3.2 (Steffe & Daubert, 2006).

$$\ln (\% M_i) = (\text{constante}) \cdot \ln (N_i^n) \quad (3.2)$$

Para calcular o índice de comportamento do escoamento recorreu-se à utilização da Equação 3.2 e à construção da Tabela 3.5. A representação gráfica desta tabela (Figura 3.6), mais precisamente do $-\ln (\% M_i)$ em função do $\ln (N_i)$ pode ser aproximada a uma recta, sendo que o declive da mesma é dado pelo índice de comportamento do escoamento. Salienta-se que na Tabela 3.5 e na Figura 3.6 foram utilizados os valores simétricos de $\ln (\% M_i)$ (de forma a facilitar a leitura da Figura 3.6), como tal o índice é apresentado no declive da recta traçada com um sinal negativo.

Tabela 3.5 – Formas logarítmicas da velocidade de rotação e da percentagem de *torque*

| $\ln (N_i)$ | $-\ln (\% M_i)$ |
|-------------|-----------------|
| -0,693 | 1,259 |
| 0 | 1,174 |
| 0,693 | 1,031 |
| 0,916 | 0,983 |
| 1,386 | 0,887 |
| 1,609 | 0,840 |
| 2,303 | 0,680 |
| 2,996 | 0,478 |
| 3,912 | 0,203 |

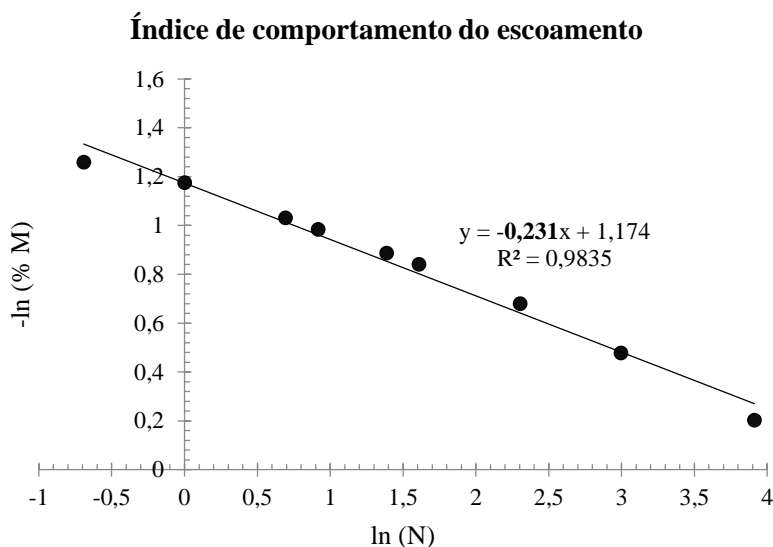


Figura 3.6 – Representação gráfica de $-\ln(\% M)$ em função de $\ln(N)$

Após recolhido o valor do índice de comportamento do escoamento, $n = 0,231$, percebe-se que se trata de uma dispersão com um comportamento pseudoplástico (o que se verificou em todas as dispersões estudadas), pois n está compreendido entre 0 e 1 (Subcapítulo 2.3.2.2).

3.3.2. Obtenção das Tensões e Taxas de Cisalhamento

Como já foi referido (Subcapítulo 2.3.2.2), para caracterizar o comportamento reológico de uma dispersão é necessário traçar as curvas de fluxo, isto é, representar a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

A obtenção dos valores das tensões e taxas de cisalhamento é conseguida através de um método de resolução simples, quando usados fusos cilíndricos na medição da viscosidade, isto porque a sua geometria possibilita uma fácil resolução do problema. Quando um viscosímetro rotativo está a medir os valores de viscosidade através da rotação de um fuso cilíndrico, pode considerar-se que a tensão de cisalhamento gerada pelo *torque* que o viscosímetro debita, é aproximadamente igual à tensão de cisalhamento aplicada à dispersão por meio da área lateral do fuso cilíndrico (Tadros, 2010) (Kissa, 1999) (Walters, Barnes, & Hutton, 1993) (Barnes, 2000) (Macosko, 1995) (Willenbacher & Georgieva, 2013) (Malkin & Isayev, 2012) (Chhabra & Richardson, 2008). Esta aproximação é largamente utilizada, pois para além da área lateral do fuso cilíndrico ser a secção do fuso que detém quase a totalidade da área superficial do mesmo, é também nesta secção que as tensões e taxas de cisalhamento são relevantes e mensuráveis. Enquanto as tensões de cisalhamento geradas pela rotação da secção lateral do fuso produzem o

fluxo de n-camadas de dispersão (tensões de cisalhamento perpendiculares à secção), as desprezáveis tensões de cisalhamento criadas pela rotação das áreas de secção recta (topo e base do cilindro) produzem o fluxo de um número muito limitado de camadas de dispersão (tensões de cisalhamento paralelas às secções).

Quando a medição da viscosidade é realizada com um viscosímetro rotativo por meio da rotação de um fuso em forma de disco, a obtenção dos valores das tensões e taxas de cisalhamento torna-se impraticável, pois a taxa de cisalhamento sobre um disco não é uniforme, sendo portanto extremamente complexa de descrever matematicamente (Steffe & Daubert, 2006).

Alternativamente aos modelos matemáticos, Mitschka desenvolveu um método que permite definir tensões e taxas de cisalhamento médias, sendo que o uso destes valores médios permite determinar as propriedades dos fluídos não-Newtonianos. Mitschka desenvolveu primeiramente um método para os viscosímetros rotativos e respectivos fusos da gama RV da *Brookfield* (Mitschka, 1982), e só seis anos depois adaptou-o para os viscosímetros rotativos e respectivos fusos da gama LV da *Brookfield* (Mitschka., 1988). Passados alguns anos Briggs & Steffe desenvolveram o método que Mitschka tinha formulado em 1982, no entanto, só para os viscosímetros rotativos e respectivos fusos da gama RV da *Brookfield* (Briggs & Steffe, 1997). Apesar destes métodos serem relativamente antigos, tratam-se de métodos únicos e credíveis, visto que na literatura recente recorre-se com frequência a estes métodos (Haminiuk, Maciel, Plata-Oviedo, Quenehenn, & Scheer, 2009) (Augusto, Cristianini, & Ibarz, 2012).

Como já foi mencionado (Subcapítulo 3.2.1.1), a medição das viscosidades das dispersões foi realizada com a utilização de um viscosímetro rotativo e respectivo conjunto de fusos da gama LV da *Brookfield*, nomeadamente os fusos LV #1, #2 e #3. Os fusos LV #2 e #3 apresentam a forma de um disco, enquanto o fuso LV #1 possui uma forma cilíndrica. Visto que o modelo desenvolvido por Mitschka em 1988 possibilita o cálculo das tensões e taxas de cisalhamento médias para todos estes fusos, optou-se por calcular todas estas quantidades segundo esta referência, inclusivamente para o fuso LV #1, que poderia ter sido calculado pelos métodos matemáticos adequados para os fusos cilíndricos, no entanto, tal não foi realizado para não criar ambiguidades.

3.3.3. Determinação dos Parâmetros Reológicos

Segundo Mitschka (1988), a partir dos pares de valores (α_i, N_i) , onde α_i é dado pela Equação 3.4 e está compreendido entre 0 – 100, pretende-se obter os pares de valores médios $(\sigma_i, \dot{\gamma}_i)$, em que para tal é necessário descobrir e utilizar certos factores ou coeficientes de conversão $k_{\alpha,\sigma}$

(Tabela 3.6) e determinadas funções de conversão $k_{N,\dot{\gamma}}(n_i^*)$ (Figura 3.7) (Mitschka., 1988). O n_i^* é o valor do índice de comportamento do fluxo local, em que para fluídos que apresentem um comportamento pseudoplástico, $n_i^* = n = \text{constante}$ (Wein, Mitschka, & Wichterle, 1987).

$$\alpha_i = \% M_i \cdot 100 \quad (3.4)$$

Tabela 3.6 – Factores de conversão $k_{\alpha,\sigma}$ para os diferentes fusos LV (adaptado de Mitschka, 1988)

| Fuso LV | #1 | #2 | #3 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| $k_{\alpha,\sigma}$ | 0,0168 | 0,0853 | 0,0696 |

É relevante mencionar que no artigo realizado por Mitschka (1988) as funções $k_{N,\dot{\gamma}}(n)$ não são apresentadas na forma gráfica nem definidas por uma equação, são na verdade esquematizadas na forma de uma tabela, em que para cada fuso, são definidos diferentes factores $k_{N,\dot{\gamma}}$ para valores de n compreendidos entre 0,1 e 1,0 (0,1, 0,2,...,1,0).

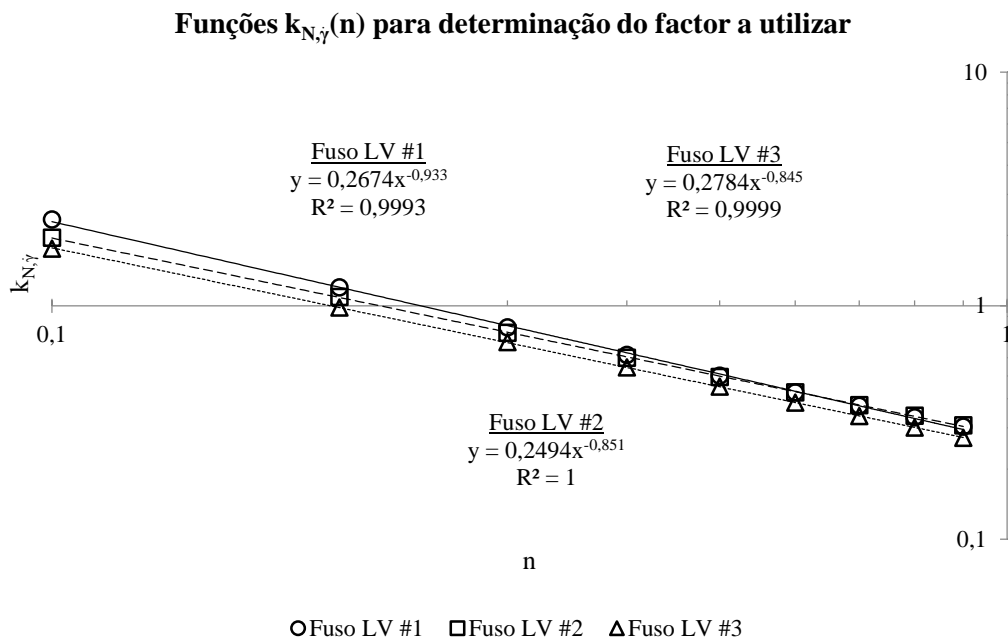


Figura 3.7 – Representação gráfica dos factores de conversão $k_{N,\dot{\gamma}}$ em função do índice de pseudoplasticidade (adaptado de Mitschka, 1988)

Retomando o tratamento de resultados, depois de retirado o valor de n , $n = 0,231$ (Figura 3.6), e tendo em conta o fuso utilizado na medição das viscosidades, LV #2 (Tabela 3.4), sabe-se

que é necessário utilizar os factores de conversão $k_{\alpha,\sigma} = 0,0853$ Pa (Tabela 3.6) e $k_{N,\dot{\gamma}} = 0,9603$ rad^{-1} (Figura 3.7, Fuso LV #2).

Com os factores de conversão determinados, podem-se então calcular as tensões de cisalhamento médias, σ_i (pela Equação 3.5), e as taxas de cisalhamento médias respectivas, $\dot{\gamma}_i$ (pela Equação 3.6) (Mitschka, 1988), sendo que σ_i e $\dot{\gamma}_i$ são expressas em unidades de Pa e s^{-1} , respectivamente (Wein, Mitschka, & Wichterle, 1987). Os resultados destes cálculos encontram-se dispostos na Tabela 3.7 e reproduzidos graficamente na Figura 3.8, em que a tensão de cisalhamento é representada em função da taxa de cisalhamento (curvas de fluxo).

$$\sigma_i = k_{\alpha,\sigma} \alpha_i \quad (3.5)$$

$$\dot{\gamma}_i = k_{N,\dot{\gamma}} (n) N_i \quad (3.6)$$

Tabela 3.7 – Valores obtidos para as tensões e taxas de cisalhamento médias

| σ_i (Pa) | $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1}) |
|-----------------|--------------------------------------|
| 2,423 | 0,434 |
| 2,636 | 0,868 |
| 3,042 | 1,736 |
| 3,192 | 2,170 |
| 3,514 | 3,472 |
| 3,682 | 4,339 |
| 4,322 | 8,679 |
| 5,289 | 17,358 |
| 6,966 | 43,394 |

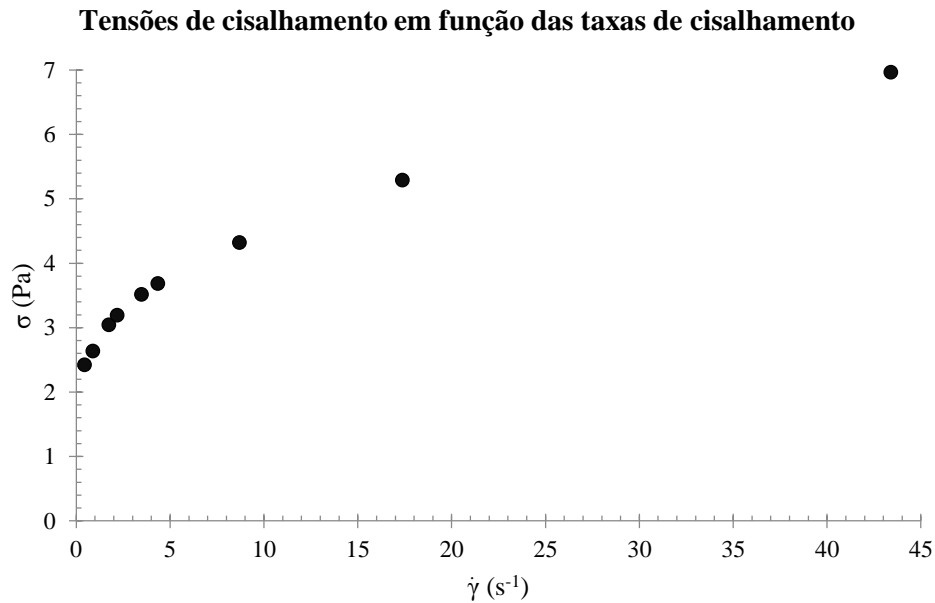


Figura 3.8 – Representação gráfica da curva de fluxo da dispersão

Analisando a Figura 3.8 percebe-se que a dispersão apresenta um comportamento pseudoplástico, pois a tensão de cisalhamento tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento (Subcapítulo 2.3.2.2). Para além da dispersão apresentar um comportamento pseudoplástico, nota-se também que as tensões de cisalhamento para baixas taxas de cisalhamento só se fazem sentir a partir de um certo valor, o que evidencia que a dispersão possui uma tensão de cedência (como todas as outras dispersões estudadas). Dispersões que possuam uma tensão de cedência e um comportamento pseudoplástico podem ser descritos pelo modelo de Herschel-Bulkley e/ou pelo modelo de Casson (referidos no Subcapítulo 2.3.2.2).

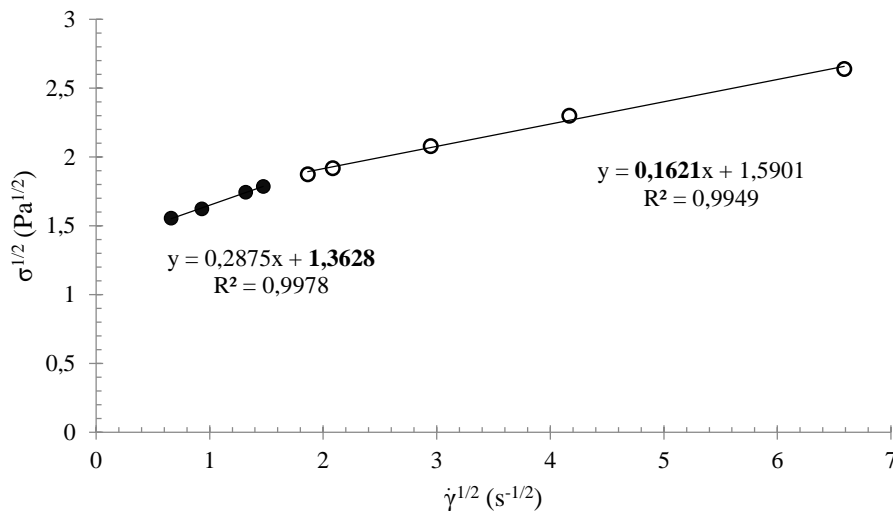
Como a Figura 3.8 demonstra, não é possível modelar com precisão o comportamento das dispersões pelo modelo de Herschel-Bulkley (Equação 2.15), pois o comportamento das dispersões é descrito por uma equação potencial que não cruza a origem (0,0). A extrapolação dos primeiros quatro pontos da curva de fluxo (por meio de uma recta) para o valor de $\dot{\gamma} = 0$, parece uma solução prática, até porque estes quatro pontos são muito bem descritos por uma recta. No entanto, conforme foi referido anteriormente (Subcapítulo 2.3.2.2), o valor do extrapolado vai depender muito da gama de valores da taxa de cisalhamento utilizada para efectuar a extrapolação (Subcapítulo 2.3.2.2), o que acarreta um erro bastante significativo, por vezes superior a 100%.

Em alternativa recorre-se ao modelo de Casson (Equação 2.16), em que para tal é necessário utilizar as raízes quadradas dos valores das tensões e taxas de cisalhamento (Tabela 3.8). A representação gráfica dos dados desta tabela, nomeadamente de $\sigma^{1/2}$ em função de $\dot{\gamma}^{1/2}$, resulta na Figura 3.9.

Tabela 3.8 – Tensões e taxas de cisalhamento médias para aplicação do modelo de Casson

| $\sigma_i^{1/2}$ (Pa ^{1/2}) | $\dot{\gamma}_i^{1/2}$ (s ^{-1/2}) |
|---------------------------------------|---|
| 1,556 | 0,659 |
| 1,624 | 0,932 |
| 1,744 | 1,317 |
| 1,787 | 1,473 |
| 1,875 | 1,863 |
| 1,919 | 2,083 |
| 2,079 | 2,946 |
| 2,300 | 4,166 |
| 2,639 | 6,587 |

Caracterização reológica da dispersão segundo o modelo de Casson

**Figura 3.9** – Representação gráfica das $\sigma^{1/2}$ em função das $\dot{\gamma}^{1/2}$

Segundo o modelo de Casson, o declive e a ordenada na origem da recta traçada na Figura 3.9, correspondem respectivamente à raiz quadrada da viscosidade limitante da dispersão para taxas de cisalhamento muito altas (que tendem para infinito), $\eta_c^{1/2}$, e à raiz quadrada da tensão de cedência, $\sigma_c^{1/2}$. No entanto, foram traçadas duas rectas, o que se deve a uma ligeira alteração de comportamento (à medida que a taxa de cisalhamento aumenta), onde a ordenada na origem da recta traçada para taxas de cisalhamento mais baixas descreve com maior precisão o valor da tensão de cedência ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$), e o declive da recta traçada para taxas de cisalhamento mais altas descreve com maior precisão o valor da viscosidade limitante ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$).

Os valores obtidos através da Figura 3.9 para a tensão de cedência e para a viscosidade limitante, segundo o modelo de Casson, estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Tensão de cedência e viscosidade limitante segundo o modelo de Casson

| $\sigma_C^{1/2}$ (Pa ^{1/2}) | σ_C (Pa) | $\eta_C^{1/2}$ (Pa ^{1/2} ·s ^{1/2}) | η_C (Pa·s) | η_C (P) |
|---------------------------------------|-----------------|---|-----------------|--------------|
| 1,363 | 1,857 | 0,162 | 0,026 | 0,263 |

Após a obtenção do valor da tensão de cedência, σ_C , é possível representar e modelar a curva de fluxo (Figura 3.8), no entanto, é necessário fazer algumas modificações. Para modelar a Figura 3.8 segundo o modelo de Herschel-Bulkley (Equação 2.15), é indispensável representar a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de modo a que os pontos experimentais sejam descritos por uma equação puramente potencial. Para tal, recorreu-se à equação do modelo de Herschel-Bulkley, no entanto, disposta de uma outra forma (Equação 3.7), onde foi utilizada a tensão de cedência obtida pelo modelo de Casson, σ_C . Para se obter os valores $\sigma - \sigma_C$, foi preciso subtrair o valor de σ_C (Tabela 3.9) a todas as tensões de cisalhamento obtidas pelo método de Mitschka (1988) (Tabela 3.7), resultando assim na Tabela 3.10. Posteriormente foram representados graficamente os resultados desta tabela (Figura 3.10), designadamente, $\sigma - \sigma_C$ em função de $\dot{\gamma}$.

$$\sigma - \sigma_C = k \dot{\gamma}^n \quad (3.7)$$

Tabela 3.10 – Subtração da tensão de cedência às tensões de cisalhamento médias

| $\sigma_i - \sigma_C$ (Pa) | $\dot{\gamma}_i$ (s ⁻¹) |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 0,565 | 0,434 |
| 0,779 | 0,868 |
| 1,185 | 1,736 |
| 1,334 | 2,170 |
| 1,657 | 3,472 |
| 1,825 | 4,339 |
| 2,465 | 8,679 |
| 3,431 | 17,358 |
| 5,109 | 43,394 |

Caracterização reológica da dispersão segundo o modelo de Herschel-Bulkley

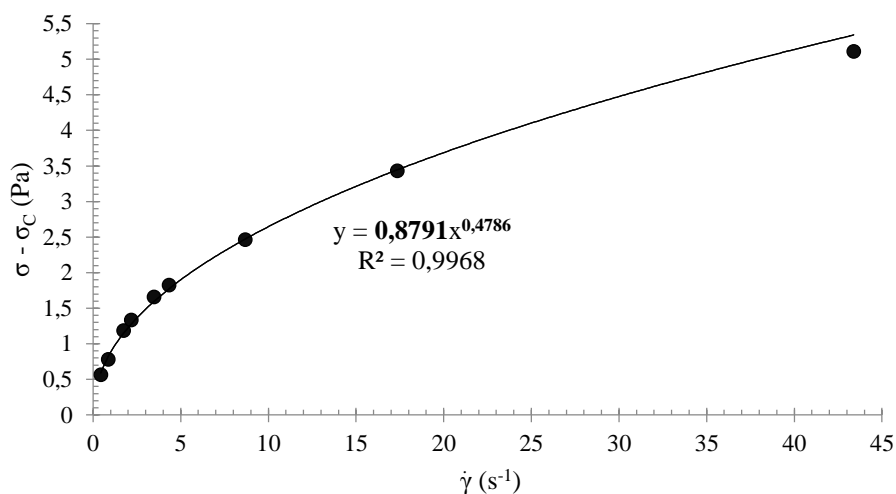


Figura 3.10 – Representação gráfica da curva de fluxo subtraída pela tensão de cedência

Segundo o modelo de Herschel-Bulkley, pela Figura 3.10 é possível modelar o comportamento pseudoplástico da dispersão por uma curva de fluxo potencial, pois neste caso, subtraída a tensão de cedência, a curva de fluxo irá cruzar a origem (0,0), o que vai ao encontro ao comportamento de uma equação potencial. Da equação potencial que descreve a curva de fluxo da Figura 3.10, podem retirar-se o valor dos índices de consistência, k , e pseudoplasticidade, n (Tabela 3.11).

Tabela 3.11 – Valores obtidos para os índices de consistência e pseudoplasticidade

| k (Pa·s ^{n}) | n |
|---------------------------------------|-------|
| 0,879 | 0,479 |

Depois de determinados todos os parâmetros que descrevem o comportamento reológico do fluxo independente do tempo de uma dispersão, surge uma ambiguidade. Esta ambiguidade deve-se ao facto dos índices de pseudoplasticidade obtidos no início e no final do método de tratamento de resultados não serem coincidentes. Como tal, é necessário recorrer ao cálculo iterativo dos parâmetros que descrevem o comportamento reológico da dispersão (a partir da Figura 3.7). O cálculo iterativo começa com a utilização do novo valor do índice de pseudoplasticidade, e acaba quando o valor do índice de pseudoplasticidade é igual no início e no final de uma iteração, sendo que as tensões de cisalhamento médias e a tensão de cedência se mantêm constantes ao longo de todo o processo de iteração.

3.3.4. Cálculo Iterativo dos Parâmetros Reológicos

Com o novo valor do índice de pseudoplasticidade recorre-se novamente à função de conversão $k_{N,\dot{\gamma}}(n)$ para o fuso LV #2 (Figura 3.7), retirando-se desta feita o novo factor de conversão $k_{N,\dot{\gamma}} = 0,4669 \text{ rad}^{-1}$, cujo factor permite, através da Equação 3.6, obter as novas taxas de cisalhamento médias (Tabela 3.12). A representação gráfica das tensões de cisalhamento em função das novas taxas de cisalhamento é apresentada na Figura 3.11.

Tabela 3.12 – Valores das tensões e novas taxas de cisalhamento médias

| σ_i (Pa) | $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1}) |
|-----------------|--------------------------------------|
| 2,423 | 0,233 |
| 2,636 | 0,467 |
| 3,042 | 0,934 |
| 3,192 | 1,167 |
| 3,514 | 1,868 |
| 3,682 | 2,335 |
| 4,322 | 4,669 |
| 5,289 | 9,338 |
| 6,966 | 23,346 |

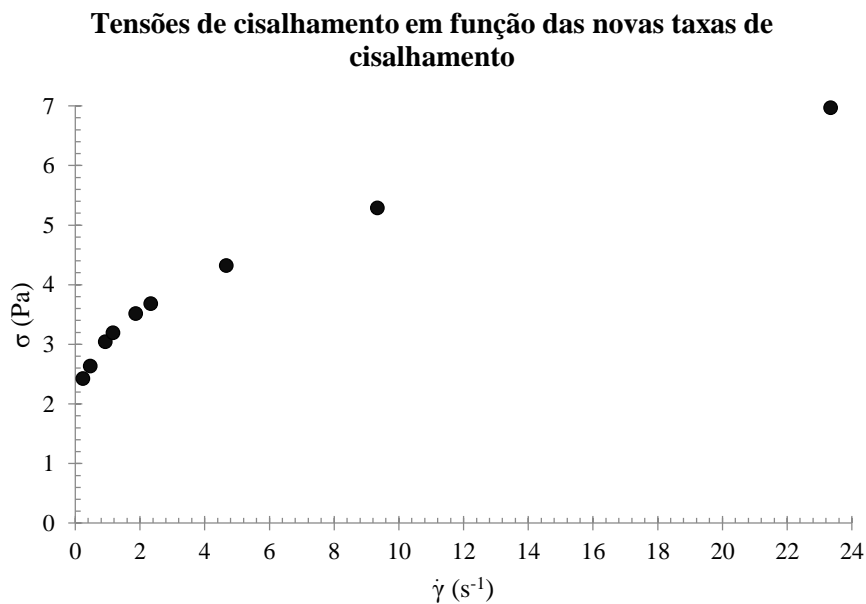


Figura 3.11 – Representação gráfica da nova curva de fluxo da dispersão

Como já foi visto (Subcapítulo 3.3.3), para proceder à caracterização reológica da dispersão através do modelo de Casson, é necessário recorrer às raízes quadradas das tensões e novas taxas de cisalhamento (Tabela 3.13), e ainda à sua posterior representação gráfica (Figura 3.12).

Tabela 3.13 – Tensões e novas taxas de cisalhamento médias para aplicação do modelo de Casson

| $\sigma_i^{1/2}$ (Pa ^{1/2}) | $\dot{\gamma}_i^{1/2}$ (s ^{-1/2}) |
|---------------------------------------|---|
| 1,556 | 0,483 |
| 1,624 | 0,683 |
| 1,744 | 0,966 |
| 1,787 | 1,080 |
| 1,875 | 1,367 |
| 1,919 | 1,528 |
| 2,079 | 2,161 |
| 2,300 | 3,056 |
| 2,639 | 4,832 |

Caracterização reológica da dispersão segundo o modelo de Casson

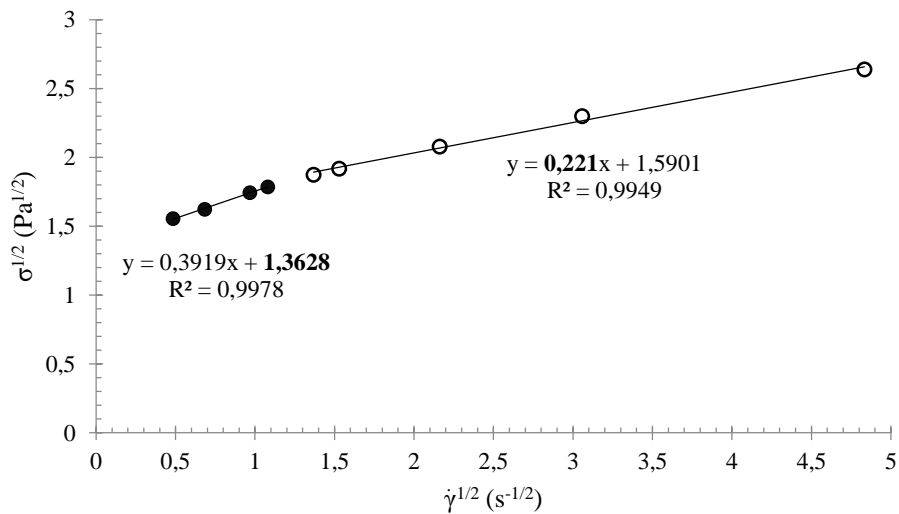


Figura 3.12 – Representação gráfica das $\sigma^{1/2}$ em função das novas $\dot{\gamma}^{1/2}$

Como já foi detalhado (Subcapítulo 3.3.3), a partir das equações das rectas da Figura 3.12 retiram-se os valores da tensão de cedência, σ_c , e da nova viscosidade limitante para elevadas taxas de cisalhamento, η_c (Tabela 3.14).

Tabela 3.14 – Tensão de cedência e nova viscosidade limitante segundo o modelo de Casson

| $\sigma_C^{1/2}$ (Pa ^{1/2}) | σ_C (Pa) | $\eta_C^{1/2}$ (Pa ^{1/2} ·s ^{1/2}) | η_C (Pa·s) | η_C (P) |
|---------------------------------------|-----------------|---|-----------------|--------------|
| 1,363 | 1,857 | 0,221 | 0,049 | 0,488 |

De acordo com o que já foi mencionado (Subcapítulo 3.3.3), recorrendo à Equação 3.7 é possível modelar a curva de fluxo, no entanto, é necessário subtrair as tensões de cisalhamento médias pela tensão de cedência, $\sigma - \sigma_C$ (Tabela 3.15), onde a representação gráfica desta subtração ($\sigma - \sigma_C$) em função das novas taxas de cisalhamento, permite caracterizar reologicamente a dispersão segundo o modelo de Herschel-Bulkley (Figura 3.13).

Tabela 3.15 – Subtração da tensão de cedência às tensões de cisalhamento médias para as novas taxas de cisalhamento

| $\sigma_i - \sigma_C$ (Pa) | $\dot{\gamma}_i$ (s ⁻¹) |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 0,565 | 0,233 |
| 0,779 | 0,467 |
| 1,185 | 0,934 |
| 1,334 | 1,167 |
| 1,657 | 1,868 |
| 1,825 | 2,335 |
| 2,465 | 4,669 |
| 3,431 | 9,338 |
| 5,109 | 23,346 |

Caracterização reológica da dispersão segundo o modelo de Herschel-Bulkley

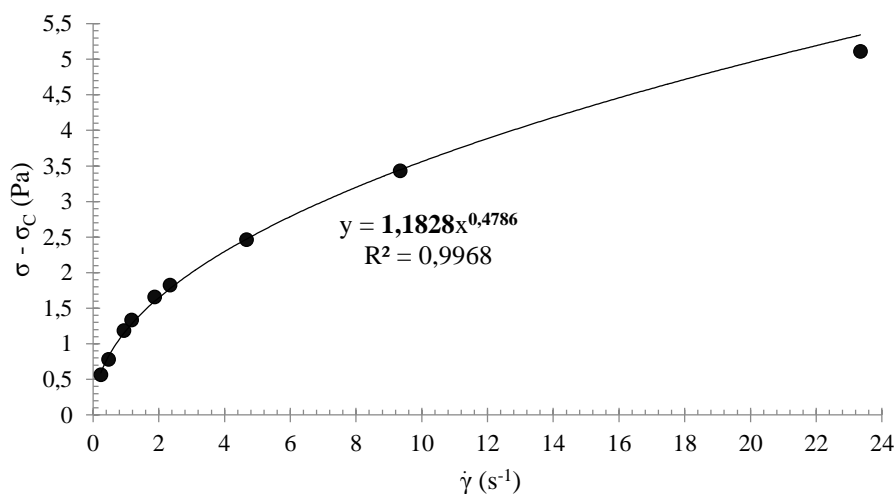


Figura 3.13 – Representação gráfica da nova curva de fluxo subtraída pela tensão de cedência

Como já foi demonstrado anteriormente (Subcapítulo 3.3.3), segundo o modelo de Herschel-Bulkley, a Figura 3.13 permite modelar o comportamento pseudoplástico da dispersão por uma curva de fluxo potencial. Da equação potencial desta curva de fluxo pode-se retirar o novo índice de consistência, k , e o índice de pseudoplasticidade, n (Tabela 3.16).

