

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
Tecnologia em Materiais

Fernando Boaventura de Melo

TECNOLOGIA DE COLORAÇÃO DOS PLÁSTICOS

Orientadora Prof.^a Dr.^a Lilian Satomi Hanamoto

São Paulo - 2019

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
Tecnologia em Materiais

Fernando Boaventura de Melo

TECNOLOGIA DE COLORAÇÃO DOS PLÁSTICOS

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como parte integrante
dos requisitos para obtenção do título
de Tecnólogo de Materiais pela
Faculdade de Tecnologia de São
Paulo.**

**Orientadora Prof.^a Dr.^a Lilian Satomi
Hanamoto**

São Paulo – 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, e por sua misericórdia.

A minha esposa Silvana e aos meus filhos Fernando e Juan, que estiveram ao meu lado sempre.

A toda a minha família principalmente minha mãe Adélia, pela paciência e por ter compreendido as minhas ausências.

As empresas, clientes e fornecedores que me proporcionaram a experiência.

Em especial, agradeço ao minha orientadora, Lilian Satomi Hanamoto.

A todos os Professores que aceitaram o convite para participar a minha Banca.

- **Me. José A. Bortoloto**
- **Dr. Marcos D. Xavier**
- **Me. Newton H. Saito**
- **Dr. Eduardo tada**

Resumo

As indústrias de transformação do plástico sejam qual for o segmento, injeção, sopro, extrusão, rotomoldagem dentre outros processos, sempre houve a necessidade de produzir produtos coloridos com diversos tons, onde sempre gerou problemas na troca de uma cor para outra durante o período de produção. Visando o ganho de tempo destas trocas o mercado de pigmentos para plástico elaborou diversos meios de coloração partindo do princípio que foi o concentrado em pó conhecido como (Dry Blend) ainda utilizado por alguns transformadores e beneficiadores de plásticos, passando pelo concentrado em grânulos atualmente o (Masterbatch) onde hoje é a forma de coloração mais utilizada no mercado e por fim tendo como a mais nova forma de coloração que ainda esta em trabalho de adaptação e aceitação do mercado que é o concentrado fornecido na forma líquida apresentado pelos fornecedores que a produz como (Liquid color). Este trabalho tem por objetivo passar o conhecimento fabril e suas técnicas de fabricação, as diferenças entre estes concentrados destacando a viabilidade de uso e também os motivos pelos quais não são viáveis suas aplicações, visando sempre à rapidez nas trocas de cores nos maquinários utilizados para transformação, a diminuição no volume do estoque, melhor qualidade de homogeneização, produtividade e sempre buscando a satisfação do transformador com relação ao custo final do concentrado. Os métodos utilizados para a construção deste trabalho foram das informações extraídas de bibliografias relacionadas à área e pelo tempo de experiência que possuo no processo de fabricação destes concentrados e a convivência com profissionais do meio tanto da parte de manufatura como de transformação. Após toda a pesquisa feita sobre os concentrados citados neste trabalho, o Masterbatch é e será por muito tempo a técnica de coloração dentre as outras, a mais adequada para viabilizar o processo do transformador, pela sua praticidade de uso correspondente a aplicação, troca de cor nos maquinários e homogeneização no produto final. Havendo uma concorrência mais ampla em um futuro bem distante com o Liquid color, isso devido à maioria dos transformadores não aceitarem a situação de ficarem amarrados a um contrato com o fornecedor do produto (Liquid color) por este, disponibilizar sem custo toda a tecnologia de aplicação deste concentrado. Menciono aqui o quanto este trabalho contribuiu para o meu melhor entendimento técnico e servirá de base para pesquisas futuras onde poderei enriquecer mais o conteúdo com experimentos relacionados a esta pesquisa.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	3
Resumo.....	4
1.1 Mecanismos biológicos de detecção das cores.....	13
1.2. História dos pigmentos e corantes.....	14
1. Técnicas de tingimento na transformação do plástico.....	17
1.1. Corantes	17
1.1.1. Corantes naturais	18
1.1.2. Corantes Sintéticos	19
1.2. Pigmentos.....	19
1.3. Aditivos.....	20
1.4. Veículo	21
1.5. Concentrados.....	23
3. Processos utilizados para a fabricação dos concentrados.	25
3.1. Masterbatch.....	25
3.2. Dry Blend.....	26
3.3. Master líquido.....	26
4. Formas de aplicação para cada tipo de concentrado.....	27
4.1. Dosagem de aplicação	28
4.2. Granulometria do masterbatch	28
5. Propriedades fundamentais dos diversos tipos de concentrados.....	29
5.1 Tonalidades (tom e sub tom).....	29
5.2. - Tipos de avaliação da cor do concentrado	30
5.2.1. Avaliação visual	30
5.2.2. Avaliação instrumental.....	31
5.3. Sistema CIE L*a*b*.....	34
5.4. Fenômeno da Metameria.	35