Tabela 3.16 – Valores do novo índice de consistência e do índice de pseudoplasticidade

| k (Pa·s ^{n}) | n |
|---------------------------------------|-------|
| 1,183 | 0,479 |

Por fim, na Tabela 3.17, encontram-se reunidos os valores finais de todos os parâmetros que permitem caracterizar o comportamento reológico do fluxo independente do tempo de uma dispersão, designadamente a tensão de cedência (σ_C), a viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas (η_C), o índice de consistência (k) e o índice de pseudoplasticidade (n), sendo que σ_C e η_C são obtidos pelo modelo de Casson, enquanto k e n são obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Tabela 3.17 – Valores finais dos parâmetros de caracterização reológica da dispersão

| σ_C (Pa) | η_C (P) | k (Pa·s ^{n}) | n |
|-----------------|--------------|---------------------------------------|-------|
| 1,857 | 0,488 | 1,183 | 0,479 |

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *PV Fast Pink E (PR 122)*

4.1.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Para melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PR 122* foram incorporados nas dispersões diversos dispersantes, em que a percentagem mássica (m/m) da componente activa destes compostos corresponde a 2% da massa total da dispersão. No caso mais específico do dispersante *Solsperse*[®] 32500 (S32), este não é constituído apenas por material activo, isto é, a componente activa deste dispersante corresponde a apenas 40% da sua massa total. Como tal, foi necessário utilizar uma percentagem mássica (m/m) de 5% deste dispersante, de modo a que a fracção da componente activa do mesmo corresponda a 2% da massa total da dispersão. Relativamente ao pigmento, o estudo do comportamento reológico destas dispersões foi iniciado para uma percentagem mássica de pigmento na dispersão de 6%.

Após todo o tratamento de resultados (Subcapítulo 3.3), foram construídas as curvas de fluxo das dispersões de *PR 122*, cujas curvas permitem caracterizar reologicamente as respectivas dispersões. As curvas de fluxo das dispersões de *PR 122*, referentes ao modelo de Casson (Figura 4.1) permitem determinar a tensão de cedência, σ_c , e a viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas, η_c , enquanto as curvas de fluxo pseudoplástico (Figura 4.2) permitem determinar o índice de consistência, k , e o índice de pseudoplasticidade, n .

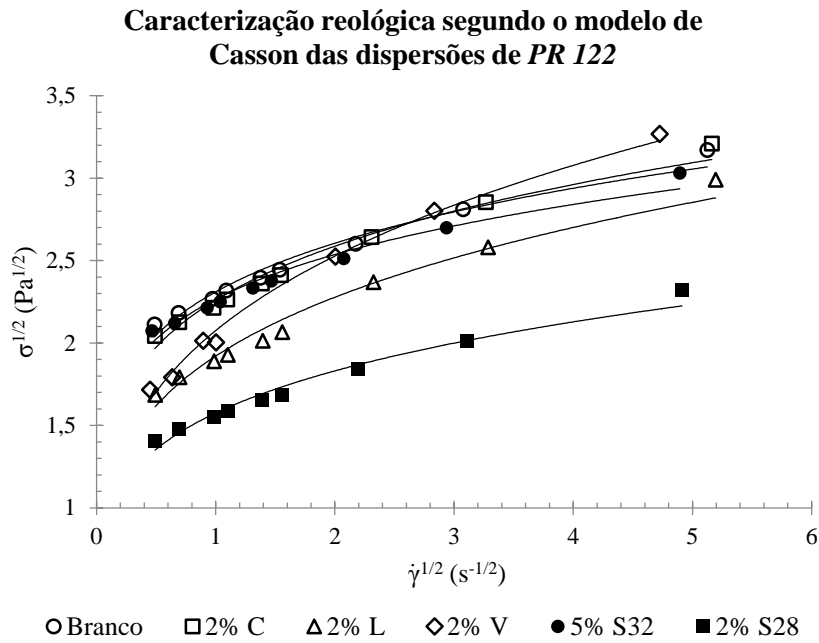


Figura 4.1 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PR 122

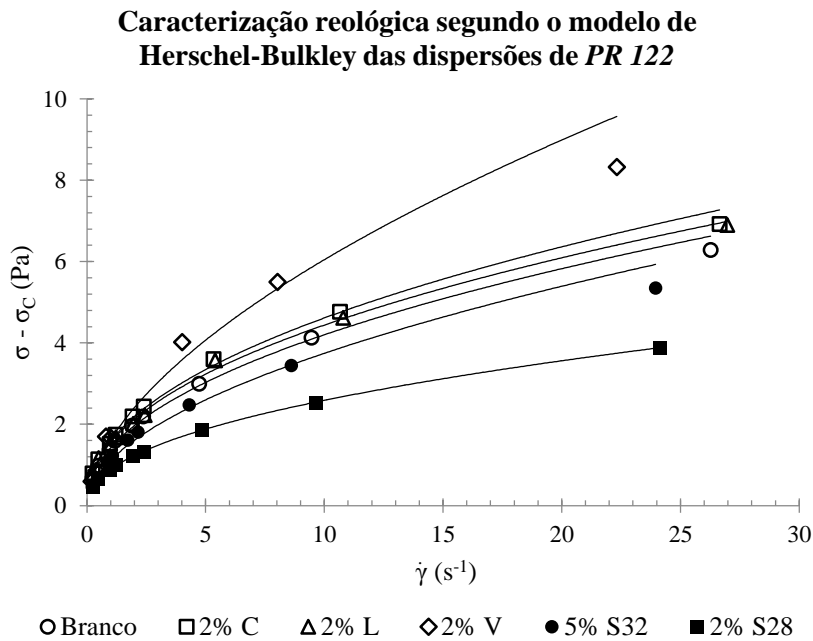


Figura 4.2 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 122

Da Figura 4.1 e da Figura 4.2 retiram-se os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de PR 122 (Tabela 4.1), no entanto, a análise visual destas figuras permite em primeira mão compreender que a dispersão à qual foi incorporado o dispersante S28 apresenta no geral uma melhoria no comportamento reológico. É notável que para esta dispersão as taxas

de cisalhamento originam menores tensões de cisalhamento, o que se pode traduzir por uma menor viscosidade em toda a gama de taxas de cisalhamento estudada.

Tabela 4.1 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PR 122*

| 6% <i>PR 122</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|---------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 3,776 | 0,361 | 1,418 | 0,472 |
| 2% C | 3,380 | 0,391 | 1,586 | 0,464 |
| 2% L | 2,039 | 0,467 | 1,549 | 0,457 |
| 2% V | 2,351 | 0,608 | 1,620 | 0,572 |
| 2% S28 | 1,518 | 0,317 | 0,897 | 0,460 |
| 5% S32 | 3,839 | 0,330 | 1,114 | 0,526 |

Pela análise da Tabela 4.1 percebe-se que a adição do dispersante S28 nas dispersões de *PR 122* reduz a viscosidade não só na gama de taxas de cisalhamento estudada (menor índice de consistência, k), mas também para taxas de cisalhamento muito elevadas (menor viscosidade limitante, η_c). Para além da influência na viscosidade, este dispersante permite também reduzir a plasticidade da dispersão, o que se manifesta por uma diminuição da tensão de cedência, σ_c .

Relativamente a pseudoplasticidade da dispersão, o dispersante V é o que torna a dispersão menos pseudoplástica, ou por outras palavras, mais Newtoniana.

Optimização da Dispersão de Pigmentos

Visto que a introdução do dispersante S28 na dispersão de *PR 122* melhora o comportamento reológico da dispersão, segue-se portanto a fase de optimização da dispersão. A optimização pode ser feita por variação da percentagem mássica de dispersante na dispersão ou por aumento da percentagem mássica de pigmento. Neste caso optou-se por elevar a percentagem mássica de pigmento na dispersão de 6% para 8%, prevendo-se portanto um agravamento do comportamento reológico, nomeadamente um aumento da viscosidade. As curvas de fluxo da dispersão optimizada de *PR 122*, representadas na Figura 4.3 e na Figura 4.4, ajudam a perceber como o comportamento reológico da dispersão se agravou com o aumento da percentagem mássica de pigmento.

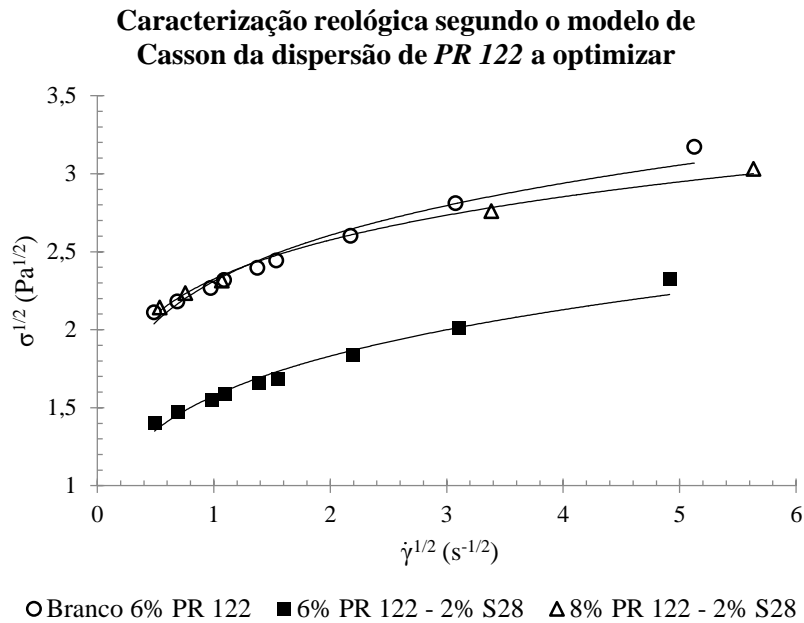


Figura 4.3 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de PR 122 a otimizar com o dispersante S28

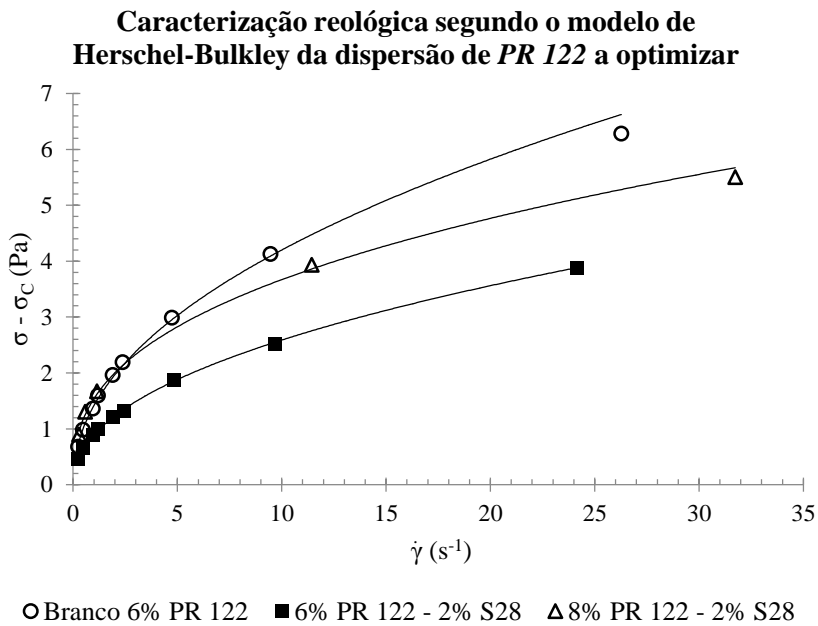


Figura 4.4 – Comparação da curva de fluxo pseudoplástico da dispersão de PR 122 a otimizar com o dispersante S28

Pelas curvas de fluxo da Figura 4.3 e da Figura 4.4 percebe-se que o comportamento reológico da dispersão otimizada (8% PR 122 - 2% S28) complicou-se relativamente à dispersão com o mesmo dispersante (6% PR 122 - 2% S28), o que se deve ao aumento da concentração

volúmica de pigmento na dispersão e conseqüente redução da distância entre partículas de pigmento. Contudo, esta apresenta ainda um melhor comportamento reológico do que a dispersão “branca”, nomeadamente, para taxas de cisalhamento mais elevadas, o que indica um aumento da pseudoplasticidade e uma diminuição da viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Tabela 4.2 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de *PR 122* a otimizar

| <i>PR 122</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|---------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco 6% <i>PR 122</i> | 3,776 | 0,361 | 1,418 | 0,472 |
| 6% <i>PR 122</i> - 2% S28 | 1,518 | 0,317 | 0,897 | 0,460 |
| 8% <i>PR 122</i> - 2% S28 | 3,686 | 0,145 | 1,540 | 0,377 |

A Tabela 4.2 vem confirmar o que foi dito, acrescentando ainda que a dispersão otimizada tornou a dispersão de *PR 122* mais pseudoplástica e com menor viscosidade limitante (Tabela 4.1 e Tabela 4.2). Para além disso, esta dispersão é ligeiramente mais viscosa a baixas taxas de cisalhamento (maior índice de consistência, relativo a $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$) e apresenta uma tensão ligeiramente mais baixa do que a dispersão “branca”. Portanto, a optimização da dispersão de *PR 122* foi conseguida através da introdução do dispersante S28 (2% relativamente à massa total da dispersão), o que permitiu elevar a percentagem mássica de pigmento na dispersão em 2%, sem comprometer o comportamento reológico da dispersão.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Depois da optimização da dispersão de *PR 122* comparam-se os parâmetros reológicos das dispersões envelhecidas em repouso, “branca” e optimizada, com os parâmetros reológicos das respectivas dispersões iniciais (pouco depois de serem preparadas), com o intuito de perceber se o comportamento reológico das dispersões se altera consideravelmente com o repouso da dispersão. Com o repouso prolongado, as dispersões de pigmentos estão sujeitas a fenómenos de reaglomeração, floculação e sedimentação, o que pode seriamente influenciar o comportamento reológico das dispersões. As curvas de fluxo das dispersões envelhecidas de *PR 122*, “branca” e optimizada, encontram-se representadas graficamente na Figura 4.5 e Figura 4.6.

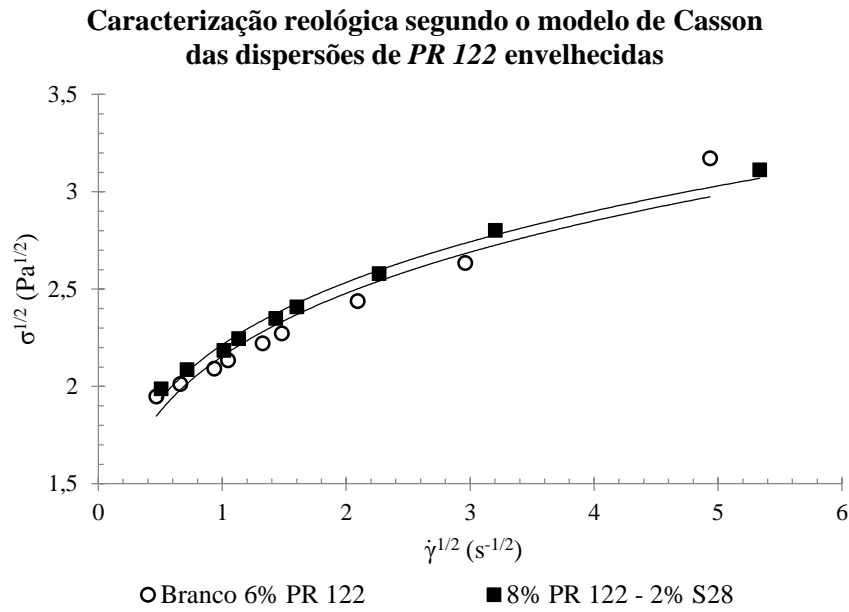


Figura 4.5 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PR 122 envelhecidas (24h)

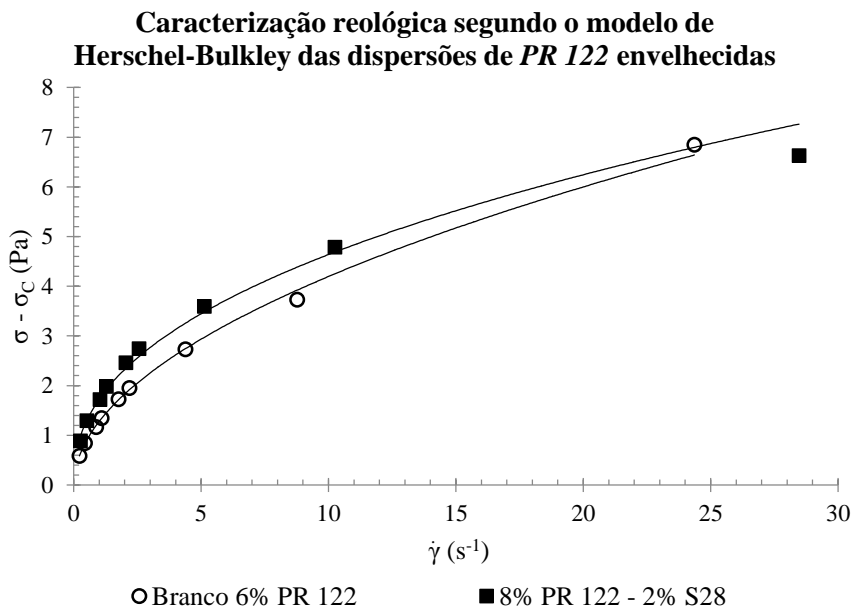


Figura 4.6 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 122 envelhecidas (24h)

As curvas de fluxo da Figura 4.5 e da Figura 4.6 aparentam que as diferenças entre os comportamentos reológicos das dispersões “branca” e otimizada se mantêm, isto é, a dispersão otimizada de PR 122 é mais pseudoplástica e possui uma menor viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Tabela 4.3 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PR 122* envelhecidas (24h)

| <i>PR 122</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-------------------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|-------|
| Branco 6% <i>PR 122</i> (t = 0h) | 3,776 | 0,361 | 1,418 | 0,472 |
| Branco 6% <i>PR 122</i> (t = 24h) | 3,208 | 0,679 | 1,280 | 0,516 |
| 8% <i>PR 122</i> - 2% S28 (t = 0h) | 3,686 | 0,145 | 1,540 | 0,377 |
| 8% <i>PR 122</i> - 2% S28 (t = 24h) | 3,057 | 0,212 | 1,728 | 0,429 |

Pela Tabela 4.3 pode constatar-se que o envelhecimento em repouso das dispersões de *PR 122* causa a diminuição da tensão de cedência e os aumentos da viscosidade limitante e do índice de pseudoplasticidade. Estas alterações podem dever-se à sedimentação de algumas partículas de pigmento, o que por sua vez proporciona uma leve redução da concentração volúmica de pigmento nas camadas mais superiores da dispersão. No entanto, relativamente ao índice de consistência, enquanto o da dispersão “branca” diminui com o envelhecimento, o da dispersão otimizada aumenta, o que se pode dever à ocorrência de sedimentação diferenciada. Numa dispersão com uma maior concentração volúmica de partículas, a ocorrência de sedimentação diferenciada pode levar a formação de camadas de dispersão com uma maior concentração volúmica de partículas, o que proporciona o aumento da resistência ao fluxo, isto é, da viscosidade.

4.1.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

Para validar os resultados anteriores é necessário realizar uma análise dos tamanhos de partícula da dispersão, isto porque o comportamento reológico das dispersões pode melhorar devido à acção de um dispersante ou à fraca desaglomeração das partículas. Quando se deve à fraca desaglomeração das partículas, a dispersão pode apresentar muitas partículas de grandes dimensões, o que proporciona o aumento da sedimentação, a redução da floculação e ainda a drástica diminuição da interacção entre partículas, inclusivamente, o contacto entre as partículas durante o fluxo da dispersão. Todos estes acontecimentos, especialmente o último, fazem com que a dispersão de pigmentos possua um melhor comportamento reológico, através da redução das viscosidades (inclusive o índice de consistência), da tensão de cedência, e ainda por meio do aumento do índice de pseudoplasticidade.

A análise microscópica dos tamanhos de partícula das dispersões de *PR 122* (Figura 4.7), nomeadamente das dispersões “branca”, com o dispersante S28 (6% *PR 122* – 2% S28) e otimizada com o dispersante S28 (8% *PR 122* – 2% S28), valida os resultados obtidos para as

dispersões de *PR 122*, pois a dispersão otimizada (Figura 4.7 (c)) apresenta uma menor quantidade de partículas de maior dimensão. Este facto permite garantir que se ambas as dispersões “branca” e otimizada possuírem um grau de dispersão idêntico, a dispersão otimizada possuiria um comportamento reológico ainda melhor do que a dispersão “branca”.

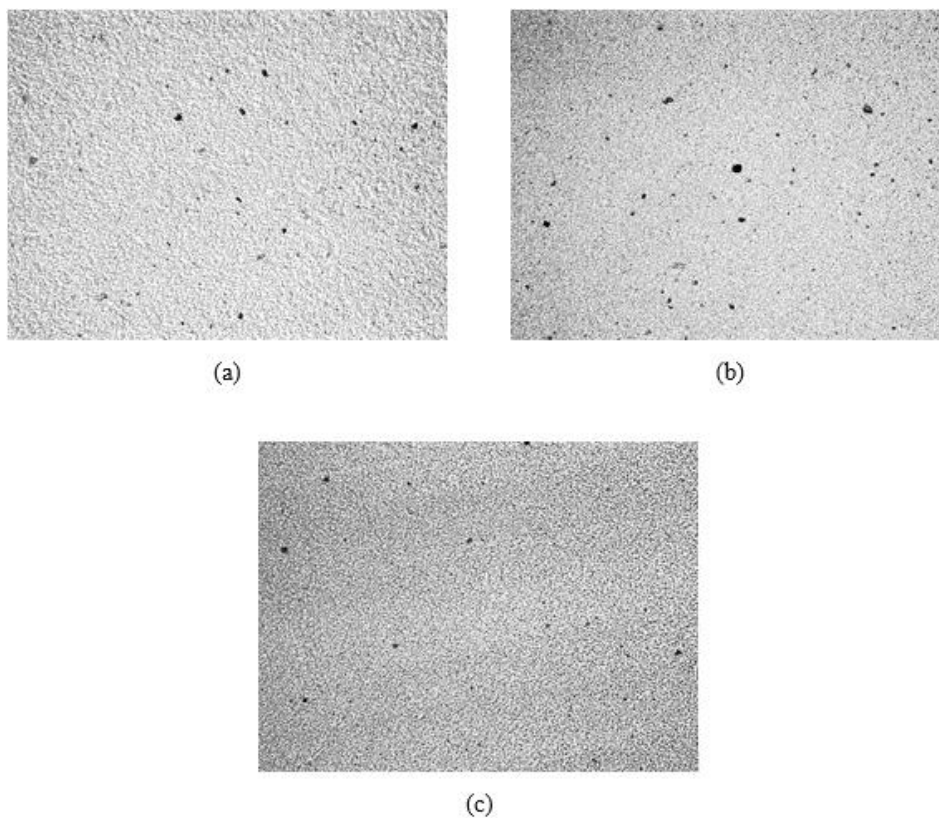


Figura 4.7 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PR 122*: (a) Branco 6% *PR 122*, (b) 6% *PR122* - 2% S28 e (c) 8% *PR122* - 2% S28

4.2. PV Fast Red B (PR 149)

4.2.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Com o intuito de melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PR 149* foram introduzidos nas dispersões uma grande variedade de dispersantes, sendo que a percentagem mássica (m/m) da componente activa de todos os dispersantes corresponde a 2% da massa total da dispersão. Em relação à quantidade de pigmento utilizada, o estudo do comportamento reológico destas dispersões foi realizado para uma quantidade de pigmento que corresponde a 6% da massa total da dispersão. Para caracterizar o comportamento reológico das dispersões de *PR 149* e perceber qual o efeito dos dispersantes nestas, é necessário representar as curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson (Figura 4.8), e ainda as curvas de fluxo pseudoplástico destas dispersões (Figura 4.9).

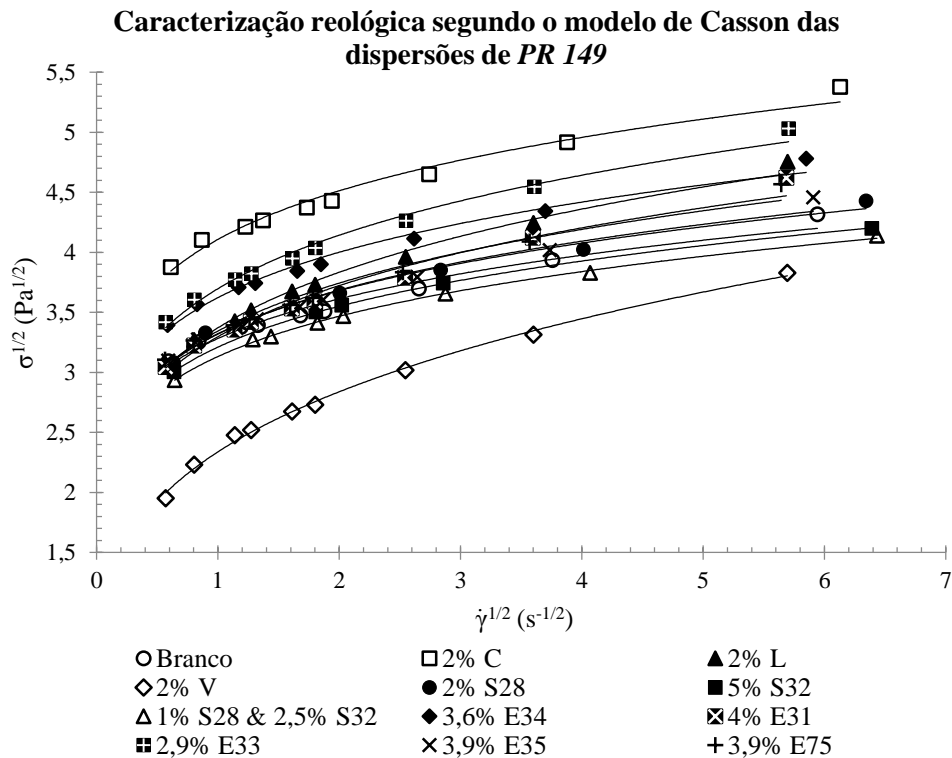


Figura 4.8 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PR 149*

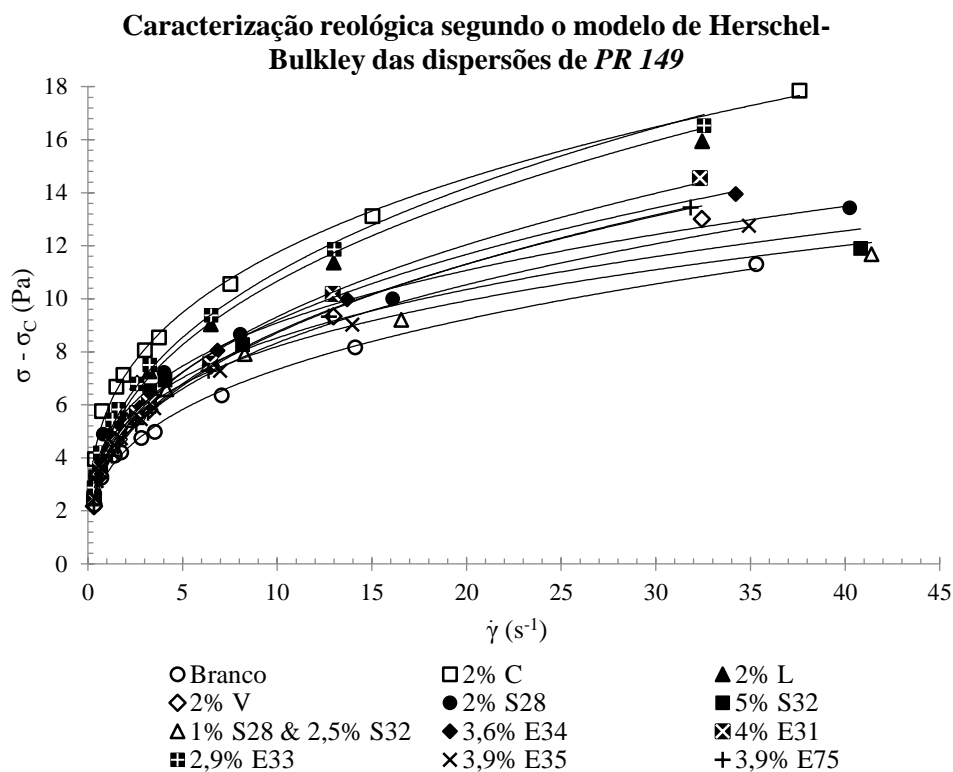


Figura 4.9 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 149

Recorrendo à análise visual da Figura 4.8 percebe-se imediatamente que a adição do dispersante V à dispersão de PR 149 permite reduzir a tensão de cedência da dispersão.

Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos das dispersões de PR 149

| 6% PR 149 (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 7,327 | 0,345 | 3,410 | 0,332 |
| 2% C | 11,078 | 0,455 | 5,768 | 0,309 |
| 2% L | 6,662 | 0,627 | 4,576 | 0,367 |
| 2% V | 1,642 | 0,652 | 3,759 | 0,368 |
| 2% S28 | 6,191 | 0,274 | 4,719 | 0,285 |
| 5% S32 | 5,738 | 0,174 | 4,475 | 0,280 |
| 1% S28 & 2,5% S32 | 5,453 | 0,184 | 4,349 | 0,275 |
| 3,6% E34 | 8,894 | 0,421 | 4,153 | 0,345 |
| 4% E31 | 6,801 | 0,683 | 3,985 | 0,369 |
| 2,9 % E33 | 8,801 | 0,587 | 4,739 | 0,366 |
| 3,9% E35 | 7,120 | 0,411 | 3,839 | 0,337 |
| 3,9% E75 | 7,415 | 0,549 | 3,670 | 0,376 |

Com a recolha dos parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de PR 149 construiu-se a Tabela 4.4. Através da análise desta tabela confirma-se que a adição do

dispersante V à dispersão de *PR 149* torna-a bastante menos plástica, isto é, reduz drasticamente a tensão de cedência da mesma. É também perceptível que as dispersões às quais foi adicionado o dispersante S32 apresentam uma menor viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito altas.

Apesar de terem sido utilizados diferentes dispersantes, é a dispersão “branca” que apresenta um menor índice de consistência, por outras palavras, é a dispersão que gera menores tensões de cisalhamento para o valor unitário da taxa de cisalhamento do fuso. Relativamente ao índice de pseudoplasticidade, vários dispersantes têm a capacidade de tornar a dispersão mais Newtoniana, dos quais se destaca o dispersante V, pois a dispersão de *PR 149* que contém este dispersante apresenta no geral os parâmetros reológicos mais equilibrados.

Optimização da Dispersão de Pigmentos

Visto que os dispersantes V e S28 & S32 proporcionam as melhorias mais significativas no comportamento reológico das dispersões de *PR 149*, procede-se portanto com a optimização das dispersões com estes dispersantes. Convém salientar que a utilização conjunta dos dispersantes S28 & S32 constitui na verdade uma excepção, mais especificamente, à introdução de um único dispersante por dispersão, no entanto, optou-se por considerar esta hipótese visto que são os próprios fornecedores destes dispersantes que a recomendam.

Como o pigmento em causa dificulta bastante a reologia das dispersões, o trabalho de optimização passou apenas por variar as fracções mássicas de dispersante. Relativamente ao dispersante V, foram preparadas mais duas dispersões com diferentes quantidades de dispersante, sendo que as curvas de fluxo destas dispersões encontram-se representadas na Figura 4.10 e na Figura 4.11.

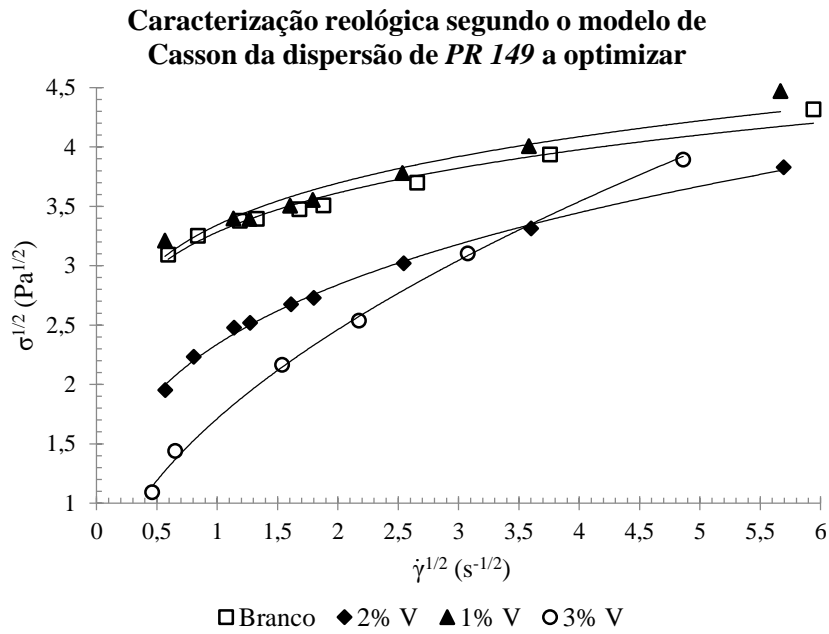


Figura 4.10 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de PR 149 a otimizar com o dispersante V

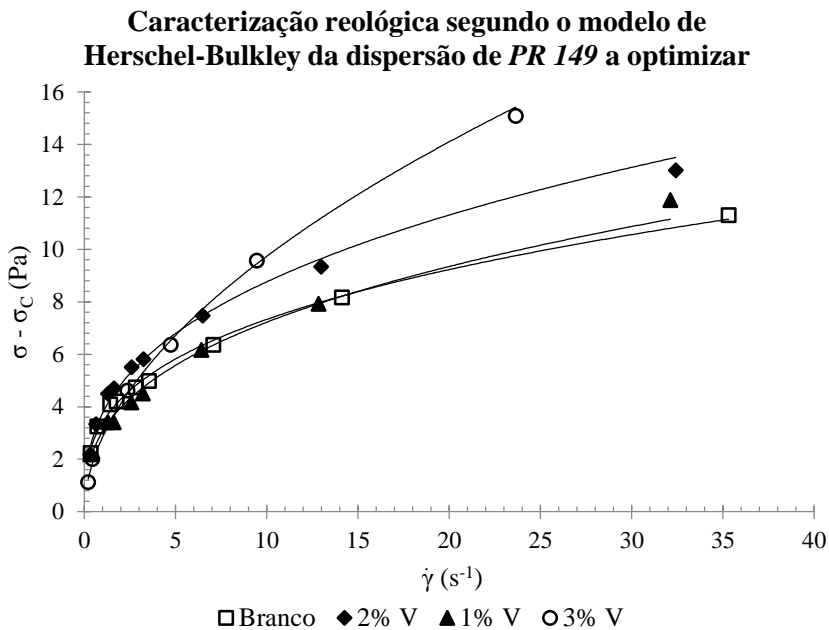


Figura 4.11 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de PR 149 a otimizar com o dispersante V

Analisando as curvas de fluxo da Figura 4.10 percebe-se que o aumento da percentagem mássica de dispersante V na dispersão de PR 149 causa a redução da tensão de cedência, o que se traduz no enfraquecimento das propriedades plásticas da dispersão. Também através desta figura

é possível denotar que a viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito altas aumenta para dispersões que contenham uma maior quantidade de dispersante V. Em relação à Figura 4.11, esta revela que dispersões de *PR 149* com uma maior percentagem mássica de dispersante V apresentam um maior índice de pseudoplasticidade, isto é, tornam a dispersão mais Newtoniana.

Em relação à combinação dos dispersantes S28 & S32, foi preparada uma outra dispersão de *PR 149* com estes dispersantes, sendo que desta vez se utilizou uma maior quantidade destes compostos. A Figura 4.12 e a Figura 4.13 retratam a curva de fluxo desta dispersão comparativamente com a dispersão “branca” e com a dispersão com uma menor percentagem mássica destes dispersantes.

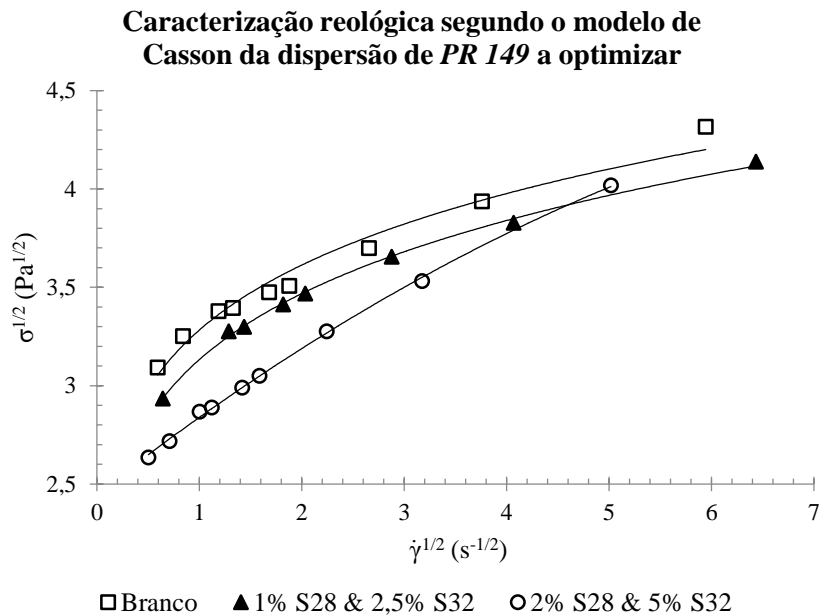


Figura 4.12 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de *PR 149* a otimizar com os dispersantes S28 & S32

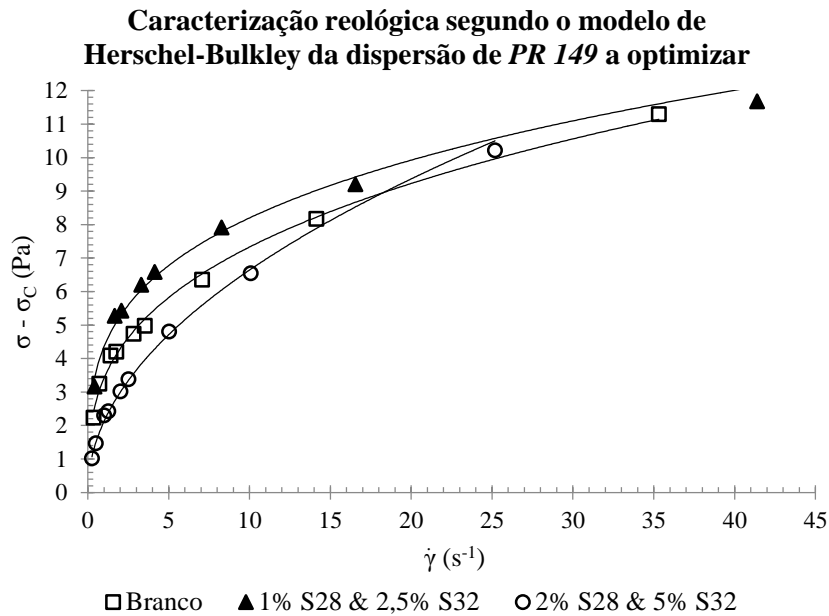


Figura 4.13 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de PR 149 a otimizar com os dispersantes S28 & S32

Pela Figura 4.12 e também pela Figura 4.13 é notório que com o aumento da quantidade de dispersante S28 & S32, a dispersão torna-se menos viscosa quando sujeita a taxas de cisalhamento baixas a médias, o que pode ser justificado pelo facto das taxas de cisalhamento do fuso gerarem menores tensões de cisalhamento na dispersão. Esta nova dispersão (2% S28 & 5% S32) apresenta um comportamento com características menos pseudoplásticas.

Tabela 4.5 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de PR 149 a otimizar

| 6% PR 149 (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 7,327 | 0,345 | 3,410 | 0,332 |
| 2% V | 1,642 | 0,652 | 3,759 | 0,368 |
| 1% V | 8,119 | 0,490 | 3,069 | 0,372 |
| 3% V | 0,065 | 2,455 | 2,846 | 0,534 |
| 1% S28 & 2,5% S32 | 5,453 | 0,184 | 4,349 | 0,275 |
| 2% S28 & 5% S32 | 5,923 | 0,713 | 2,121 | 0,496 |

Na Tabela 4.5 estão representados os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de PR 149 apresentadas na Figura 4.12 e na Figura 4.13. Analisando esta mesma tabela é perceptível que apesar de ser o dispersante V que torna a dispersão mais Newtoniana e menos plástica (menor tensão de cedência e maior índice de pseudoplasticidade, respectivamente), é a combinação de dispersantes S28 & S32 que mais reduz a viscosidade da

dispersão. É de realçar que se o dispersante V estiver presente em pequenas quantidades na dispersão, a acção do dispersante é drasticamente reduzida. Em relação à combinação de dispersantes S28 & S32, apesar da dispersão com uma menor percentagem mássica destes dispersantes apresentar um valor de viscosidade limitante mais reduzido, o alto índice de consistência e o baixo índice de pseudoplasticidade dificultam bastante a reologia da dispersão.

Durante a medição das viscosidades das dispersões de *PR 149* foi detectado um forte comportamento tixotrópico, o que se mostrou inerente à utilização deste pigmento. A forte tixotropia destas dispersões evidencia que a estrutura destas dispersões exhibe um carácter gelificado. Unicamente no caso da dispersão com 3% de dispersante V, não se verificou qualquer comportamento tixotrópico, no entanto, detectou-se que para esta quantidade de dispersante a dispersão se tornava instável, formando um sistema heterogéneo, onde a própria leitura da viscosidade apresentava alguma instabilidade, ditando assim a exclusão desta hipótese de optimização.

Em relação à dispersão de *PR 149*, não foi possível alcançar uma optimização suficientemente benéfica de modo a conseguir-se aumentar a percentagem mássica de pigmento na dispersão, no entanto, uma dispersão deste pigmento com 2% de dispersante V permite suprimir praticamente toda a plasticidade da dispersão.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Após a fase de optimização da dispersão de *PR 149* é necessário estudar se o envelhecimento em repouso das dispersões causa alguma alteração no comportamento reológico destas. As curvas de fluxo das dispersões envelhecidas estudadas na fase de optimização da dispersão encontram-se representadas na Figura 4.14 e na Figura 4.15.

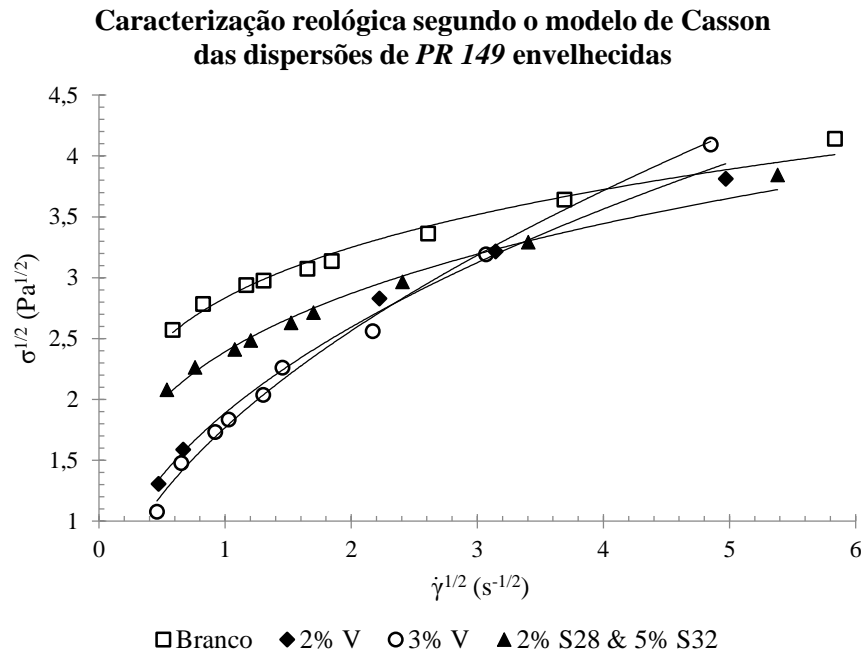


Figura 4.14 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PR 149 envelhecidas (72h)

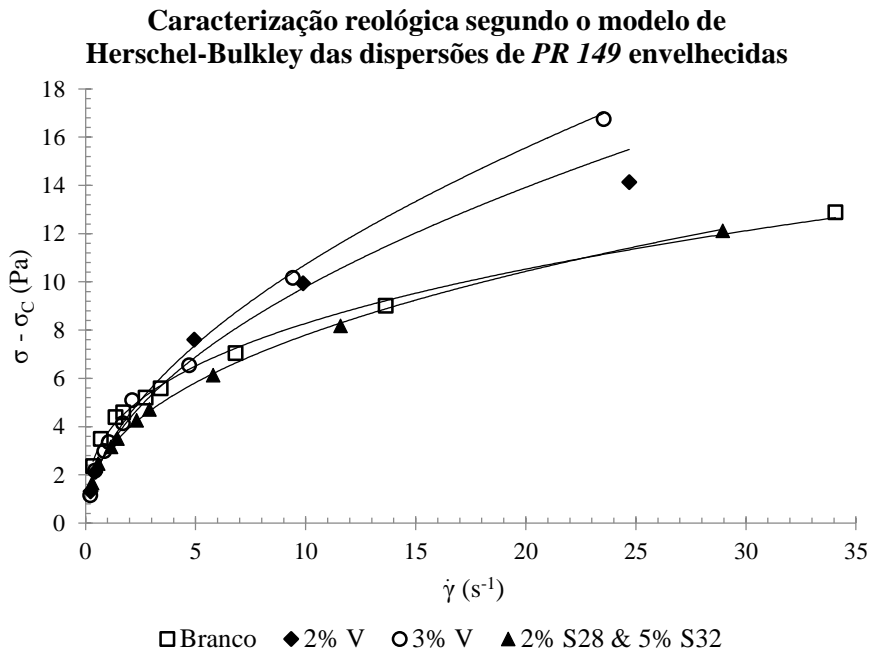


Figura 4.15 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 149 envelhecidas (72h)

Pela análise da Figura 4.14 e da Figura 4.15 dá para perceber que o repouso prolongado das dispersões de PR 149 causa nestas uma drástica redução das tensões de cedência. Também por estas figuras é visível que o repouso da dispersão com 2% de dispersante V torna-a mais

Newtoniana, enquanto o repouso da dispersão com a combinação dos dispersantes S28 & S32 torna-a mais pseudoplástica.

Tabela 4.6 - Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PR 149* envelhecidas (72h)

| 6% <i>PR 149</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|---------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Branco (t = 0h) | 7,327 | 0,345 | 3,410 | 0,332 |
| Branco (t = 72h) | 4,251 | 0,576 | 3,726 | 0,347 |
| 2% V (t = 0h) | 1,642 | 0,652 | 3,759 | 0,368 |
| 2% V (t = 72h) | 0,397 | 1,251 | 3,046 | 0,507 |
| 3% V (t = 0h) | 0,065 | 2,455 | 2,846 | 0,534 |
| 3% V (t = 72h) | 0,012 | 3,166 | 3,113 | 0,537 |
| 2% S28 & 5% S32 (t = 0h) | 5,923 | 0,713 | 2,121 | 0,496 |
| 2% S28 & 5% S32 (t = 72h) | 2,658 | 0,860 | 2,961 | 0,420 |

A Tabela 4.6 confirma que o repouso das dispersões de *PR 149* resulta na perda das propriedades plásticas destas, no entanto realça também que o repouso torna as dispersões mais viscosas para taxas de cisalhamento muito altas. Relativamente à pseudoplasticidade, esta torna-se menos preponderante após 72h de repouso, especialmente para o caso da dispersão com 2% de dispersante V, onde se verifica uma perda significativa das propriedades pseudoplásticas da dispersão. No entanto, a dispersão com a combinação dos dispersantes S28 & S32 apresenta um agravamento das propriedades pseudoplásticas, o que pode ser justificado pela ocorrência de fenómenos de floculação (promovida pelos dispersantes). Contudo, apesar de a floculação causar o aumento da viscosidade da dispersão, este fenómeno permite de certa forma aumentar a estabilidade da dispersão relativamente à sedimentação, isto é, permite reduzir e/ou controlar a sedimentação das partículas de pigmento.

Outro efeito do envelhecimento em repouso destas dispersões consiste no aumento do índice de consistência, o que acontece frequentemente quando as partículas de pigmento formam uma estrutura mais compacta, o que pode ser proporcionado por uma leve sedimentação diferenciada, onde partículas de dimensões diferentes apresentam velocidades de sedimentação diferentes, resultando assim na aproximação das partículas. A diminuição do índice de consistência e o grande aumento do índice de consistência da dispersão com 2% V indicia a ocorrência da sedimentação das partículas de pigmento.

4.2.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

A análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PR 149* é essencial para validar os resultados anteriores. A análise microscópica destas dispersões (Figura 4.16) demonstra que o grau de dispersão das diferentes dispersões é equivalente, no entanto, as dispersões com 2% V e com 2% S28 e 5% S32 aparentam possuir partículas com um tamanho de partícula ligeiramente inferior. Isto garante que a ligeira melhoria do comportamento reológico da dispersão não se deveu a uma pior desaglomeração das partículas, o que valida todos os resultados obtidos. O elevado grau de dispersão das partículas de *PR 149* é o factor mais responsável pelo tão mau comportamento reológico destas dispersões, pois assim o contacto entre as partículas durante o fluxo da dispersão é promovido, o que origina uma maior resistência ao fluxo (maior viscosidade).

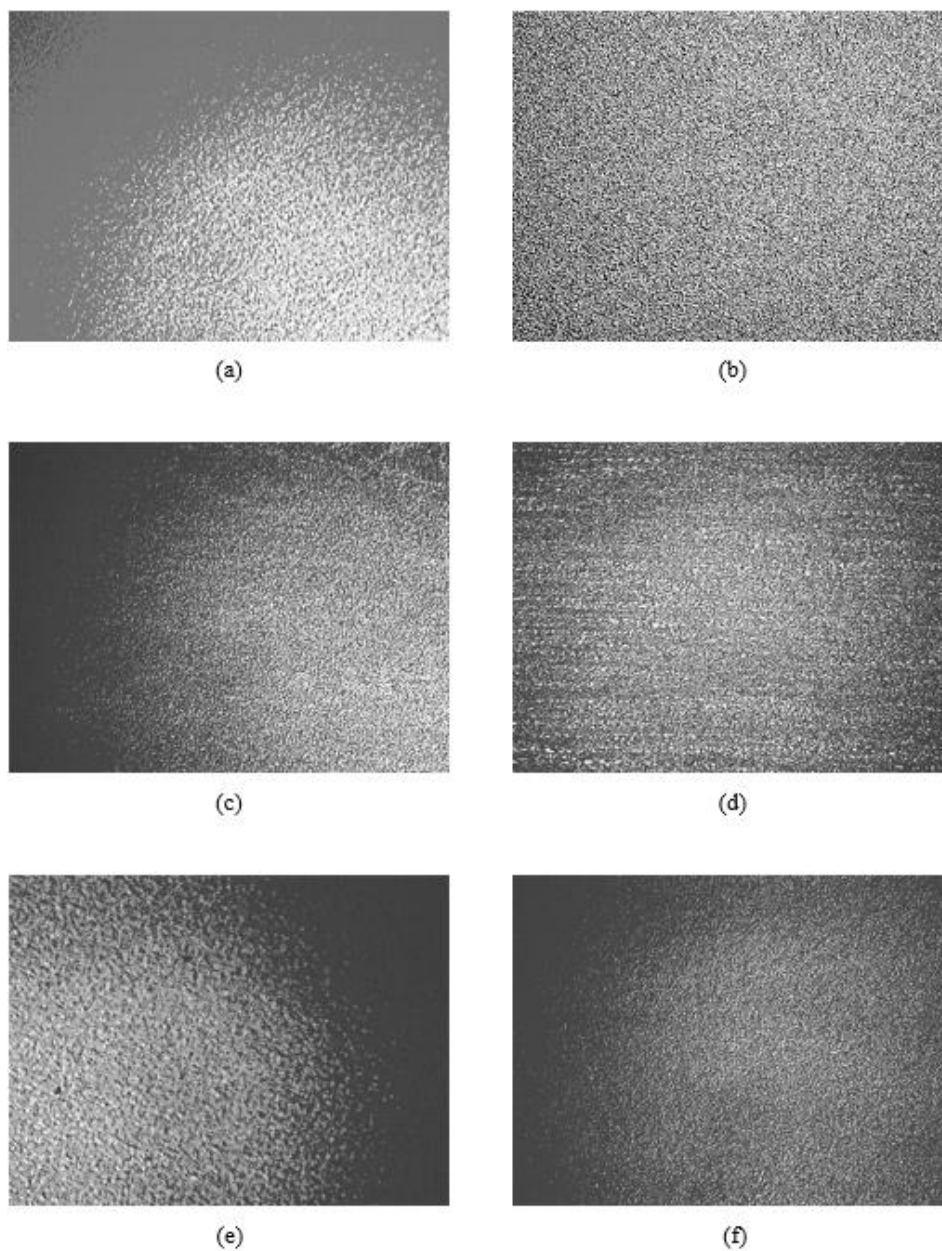


Figura 4.16 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PR 149*: (a) Branco 6% *PR 149*, (b) 6% *PR 149* - 2% V, (c) 6% *PR 149* - 1% V, (d) 6% *PR 149* - 3% V, (e) 6% *PR 149* - 1% S28 & 2,5% S32 e (f) 6% *PR 149* - 2% S28 & 5% S32

4.3. Cinilex[®] Rubine SPP SR5H (PR 264)

4.3.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Na tentativa de melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PR 264* foram incorporados nas dispersões diversos dispersantes, em que a percentagem mássica da componente activa dos diferentes dispersantes utilizados é uma constante, correspondendo a 2% da massa total da dispersão. Relativamente à quantidade de pigmento presente na dispersão, nesta primeira fase o pigmento constitui 8% da massa total da dispersão.

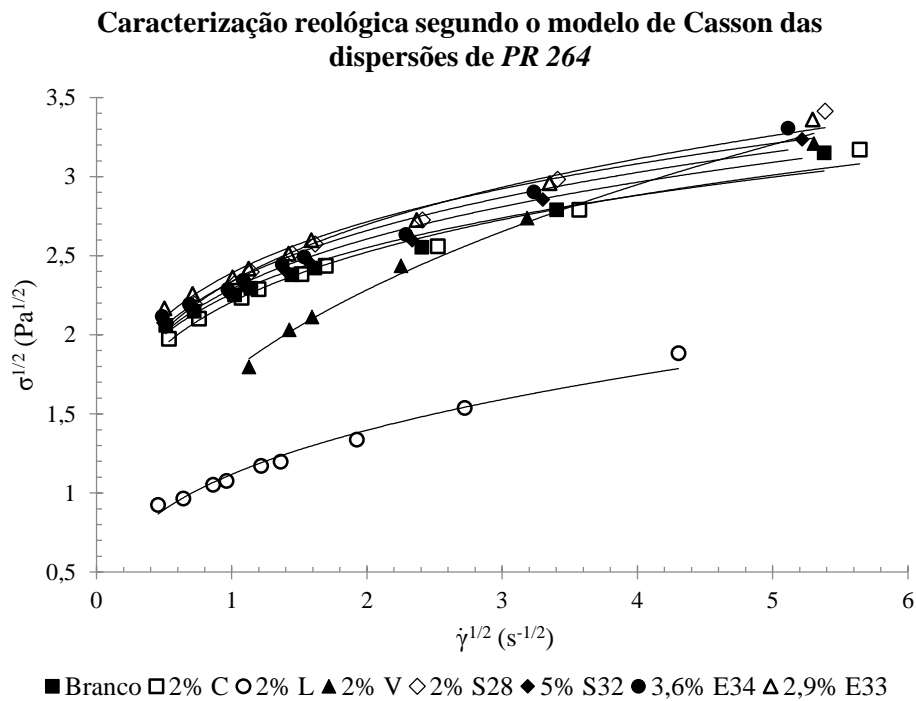


Figura 4.17 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PR 264*

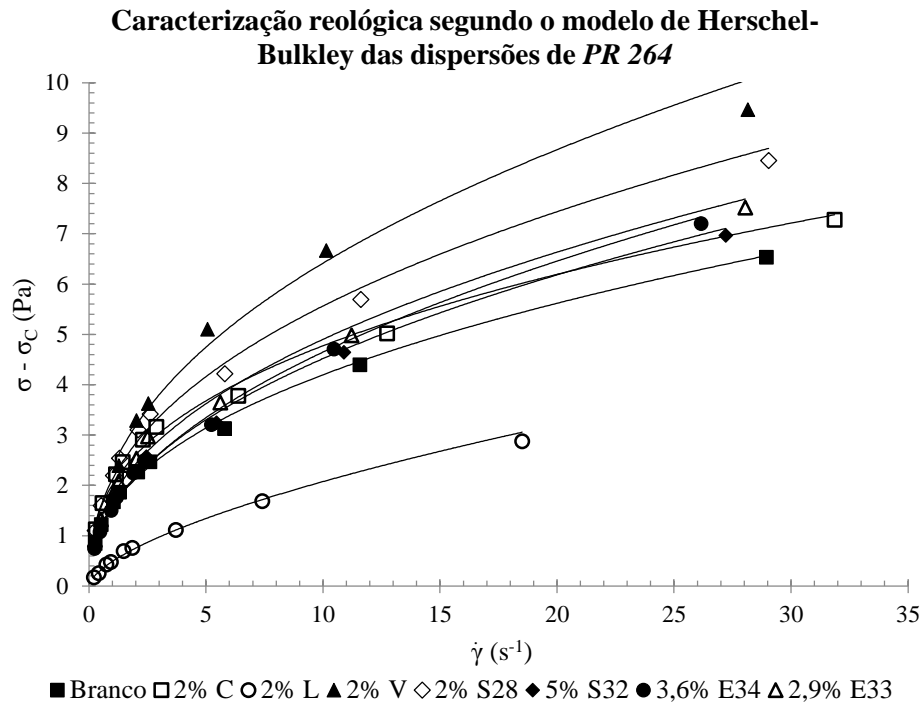


Figura 4.18 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 264

Através da análise da Figura 4.17 e da Figura 4.18 distingue-se indubitavelmente que a presença do dispersante L na dispersão de PR 264 melhora de forma radical o comportamento reológico da dispersão, reduzindo a tensão de cedência e a viscosidade para uma vasta gama de taxas de cisalhamento. É impossível ler directamente a viscosidade da Figura 4.18, no entanto, pode ter-se a noção de qual é a dispersão menos viscosa para uma dada taxa de cisalhamento. Ao estar a ser imposta na dispersão uma taxa de cisalhamento, é possível medir uma tensão de cisalhamento, que será tanto maior quanto maior for a resistência ao escoamento do fluído, ou seja, quanto maior for a viscosidade.

Pela Figura 4.17 pode observar-se que o dispersante V também permite de certa forma reduzir a tensão de cedência destas dispersões.

Tabela 4.7 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PR 264*

| 8% <i>PR 264</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|---------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 3,403 | 0,330 | 1,594 | 0,421 |
| 2% C | 2,781 | 0,376 | 2,011 | 0,375 |
| 2% L | 0,682 | 0,522 | 0,488 | 0,629 |
| 2% V | 0,841 | 0,492 | 2,358 | 0,435 |
| 2% S28 | 3,215 | 0,527 | 2,121 | 0,419 |
| 5% S32 | 3,514 | 0,396 | 1,595 | 0,452 |
| 3,6% E34 | 3,738 | 0,548 | 1,560 | 0,475 |
| 2,9% E33 | 3,785 | 0,465 | 1,794 | 0,437 |

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PR 264* representadas na Figura 4.17 e na Figura 4.18. Através da avaliação dos resultados desta tabela certifica-se que o dispersante L proporciona a melhoria mais significativa relativamente ao comportamento reológico da dispersão, pois permite reduzir a tensão de cedência, tornar a dispersão mais Newtoniana e diminuir a viscosidade para uma ampla gama de taxas de cisalhamento (o que na Figura 4.17 e na Figura 4.18 pode ser visto por as taxas de cisalhamento originarem menores tensões de cisalhamento nas dispersões de *PR 264*). No entanto, para taxas de cisalhamento muito elevadas, é a dispersão “branca” que apresenta a menor viscosidade limitante.

Optimização da Dispersão de Pigmentos

Tendo observado que o dispersante L proporciona o melhor comportamento reológico das dispersões de *PR 264*, procede-se então à optimização destas dispersões, onde foi determinada a percentagem mássica óptima de dispersante. Com a percentagem mássica de dispersante definida, foi-se elevando a percentagem mássica de pigmento na dispersão, salvaguardando sempre o razoável comportamento reológico desta. As curvas de fluxo das dispersões estudadas durante a etapa de optimização encontram-se representadas na Figura 4.19 e na Figura 4.20.

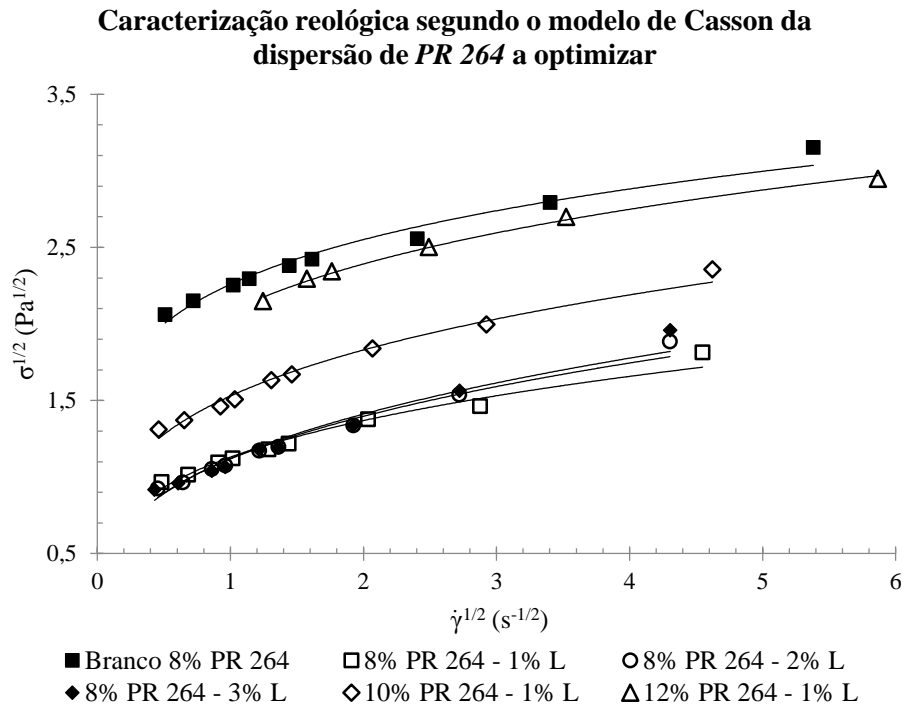


Figura 4.19 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de PR 264 a otimizar com o dispersante L

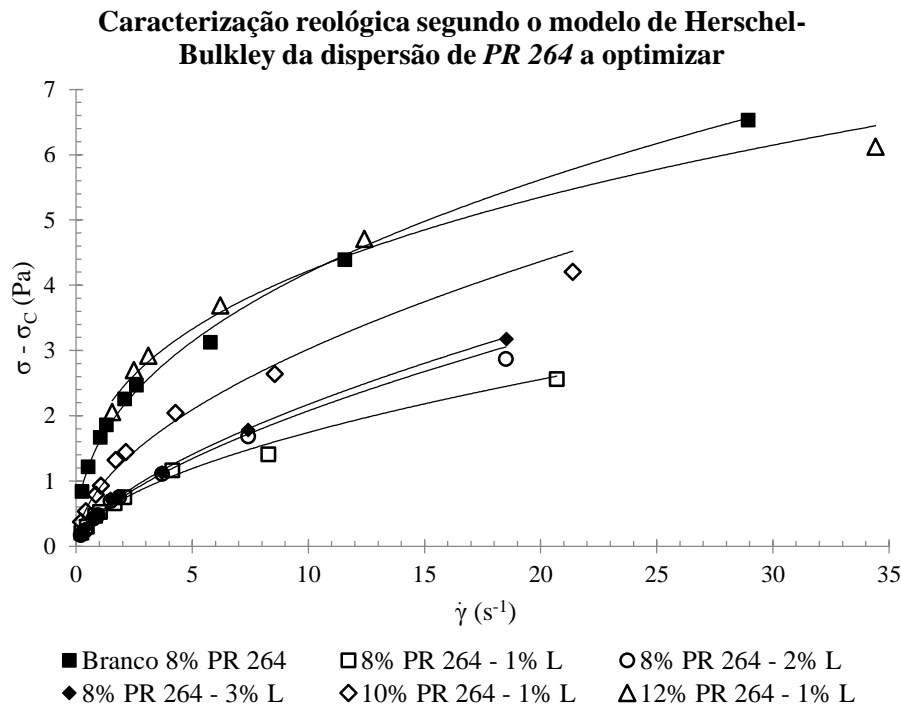


Figura 4.20 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de PR 264 a otimizar com o dispersante L

Através das curvas de fluxo da Figura 4.19 e da Figura 4.20 pode afirmar-se que o efeito do dispersante L na dispersão de *PR 264* não varia muito para fracções mássicas de dispersante entre 1% e 3%. No entanto, a dispersão com apenas 1% de dispersante L demonstra um comportamento com características mais pseudoplásticas.

Com a optimização da dispersão de *PR 264* foi possível alcançar uma percentagem mássica de pigmento de 12% para apenas uma quantidade de dispersante equivalente a 1% da massa total da dispersão. Pela Figura 4.20, comparativamente com a dispersão “branca”, esta dispersão optimizada apresenta um comportamento pseudoplástico mais acentuado.

Tabela 4.8 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de *PR 264* a otimizar

| <i>PR 264</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco 8% <i>PR 264</i> | 3,403 | 0,330 | 1,594 | 0,421 |
| 8% <i>PR 264</i> - 2% L | 0,682 | 0,522 | 0,488 | 0,629 |
| 8% <i>PR 264</i> - 1% L | 0,730 | 0,444 | 0,490 | 0,551 |
| 8% <i>PR 264</i> - 3% L | 0,660 | 0,672 | 0,512 | 0,628 |
| 10% <i>PR 264</i> - 1% L | 1,340 | 0,412 | 0,890 | 0,531 |
| 12% <i>PR 264</i> - 1% L | 2,564 | 0,114 | 1,918 | 0,342 |

Os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PR 264* apresentadas na Figura 4.19 e na Figura 4.20 encontram-se apresentados na Tabela 4.8. Segundo esta tabela pode confirmar-se que as dispersões com 8% de *PR 264* e com 2% e 3% de dispersante L apresentam uma menor plasticidade (menor tensão de cedência), um comportamento com características mais próximas de fluído Newtoniano e ainda menor viscosidade para taxas de cisalhamento muito baixas a altas. Como a dispersão com apenas 1% de dispersante L possui umas propriedades reológicas não muito diferentes das dispersões com 2% e 3% deste mesmo dispersante, esta acaba por ser a hipótese de optimização mais viável para a utilização à escala industrial.