5.5. Resultante da diferença de cor (ΔE).	37
5.6. Homogeneização do concentrado com a resina de aplicação	38
5.7. Viscosidade do concentrado e da resina de aplicação	38
5.8. Teor de concentração em relação a aplicação do concentrado.	38
5.9. Formas de verificar aproximadamente o teor e a intensidade de um concentrado.	39
COMENTÁRIOS	42
REFERÊNCIAS	43

Lista de Figuras

Figura 1 - Circulo cromático: tom e sub tom das cores primárias.	11
Figura 2 - Representação dos tipos de tons do Cádmio. Pigmentos de cádmio:	16
Figura 3- Esquema do processo de fabricação do masterbatch	25
Figura 4- Esquema do processo de fabricação do Dry Blend	26
Figura 5- Esquema do processo de fabricação do máster líquido	27
Figura 6- Interação da Fonte de luz e o observador.	30
Figura 7 - Curva de reflectância espectral e seus comprimentos de onda.....	32
Figura 8- Região do espectro visível no mapa espectral. [17]	33
Figura 9- Representação tridimensional pelo sistema CIE. [20]	35
Figura 10 - Metameria um comportamento diferenciado para cada luz.	36
Figura 11- Metameria de dois corpos de provas.....	37

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição do subtom, resultante da proporção da mistura do tom primário e secundário.....	12
Tabela 2 - Quadro comparativo dos pigmentos de Cadmio a base de Sulfo-Selenetos e Sulfetos.....	16
Tabela 3 - Grades de PEBD e PP homopolímeros BRASKEN poliolefinas, PSGP e PSHI INNOVA estirenicos usados como veiculo para masterbatch. (produtos e propriedades).	22

Lista de Siglas

CIE (L*a*b*) - Commission Internationale L'ECLAIRAGE

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PP - Polipropileno

BRASKEM – Fornecedora de resinas termoplástica

PSGP - Poliestireno de Baixo Impacto

INNOVA - Fornecedora de resinas termoplástica

ROY G. BIV. – Red, Orange, yellow, Green, Blue, Índigo, Violet.

CI - Color Index

ASTM - American Society for Testing and Materials

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PPH - Polipropileno Homopolímero

PP CP/HC - Polipropileno copolímero heterofásico

PSHI - Poliestireno de Alto Impacto

PCR - Partes por Cem partes de Resina

UV - Ultra Violeta

CWF - Cool White Fluorescent

ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno

PC - Policarbonato

POM - polioximetileno

PA - poliamida (NYLON)

Introdução

A cor traz grande contribuição para o sucesso de um produto, diante de um mundo centrado na tecnologia e nas imagens, os aspectos estéticos e psicológicos das cores afirmam sua importância na vida das pessoas como uma ferramenta poderosa para a transmissão de ideias [1]. Na elaboração do *design* de materiais industriais é preciso considerar que cada cor provoca em estímulo diferente que podem influenciar o processo de decisão de compra. Especificamente, no setor de plástico a escolha e o desenvolvimento das cores ideais envolvem aspectos mais complexos que os tradicionalmente considerados, como estética, efeito psicológico, características técnicas, entre outros. [2]

Existem diversas técnicas de coloração de resinas termoplásticas. Dentre elas, os concentrados conhecidos como masterbatch se destacam, por oferecerem vantagens a indústria transformadora que os utilizam. Símbolo da indústria de transformação plástica, os masterbatch são misturas poliméricas com alta concentração de pigmentos, ou corantes, de características esperadas em peça [2,3]. Atualmente, em busca de novos nichos, as empresas têm investido no desenvolvimento de novos concentrados conhecidos Liquid Colors que são mais do que simples tonalizantes e homogeneizadores, agindo também como grandes auxiliares de fluxo, aumentando a produtividade e o rendimento do processo. [3]

A versatilidade de aspectos que estas técnicas podem proporcionar aos materiais plásticos, que variam do papel de seda (adquirido com o uso dos pigmentos com efeito perolado onde o mesmo concede a aparência cintilante) ao mármore (aspecto obtido através do uso de microfio), tornam os plásticos materiais alternativos para substituições aos materiais comuns, uma vez que os plásticos já apresentam vantagens no quesito preço e processos de produção, além de garantir características visuais e tácteis muito semelhantes às verdadeiras. Além disso, também têm sido desenvolvidas cores diferenciadas e exóticas para embalagens com o intuito de aumentar a demanda por masterbatch. Uma cor exótica na embalagem pode ser o diferencial para um produto ser levado ou não pelo consumidor. Com isso, corantes neons e pigmentos fluorescentes são indicados para peças em que o apelo estético é importante, como em brinquedos, utensílios domésticos e descartáveis [3].