Também pela Tabela 4.8 verifica-se que a dispersão de *PR 264* que se alcançou com a optimização (12% *PR 264* - 1% L) para além de apresentar um comportamento pseudoplástico mais acentuado, possui também um maior índice de consistência (relativo à viscosidade ou à tensão de cisalhamento que se faz sentir, a uma taxa de cisalhamento unitária). No entanto, é a dispersão optimizada que possui uma menor viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Com o aumento da quantidade de pigmento na dispersão, e conseqüentemente da concentração volúmica de pigmento, as partículas de pigmento estão mais próximas umas das outras, o que faz com que exista um maior contacto entre as partículas de pigmento, o que por sua

vez origina uma maior resistência ao fluxo da dispersão. Isto justifica o facto de à medida que a quantidade de pigmento na dispersão aumenta, a tensão de cedência e a viscosidade da dispersão também aumentam. No caso da pseudoplasticidade, este fenómeno dá-se porque existe uma orientação das partículas no seio da dispersão à medida que as taxas de cisalhamento aumentam, como tal, se a quantidade de partículas aumentar existe uma maior quantidade de partículas a orientar na direcção da força de cisalhamento aplicada, resultando portanto no aumento da pseudoplasticidade.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Depois da optimização da dispersão de *PR 264* é conveniente avaliar se o envelhecimento em repouso das dispersões origina alguma modificação no comportamento reológico destas. As curvas de fluxo das dispersões envelhecidas estudadas na fase de optimização da dispersão encontram-se representadas na Figura 4.21 e na Figura 4.22.

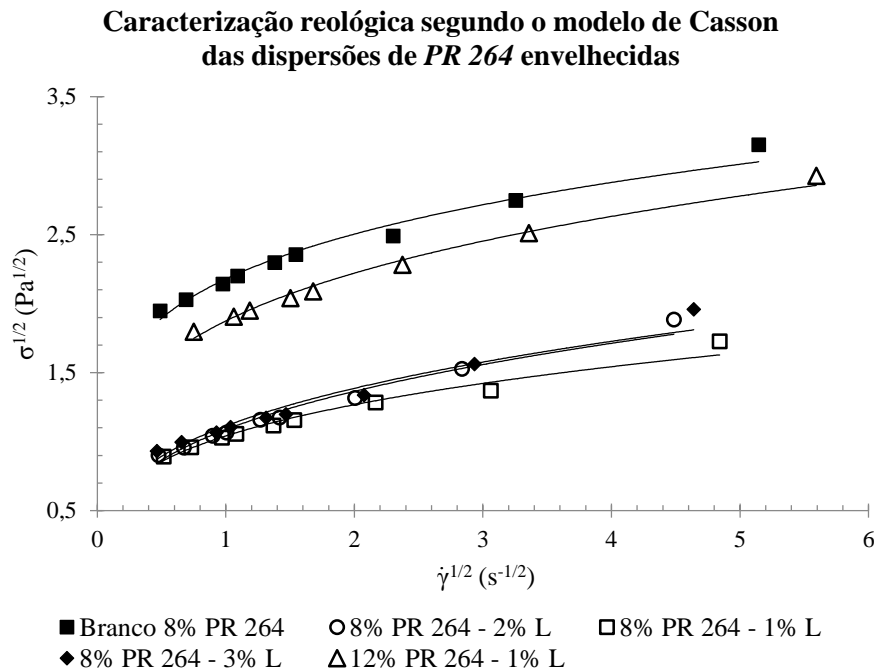


Figura 4.21 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PR 264* envelhecidas (24h)

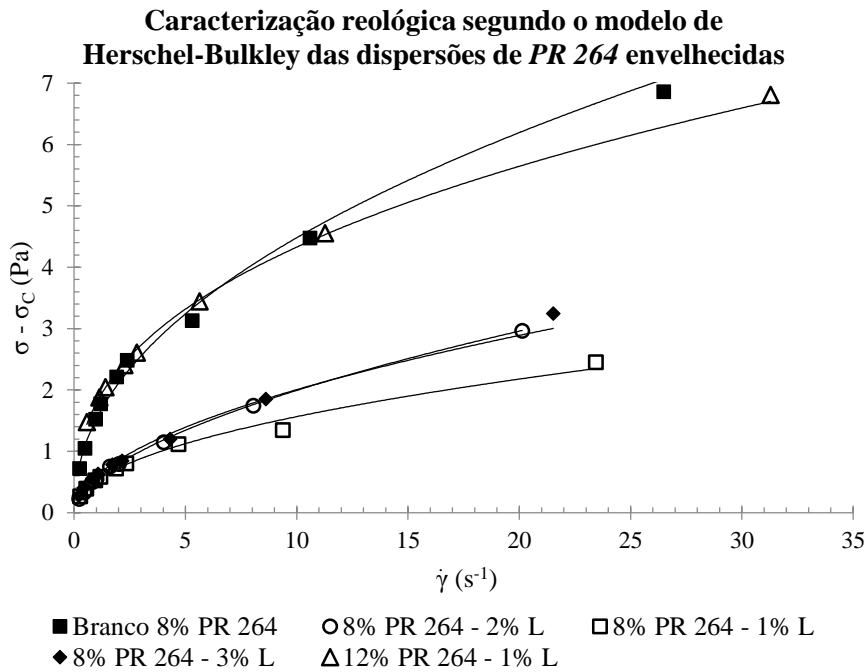


Figura 4.22 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PR 264 envelhecidas (24h)

Analisando a Figura 4.21 e a Figura 4.22 percebe-se que o envelhecimento em repouso destas dispersões (24h) não influenciou muito o comportamento reológico das dispersões, no entanto, para compreender melhor a dimensão deste efeito recorre-se à Tabela 4.9, que compara os parâmetros reológicos das dispersões antes e depois do envelhecimento.

Tabela 4.9 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de PR 264 envelhecidas (24h)

| PR 264 | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-----------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco 8% PR 264 (t = 0h) | 3,403 | 0,330 | 1,594 | 0,421 |
| Branco 8% PR 264 (t = 24h) | 3,072 | 0,458 | 1,528 | 0,467 |
| 8% PR 264 - 2% L (t = 0h) | 0,682 | 0,522 | 0,488 | 0,629 |
| 8% PR 264 - 2% L (t = 24h) | 0,590 | 0,518 | 0,537 | 0,570 |
| 8% PR 264 - 1% L (t = 0h) | 0,730 | 0,444 | 0,490 | 0,551 |
| 8% PR 264 - 1% L (t = 24h) | 0,533 | 0,405 | 0,523 | 0,476 |
| 8% PR 264 - 3% L (t = 0h) | 0,660 | 0,672 | 0,512 | 0,628 |
| 8% PR 264 - 3% L (t = 24h) | 0,595 | 0,579 | 0,596 | 0,527 |
| 12% PR 264 - 1% L (t = 0h) | 2,564 | 0,114 | 1,918 | 0,342 |
| 12% PR 264 - 1% L (t = 24h) | 1,759 | 0,344 | 1,790 | 0,384 |

O efeito do repouso prolongado durante 24h nas dispersões de *PR 264*, numa perspectiva geral, provocou a diminuição das tensões de cedência, dos índices de pseudoplasticidade e das viscosidades limitantes, e ainda o aumento do índice de consistência.

A presença do dispersante L nas dispersões de *PR 264* impediu a sedimentação das partículas de pigmento. No entanto, verificou-se o aumento da viscosidade e da pseudoplasticidade, o que sugere o desenvolvimento de uma estrutura floculada entre as partículas de pigmento e o dispersante L.

No caso da dispersão “branca” e da dispersão otimizada verificaram-se os efeitos contrários, o que se deveu desta vez à sedimentação das partículas, pois no caso destas duas dispersões existe pouco ou nenhum dispersante para uma determinada quantidade de pigmento, o que compromete a estabilidade relativamente à sedimentação da dispersão.

4.3.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

A análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PR 264* é fundamental para validar os resultados anteriores, mais precisamente a eficiência do dispersante L. A análise microscópica destas dispersões (Figura 4.23) revela que as dispersões com 8% de pigmento, e 1% e 2% de dispersante (percentagens referentes às fracções mássicas) apresentam várias partículas de grandes dimensões, o que indica que se as dispersões tivessem o mesmo grau de dispersão, o comportamento reológico destas dispersões piorava. No entanto, para todas as outras dispersões, nomeadamente a “branca” e a otimizada, o grau de dispersão pode ser considerado equivalente, o que permite validar os resultados da optimização da dispersão de *PR 264*.

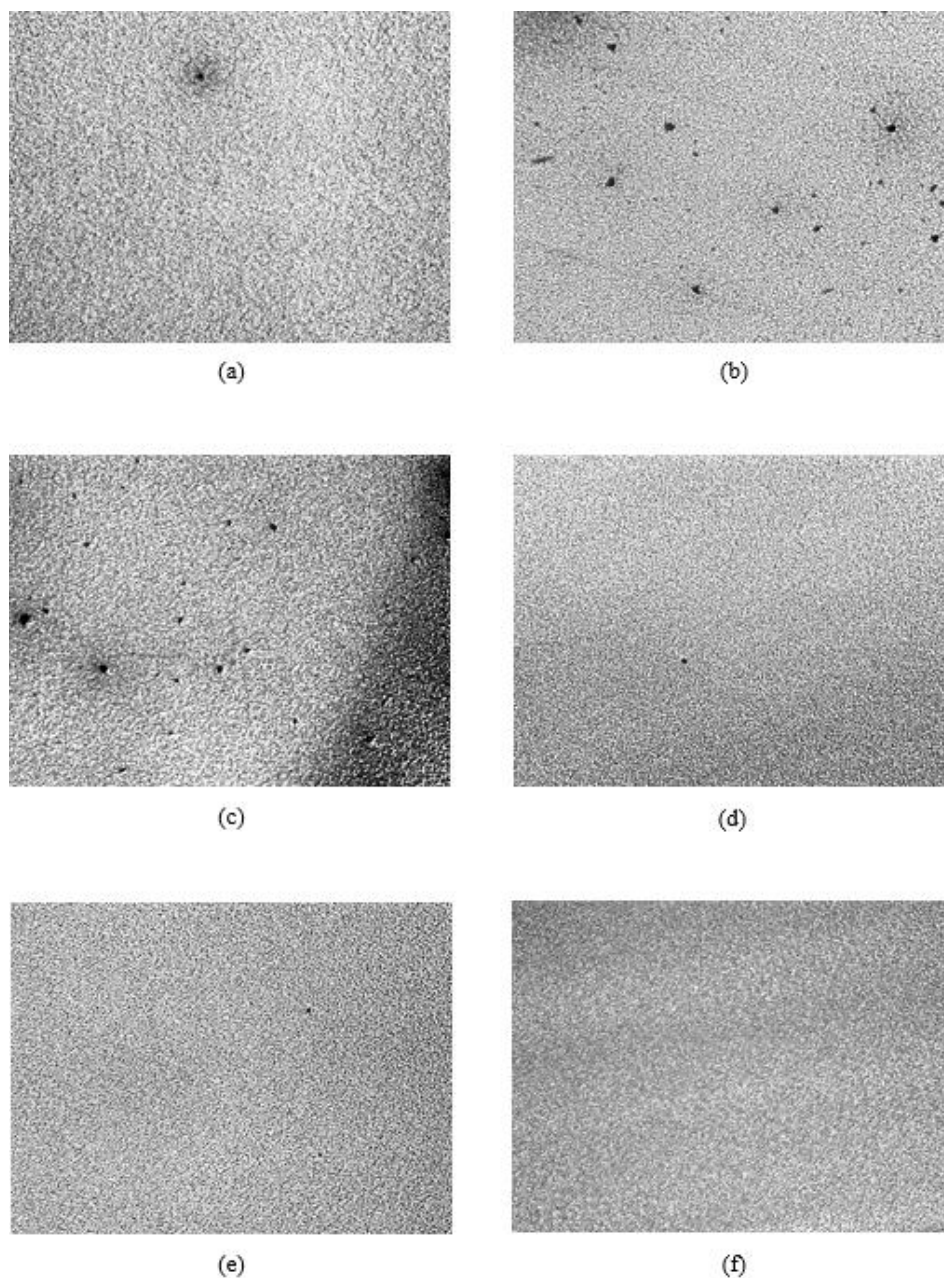


Figura 4.23 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de PR 264: (a) Branco 8% PR 264, (b) 8% PR 264 - 2% L, (c) 8% PR 264 - 1% L, (d) 8% PR 264 - 3% L, (e) 10% PR 264 - 1% L e (f) 12% PR 264 - 1% L

4.4. Indofast[®] Violet (PV 23)

4.4.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Com vista a melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PV 23* foram introduzidos nas dispersões diversos dispersantes, onde a percentagem mássica da componente activa dos vários dispersantes utilizados é uma constante que corresponde a 2% da massa total da dispersão. Numa primeira fase, o estudo do comportamento reológico destas dispersões foi realizado para uma percentagem mássica de pigmento na dispersão de 5%. Para caracterizar os comportamentos reológicos das dispersões de *PV 23*, com e sem dispersantes, é fundamental representar as seguintes curvas de fluxo das dispersões (Figura 4.24 e Figura 4.25).

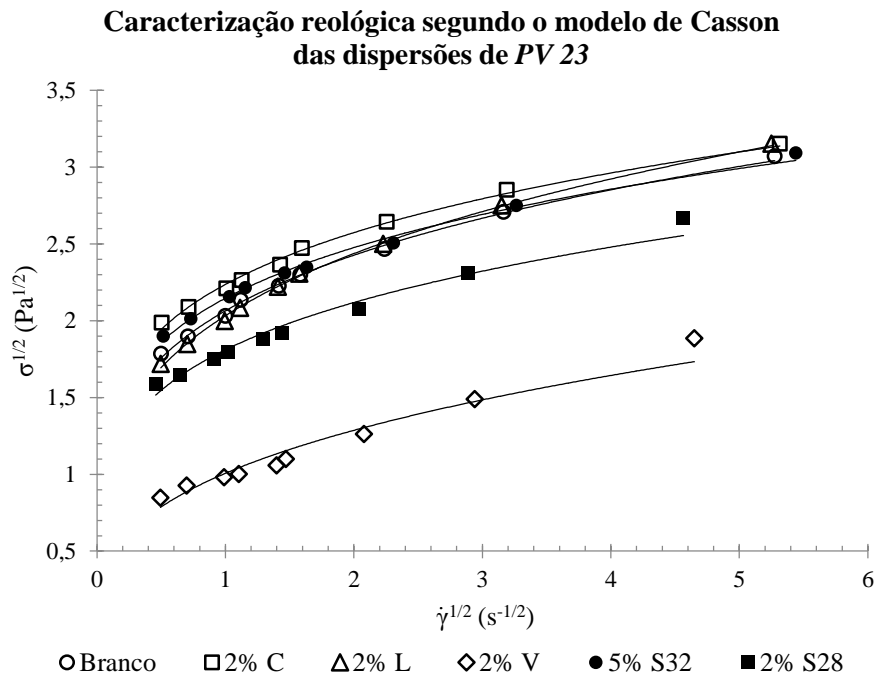


Figura 4.24 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PV 23*

Caracterização reológica segundo o modelo de Herschel-Bulkley das dispersões de PV 23

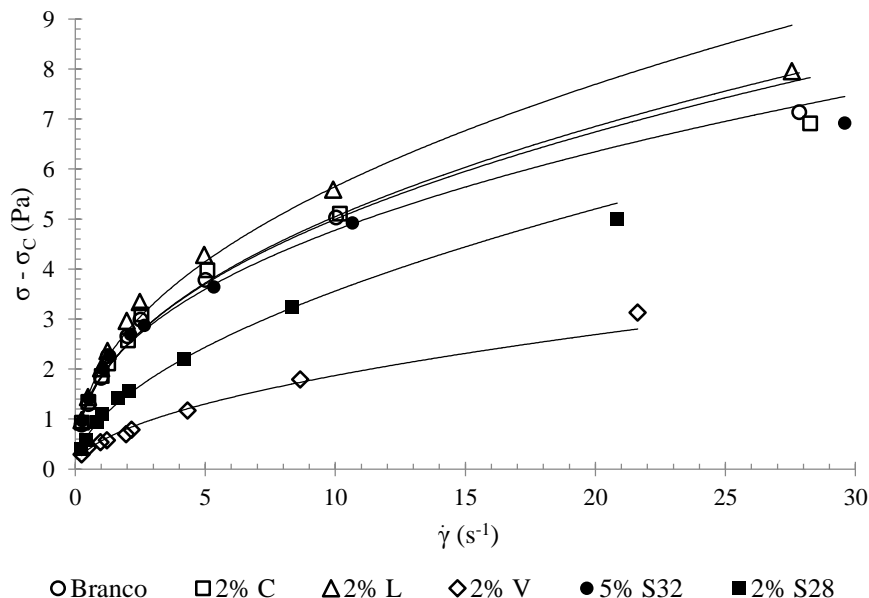


Figura 4.25 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PV 23

Através da análise visual da Figura 4.24 e da Figura 4.25 podem diferenciar-se principalmente duas dispersões, a com o dispersante V e a com o dispersante S28. Ambos os dispersantes fazem com que as taxas de cisalhamento do fuso originem menores tensões de cisalhamento na dispersão, o que se traduz por uma redução da viscosidade. Pela observação das curvas de fluxo da Figura 4.24 também se pode constatar que o dispersante V tem a capacidade de enfraquecer as propriedades plásticas da dispersão, isto é, permite reduzir a tensão de cedência da dispersão.

Tabela 4.10 – Parâmetros reológicos das dispersões de PV 23

| 5% PV 23 (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 2,304 | 0,297 | 1,832 | 0,440 |
| 2% C | 3,023 | 0,199 | 1,845 | 0,433 |
| 2% L | 1,977 | 0,366 | 2,025 | 0,446 |
| 2% V | 0,426 | 0,581 | 0,560 | 0,524 |
| 2% S28 | 2,118 | 0,445 | 1,011 | 0,547 |
| 5% S32 | 2,643 | 0,247 | 1,860 | 0,410 |

Os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de PV 23 representadas na Figura 4.24 e na Figura 4.25 encontram-se reunidos na Tabela 4.10. Pela análise dos resultados apresentados nesta tabela confirma-se que o dispersante V melhora o

comportamento reológico desta dispersão de pigmentos, nomeadamente pela redução da tensão de cedência, diminuição do índice de consistência e ainda por atenuar o comportamento pseudoplástico da dispersão. O dispersante S28, não tão eficiente como o dispersante V, permite também reduzir a viscosidade da dispersão para taxas de cisalhamento muito baixas a médias, no entanto, tem uma maior capacidade para enfraquecer as propriedades pseudoplásticas da dispersão. O dispersante que permite obter uma menor viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas é o dispersante C, contudo, numa perspectiva mais geral, este piora ainda mais a reologia da dispersão de PV 23.

Optimização da Dispersão de Pigmentos

Visto que é o dispersante V que proporciona o melhor comportamento reológico das dispersões de PV 23, avança-se portanto para a etapa de optimização da dispersão em causa. Na primeira fase desta etapa é necessário determinar a percentagem mássica de dispersante V que mais facilita o fluxo da dispersão. Na segunda fase desta etapa de optimização, para a dispersão que contém a quantidade óptima de dispersante V, é pretendido elevar a quantidade de pigmento na dispersão sem comprometer em demasia o comportamento reológico da dispersão. Na Figura 4.26 e na Figura 4.27 estão representadas as curvas de fluxo das dispersões estudadas durante a etapa de optimização da dispersão de PV 23.

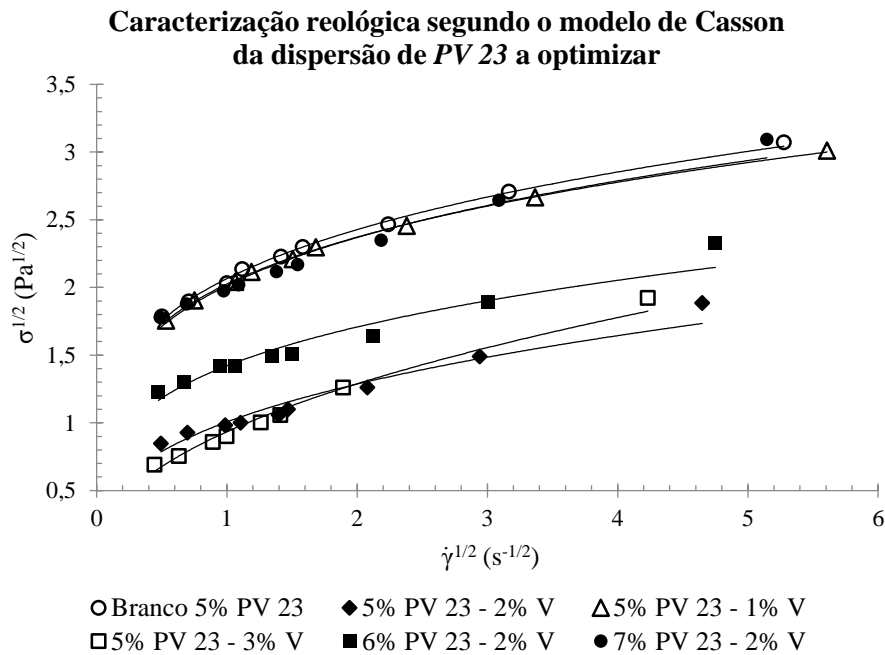


Figura 4.26 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de PV 23 a otimizar com o dispersante V

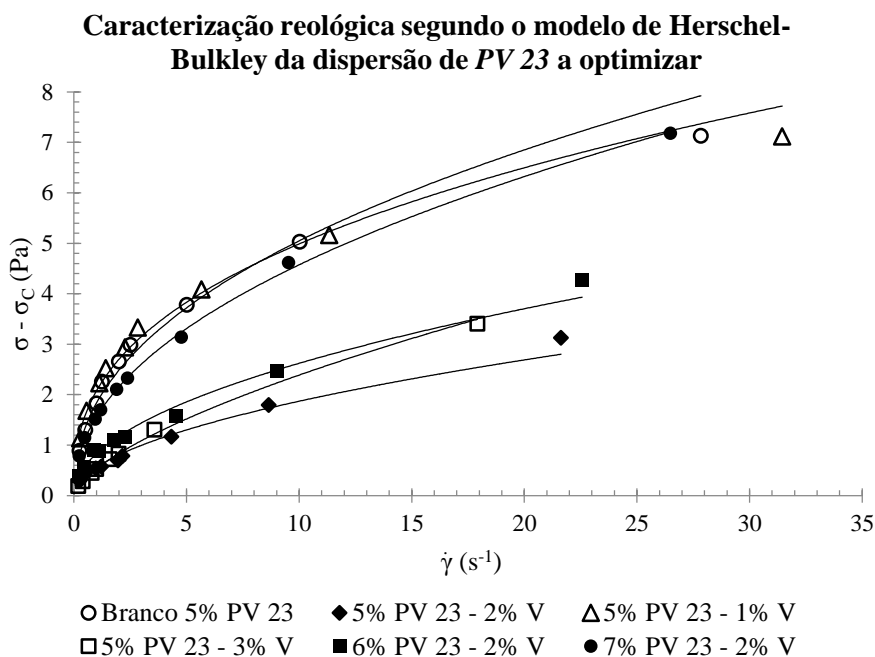


Figura 4.27 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de PV 23 a otimizar com o dispersante V

Recorrendo à análise visual da Figura 4.26 e da Figura 4.27 nota-se que a dispersão de PV 23 com apenas um 1% de dispersante V apresenta um comportamento reológico não muito diferente da dispersão “branca”. No entanto, a partir de uma quantidade de dispersante de 2% da massa total da dispersão, a dispersão adquire um comportamento reológico muito mais favorável.

Uma dispersão com 3% de dispersante V já não favorece muito mais o comportamento reológico da dispersão, contudo, permite tornar a dispersão menos pseudoplástica. Posto isto, a hipótese mais viável para implementação na indústria trata-se da dispersão com apenas 2% de dispersante V. Para esta quantidade de dispersante foi possível elevar a percentagem mássica de pigmento PV 23 na dispersão em 2%, onde esta dispersão otimizada, para taxas de cisalhamento não muito altas, ainda possui uma viscosidade ligeiramente menor do que a da dispersão “branca”.

Tabela 4.11 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de PV 23 a otimizar

| PV 23 (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-----------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco 5% PV 23 | 2,304 | 0,297 | 1,832 | 0,440 |
| 5% PV 23 - 2% V | 0,426 | 0,581 | 0,560 | 0,524 |
| 5% PV 23 - 1% V | 1,945 | 0,236 | 2,075 | 0,381 |
| 5% PV 23 - 3% V | 0,289 | 0,798 | 0,531 | 0,653 |
| 6% PV 23 - 2% V | 1,119 | 0,664 | 0,833 | 0,498 |
| 7% PV 23 - 2% V | 2,379 | 0,472 | 1,561 | 0,467 |

Na Tabela 4.11 estão reunidos os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PV 23* apresentadas na Figura 4.26 e na Figura 4.27. Através desta tabela confirma-se que as dispersões com 2% e 3% de dispersante *V* possuem propriedades plásticas menos significativas, pois a tensão de cedência da dispersão foi consideravelmente reduzida. Para além disso, os baixos índices de consistência indicam que à taxa de cisalhamento unitária estas dispersões apresentam uma menor viscosidade, e os relativamente altos índices de pseudoplasticidade revelam que a dispersão se aproxima um pouco mais do comportamento Newtoniano.

A dispersão de *PV 23* com 3% de dispersante *V* permite alcançar um melhor comportamento reológico, no entanto, verificou-se que a dispersão com esta quantidade de dispersante tornava-se instável, originando um sistema heterogéneo que acabou por formar duas fases distintas, em que a fase menos densa continha muito menos partículas de pigmento do que a fase mais densa (fenómeno de sinérese).

Em relação à dispersão de *PV 23* com apenas 1% de dispersante *V*, apesar de esta apresentar um pior comportamento reológico, é a dispersão que possui uma menor viscosidade para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Relativamente à dispersão otimizada (7% *PV 23* - 2% *V*), o aumento de 2% na percentagem mássica de pigmento na dispersão complicou o comportamento reológico da mesma, o que se deve ao aumento da concentração volúmica de pigmento. Este aumento proporciona uma aproximação das partículas de pigmento, o que faz com que o contacto entre as partículas de pigmento seja promovido, produzindo uma maior resistência ao fluxo da dispersão. Mesmo assim, a dispersão otimizada apresenta um índice de consistência inferior à dispersão “branca”, o que se traduz por um valor inferior de viscosidade para a taxa de cisalhamento unitária, no entanto, pela Figura 4.27, verifica-se que a dispersão otimizada só não é menos viscosa que a dispersão branca para taxas de cisalhamento elevadas. Para além disso, pode confirmar-se também que com a optimização da dispersão proporcionou-se um ligeiro agravamento das propriedades plásticas e ainda, uma leve redução do comportamento pseudoplástico da dispersão.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Após terminada a fase de optimização da dispersão de *PV 23* é oportuno verificar se o envelhecimento das dispersões em repouso provoca alguma alteração no comportamento reológico das mesmas. Na Figura 4.28 e na Figura 4.29 estão representadas as curvas de fluxo das dispersões de *PV 23* envelhecidas que foram estudadas na etapa de optimização da dispersão.

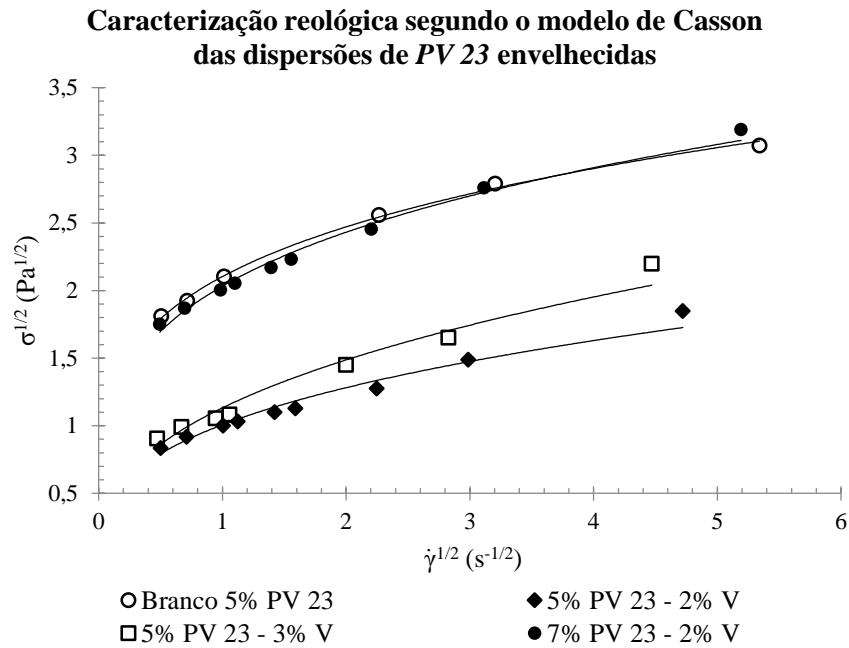


Figura 4.28 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PV 23 envelhecidas (48h)

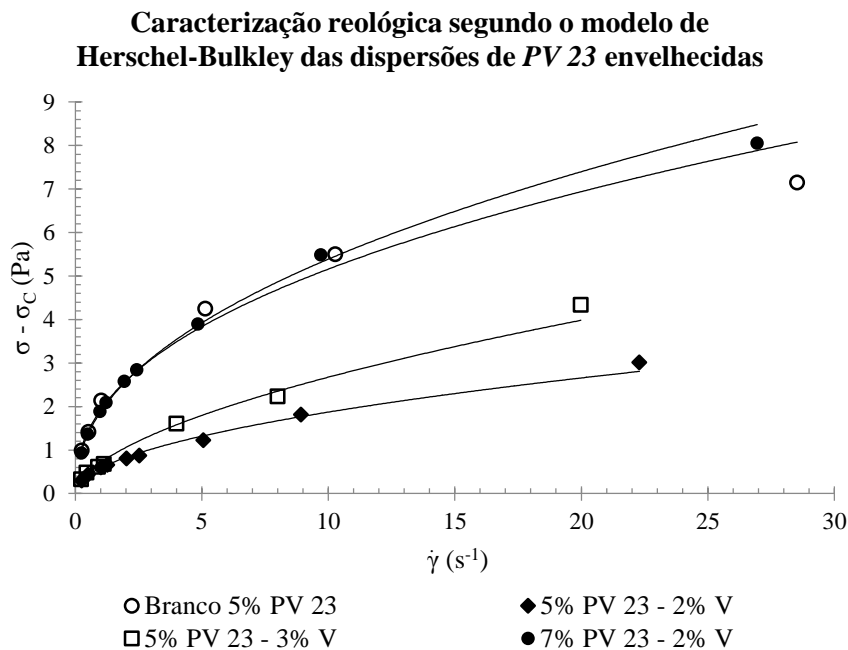


Figura 4.29 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PV 23 envelhecidas (48h)

Pela análise das curvas de fluxo das dispersões envelhecidas dispostas na Figura 4.28 e na Figura 4.29 verificou-se que o comportamento das dispersões envelhecidas é, à exceção da dispersão com uma percentagem mássica de dispersante V de 3%, onde se verificam principalmente um aumento da tensão de cedência e da pseudoplasticidade. Estes acontecimentos

podem ser explicados pela instabilidade desta dispersão, mais especificamente, pelo fenómeno de sinérese que ocorre no seio da dispersão (floculação seguida da sedimentação dos flocos formados).

Tabela 4.12 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PV 23* envelhecidas (48h)

| <i>PV 23</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|----------------------------------|-----------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Branco 5% <i>PV 23</i> (t = 0h) | 2,304 | 0,297 | 1,832 | 0,440 |
| Branco 5% <i>PV 23</i> (t = 48h) | 2,288 | 0,173 | 1,927 | 0,428 |
| 5% <i>PV 23</i> - 2% V (t = 0h) | 0,426 | 0,581 | 0,560 | 0,524 |
| 5% <i>PV 23</i> - 2% V (t = 48h) | 0,403 | 0,425 | 0,585 | 0,505 |
| 5% <i>PV 23</i> - 3% V (t = 0h) | 0,289 | 0,798 | 0,531 | 0,653 |
| 5% <i>PV 23</i> - 3% V (t = 48h) | 0,497 | 1,106 | 0,713 | 0,575 |
| 7% <i>PV 23</i> - 2% V (t = 0h) | 2,379 | 0,472 | 1,561 | 0,467 |
| 7% <i>PV 23</i> - 2% V (t = 48h) | 2,131 | 0,430 | 1,880 | 0,457 |

Na Tabela 4.12 estão dispostos os valores dos parâmetros reológicos das dispersões antes e depois do envelhecimento, em que através da comparação destes valores é possível constatar que o envelhecimento em repouso destas dispersões provoca leves reduções das tensões de cedência, das viscosidades limitantes e dos índices de pseudoplasticidade e ainda um ligeiro aumento dos índices de consistência. Neste caso, as consequências do efeito do envelhecimento são ténues, no entanto, sugerem a ocorrência de fenómenos de sedimentação diferenciada das partículas de *PV 23*.

Pela Tabela 4.12 também é possível verificar a instabilidade da dispersão, neste caso todos os parâmetros reológicos foram agravados, o que indica que se trata de uma dispersão altamente floculada.

4.4.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

Para validar os resultados anteriores é fundamental recorrer à análise dos tamanhos de partículas das dispersões de *PV 23*. Através da análise microscópica de algumas dispersões (Figura 4.30) verifica-se que os graus de dispersão das dispersões estudadas são equiparáveis, o que valida todos os resultados que foram apresentados anteriormente. Todavia, nota-se um ligeiro aumento do grau de dispersão quando a dispersão possui uma maior quantidade de dispersante V (3%), o que se pode dever ao facto de a dispersão durante o processo de dispersão possuir uma

menor viscosidade, o que facilita a desaglomeração das partículas. No entanto, este facto é insignificante para o caso, visto que se trata de uma dispersão instável.

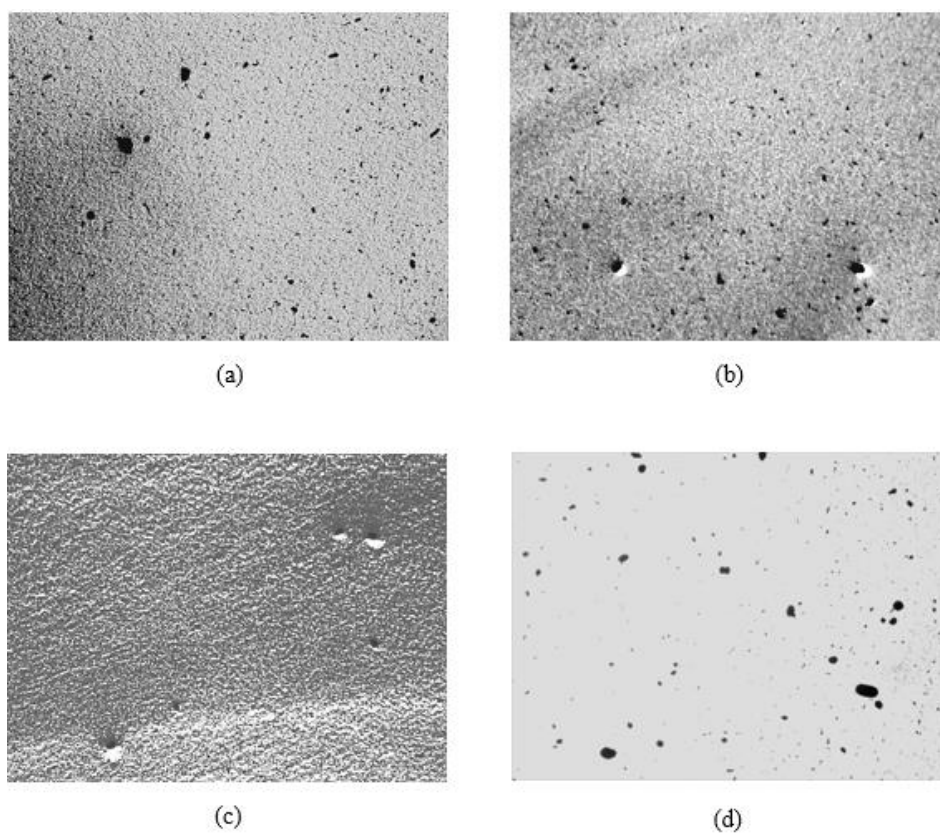


Figura 4.30 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PV 23*: (a) Branco 5% *PV 23*, (b) 5% *PV 23* - 2% V, (c) 5% *PV 23* - 3% V e (d) 7% *PV 23* - 2% V

4.5. PV Fast Orange (PO 43)

4.5.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Com o intuito de melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PO 43*, recorreu-se mais uma vez à incorporação de dispersantes nas dispersões, sendo que a percentagem mássica da componente activa dos dispersantes utilizados é uma constante, correspondendo a 2% da massa total da dispersão. Relativamente ao pigmento, o estudo do comportamento reológico destas dispersões foi iniciado para uma percentagem mássica de pigmento na dispersão de 6%.

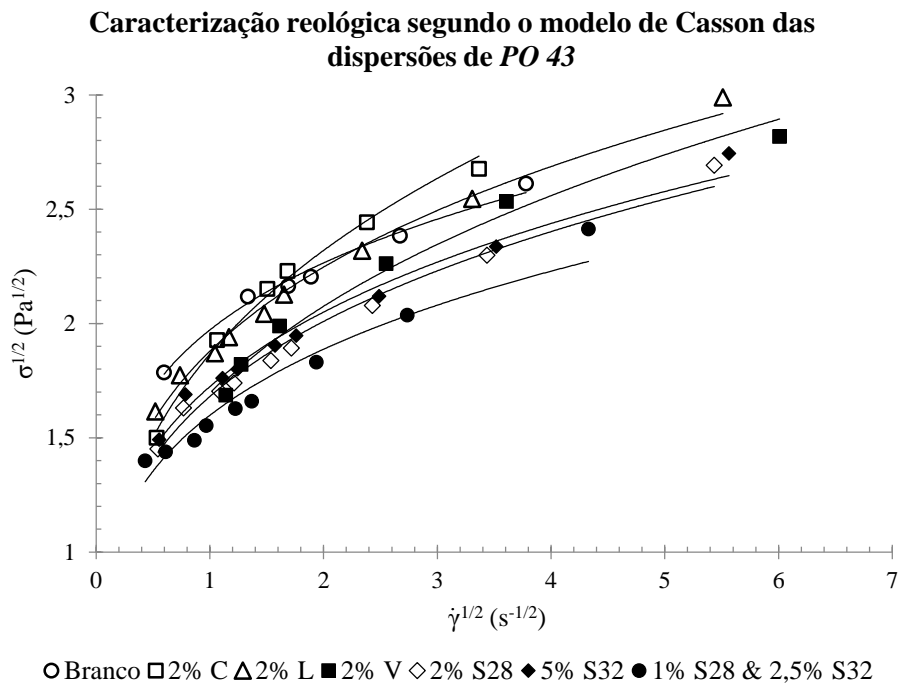


Figura 4.31 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PO 43*

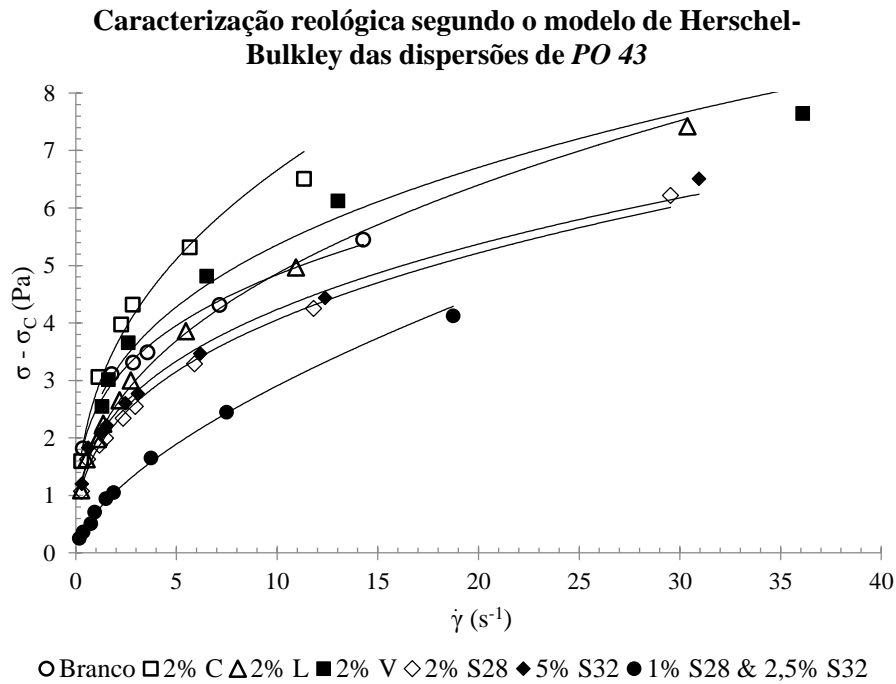


Figura 4.32 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PO 43

Pela análise visual da Figura 4.31 e da Figura 4.32 é visível que o dispersante que mais significativamente contribui para a melhoria do comportamento reológico das dispersões é na verdade uma combinação de dispersantes, designadamente, S28 & S32. Pela curvatura da curva da dispersão de PO 43 com estes dispersantes percebe-se que esta dispersão apresenta uma menor pseudoplasticidade, e pelo facto de as tensões de cisalhamento não aumentarem tanto com as taxas de cisalhamento entende-se que a dispersão possui menores valores de viscosidade para uma vasta gama de taxas de cisalhamento. Como já foi referido, é impossível ler directamente a viscosidade das curvas de fluxo, neste caso da Figura 4.32, no entanto, pode ter-se a noção de qual é a dispersão menos viscosa para uma dada taxa de cisalhamento. Ao estar a ser imposta na dispersão uma taxa de cisalhamento, é possível medir uma tensão de cisalhamento, que será tanto maior quanto maior for a resistência ao escoamento do fluído, ou seja, quanto maior for a viscosidade.

Tabela 4.13 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PO 43*

| 6% <i>PO 43</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 1,375 | 0,423 | 2,479 | 0,291 |
| 2% C | 0,658 | 0,559 | 2,767 | 0,381 |
| 2% L | 1,520 | 0,441 | 1,947 | 0,397 |
| 2% V | 0,305 | 0,140 | 2,542 | 0,324 |
| 2% S28 | 1,035 | 0,413 | 1,758 | 0,363 |
| 5% S32 | 1,027 | 0,412 | 1,919 | 0,344 |
| 1% S28 & 2,5% S32 | 1,707 | 0,588 | 0,698 | 0,620 |

Os valores dos parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PO 43* foram recolhidos e apresentados na Tabela 4.13. Pela observação desta tabela confirmam-se as constatações que foram retiradas através da análise da Figura 4.31 e da Figura 4.32, isto é, que a presença da combinação de dispersantes S28 & S32 na dispersão reduz a viscosidade da mesma para uma vasta gama de taxas de cisalhamento, particularmente para a taxa de cisalhamento unitária (índice de consistência), e ainda que torna a dispersão menos pseudoplástica, aproximando-se portanto um pouco mais do comportamento Newtoniano.

A incorporação do dispersante V na dispersão, apesar de não reduzir a pseudoplasticidade e a viscosidade da mesma para taxas de cisalhamento baixas a altas, permite diminuir o comportamento plástico da dispersão de *PO 43*, o que se verifica pela redução da tensão de cedência. Para além disso, o dispersante V é o que permite atribuir à dispersão de *PO 43* uma menor viscosidade para taxas de cisalhamento muito elevadas.

É de salientar que não foi realizado nenhum trabalho de optimização para as dispersões de *PO 43*, o que se deveu à escassez da quantidade de dispersante S32 disponível.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Foi estudado o efeito do envelhecimento na dispersão “branca” e nas dispersões que foi possível melhorar o comportamento reológico, designadamente, nas dispersões que contêm os dispersantes S28 & S32 e V. As curvas de fluxo das dispersões de *PO 43* envelhecidas encontram-se representadas na Figura 4.33 e na Figura 4.34.

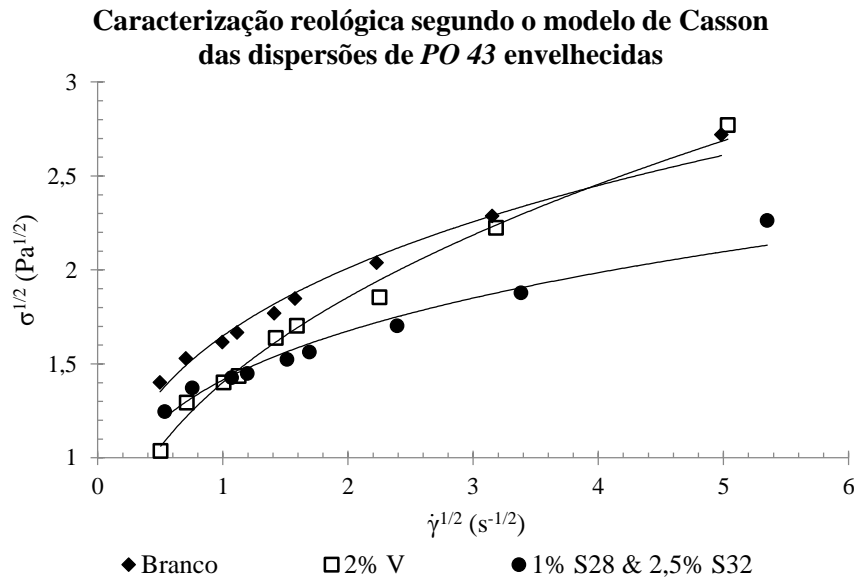


Figura 4.33 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de *PO 43* envelhecidas (24h)

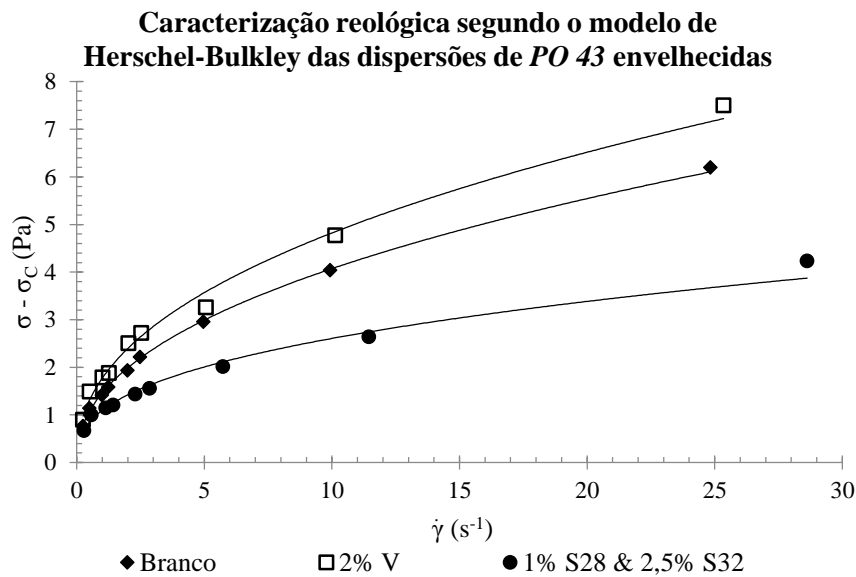


Figura 4.34 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de *PO 43* envelhecidas (24h)

Através da análise da Figura 4.33 e da Figura 4.34 verifica-se que o repouso (durante 24h) da dispersão com a combinação dos dispersantes S28 & S32 provoca um enorme agravamento das propriedades pseudoplásticas. No entanto, para os casos da dispersão “branca” e da dispersão com o dispersante V, observa-se um efeito contrário, apesar de não tão drástico.

Relativamente às tensões de cedência e às viscosidades para gamas intermédias de taxas de cisalhamento das dispersões, observa-se uma diminuição destas duas propriedades com o

envelhecimento em repouso das dispersões, à excepção da dispersão com os dispersantes S28 & S32, que sofre um aumento da sua viscosidade para taxas de cisalhamento intermédias.

Tabela 4.14 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PO 43* envelhecidas (24h)

| 6% <i>PO 43</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-----------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Branco (t = 0h) | 1,375 | 0,423 | 2,479 | 0,291 |
| Branco (t = 24h) | 1,191 | 0,604 | 1,462 | 0,445 |
| 2% V (t = 0h) | 0,305 | 0,140 | 2,542 | 0,324 |
| 2% V (t = 24h) | 0,175 | 0,872 | 1,773 | 0,435 |
| 1% S28 & 2,5% S32 (t = 0h) | 1,707 | 0,588 | 0,698 | 0,620 |
| 1% S28 & 2,5% S32 (t = 24h) | 0,882 | 0,361 | 1,095 | 0,377 |

Através da Tabela 4.14 é possível comparar os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PO 43*, pouco após a sua preparação e 24h depois da sua preparação, o que permite constatar que o envelhecimento tem uma grande influência no comportamento reológico da dispersão. Nas dispersões isentas de dispersante e com o dispersante V, com o envelhecimento destas dispersões verificam-se alterações nos comportamentos reológicos típicos de dispersões onde ocorrem fenómenos de sedimentação, isto é, perda de propriedades plásticas (redução da tensão de cedência), perda de propriedades pseudoplásticas, redução da viscosidade e ainda um aumento da viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Na dispersão com os dispersantes S28 & S32 verificam-se os aumentos da pseudoplasticidade e da viscosidade, para taxas de cisalhamento não muito altas, e ainda uma redução da viscosidade limitante. Estas modificações de comportamento reológico são típicas de dispersões floculadas, em que neste caso foram os dispersantes que promoveram os fenómenos de floculação. Contudo, apesar de piorar o comportamento reológico da dispersão, as partículas floculadas conferem uma maior estabilidade à sedimentação, o que é excelente para dispersões que permaneçam em repouso durante um longo período de tempo.

4.5.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

A análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PO 43* é fundamental para validar os resultados anteriores. Pela análise microscópica destas dispersões (Figura 4.35) pode constatar-se que o grau de dispersão das dispersões “branca” e da dispersão com os dispersantes S28 & S32 é equivalente, no entanto, a dispersão com o dispersante V aparenta possuir partículas com um

tamanho de partícula um pouco superior. Pode então concluir-se que a ligeira melhoria do comportamento reológico da dispersão de *PO 43* com o dispersante V, relativamente à dispersão “branca”, não se deve por inteiro à acção do dispersante, mas também se deve ao facto de a dispersão apresentar partículas com uma dimensão um pouco superior.

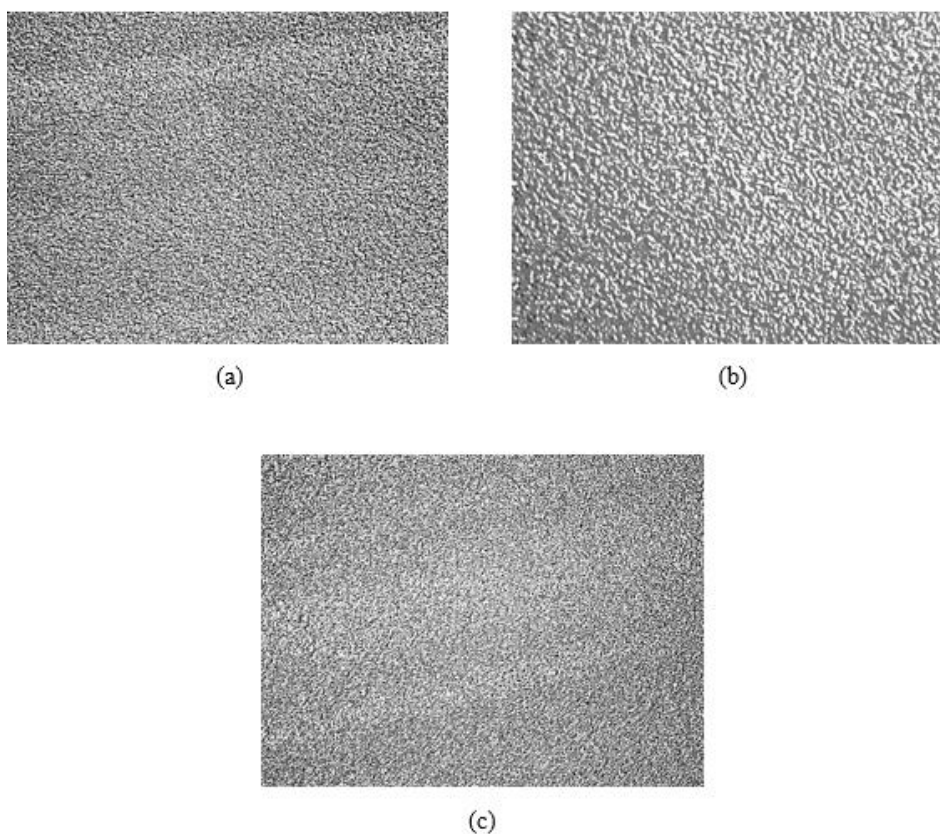


Figura 4.35 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PO 43*: (a) Branco 6% *PO 43*, (b) 6% *PO 43* - 2% V e (c) 6% *PO 43* - 1% S28 & 2,5% S32

4.6. *Hostaperm*[®] *Green GNX (PG 7)*

4.6.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Durante o estudo do comportamento reológico das dispersões de *PG 7* houve necessidade de alterar o método de preparação da dispersão, pois devido à elevada rigidez destas partículas, as dispersões continham bastantes partículas de grande dimensão. Em relação à quantidade de pigmento utilizado, 12% da massa total destas dispersões é constituída por este pigmento. No entanto, a dispersão “branca” e a dispersão com o dispersante que mais beneficiou o comportamento reológico da mesma foram novamente caracterizados para os dois métodos de preparação.

4.6.1.1. Dispersão preparada pelo Método Base

Nesta primeira fase começou-se por caracterizar as dispersões de *PG 7* preparadas pelo método comum a todos os pigmentos referidos anteriormente. Para melhorar o comportamento reológico destas dispersões foram introduzidos nas mesmas diferentes dispersantes, em que a percentagem mássica da componente activa destes compostos corresponde mais uma vez a 2% da massa total da dispersão. Para estimar as melhorias proporcionadas pela presença dos dispersantes é necessário caracterizar os comportamentos reológicos das dispersões, para tal, recorre-se à representação das curvas de fluxo das mesmas (Figura 4.36 e Figura 4.37).

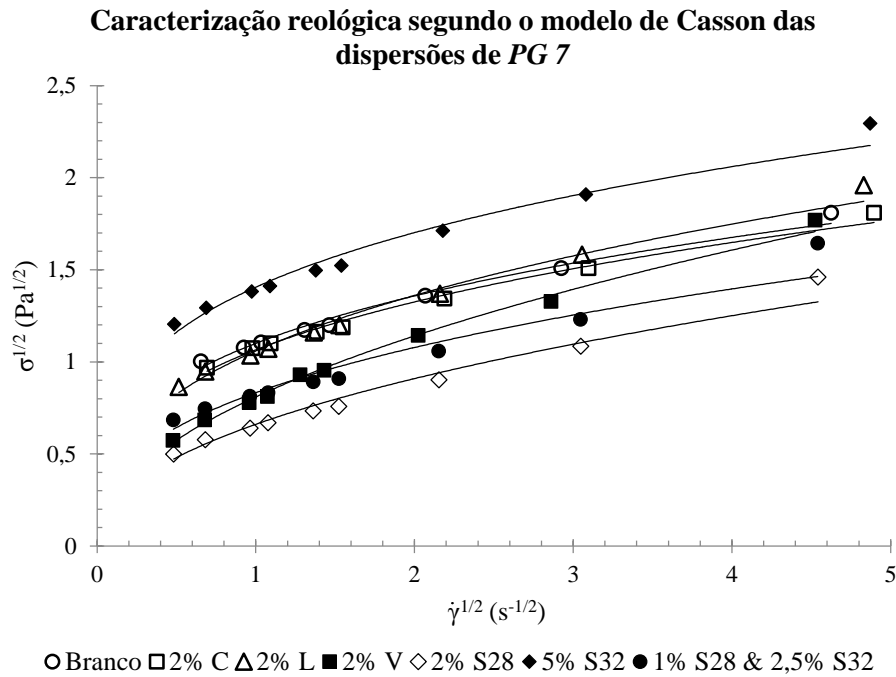


Figura 4.36 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PG 7

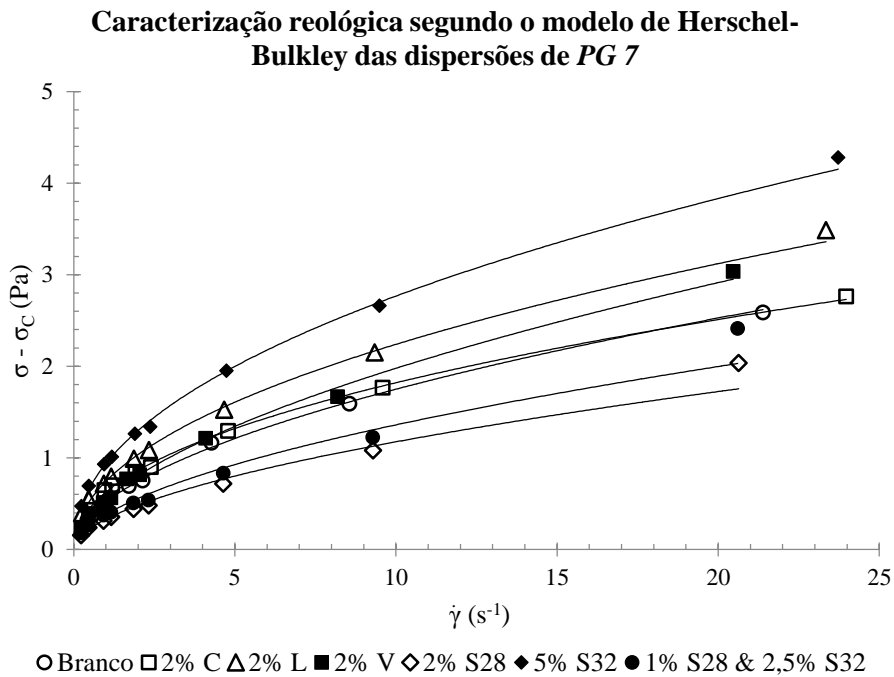


Figura 4.37 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PG 7

Recorrendo à análise da Figura 4.36 e da Figura 4.37 identificam-se três dispersões que apresentam um comportamento reológico significativamente melhor que a dispersão “branca”. As dispersões às quais foram adicionados os dispersantes S28, S28 & S32 e V apresentam

melhorias no comportamento reológico, nomeadamente, na viscosidade da dispersão, na tensão de cedência e ainda no comportamento pseudoplástico da dispersão, contudo, é a dispersão que contém o dispersante S28 que mais se destaca pela positiva.

Tabela 4.15 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PG 7*

| 12% <i>PG 7</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 0,683 | 0,309 | 0,516 | 0,531 |
| 2% C | 0,509 | 0,293 | 0,625 | 0,464 |
| 2% L | 0,352 | 0,482 | 0,744 | 0,479 |
| 2% V | 0,095 | 4,238 | 0,547 | 0,559 |
| 2% S28 | 0,097 | 0,633 | 0,329 | 0,553 |
| 5% S32 | 0,980 | 0,467 | 0,938 | 0,470 |
| 1% S28 & 2,5% S32 | 0,289 | 0,767 | 0,380 | 0,554 |

Os parâmetros reológicos que descrevem o comportamento das curvas de fluxo das dispersões de *PG 7* representadas na Figura 4.36 e na Figura 4.37 encontram-se dispostos na Tabela 4.15. Através da análise desta mesma tabela confirma-se que são os dispersantes S28, S28 & S32 e V que mais contribuem para um melhor comportamento reológico da dispersão. Estes dispersantes possuem a capacidade de reduzir a plasticidade e a pseudoplasticidade da dispersão, para além de proporcionarem uma dispersão menos viscosa para uma vasta gama de taxas de cisalhamento. No entanto, é o dispersante S28 que permite garantir, em todos os sentidos, as melhores propriedades reológicas da dispersão. Mais uma vez, é a dispersão “branca” que apresenta a menor viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito altas.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

O envelhecimento durante o repouso das dispersões de *PG 7* pode fazer com que ocorram algumas modificações no comportamento reológico destas dispersões. O efeito do envelhecimento foi estudado para a dispersão “branca” e para as dispersões que contêm os dispersantes S28, S28 & S32 e V, de modo a averiguar se o repouso prolongado da dispersão (24h) provoca a perda das melhorias alcançadas. Na Figura 4.38 e na Figura 4.39 estão representadas as curvas de fluxo das referidas dispersões envelhecidas.

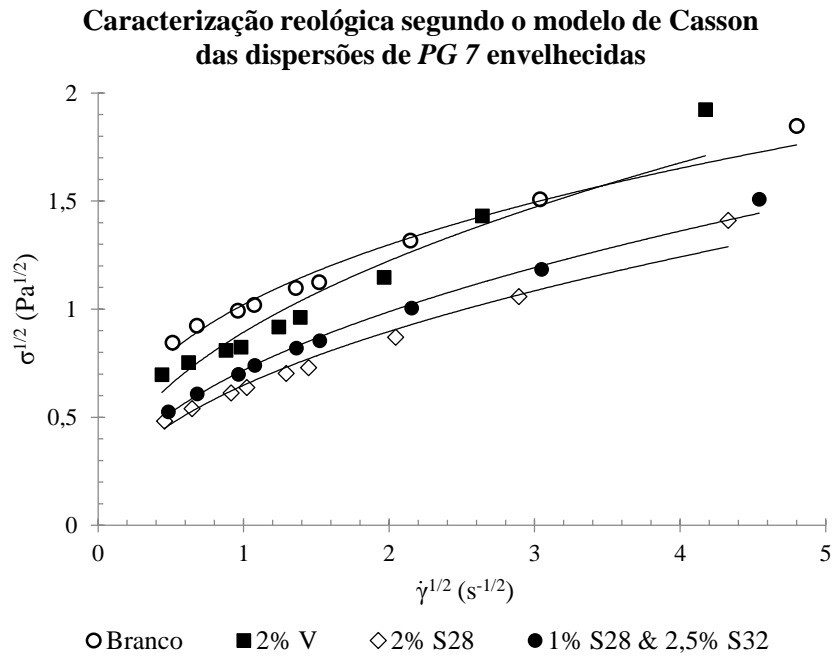


Figura 4.38 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PG 7 envelhecidas (24h)

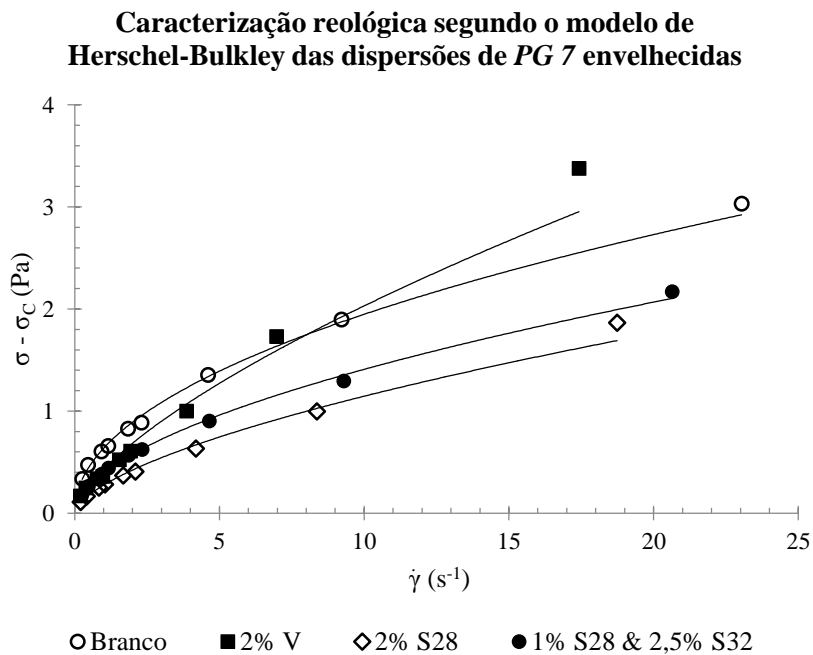


Figura 4.39 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PG 7 envelhecidas (24h)

Por meio da análise da Figura 4.38 e da Figura 4.39 verifica-se que o envelhecimento das dispersões de PG 7 tornou as dispersões menos pseudoplásticas, à exceção da dispersão “branca”, que apresenta um aumento da pseudoplasticidade. No entanto, a dispersão que sofre

uma maior alteração do comportamento reológico é novamente a dispersão com o dispersante V, que demonstra para além da redução da pseudoplasticidade, uma diminuição da viscosidade da dispersão, principalmente, para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Tabela 4.16 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PG 7* envelhecidas (24h)

| 12% <i>PG 7</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-----------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Branco (t = 0h) | 0,683 | 0,309 | 0,516 | 0,531 |
| Branco (t = 24h) | 0,379 | 0,395 | 0,636 | 0,486 |
| 2% V (t = 0h) | 0,095 | 4,238 | 0,547 | 0,559 |
| 2% V (t = 24h) | 0,318 | 1,027 | 0,429 | 0,675 |
| 2% S28 (t = 0h) | 0,097 | 0,633 | 0,329 | 0,553 |
| 2% S28 (t = 24h) | 0,125 | 0,566 | 0,275 | 0,620 |
| 1% S28 & 2,5% S32 (t = 0h) | 0,289 | 0,767 | 0,380 | 0,554 |
| 1% S28 & 2,5% S32 (t = 24h) | 0,106 | 0,449 | 0,394 | 0,553 |

Na Tabela 4.16 estão apresentados os valores dos parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PG 7*, antes e depois do envelhecimento, em que através da comparação destes parâmetros, confirma-se que o envelhecimento das dispersões provoca realmente alterações no comportamento reológico das mesmas. O efeito do envelhecimento demonstrado na Tabela 4.16 não corresponde ao real, visto que houve necessidade de agitar todas estas dispersões antes de as caracterizar no viscosímetro, pois era claro que tinham ocorrido fenómenos de sedimentação bastante acentuados.

Os efeitos da sedimentação são mais notórios na dispersão com o dispersante V, no entanto, também se fazem sentir com alguma preponderância nas dispersões com o dispersante S28. Nestes casos, os fenómenos de sedimentação provocam claras diminuições da viscosidade e da pseudoplasticidade. Contudo, na dispersão “branca” para além de uma considerável redução da tensão de cedência, verificaram-se também os aumentos da viscosidade e da pseudoplasticidade, o que sugere a formação de uma estrutura floculada entre as partículas de pigmento.

4.6.1.2. Dispersão preparada pelo Método Alternativo

Nesta segunda fase de caracterização das dispersões de *PG 7*, as dispersões de pigmentos foram preparadas pelo método de preparação alternativo, o que proporcionou um drástico aumento no grau de dispersão das partículas de pigmento. Nesta fase foram estudados os efeitos de outros dispersantes nas dispersões de *PG 7*, no entanto, estudaram-se também as dispersões

“branca” e com o dispersante S28, de modo a ser possível comparar os resultados obtidos para os diferentes graus de dispersão.

Para avaliar o efeito dos dispersantes no comportamento reológico das dispersões de *PG 7*, é essencial recorrer às curvas de fluxo das mesmas, que se encontram representadas na Figura 4.40 e na Figura 4.41.

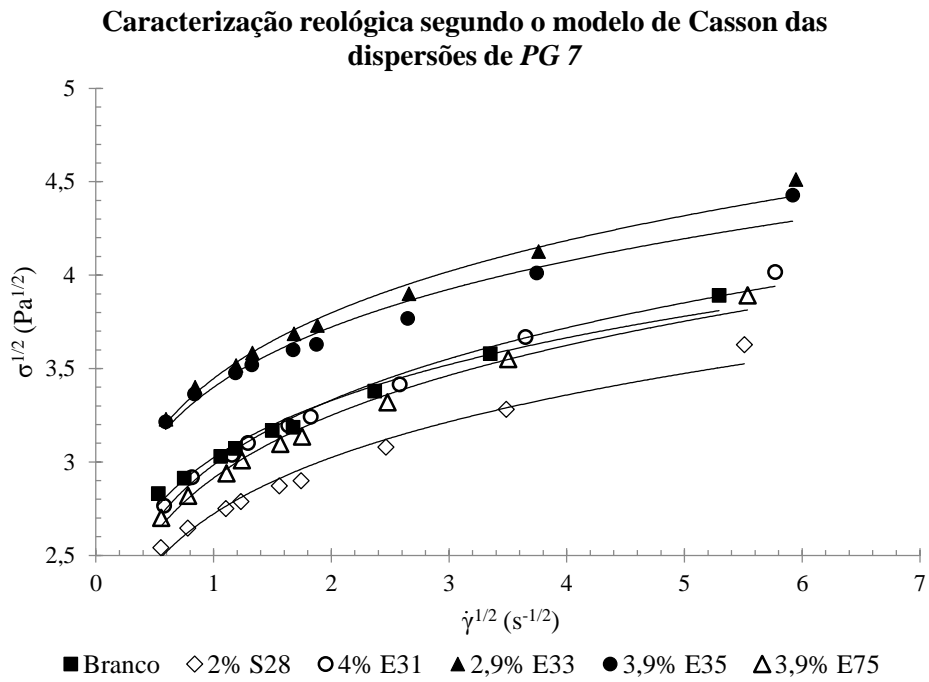


Figura 4.40 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PG 7* com um maior grau de dispersão

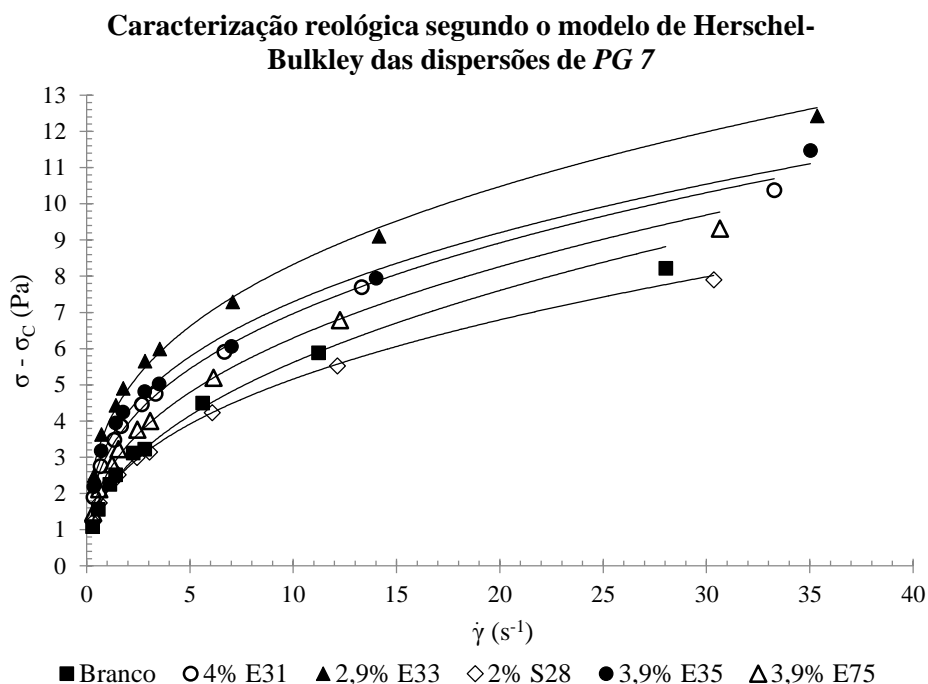


Figura 4.41 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de *PG 7* com um maior grau de dispersão

Pela Figura 4.40 e pela Figura 4.41 percebe-se que apenas o dispersante S28 permite diminuir as viscosidades das dispersões de *PG 7* para uma larga gama de taxas de cisalhamento. Para além disso, é o dispersante S28 que permite obter uma maior redução da tensão de cedência das dispersões.

Tabela 4.17 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PG 7* com um maior grau de dispersão

| 12% <i>PG 7</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 6,932 | 0,258 | 2,055 | 0,437 |
| 2% S28 | 5,261 | 0,319 | 2,065 | 0,398 |
| 4% E31 | 5,764 | 0,271 | 3,067 | 0,356 |
| 2,9% E33 | 7,934 | 0,340 | 3,878 | 0,332 |
| 3,9% E35 | 8,148 | 0,402 | 3,368 | 0,336 |
| 3,9% E75 | 5,836 | 0,280 | 2,546 | 0,393 |

Na Tabela 4.17 estão reunidos todos os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões apresentadas na Figura 4.40 e na Figura 4.41. Através desta tabela, constata-se que é a dispersão “branca” que apresenta uma menor pseudoplasticidade e ainda uma menor viscosidade para a taxa de cisalhamento unitária. Apesar de terem sido estudados muito outros

dispersantes, continua a ser o dispersante S28 que tem a capacidade de conferir à dispersão um melhor comportamento reológico, nomeadamente, uma menor plasticidade e ainda uma menor viscosidade para uma larga gama de taxas de cisalhamento.

Optimização da Dispersão de Pigmentos

Visto que com a incorporação do dispersante S28 na dispersão de *PG 7* (com um grau de dispersão superior) é conseguida uma melhoria no comportamento reológico da dispersão, prossegue-se então para a fase de optimização da dispersão. A optimização pode ser conseguida por variação da percentagem mássica de dispersante na dispersão ou por aumento da percentagem mássica de pigmento. Neste caso optou-se por elevar a quantidade de dispersante S28 na dispersão, de 2% para 5% da massa total da dispersão, o que se deveu ao facto da adição de 2% de dispersante S28 à dispersão não ter ainda possibilitado tornar esta dispersão facilmente processável. As curvas de fluxo da dispersão optimizada de *PG 7*, representadas na Figura 4.42 e na Figura 4.43, permitem avaliar o quanto foi possível melhorar o comportamento reológico da dispersão com a introdução de uma maior quantidade de dispersante.

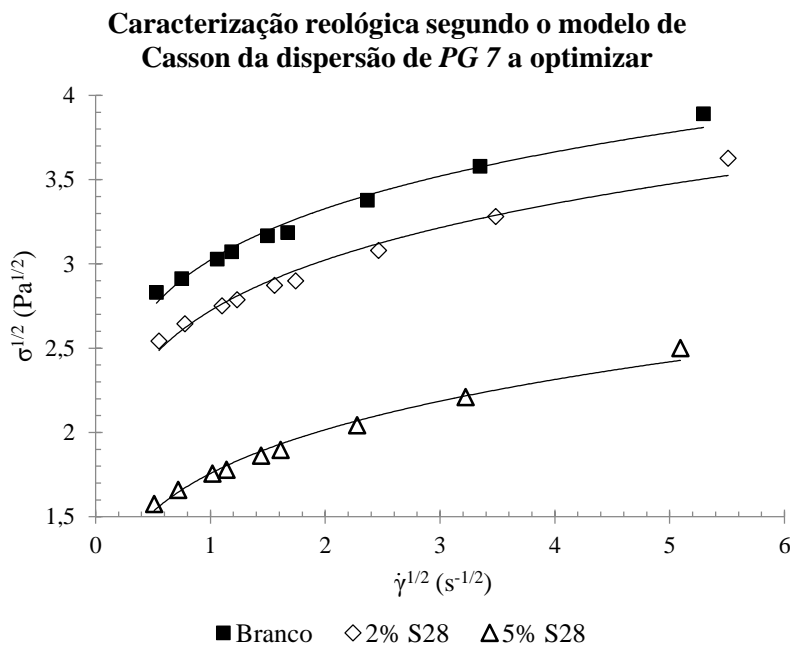


Figura 4.42 – Comparação das curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson da dispersão de *PG 7* (com um maior grau de dispersão) a otimizar com o dispersante S28

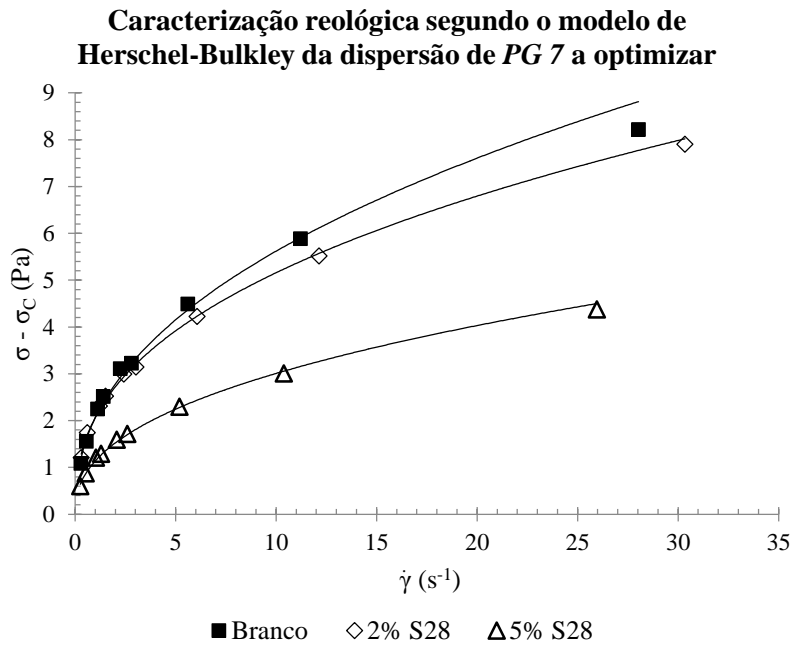


Figura 4.43 – Comparação das curvas de fluxo pseudoplástico da dispersão de PG 7 (com um maior grau de dispersão) a otimizar com o dispersante S28

Pela Figura 4.42 e pela Figura 4.43, é indiscutível que o aumento da percentagem mássica de dispersante S28 na dispersão, de 2% para 5%, proporciona uma enorme redução da viscosidade e da tensão de cedência das dispersões, como também pode ser verificado pela Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Comparação dos parâmetros reológicos da dispersão de PG 7 (com um maior grau de dispersão) a otimizar

| 12% PG 7 (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 6,932 | 0,258 | 2,055 | 0,437 |
| 2% S28 | 5,261 | 0,319 | 2,065 | 0,398 |
| 5% S28 | 1,882 | 0,260 | 1,137 | 0,423 |

Através da Tabela 4.18, que reúne todos os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões representadas na Figura 4.42 e na Figura 4.43, para além de se confirmar que com o aumento da quantidade de dispersante as propriedades plásticas da dispersão perdem preponderância (menor tensão de cedência), denota-se também que a dispersão apresenta um comportamento com características menos pseudoplásticas que a dispersão com apenas 2% de dispersante, e que a viscosidade para taxas de cisalhamento muito elevadas aproxima-se da dispersão “branca”. Todavia, continua a ser a dispersão “branca” que apresenta um comportamento com características menos pseudoplásticas.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

Depois de otimizar a dispersão de *PG 7* (com um maior grau de dispersão) é conveniente conhecer a dimensão do efeito do envelhecimento no comportamento reológico destas dispersões. Na Figura 4.44 e na Figura 4.45 estão representadas as curvas de fluxo das dispersões de *PG 7* envelhecidas, designadamente, as dispersões “branca” e otimizada.

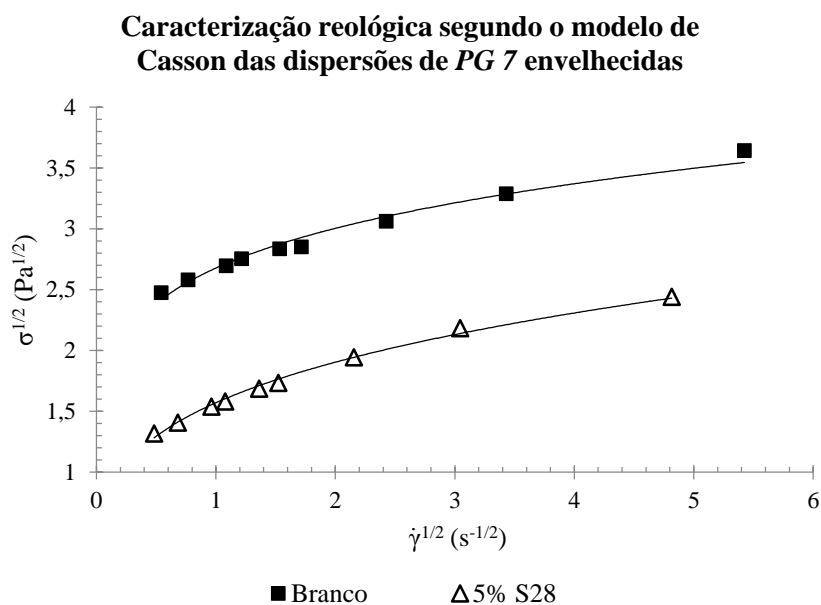


Figura 4.44 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PG 7* envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão

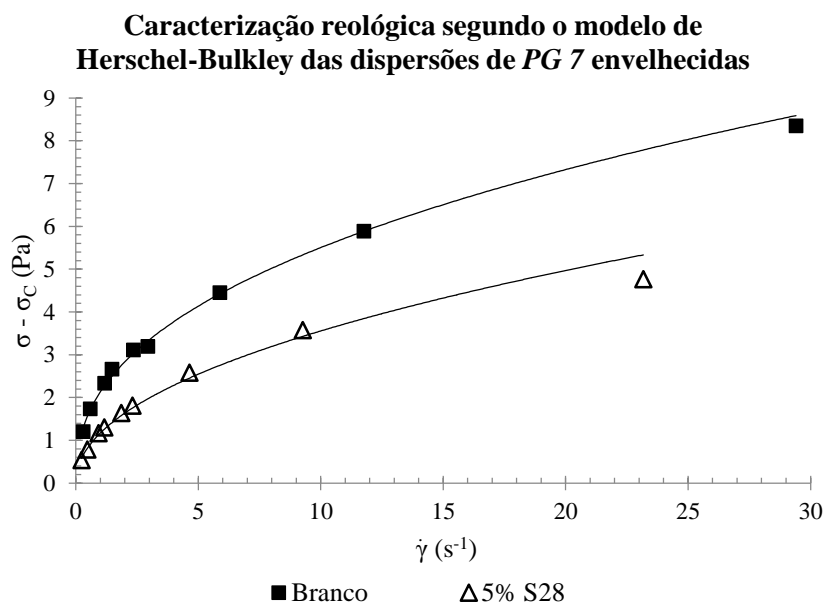


Figura 4.45 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de *PG 7* envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão

Observando as curvas de fluxo apresentadas na Figura 4.44 e na Figura 4.45 é notável que o envelhecimento em repouso das dispersões causa a diminuição das tensões de cedência das mesmas. Pela curva de fluxo pseudoplástico da dispersão otimizada é também possível verificar uma redução da pseudoplasticidade, o que pode ser confirmado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PG 7* envelhecidas (24h), com um maior grau de dispersão

| 12% <i>PG 7</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|------------------|-----------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Branco (t = 0h) | 6,932 | 0,258 | 2,055 | 0,437 |
| Branco (t = 24h) | 4,938 | 0,316 | 2,129 | 0,413 |
| 5% S28 (t = 0h) | 1,882 | 0,260 | 1,137 | 0,423 |
| 5% S28 (t = 24h) | 1,206 | 0,213 | 1,170 | 0,483 |

Segundo esta tabela pode constatar-se que enquanto a pseudoplasticidade da dispersão “branca” aumenta com o envelhecimento, a pseudoplasticidade da dispersão otimizada diminui, o que sugere que as partículas de pigmento *PG 7* tendem a flocular. No entanto, a presença de dispersante S28 nestas dispersões promove a sedimentação das partículas, prejudicando até a estabilidade da dispersão. São também observados efeitos contrários na viscosidade das dispersões para taxas de cisalhamento muito elevadas, sendo a dispersão otimizada a que apresenta a menor viscosidade.

Para além da diminuição das tensões de cedência, é também verificada uma modificação comum às duas dispersões no índice de consistência, no entanto, as razões que levam a esta alteração podem ser diferentes. No caso da dispersão “branca” pode dever-se ao facto deste sistema se tratar de um sistema fracamente floculado, enquanto no caso da dispersão otimizada pode estar relacionado com a existência de fenómenos de sedimentação diferenciada.

4.6.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

Para validar os resultados anteriores há que analisar os tamanhos de partícula das dispersões de *PG 7*.

4.6.2.1. Dispersão preparada pelo Método Base

Pela análise microscópica das dispersões de *PG 7* preparadas pelo método base (Figura 4.46), confirmou-se que estas partículas possuem uma enorme rigidez, pois as dispersões apresentam uma quantidade enorme de partículas de grandes dimensões (entre 9 – 30 μm). Apesar dos graus de dispersão destas dispersões serem bastante reduzidos, não são muito diferentes uns dos outros, à excepção da dispersão com o dispersante S28, que apresenta um menor número de partículas de grandes dimensões. Todavia, este facto não invalidam os resultados obtidos, isto porque foi o dispersante S28 que mais contribuiu para a melhoria do comportamento reológico da dispersão de *PG 7*, ou seja, se a dispersão com este dispersante apresentasse o mesmo grau de dispersão que as restantes, o efeito do dispersante S28 na reologia da dispersão seria ainda melhor.

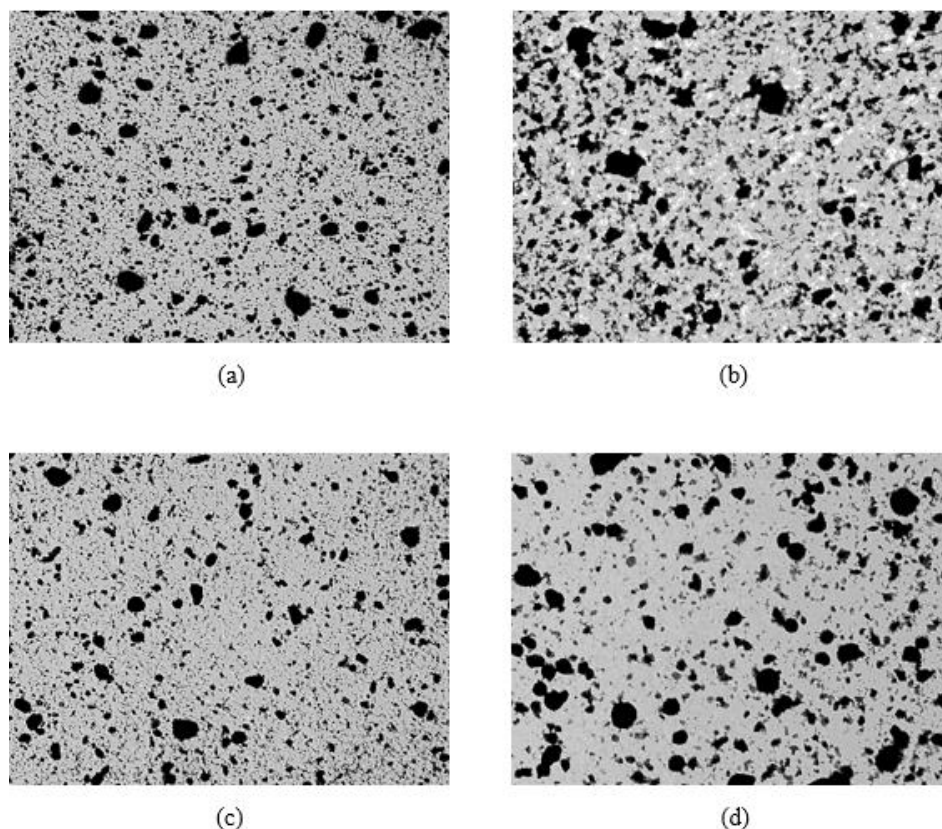


Figura 4.46 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PG 7*: (a) Branco 12% *PG 7*, (b) 12% *PG 7* - 2% V, (c) 12% *PG 7* - 2% S28 e (d) 12% *PG 7* - 1% S28 & 2,5% S32

4.6.2.2. Dispersão preparada pelo Método Alternativo

Através da análise microscópica das dispersões de *PG 7*, desta feita preparadas pelo método alternativo (Figura 4.47), verificou-se que foi possível aumentar radicalmente o grau de dispersão das partículas de pigmento da dispersão. Ao analisar a Figura 4.47 pode constatar-se que a dispersão otimizada (5% dispersante S28) apresenta um grau de dispersão ainda superior. Mais uma vez, este facto não revoga os resultados obtidos, isto é, se a dispersão otimizada possuíse o mesmo grau de dispersão que as restantes, particularmente a “branca”, a dispersão otimizada apresentaria um comportamento reológico ainda melhor.

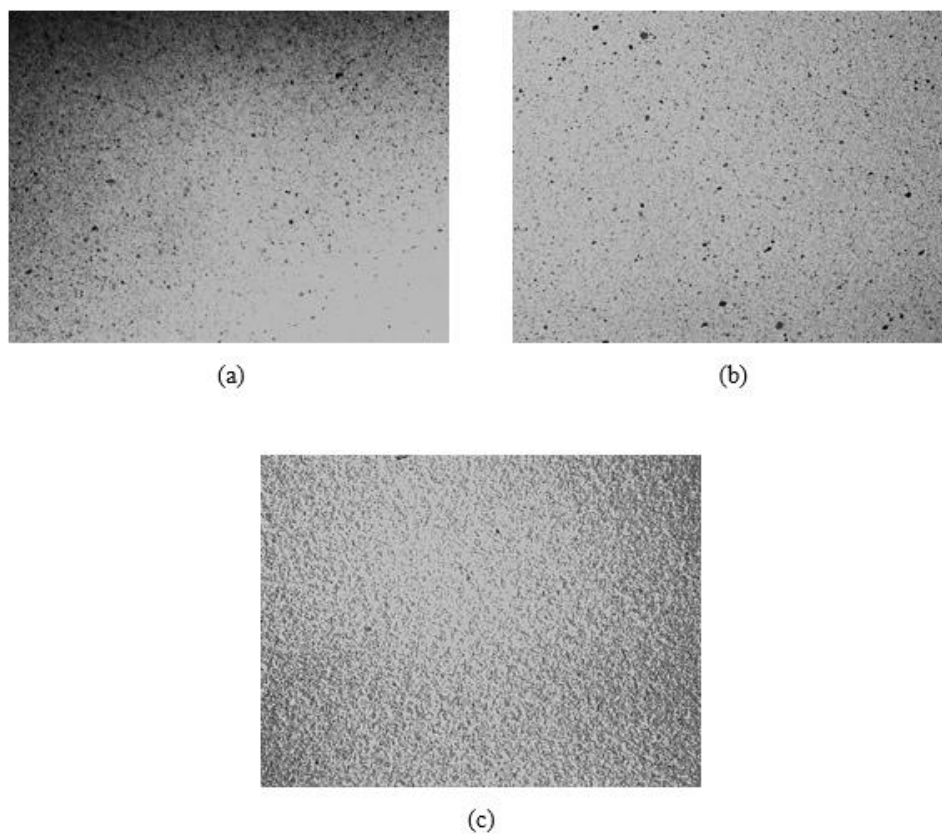


Figura 4.47 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PG 7* (maior grau de dispersão): (a) Branco 12% *PG 7*, (b) 12% *PG 7* - 2% S28 e (c) 12% *PG 7* - 5% S28

4.7. Irgalite[®] Blue GLVO (PB 15:4)

4.7.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Como a rigidez das partículas deste pigmento, *PB 15:4*, não é muito diferente das partículas do pigmento *PG 7*, optou-se por preparar as dispersões apenas pelo método de preparação alternativo, de modo a evitar que as dispersões apresentem partículas de grandes dimensões, pois a presença destas pode inviabilizar a utilização da dispersão.

Na tentativa de melhorar o comportamento reológico das dispersões de *PB 15:4* foram adicionados às dispersões diversos dispersantes, a massa da componente activa dos vários dispersantes utilizados é uma constante que corresponde a 2% da massa total da dispersão. Em relação à quantidade de pigmento utilizado, o estudo do comportamento reológico destas dispersões foi desenvolvido para uma percentagem mássica de pigmento na dispersão de 12%. Para caracterizar o comportamento reológico das dispersões de *PB 15:4* e avaliar o efeito dos dispersantes nestas, é fundamental representar as curvas de fluxo destas dispersões, referentes ao modelo de Casson (Figura 4.48), e as curvas de fluxo pseudoplástico, referentes ao modelo de Herschel-Bulkley (Figura 4.49).

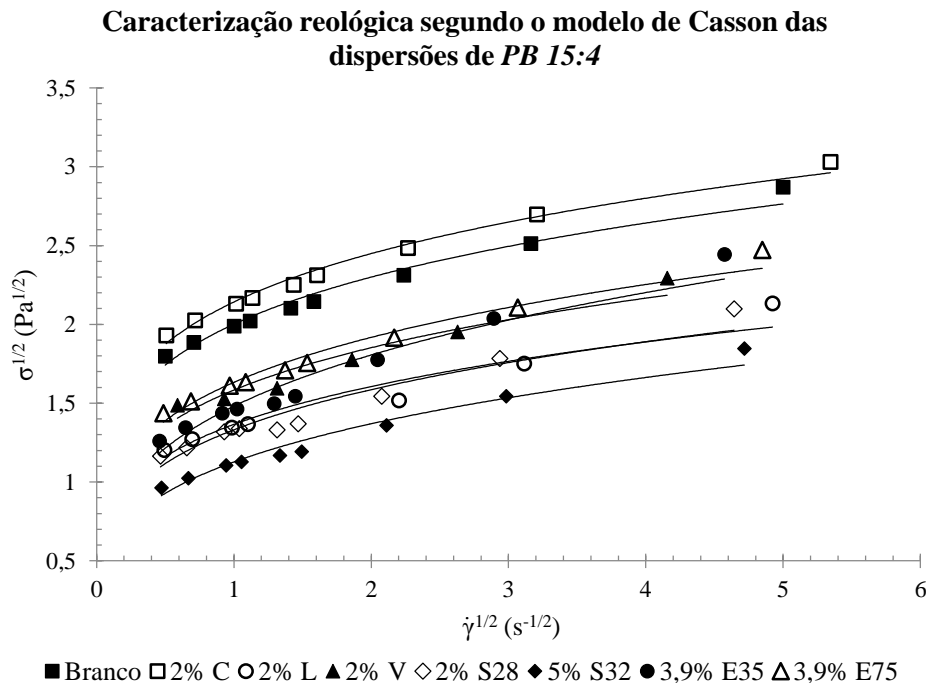


Figura 4.48 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de *PB 15:4*

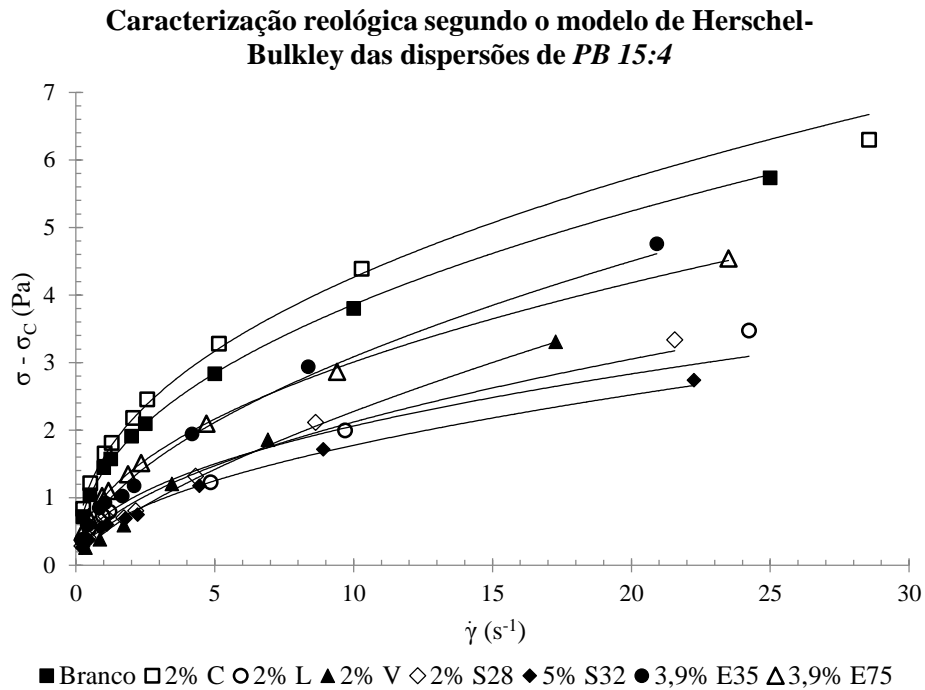


Figura 4.49 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PB 15:4

Ao analisar as curvas de fluxo da Figura 4.48 e da Figura 4.49 é notório que a grande maioria dos dispersantes melhora as propriedades reológicas da dispersão, mais especificamente, têm a capacidade de reduzir a tensão de cedência, a viscosidade para taxas de cisalhamento não muito elevadas e a pseudoplasticidade da dispersão (aumento do índice de pseudoplasticidade). No entanto, os dispersantes S32, V e S28 destacam-se dos restantes, sendo que o dispersante S32 é aquele que mais beneficia o comportamento reológico das dispersões.

Pela Figura 4.49, para uma dada taxa de cisalhamento, é possível por comparação dizer que uma dispersão é menos viscosa que outra, nomeadamente pelas tensões de cisalhamento, isto porque, se a aplicação de uma taxa de cisalhamento originar uma menor tensão de cisalhamento, indica que a dispersão é menos viscosa para a mesma taxa de cisalhamento.

Tabela 4.20 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PB 15:4*

| 12% <i>PB 15:4</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|-----------------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 2,514 | 0,406 | 1,396 | 0,442 |
| 2% C | 2,891 | 0,303 | 1,594 | 0,427 |
| 2% L | 1,077 | 0,501 | 0,718 | 0,458 |
| 2% V | 1,955 | 0,505 | 0,473 | 0,682 |
| 2% S28 | 1,071 | 0,340 | 0,632 | 0,526 |
| 5% S32 | 0,671 | 0,343 | 0,553 | 0,506 |
| 3,9% E35 | 1,216 | 0,680 | 0,880 | 0,545 |
| 3,9% E75 | 1,576 | 0,431 | 1,007 | 0,475 |

A Tabela 4.20 reúne os parâmetros reológicos que descrevem as curvas de fluxo das dispersões de *PB 15:4* expostas na Figura 4.48 e na Figura 4.49. Pela análise desta mesma tabela confirma-se de facto que grande parte dos dispersantes utilizados melhoram de alguma forma a reologia da dispersão. Contudo, são os dispersantes S32 e S28 que se mostram mais eficientes, pois permitem melhorar todos os parâmetros reológicos estudados. Entre os dispersantes S32 e S28, o dispersante S32 tem a capacidade de tornar a dispersão ainda menos plástica e viscosa.

Com a introdução do dispersante V na dispersão de *PB 15:4*, as propriedades plásticas da dispersão não são tão enfraquecidas, no entanto, verifica-se que o comportamento pseudoplástico torna-se bastante menos preponderante e que a viscosidade é diminuída, especialmente para taxas de cisalhamento baixas. Relativamente ao dispersante C, apesar de este proporcionar uma menor viscosidade limitante da dispersão para taxa de cisalhamento muito elevadas, o dispersante C ainda dificulta mais o comportamento reológico das dispersões para uma vasta gama de taxas de cisalhamento.

É de referir que não foi efectuado nenhum trabalho de optimização para as dispersões de *PB 15:4*, o que se deveu à insuficiência de dispersante S32 para a preparação das dispersões.

Envelhecimento das Dispersões de Pigmentos

O envelhecimento em repouso das dispersões de *PB 15:4* pode provocar algumas alterações no comportamento reológico destas. O efeito do envelhecimento foi avaliado para a dispersão “branca” e para as dispersões que apresentam um melhor comportamento reológico, nomeadamente, as dispersões que contêm os dispersantes S32, S28 e V. As curvas de fluxo das referidas dispersões envelhecidas encontram-se representadas na Figura 4.50 e na Figura 4.51.

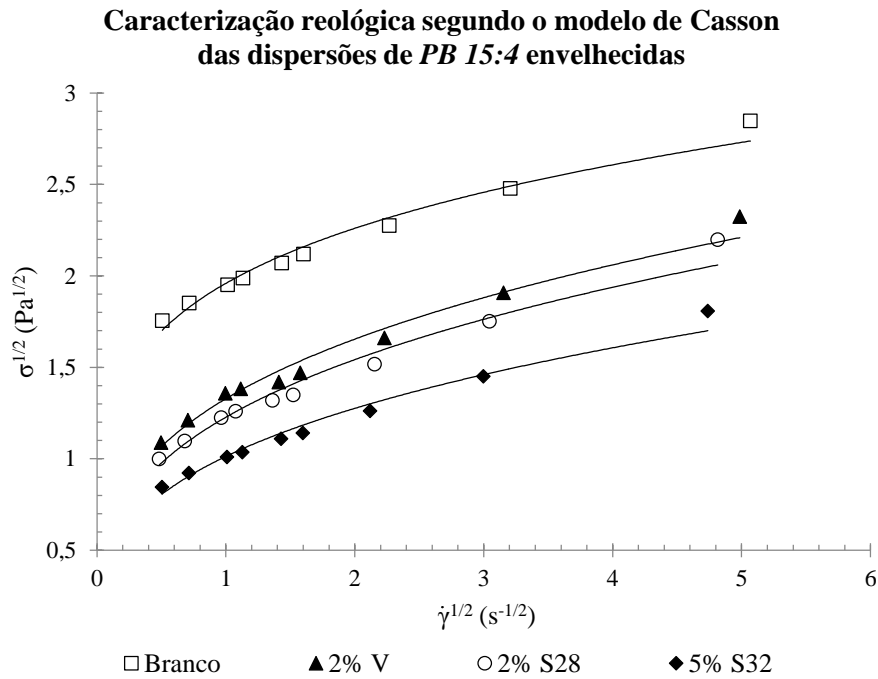


Figura 4.50 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PB 15:4 envelhecidas (24h)

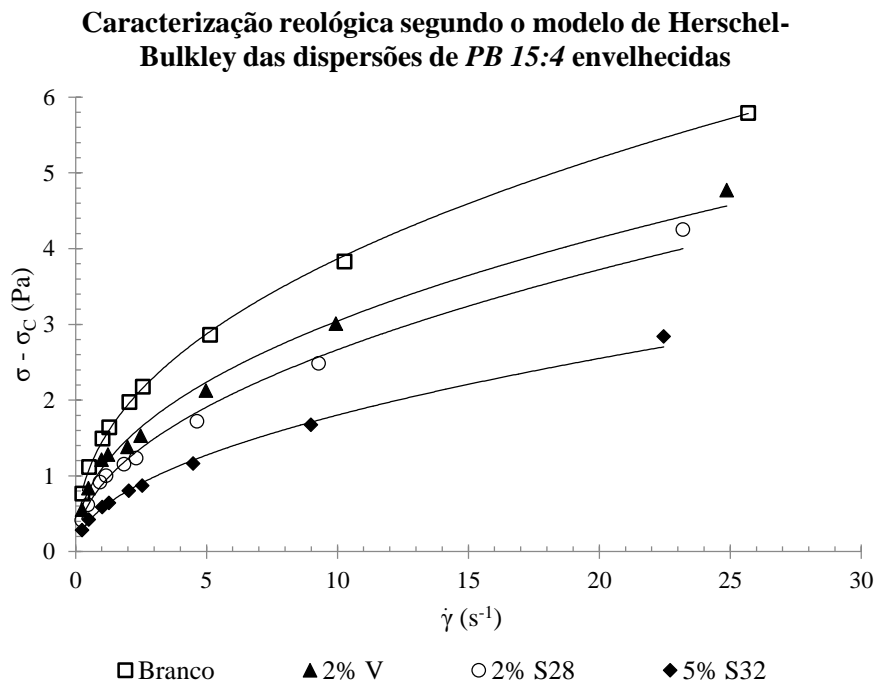


Figura 4.51 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PB 15:4 envelhecidas (24h)

Analisando a Figura 4.50 e a Figura 4.51 pode afirmar-se que um envelhecimento de 24h das dispersões de *PB 15:4* causa a diminuição da tensão de cedência das dispersões, o aumento das viscosidades das dispersões e ainda um ligeiro aumento das propriedades pseudoplásticas da dispersão. Mais especificamente para o caso da dispersão que contém o dispersante V, observa-se que o envelhecimento da dispersão provoca uma grande intensificação das propriedades pseudoplásticas e ainda uma significativa redução da tensão de cedência. Para a dispersão com o dispersante S28 verifica-se que o envelhecimento também origina alterações significativas no comportamento reológico da dispersão, no entanto, não tão acentuado como no caso da dispersão que contém o dispersante V.

Tabela 4.21 – Comparação dos parâmetros reológicos das dispersões de *PB 15:4* envelhecidas (24h)

| 12% <i>PB 15:4</i> | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|--------------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco (t = 0h) | 2,514 | 0,406 | 1,396 | 0,442 |
| Branco (t = 24h) | 2,313 | 0,413 | 1,443 | 0,428 |
| 2% V (t = 0h) | 1,955 | 0,505 | 0,473 | 0,682 |
| 2% V (t = 24h) | 0,630 | 0,570 | 1,094 | 0,444 |
| 2% S28 (t = 0h) | 1,071 | 0,340 | 0,632 | 0,526 |
| 2% S28 (t = 24h) | 0,583 | 0,651 | 0,878 | 0,482 |
| 5% S32 (t = 0h) | 0,671 | 0,343 | 0,553 | 0,506 |
| 5% S32 (t = 24h) | 0,429 | 0,433 | 0,569 | 0,501 |

Na Tabela 4.21 estão apresentados os valores dos parâmetros reológicos das dispersões de *PB 15:4* antes e depois do envelhecimento das mesmas. Recorrendo à análise desta tabela confirma-se que o envelhecimento da dispersão causa a diminuição da tensão de cedência, o aumento das viscosidades e ainda o aumento das propriedades pseudoplásticas das dispersões.

Em relação à dispersão com o dispersante V verifica-se que as modificações do comportamento reológico tomam outras proporções. Isto pode dever-se ao facto de se desenvolver uma estrutura gelificada no seio da dispersão durante o repouso da mesma, pois durante a medição da viscosidade da dispersão foi possível observar fortes comportamentos tixotrópicos. No entanto, apesar do considerável agravamento da reologia desta dispersão com o dispersante V, é a dispersão com o dispersante S28 que apresenta, para taxas de cisalhamento muito altas, uma maior viscosidade.

4.7.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

A análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PB 15:4* é fundamental para validar os resultados anteriores. Recorrendo à análise microscópica destas dispersões (Figura 4.52) é possível observar que as dispersões apresentam um grau de dispersão idêntico, como tal, garante-se assim a validade dos resultados.

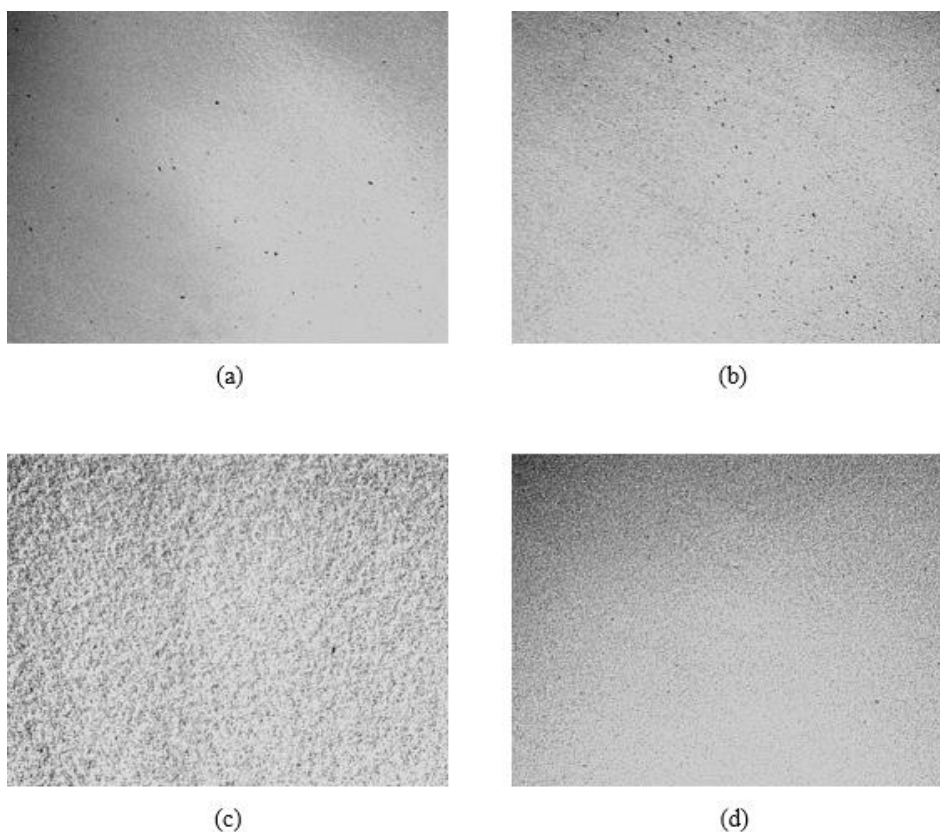


Figura 4.52 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PB 15:4*: (a) Branco 12% *PB 15:4*, (b) 12% *PB 15:4* - 2% V, (c) 12% *PB 15:4* - 2% S28 e (d) 12% *PB 15:4* - 5% S32

4.8. Teste real de produção de fibra pigmentada

Depois de estudada a influência dos dispersantes no comportamento reológico das dispersões de pigmentos referidas ao longo deste estudo, foi realizado um teste real de produção de fibra pigmentada na linha de produção de fibra da Instalação Piloto da *Fisipe*. Este teste foi realizado com o intuito de perceber se a incorporação de dispersantes nas dispersões de pigmentos influencia de algum modo, outros aspectos para além da reologia das dispersões, como a migração para solventes e as propriedades colorimétricas da fibra pigmentada.

Para além disso, até agora foi apenas estudado o efeito dos dispersantes no comportamento reológico de dispersões de um só pigmento. Visto que nas áreas produtivas da *Fisipe*, as dispersões de pigmentos utilizadas para produzir fibra pigmentada são preparadas segundo uma formulação que compreende no mínimo dois pigmentos diferentes, é conveniente averiguar se os efeitos de um dispersante no comportamento reológico de duas dispersões de diferentes pigmentos, se verificam no comportamento reológico de uma só dispersão que contempla estes mesmos dois pigmentos.

Como tal, neste teste foram preparadas duas dispersões que continham dois pigmentos distintos, que já foram abordados neste estudo, nomeadamente o *Hostaperm[®] Green GNX (PG 7)* e o *Irgalite[®] Blue GLVO (PB 15:4)*, em que uma dispersão encontrava-se isenta de dispersante (“branca”) e outra continha o dispersante S28. A selecção do dispersante foi realizada de modo a que fosse possível melhorar eficientemente o comportamento reológico das dispersões destes dois pigmentos.

4.8.1. Caracterização Reológica da Dispersão

Após a preparação e a medição das viscosidades das duas dispersões de pigmentos (uma “branca” e outra com uma percentagem mássica de dispersante S28 de 2%), em que cada pigmento constitui cerca de 4,735% da massa total da dispersão, recorreu-se à caracterização do comportamento reológico das mesmas. Como tal, é necessário representar as curvas de fluxo das respectivas dispersões (Figura 4.53 e Figura 4.54).

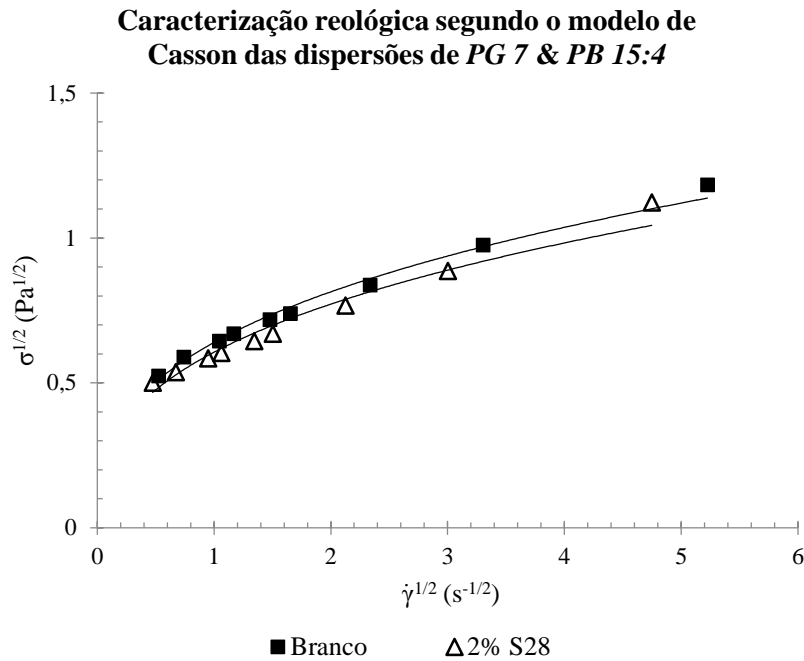


Figura 4.53 – Curvas de fluxo referentes ao modelo de Casson das dispersões de PG 7 & PB 15:4

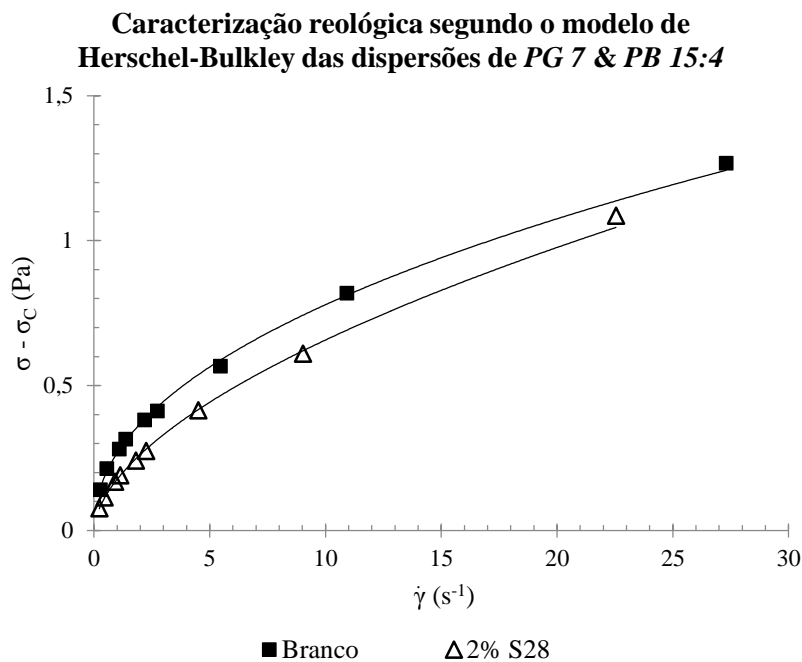


Figura 4.54 – Curvas de fluxo pseudoplástico das dispersões de PG 7 & PB 15:4

Por intermédio da Figura 4.53 e da Figura 4.54, pode afirmar-se que a presença do dispersante S28 proporcionou uma melhoria na reologia da dispersão, pois as taxas de cisalhamento do fuso originam menores tensões de cisalhamento, o que indica uma menor

resistência ao escoamento, isto é, valores de viscosidade inferiores. Em relação à pseudoplasticidade consegue-se perceber que a adição deste dispersante tornou a dispersão menos pseudoplástica, contudo, para comparar quantitativamente estas propriedades recorre-se à Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Parâmetros reológicos das dispersões de *PG 7* & *PB 15:4*

| 4,735% <i>PG 7</i> & 4,735% <i>PB 15:4</i> (t = 0h) | σ_c (Pa) | η_c (P) | k (Pa·s ⁿ) | n |
|---|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| Branco | 0,134 | 0,117 | 0,267 | 0,465 |
| 2% S28 | 0,174 | 0,184 | 0,176 | 0,571 |

Pela Tabela 4.22 pode confirmar-se que a presença do dispersante torna a dispersão menos pseudoplástica e menos viscosa para baixas taxas de cisalhamento. No entanto, a dispersão “branca” apresenta uma menor viscosidade para taxas de cisalhamento muito altas e ainda uma menor tensão de cedência.

Apesar do dispersante ter a capacidade de reduzir a viscosidade da dispersão, não o fez com a mesma eficiência como quando a dispersão apenas continha um pigmento. Antes de mais é necessário analisar microscopicamente as dispersões de modo a averiguar se a razão desta perda de capacidade se deve a um aumento do grau de dispersão.

4.8.2. Análise dos Tamanhos de Partícula da Dispersão

Através da análise da Figura 4.55 pode constatar-se que a dispersão que contém dispersante não apresenta partículas de grandes dimensões, o que faz com que esta possua um maior grau de dispersão. Associado a um maior do grau de dispersão está um pior comportamento reológico. Como tal, não houve a redução do efeito do dispersante, mas sim o aumento do contacto entre as partículas.

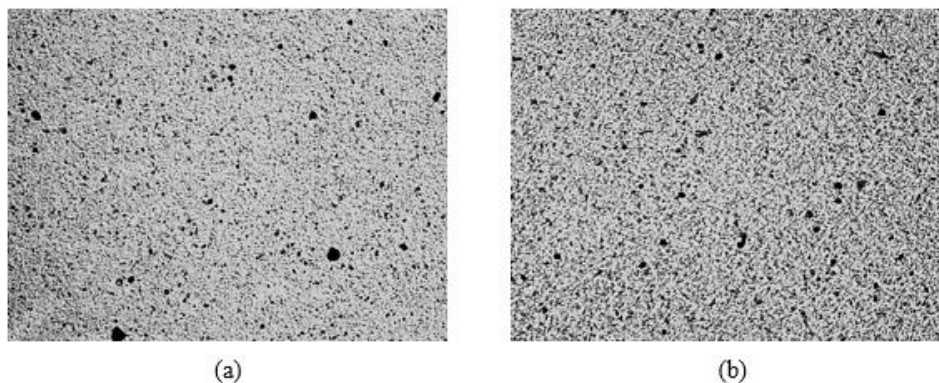


Figura 4.55 – Análise dos tamanhos de partícula das dispersões de *PG 7* & *PB 15:4*: (a) Branco 4,735% *PG 7* & 4,735% *PB 15:4* e (b) 4,735% *PG 7* & 4,735% *PB 15:4* - 2% S28

4.8.3. Migração para Solventes

A *Fisipe* enquadra-se no lote das indústrias que devem ter em atenção os fenómenos de migração para solventes, em especial o *bleeding*. No caso particular da *Fisipe*, o *bleeding* ocorre após a extrusão da fibra pigmentada nas cubas de coagulação, lavagem e acabamento. No entanto, o problemático são as cubas de coagulação e acabamento, pois nas cubas de lavagem é mesmo suposto retirar os excessos de pigmento, isto é, aqueles que não ficaram bem aderidos à superfície da fibra. Os meios líquidos presentes nas cubas de coagulação e acabamento não são iguais, como tal, a migração para estes líquidos não se dará da mesma forma.

Se a migração para a cuba de coagulação (por *bleeding*) for acentuada significa que o pigmento é no mínimo parcialmente solúvel neste meio líquido. Portanto, para além de a fibra perder pigmento continuamente e contaminar o meio líquido da cuba de coagulação, esta prosseguirá com algumas propriedades colorimétricas empobrecidas, pois parte do pigmento comporta-se como corante, o que inviabiliza a comercialização da fibra pigmentada.

No caso da migração para a cuba de acabamento (por *bleeding*) não é tão dramático porque não está em causa a não comercialização do produto. No entanto, traz também problemas de contaminação como as cubas de lavagem e coagulação. O problema jaz no facto de que se ainda ocorre migração nesta última fase de lavagem e acabamento, também irá certamente ocorrer com os clientes que adquirirem esta fibra pigmentada. Destaca-se a indústria transformadora de fibra, pois nesta a fibra pigmentada é lavada antes de ser transformada, com o intuito de retirar o acabamento e o excesso de pigmento.

Na tentativa de perceber se o dispersante S28 reduz os fenómenos de migração para solventes, mais precisamente para o solvente da cuba de acabamento, realizaram-se dois testes de

produção de fibra pigmentada, em que o que os distinguiu foi a presença do dispersante S28 na dispersão de pigmentos. Após o fim de cada produção foi recolhida uma amostra da cuba de acabamento (Figura 4.56), o que permitiu determinar que o dispersante S28 ainda favorece mais a migração (*bleeding*), pois a amostra com dispersante apresenta uma cor mais escurecida, o que indica que a amostra contém uma maior quantidade de pigmento.



Figura 4.56 – Comparação da migração de pigmento para o solvente da cuba de acabamento

4.8.4. Análise Colorimétrica da Fibra Pigmentada

Para além do teste de migração, foi realizado também uma análise colorimétrica das fibras pigmentadas produzidas. Pela Figura 4.57 (onde a amostra de fibra da direita é aquela que foi produzida na presença do dispersante S28) vê-se logo à partida que a presença do dispersante alterou a cor da fibra, nomeadamente, tornou-a menos saturada e mais brilhante.



Figura 4.57 – Comparação da cor da fibra pigmentada produzida

As afirmações mencionadas sobre a cor da fibra podem ser confirmadas pela Figura 4.58. A presença de dispersante na fibra alterou realmente as propriedades colorimétricas da fibra, mais especificamente, conferiu à fibra uma tonalidade mais amarelada e avermelhada. Para além disso tornou a fibra mais clara (maior luminosidade). Estas consequências acabam por obrigar a uma nova formulação das receitas, o que não é de todo viável.

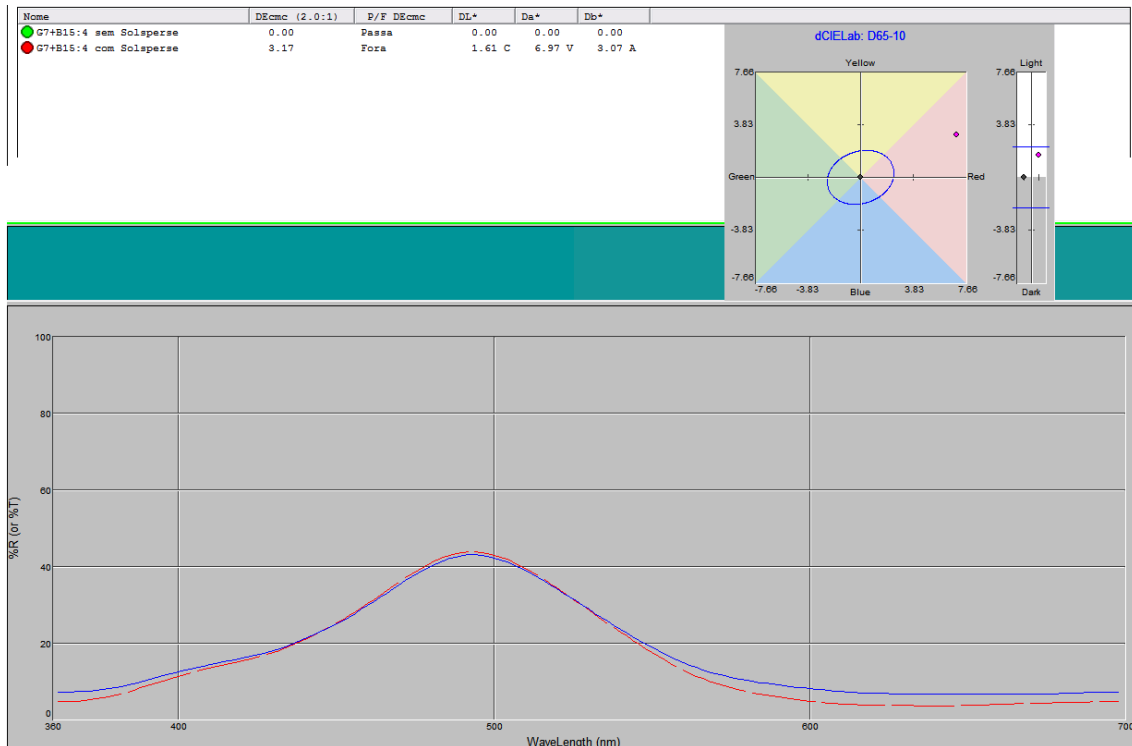


Figura 4.58 – Comparação das propriedades colorimétricas da fibra pigmentada produzida

Portanto, apesar do dispersante S28 permitir melhorar o comportamento reológico das dispersões, acaba por agravar os fenómenos de migração e por alterar as propriedades colorimétricas da fibra, o que elimina qualquer hipótese de utilização futura deste dispersante.

4.9. Teste Real de Migração para Solventes

Segundo as informações da *Fisipe*, com a utilização do pigmento *PR 264* referido é verificada a ocorrência de migração do pigmento para a cuba de acabamento, ou melhor, para o solvente presente na cuba de acabamento, tratando-se portanto de um fenómeno de *bleeding*.

Na tentativa de atenuar esta ocorrência, provocada pelo facto de este pigmento ser ligeiramente solúvel no solvente presente na cuba de acabamento, foi produzida fibra pigmentada com a utilização de uma dispersão de *PR 264* que continha o dispersante que permitiu otimizar o comportamento reológico desta mesma dispersão, o dispersante L.

O processo de produção de fibra pigmentada estendeu-se durante 50 min, sendo que para avaliar a migração do pigmento para os solventes ao longo do processo de produção, foram recolhidas em intervalos de 10 min, amostras das cubas de coagulação e acabamento.

De acordo com a Figura 4.59, verificou-se que a introdução do dispersante L não permitiu atenuar os fenómenos de *bleeding* na cuba de acabamento, pois nota-se claramente que ao fim de algum tempo de produção de fibra pigmentada, as amostras da cuba de acabamento apresentam uma cor muito mais carregada de vermelho, o que se traduz num aumento da concentração de pigmento *PR 264* no solvente da cuba de acabamento à medida que o tempo de produção avança. Pode dizer-se então que o dispersante L não permite reduzir a solubilidade do mesmo pigmento no solvente da cuba de acabamento.

Ainda através da Figura 4.59, pode verificar-se que há também uma alteração na cor do solvente presente na cuba de coagulação (aspecto amarelado). Esta situação deveu-se ao facto do dispersante L, presente na dispersão de *PR 264*, ter sido solubilizado pelo solvente desta cuba, o que com o avançar do tempo de produção fez com que a concentração deste mesmo dispersante no solvente da cuba de coagulação aumentasse, contaminando-a.

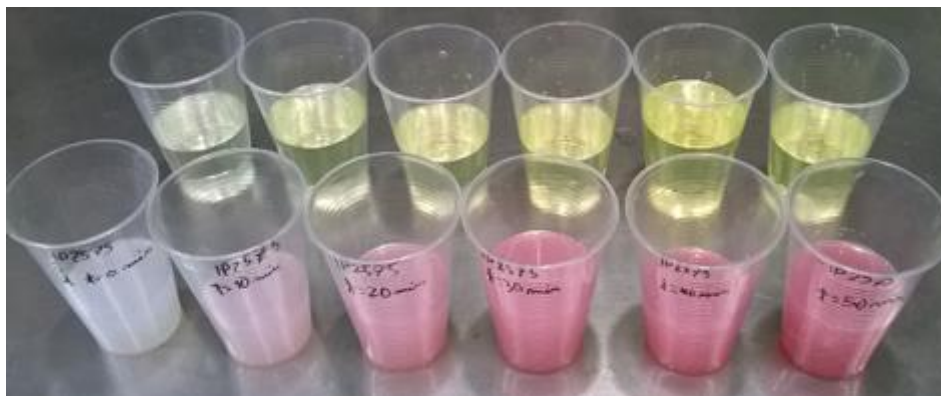


Figura 4.59 – Migração de pigmento para os solventes das cubas de coagulação e acabamento

Portanto, apesar da incorporação do dispersante L na dispersão de *PR 264* melhorar o comportamento reológico da dispersão, este não permite reduzir qualquer migração do pigmento para o solvente da cuba de acabamento, sendo que ainda acaba por contaminar o solvente da cuba de coagulação.

5. CONCLUSÕES

Com este estudo foi possível analisar o efeito de alguns dispersantes no comportamento reológico de determinadas dispersões de pigmentos que apresentam uma maior resistência ao escoamento. Tendo em consideração os resultados obtidos pôde construir-se um quadro de resumo (Tabela 5.1) que permite, de forma qualitativa, distinguir o efeito de alguns dispersantes na reologia de determinadas dispersões de pigmentos.

Tabela 5.1 – Efeito dos dispersantes no comportamento reológico das dispersões de pigmentos

| Pigmentos Dispersantes | Pigmentos | | | | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-------------|----------------|
| | <i>PR 122</i> | <i>PR 149</i> | <i>PR 264</i> | <i>PV 23</i> | <i>PO 43</i> | <i>PG 7</i> | <i>PB 15:4</i> |
| C | -1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 0 | -1 |
| L | 0 | -1 | 2 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| V | 0 | 1 | -1 | 2 | 0 | 1 | 1 |
| S28 | 2 | -1 | -1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| S32 | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | 2 |
| S28 & S32 | - | 1 | - | - | 2 | 1 | - |
| E31 | - | -1 | - | - | - | -1 | - |
| E33 | - | -1 | -1 | - | - | -1 | - |
| E34 | - | -1 | -1 | - | - | - | - |
| E35 | - | -1 | - | - | - | -1 | 1 |
| E75 | - | -1 | - | - | - | -1 | 1 |

(-1) Piora; (0) Insignificante; (1) Melhora Ligeiramente; (2) Melhora Significativamente

Antes de mais é de referir que os estudos realizados tornaram evidente que os dispersantes não-poliméricos não são convenientemente capazes de melhorar o comportamento reológico das dispersões de pigmentos estudadas. Pelo contrário, os dispersantes poliméricos demonstraram grande potencial no desempenho dessa mesma função, o que se deve em grande parte à capacidade de manter as partículas de pigmento mais afastadas umas das outras (impedimento estereoquímico).

Para se constatar que foi verificada uma melhoria no comportamento reológico de uma dispersão de pigmentos, foi fundamental analisar as curvas de fluxo das respectivas dispersões e os parâmetros reológicos que as descrevem, nomeadamente, o índice de consistência, o índice de pseudoplasticidade, a tensão de cedência e a viscosidade para taxas de cisalhamento muito elevadas. Através das curvas de fluxo foi possível concluir que as dispersões de pigmentos estudadas apresentam um comportamento pseudoplástico e ainda uma tensão de cedência. Com a análise destes parâmetros concluiu-se que o facto de dois dispersantes originarem uma melhoria

na reologia de uma dispersão, não implica que estes afectem os parâmetros reológicos da mesma forma.

Através da caracterização reológica das dispersões de pigmentos, pôde concluir-se que a melhoria significativa do comportamento reológico das dispersões resulta na redução da tensão de cedência e do índice de consistência das mesmas (excepcionalmente para a dispersão de *PO 43* com o dispersante S28 & S32 verificou-se um aumento da tensão de cedência). Mais especificamente para as dispersões de *PR 264*, *PV 23* e *PO 43*, com os dispersantes L, V e S28 & S32, respectivamente, para além de se ter observado alterações na tensão de cedência e no índice de consistência, foi também verificado um aumento do índice de pseudoplasticidade e da viscosidade limitante para taxas de cisalhamento muito altas.

Também com a caracterização reológica das dispersões de pigmentos foi possível compreender o efeito de alguns dispersantes e pigmentos nos parâmetros reológicos das dispersões. As dispersões que viram o seu comportamento reológico melhorado pela intervenção dos dispersantes V e S28, demonstraram uma certa concordância entre os resultados obtidos. Em relação ao dispersante V, pôde concluir-se que este tem a capacidade de reduzir a tensão de cedência e de aumentar o índice de pseudoplasticidade e a viscosidade limitante das dispersões. Relativamente ao dispersante S28, concluiu-se que este confere às dispersões uma menor tensão de cedência e um menor índice de consistência.

Apesar dos dispersantes conferirem às dispersões de pigmentos um melhor comportamento reológico, são os próprios pigmentos os principais responsáveis pela reologia da dispersão. No entanto, dependentemente do pigmento em causa, a dispersão apresenta um comportamento reológico totalmente diferente, sendo o pigmento *PR 149* o que confere à dispersão uma maior tensão de cedência e um maior índice de consistência, o pigmento *PO 43* o que garante uma maior pseudoplasticidade da dispersão (menor índice de pseudoplasticidade) e os pigmentos *PG 7* e *PB 15:4* os que tornam a dispersão mais viscosa para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Com a realização deste estudo verificou-se que as dispersões de pigmentos que contêm uma quantidade considerável de partículas de grande dimensão apresentam uma menor estabilidade relativamente à sedimentação. Para além da ocorrência deste fenómeno poder ser observado experimentalmente, pode também ser evidenciado após o envelhecimento da dispersão, pela diminuição do índice de consistência e pelo aumento do índice de pseudoplasticidade (diminuição do comportamento pseudoplástico) e da viscosidade para taxas de cisalhamento muito altas.

Às dispersões que se conseguiu melhorar o comportamento reológico, mais precisamente reduzir a viscosidade, verificou-se um ligeiro aumento do grau de dispersão das partículas (redução dos tamanhos de partícula), o que indica que a desaglomeração das partículas, durante

o processo de dispersão, foi mais eficiente, desfavorecendo assim a sedimentação das mesmas. Para além disso, pôde-se concluir que a redução dos tamanhos de partícula piora a reologia das dispersões, mais precisamente, aumenta a tensão de cedência e o índice de consistência, e diminui o índice de pseudoplasticidade e a viscosidade para taxas de cisalhamento muito elevadas.

Ao longo destes estudos foi possível concluir que na maioria das dispersões que apresentavam uma menor viscosidade limitante, para taxas de cisalhamento muito elevadas, foi observado um maior grau de dispersão, isto porque durante o processo de dispersão são aplicadas taxas de cisalhamento muito elevadas, reduzindo portanto a viscosidade da dispersão durante este processo, o que favorece a desaglomeração das partículas.

Para além dos dispersantes utilizados possuem a capacidade de influenciar reologia das dispersões, pôde concluir-se que estes também conseguem afectar a estabilidade das mesmas. Em alguns casos, como por exemplo a dispersão de *PO 43* com os dispersantes S28 & S32, o dispersante promove a floculação das partículas de pigmento, o que leva à formação de uma estrutura gelificada na dispersão. Com o envelhecimento da dispersão, a estrutura floculada desenvolve-se cada vez mais, o que acaba por, numa perspectiva global, provocar o agravamento das propriedades reológicas da dispersão, designadamente, a diminuição do índice de pseudoplasticidade (propriedades pseudoplásticas mais influentes) e da viscosidade limitante, o aumento do índice de consistência e ainda uma intensificação das propriedades tixotrópicas. Contudo, permite atribuir à dispersão propriedades de anti-sedimentação.

À medida que as dispersões envelhecem, para além de se verificar alterações na viscosidade e na pseudoplasticidade, provocadas pelos fenómenos de sedimentação e floculação, observou-se também a redução da tensão de cedência. Com os resultados obtidos foi possível concluir que quer a floculação (provocada pelos dispersantes), quer a sedimentação, limitam o contacto entre as partículas de pigmento, o que resulta no enfraquecimento das propriedades plásticas da dispersão, particularmente, da tensão de cedência.

A optimização das dispersões de pigmentos compreendeu uma primeira fase onde se variava a percentagem mássica de dispersante, e uma segunda fase onde era pretendido aumentar a quantidade de pigmento na dispersão, de modo a que seja possível preparar menores volumes de dispersão na fábrica. Através deste estudo pôde concluir-se que o aumento da quantidade de dispersante na dispersão proporciona, na grande maioria dos casos, a melhoria do comportamento reológico das dispersões, designadamente, a redução do índice de consistência e da tensão de cedência, e o aumento do índice de pseudoplasticidade e da viscosidade limitante para taxas de cisalhamento bastante elevadas. Contrariamente ao aumento da quantidade de dispersante, o aumento da percentagem mássica de pigmento na dispersão causa inevitavelmente o agravamento do comportamento reológico das dispersões, mais precisamente, o aumento da tensão de cedência

e do índice de consistência, e a diminuição do índice de pseudoplasticidade e da viscosidade limitante.

Por fim, com este estudo foi possível elencar algumas propostas de otimização das dispersões de pigmentos abordadas. Na Tabela 5.2 encontra-se representado um quadro que sintetiza as propostas de otimização, sendo que em algumas dispersões não foi possível aumentar a quantidade de pigmento, ficando-se apenas pela melhoria do comportamento reológico. Contudo, antes de validar qualquer proposta de otimização é fundamental realizar testes de produção de fibra pigmentada com estas dispersões, de modo a averiguar se a presença dos dispersantes não interfere negativamente no processo de produção da fibra (nomeadamente, na migração para solventes e nas propriedades colorimétricas da fibra).

Tabela 5.2 – Propostas de otimização das dispersões de pigmentos

| Dispersão | <i>PR 122</i> | <i>PR 149</i> | <i>PR 264</i> | <i>PV 23</i> | <i>PO 43</i> | <i>PG 7</i> | <i>PB 15:4</i> |
|-----------------------|---------------|-----------------|---------------|--------------|-------------------|-------------|----------------|
| % Pigmento de Partida | 6 % | 6 % | 8 % | 5 % | 6 % | 12 % | 12 % |
| % Dispersante | 2% S28 | 2% S28 & 5% S32 | 1% L | 2% V | 1% S28 & 2,5% S32 | 5% S28 | 5% S32 |
| % Pigmento Alcançada | 8 % | 6 % | 12 % | 7 % | 6 % | 12 % | 12 % |

5.1. Propostas Futuras

Na possibilidade da continuidade deste estudo seria conveniente, e até mesmo interessante, tomar as seguintes medidas:

- Preparar e caracterizar as dispersões de pigmentos em falta na Tabela 5.1;
- Continuar os trabalhos de otimização de algumas dispersões;
- Estudar o efeito de um sal de amónio de um copolímero de estireno-maleato (dispersante) na reologia das dispersões de *PR 122* (Zhou, Yu, Wang, & Chen, 2004);
- Estudar o efeito de um éster alquílico de uma policaprolactona (dispersante) na reologia das dispersões de *PV 23* (Nsib, Ayed, N., & Chevalier, 2007);
- Utilizar outros reómetros para caracterizar o comportamento reológico das dispersões;
- Analisar a granulometria da dispersão através das distribuições de tamanhos de partícula.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afcona Additives. (2009). *Dispersing Technology*. Shah Alam.
- Augusto, P. D., Cristianini, M., & Ibarz, A. (2012). Using the Mitschka-Briggs-Steffe Method for Evaluation of Cactus Pear Concentrated Pulp Rheological Behavior. *International Journal of Food Engineering*, 7 (6:14).
- Barnes, H. A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. Aberystwyth: The University of Wales: Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- Bezely, K. M. (1980). Industrial aqueous suspensions. In K. Walters (Ed.), *Rheometry: Industrial Applications*. New York: John Wiley & Sons.
- Botsaris, G. D., & Glazman, Y. M. (1989). *Interfacial Phenomena in Coal Technology*. New York: Marcel Dekker.
- Briggs, J. L., & Steffe, J. F. (1997). Using Brookfield data and the Mitschka Method to evaluate power law foods. *Journal of Texture Studies*, 28 (5), 517-522.
- Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P. (2000). *European Coatings Handbook*. Hannover: Curt R. Vincentz Verlag.
- Brookfield Engineering Laboratories. (1990). *Brookfield Dial Viscometer: Operating Instructions*. Middleboro.
- Brookfield Engineering Laboratories. (1992). *More Solutions to Sticky Problems in Brookfield Viscometer*. Middleboro.
- Brown, R. G., Carr, C., & Taylor, M. E. (1997). Effect of particle surface potencial and ionic strength on pigment distribution. *Progress in Organic Coatings*, 30 (3), 195-206.
- Burkert, H., & Hartmann, J. (2003). Flocculants. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6th ed., Vol. A11). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- BYK Additives & Instruments. (2009). *Wetting and Dispersing Additives: Technical Information PVC-TI 2*. Wesel.
- Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2008). *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications* (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann/Elsevier.
- Coates, R. (1989). Advances in polymeric wetting additives for solvent based coatings. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 72 (8), 293-296.
- Cowley, A. D., & Gallon, M. R. (1988). Who needs wetting agents. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 71 (10), 310-314.
- Dutra, R. D. (2009). *Estudo da dispersão de pigmentos orgânicos em resina de polipropileno para aplicação em fibras e filamentos*. Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Dissertação de Pós-Graduação. São Carlos.

- Everett, D. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31 (4), 577-638.
- Goodwin, J. W. (Ed.). (1982). *Concentrated Dispersions*. London: Royal Society of Chemistry.
- Gregory, J. (1993). Stability and Flocculation of Suspensions. In P. A. Shamlou (Ed.), *Processing of Solid-Liquid Suspensions*. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd. Press.
- Gregory., J. (1987). Flocculation by polymers and polyelectrolytes. In T. F. Tadros (Ed.), *Solid/Liquid Dispersions*. London: Academic Press.
- Groves, M. J. (1992). Issues Encountered in the Size Characterization of Biological and Pharmaceutical Particulate Systems. In N. G. Stanley-Wood, & R. W. Lines (Eds.), *Particle Size Analysis*. London: The Royal Society of Chemistry.
- Haminiuk, C. I., Maciel, G. M., Plata-Oviedo, M. V., Quenehenn, A., & Scheer, A. P. (2009). Study of the Rheological Parameters of Honey Using the Mitschka Method. *International Journal of Food Engineering*, 5 (3:13).
- He, Z. A. (2005). *United States Patent No. 6,878,799 B2*.
- Heitner, H. I. (1994). Flocculating Agents. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed., Vol. 11). New York: John Wiley & Sons.
- Herbst, W., & Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments* (3rd ed.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Jakubauskas, H. L. (1986). Use of A-B Block Polymers as Dispersants For Non Aqueous Coating Systems. *Journal of Coatings Technology*, 58 (736), 71-82.
- Jia, X., Caroli, C., & Velicky, B. (1999). Ultrasound propagation in externally stressed granular media. *Physical Review Letters*, 82 (9), 1863-1866.
- Kissa, E. (1999). *Dispersions: Characterization, Testing and Measurement*. Surfactant Science Series, Vol. 84. New York: Marcel Dekker.
- Leong, Y. K. (1996). Depletion interaction in colloidal suspensions: a comparison between theory and experiment. *Colloids and Surfaces A*, 118 (1-2), 107-114.
- Lubrizol Advanced Materials. (2011). *Hyperdispersants: Technology & Benefits*. Cleveland.
- Macosko, C. W. (1995). *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2012). *Rheology: Concepts, Methods and Applications* (2nd ed.). Toronto: ChemTec.
- Marcincin, A. (2002). Modification of fiber-forming polymers by additives. *Progress in Polymer Science*, 27 (5), 853-913.

- Maxwell, I. D., Cartridge, D. J., & Pearce, R. A. (2000). Polymeric dispersants in non-aqueous compliant coatings. *European Coatings Journal*, 9, 62-74.
- Mitschka, P. (1982). Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions. *Rheologica Acta*, 21 (2), 207-209.
- Mitschka, P. (1988). Conversion of Brookfield L.V.T. readings into viscosity functions. In H. Giesekus, & M. F. Hibberd, (Eds.), *Progress and Trends in Rheology II: Supplement to Rheologica Acta (1988)*. Darmstadt: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- Napper, D. H. (1983). *Polymeric Stabilization*. London: Academic Press.
- Napper, D. H. (1977). Steric Stabilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58 (2), 390-407.
- Nsib, F., Ayed, N., & Chevalier, Y. (2007). Selection of dispersants for the dispersion of C.I. Pigment Violet 23 in organic medium. *Dyes and Pigments*, 74, 133-140.
- Ottewill, R. H. (1987). Properties of Concentrated Dispersions. In T. F. Tadros (Ed.), *Solid/Liquid Dispersions*. London: Academic Press.
- Oyarzún, J. M. (1999). *Pigment Processing: Physico-chemical principles*. Hannover: Vincentz Verlag.
- Pahlke, H. (1970). Congress book. *10th Congress FATIPEC*, (pp. 549-554). Montreux.
- Parfitt, G. D. (Ed.). (1973). *Dispersion of Powders in Liquids* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Patton, T. C. (1964). *Paint Flow and Pigment Dispersion*. New York: John Wiley & Sons.
- Pereira, M. L. (2013). *Estudo da homogeneização da cor em plastisóis*. Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia. Tese de Mestrado. Porto.
- Pirrung, F. H., Quednau, P. H., & Auschra, C. (2002). Wetting and Dispersion Agents. *Chimia*, 56 (5), 170-176.
- Pugh, R. J. (1994). Dispersion and Stability of Ceramic Powders in Liquids. In R. J. Pugh, & L. Bergström (Eds.), *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*. Surfactant Science Series, Vol. 51. New York: Marcel Dekker.
- Reeve, T. B., & Dills, W. L. (1970). Pigment Dispersion and Rheology in Plastics. In *28th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers*. New York, 4th-7th May, 1970.
- Schofield, J. D. (1991). Surface coatings international. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 74 (1-2), 204.
- Smith, H. M. (2002). *High Performance Pigments*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Steffe, J. F., & Daubert, C. R. (2006). *Bioprocessing Pipelines: Rheology and Analysis*. East Lansing: Freeman Press.

- Tadros, T. F. (2010). *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Verwey, E. W., & Overbeek, J. G. (1948). *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier.
- Walters, K., Barnes, H. A., & Hutton, J. F. (1993). *An Introduction to Rheology*. (K. Walters, Ed.) Rheology Series, Vol. 3. Amsterdam: Elsevier.
- Wang, C., & Yin, Y. (2013). Preparation, Characterization and Application of Ultra-Fine Modified Pigment in Textile Dyeing. In M. Günay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Rijeka: InTech.
- Wein, O., Mitschka, P., & Wichterle, K. (1987). Rotational Flows of Non-Newtonian Fluids. In A. S. Mujumdar, & R. A. Mashelkar (Eds.), *Advances in Transport Processes* (Vol. 5). New Delhi: Wiley Eastern.
- Whorlow, R. W. (1980). *Rheological Techniques*. New York: John Wiley & Sons.
- Willenbacher, N., & Georgieva, K. (2013). Rheology of Disperse Systems. In U. Bröckel, W. Meier, & G. Wagner (Eds.), *Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Zheng, M., & Gaboury, S. R. (2013). *United States Patent No. 2013/0122309 A1*.
- Zhou, Y., Yu, D., Wang, C. L., & Chen, S. L. (2004). Effect of Ammonium Salt of Styrene-Maleate Copolymer on the Rheology of Quinacridone Red Pigment Dispersion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25 (2), 209-215.
- Zweifel, H. (2001). *Plastics Additives Handbook*. Munich: Hanser Publishers.

ANEXOS

Anexo A – Estabilização Electroestática e Forças Associadas

As forças electroestáticas são a base da teoria DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey and Overbeek), referente à estabilidade dos colóides (Verwey & Overbeek, 1948). Esta teoria trata a camada adsorvente das partículas como um portador de cargas, devido à adsorção de iões nesta camada, o que estabelece a mesma carga em todas as partículas. A estabilização electroestática é conseguida quando as partículas equivalentemente carregadas na superfície se repelem umas às outras. É caso de se ressaltar que este fenómeno tem grande destaque em sistemas altamente polares (por exemplo, pigmentos inorgânicos dispersos em água), no entanto, para sistemas não aquosos este mecanismo de estabilização tem uma menor preponderância. Para sistemas com solventes orgânicos apolares o efeito deste mecanismo é mínimo.

As cargas eléctricas das partículas estão dispostas segundo o modelo clássico da dupla camada eléctrica. A superfície de todas as partículas tem uma determinada carga e a camada adsorvida nesta tem a respectiva carga oposta. Isto é, todas as partículas têm duas camadas electricamente carregadas com sinais opostos, como tal, é possível ocorrer alguma atracção. No entanto, estas camadas podem interagir com outras camadas de outras partículas (Figura A.1). Quando ocorrem interacções entre duas camadas com cargas de sinal igual dá-se a repulsão das partículas por forças de repulsão de Coulomb. Quando as interacções se dão entre duas camadas com cargas de sinal oposto surge a atracção das partículas por forças de atracção de Van der Waals (Brown, Carr, & Taylor, 1997).

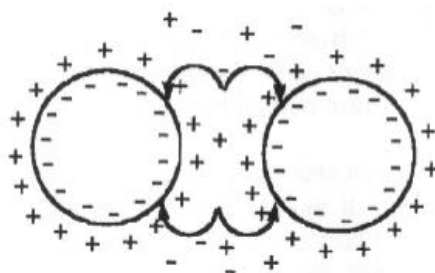


Figura A.1 – Estabilização electroestática entre partículas com dupla camada eléctrica

(adaptado de Pirrung, Quednau, & Auschra, 2002)

As forças de atracção e repulsão entre partículas não actuam separadamente, mas sim em simultâneo. Se as forças repulsivas forem maiores que as forças atractivas, as forças de repulsão

de Coulomb prevalecem e portanto, a dispersão é estável. No caso contrário, as forças de atracção de Van der Waals predominam o que origina uma dispersão instável ou pouco estável.

A distância entre partículas é um factor importante que pode ditar a não estabilidade da dispersão. A distância à qual as forças combinadas (soma das forças repulsivas e atractivas) apresentam um valor máximo utiliza-se o termo distância crítica. Por definição considera-se que as forças repulsivas têm sinal positivo e as forças atractivas sinal negativo (Figura A.2). Em média a distância crítica situa-se na marca dos 10-20 nm, no entanto, pode variar consoante as características dos pigmentos (Afcona Additives, 2009).

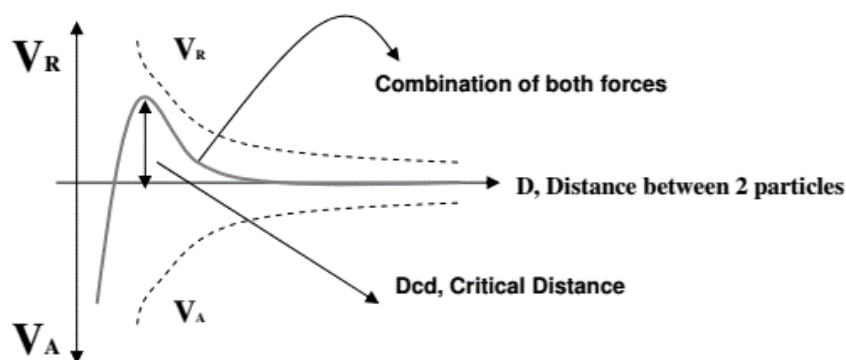


Figura A.2 – Soma das forças atractivas e repulsivas (adaptado de Afona Additives, 2009)

Como ilustrado na Figura A.2, as forças repulsivas prevalecem para maiores distâncias entre partículas e as forças atractivas prevalecem quando as partículas estão muito próximas umas das outras. Como tal, duas partículas que se encontrem espaçadas tendem a repelir-se, o que garante a estabilidade da dispersão por desfavorecimento dos fenómenos de floculação. No entanto, o movimento natural das partículas no meio da dispersão pode causar a aproximação ou mesmo o choque das partículas, reduzindo a distância entre as mesmas. Este facto resulta na predominância das forças de atracção sobre as forças de repulsão, o que por favorecimento da floculação das partículas torna a dispersão instável ou pouco estável (Kissa, 1999).

Anexo B – Fenómenos associados a uma fraca Estabilização

A concentração volúmica de pigmento referida anteriormente (Subcapítulo 2.2) é um factor que contribui bastante para a floculação e para a formação de emulsões em caso de instabilidade das dispersões. As dispersões podem ser chamadas de diluídas, concentradas ou sólidas consoante a concentração volúmica de partículas de pigmento que apresentem. A estabilidade destes três tipos de dispersões não tem comparação, pois a preponderância do movimento Browniano sobre as interacções entre partículas (electroestáticas ou por movimento do meio líquido) varia radicalmente (Ottewill, 1987).

Em dispersões diluídas o movimento Browniano predomina sobre as interacções entre partículas, isto porque a distância entre partículas é muito grande comparada com a junção do diâmetro médio das partículas com o alcance das forças de interacção entre partículas. Em casos em que a força gravitacional das partículas possa ser desprezada, ou seja, em circunstâncias de inexistência de sedimentação, as interacções entre partículas podem ser representadas por colisões entre duas partículas apenas (Tadros, 2010).

À medida que a concentração volúmica de partículas da dispersão aumenta (dispersões mais concentradas), o volume do espaço ocupado pelas partículas também aumenta, reduzindo a distância entre partículas, o que conseqüentemente aumenta a probabilidade de interacção entre partículas. Em dispersões concentradas uma partícula pode interagir com várias partículas, promovendo fenómenos como a floculação e a sedimentação. Quando a concentração volúmica de partículas de pigmento toma valores elevados a distância entre partículas tende a ser menor que o diâmetro médio das partículas, o que caracteriza uma dispersão sólida. Nestas dispersões uma partícula interage frequentemente com muitas partículas vizinhas, o que facilita bastante a ocorrência de floculação e sedimentação. No entanto, quando as partículas estão minimamente separadas, estas entram num estado de vibração com uma amplitude menor do que o tamanho das partículas que confere estabilidade à dispersão (Ottewill, 1987).

Reaglomeração das Partículas

A ocorrência da reaglomeração das partículas de pigmento dispersas no meio líquido da dispersão é normalmente avaliada como um sinal de uma fraca estabilidade da dispersão, no entanto, o problema não parte apenas da estabilidade. A origem do problema está nas fases iniciais do processo de dispersão, mais especificamente na molhagem das partículas de pigmento.

A reaglomeração de partículas acontece porque a molhagem destas foi deficiente ou incompleta. Quando a molhagem não é eficiente evidencia-se que o solvente não tem grande afinidade para com as partículas, como tal torna-se difícil substituir o ar presente na superfície

das mesmas pelo solvente, o que pode fazer com que certas zonas da superfície das partículas não sejam convenientemente molhadas. Mais tarde, após o processo de dispersão, a dispersão de pigmentos encontra-se em repouso. Se durante o repouso da dispersão ainda existirem certas zonas das partículas que não estão completamente molhadas (que ainda têm ar nas suas superfícies), pode acontecer que as partículas se reaglomerem, por forças de atracção, nessas mesmas zonas, formando novos aglomerados, daí o termo reaglomeração (Herbst & Hunger, 2004).

A reaglomeração não é reversível com a aplicação de fracas forças de cisalhamento. Para desfazer os reaglomerados formados é essencial que a dispersão passe novamente pelo equipamento dispersor que executa as diferentes etapas do processo de dispersão.

À medida que as partículas se reaglomeram o tamanho das partículas aumenta, o que favorece a sedimentação das partículas, que por sua vez piora as propriedades físicas e colorimétricas da dispersão. Esta é a razão pela qual se deve evitar que ocorra a reaglomeração. Para minimizar a ocorrência da reaglomeração das partículas é fundamental adicionar um agente surfactante ao meio líquido da dispersão. O surfactante em causa terá de ter afinidade para com as partículas de pigmento, de modo a que a molhagem não seja só facilitada mas também completa, resultando na remoção da totalidade do ar presente nas partículas de pigmento (Herbst & Hunger, 2004).

Floculação

Em sistemas fracamente estabilizados as partículas ou conjuntos de partículas podem ligar-se formando floculados (Parfitt, 1973). Os floculados são amontoados extensos de partículas fracamente interligadas cujas estruturas são abertas (Figura A.3). A floculação é um processo reversível na medida em que os floculados formados podem ser facilmente desintegrados por meras forças de cisalhamento como aquelas provocadas pela simples agitação (Kissa, 1999). Ao contrário dos aglomerados, os floculados estão convenientemente molhados e os espaços vazios no interior destes estão totalmente preenchidos pelo meio líquido da dispersão (Herbst & Hunger, 2004).

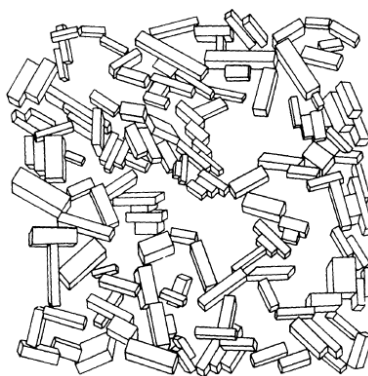


Figura A.3 – Estrutura aberta dos floculados (adaptado de Parfitt, 1973)

A floculação está relacionada com as forças de atracção de Van der Waals, universais a qualquer sistema disperso. A floculação ocorre em sistemas instáveis ou pouco estáveis onde a estabilização electrostática não é conseguida, isto é, quando as forças de atracção de Van der Waals se sobrepõem às forças de repulsão de Coulomb, o que faz com que as partículas permaneçam ligadas umas às outras (Tadros, 2010). Pela Figura A.2 pode concluir-se que para as partículas acabarem ligadas umas às outras algo teve de as agitar, de modo a que a distância entre as partículas diminuísse pelo menos o suficiente para que as forças de atracção predominassem.

A ocorrência de sedimentação diferenciada das partículas em dispersões em repouso é outro fenómeno que pode promover a floculação, isto porque o movimento descendente das partículas presentes na parte superior da dispersão vai promover o contacto das partículas nas camadas mais inferiores (Kissa, 1999).

Para além da distância entre partículas referida na Figura A.2, factores como os tamanhos das partículas e as cargas da superfície da partícula influenciam a tendência para ocorrer o fenómeno de floculação (Figura A.4). Afirmar que existe uma forte tendência para as partículas flocularem significa que as forças de Van der Waals sobrepõem-se às forças repulsivas.

Em relação aos tamanhos das partículas, a tendência destas para flocular é tanto maior quanto menor for o tamanho das partículas. Relativamente às superfícies das partículas, estas não devem estar nem muito nem pouco carregadas, pois caso contrário acabam por aumentar a probabilidade de ocorrer floculação (Afcona Additives, 2009).

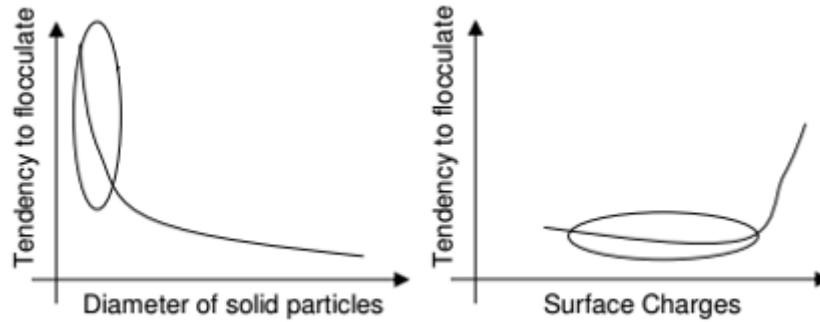


Figura A.4 – Influência dos tamanhos das partículas e superfícies carregadas na floculação (adaptado de Afona Additives, 2009)

Como já foi visto anteriormente, uma dispersão em repouso composta apenas por solvente, pigmentos e caso necessário surfactantes, pode estar sujeita aos fenómenos de floculação, que estão relacionados com as forças atractivas de Van der Waals, as forças repulsivas de Coulomb e consequentemente com a combinação destas duas forças. Caso as forças repulsivas se sobreponham às forças atractivas a ocorrência de floculação é desfavorecida, como tal, a dispersão é estável (Gregory, 1993) (Gregory., 1987). No entanto, nestes sistemas, para além destas forças existem outros mecanismos que podem ditar se os fenómenos de floculação são desencadeados ou não. Esses mecanismos reduzem ou eliminam a repulsão electrostática entre as partículas por compressão da dupla camada eléctrica ou por neutralização das cargas das partículas, tratando-se portanto, de mecanismos de floculação (Heitner, 1994) (Burkert & Hartmann, 2003).

Formação de Emulsões

O caso limite da instabilidade de uma dispersão termina com a formação de emulsões. Numa dispersão de pigmentos podem formar-se emulsões por floculação, sedimentação e *creaming* (Figura A.5).

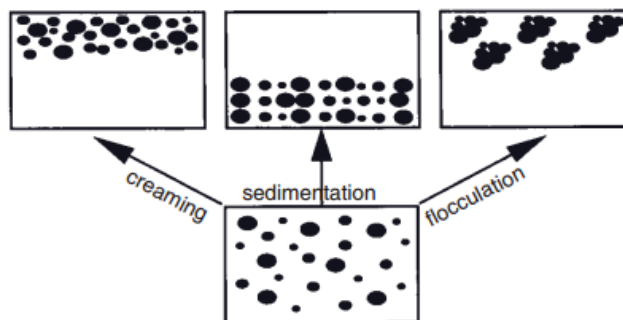


Figura A.5 – Formação de emulsões a partir de dispersões instáveis (adaptado de Tadros, 2010)

Quando o fenómeno de floculação é levado ao extremo formam-se floculados gelatinosos que normalmente acabam por se depositar, originando uma emulsão. Em casos em que a concentração volúmica de partículas de pigmento é elevada pode mesmo formar-se uma forte rede gelificada (“*gel network*”). Nestes casos, as partículas ligam-se em cadeia, onde a ligação cruzada destas cadeias pode dar origem à formação de um sistema “*one-floc*”, isto é, um sistema em que todas as partículas estão ligadas entre si num único e enorme floco, cujo floco vai inevitavelmente sofrer sinérese (Figura A.6) (Tadros, 2010).

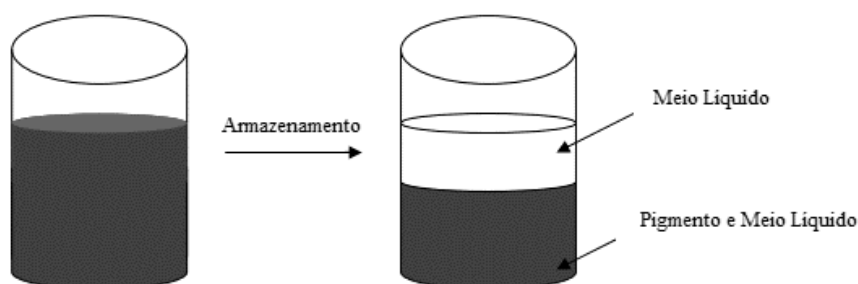


Figura A.6 – Sinérese num sistema “*one-floc*” de uma dispersão de pigmentos (adaptado de Afcona Additives, 2009)

A sedimentação e o *creaming* são dois fenómenos que promovem a formação de emulsões. Enquanto na sedimentação as partículas tendem a depositar-se na base da dispersão (partículas mais densas que o meio líquido da dispersão), no *creaming* as partículas tendem a flutuar (partículas menos densas que fase contínua da dispersão). As referentes emulsões formam-se durante o período de repouso da dispersão, sendo a acção da força gravitacional que dita a ocorrência destes fenómenos.

A grande consequência da floculação, da sedimentação e do *creaming* na dispersão de pigmentos é a perda de qualidade da mesma. A perda de qualidade da dispersão associada a estes fenómenos manifesta-se da seguinte forma (Afcona Additives, 2009):

- Menor poder tintorial;
- Perda de estabilidade da cor;
- Alteração do comportamento reológico.

Anexo C – Estabilização por Impedimento Estereoquímico

A estabilização estereoquímica ou por impedimento estereoquímico de uma dispersão de pigmentos consiste em manter as partículas de pigmento afastadas umas das outras, de modo a evitar que estas se reaglomerem, floculem ou sedimentem. A introdução de dispersantes poliméricos no sistema da dispersão é solução para manter as partículas de pigmento afastadas umas das outras, isto porque a adsorção das moléculas destes dispersantes nas interfaces sólido-líquido das partículas (Napper., 1977) formam uma camada protectora que obriga à existência de um espaçamento entre as partículas de pigmento (Figura 2.15). Devido ao tamanho reduzido das cadeias dos dispersantes de baixo peso molecular, estes dispersantes não têm a capacidade de estabilizar eficientemente as partículas de pigmento por impedimento estereoquímico (sobretudo os dispersantes monofuncionais). Isto verifica-se porque as suas cadeias não possuem tamanho suficiente para garantir que as partículas estão minimamente espaçadas, o que resulta na predominância das forças de atracção de Van der Waals.

A estabilização por impedimento estereoquímico depende da estrutura e da espessura das camadas de dispersantes adsorvidas na superfície das partículas de pigmento. Os dispersantes poliméricos podem adsorver-se pelos grupos funcionais de ancoragem (caso se tratem de “hiperdispersantes”) ou pelos segmentos das suas longas cadeias (caudas) que possuam afinidade para com a superfície das partículas. Em relação às cadeias ou segmentos dos dispersantes que não apresentam afinidade para com a partícula, esses ficam voltados de forma aleatória, estruturada rígida ou flexível para o meio líquido da dispersão (Figura 2.13).

Quando duas partículas de pigmento se aproximam, em que cada uma contém uma camada de dispersantes adsorvidos, as interacções entre as duas partículas dão-se em primeira instância pelas cadeias ou segmentos de cadeia dos dispersantes que se encontram voltados para a fase contínua da dispersão. Posteriormente, as interacções entre as camadas de dispersantes podem acontecer de duas formas: (a) por sobreposição ou interpenetração sem compressão das cadeias dos dispersantes; ou (b) por compressão sem interpenetração das cadeias dos dispersantes (Figura A.7). No entanto, a situação real encontra-se entre as formas (a) e (b), isto é, as cadeias dos dispersantes sofrem alguma interpenetração e compressão (Napper, 1983).



Figura A.7 – Interações entre as camadas de dispersantes de duas partículas (adaptado de Tadros, 2010)

De qualquer modo, independentemente da forma como as cadeias dos dispersantes interagem, acaba por haver um aumento da concentração local dos segmentos das cadeias de dispersante, à medida que a distância entre as partículas de pigmento diminui, o que aumenta a energia livre do sistema. Como resultado da pressão osmótica, as moléculas de menor massa molecular presentes no meio começam a migrar para a região onde as cadeias de dispersante estão a interpenetrar-se e/ou a comprimir-se, separando de novo as duas partículas, de modo a alcançar um nível de energia livre mais baixo (Dutra, 2009).

O diâmetro da camada adsorvida determina se a distância entre as duas partículas é grande o suficiente para garantir que as forças de repulsão se sobrepõem às forças de atracção de Van der Waals (Figura A.2). Na prática, geralmente só se aceitam dispersantes com pelo menos 5000 g/mol de massa molecular, pois é este o valor de massa molecular que permite distanciar suficientemente as partículas de modo a que as forças de repulsão prevaleçam, garantindo assim a estabilidade (Pirrung, Quednau, & Auschra, 2002).

O tamanho das cadeias dos dispersantes é um factor importante na estabilização por impedimento estereoquímico, podendo influenciar a relação estrutural entre as partículas de pigmento e as cadeias moleculares dos dispersantes. Por um dispersante de alta massa molecular possibilitar uma boa estabilização por impedimento estereoquímico, não quer dizer que um dispersante de muito alta massa molecular irá permitir obter uma estabilização ainda melhor.