A pintura foi uma técnica de coloração muito utilizada no passado em plásticos, porém seu alto custo levou a implantação gradual de outras técnicas. Atualmente a pintura é utilizada só em casos especiais onde é necessária a combinação de superfície plástica com peças já pintadas ou desejo em adicionar efeitos visuais na peça. Utilizava se também o método de impressão colorindo a parte mais externa do produto. Hoje é aplicado as técnicas de rotulagem in molde e pintura in molde, alternativas para da cor superficial ao produto. Outra forma de coloração era o tingimento total da massa onde o granulado já vinha colorido na cor ideal e posta para a transformação do produto final, o que ficou inviável na questão do custo, onde foi rapidamente substituído pelo surgimento do masterbatch e por alguns o Dry Blend foi bem aceito, que também vem perdendo espaço comercial a cada dia, ainda salvos pela aplicação em algumas resinas termoplásticas e em muitas resinas de engenharia [4].

A Figura 1 mostra um círculo cromático formado por cores primárias, secundárias e terciárias. As cores primárias são o amarelo (A), o vermelho (D) e o azul (I). As cores secundárias são a laranja (C), o violeta (G) e o verde (L), que se originam pela mistura das cores primárias. As cores terciárias são o amarelo avermelhado (B), o vermelho amarelado (E), o vermelho azulado (F), o azul avermelhado (H), o azul esverdeado (J) e o amarelo esverdeado (M), resultado das misturas das cores secundarias com as cores primárias. Consideradas como “tom” as cores primárias e as secundarias e “sub tom” as cores terciárias. Além das cores primárias, secundárias e terciárias é possível obter uma gama de infinitas outras cores através da mistura destas. [5]

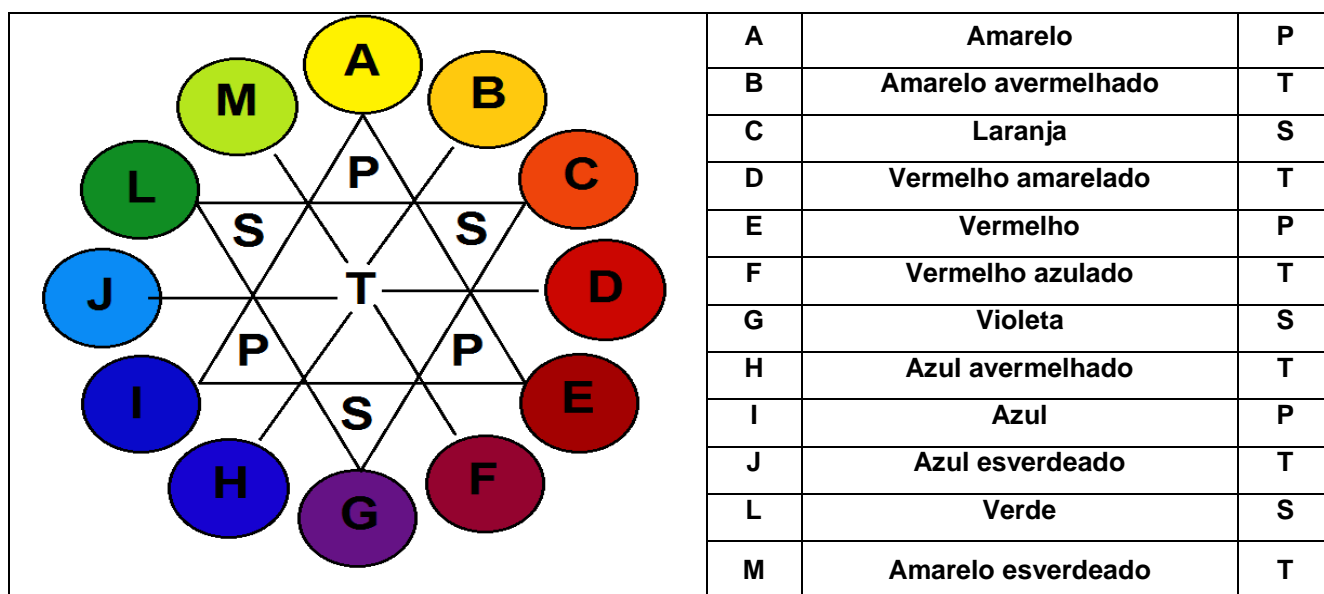


Figura 1 - Círculo cromático: tom e sub tom das cores primárias. P = primária, S = secundária e T = terciária.

[5]

Tomando como um exemplo, o amarelo sendo uma a cor de tom primário misturado com o verde de tom secundário, dependendo da proporção de cada um mostrara a tendência do sub tom da cor final. Se o amarelo estiver em maior proporção à cor final resultará em um tom amarelo de sub tom verde, formando um amarelo esverdeado. Se o verde estiver na maior proporção à cor final resultará em um tom verde de sub tom amarelo, formando um verde amarelado. [5]

O mesmo amarelo de tom primário ao ser misturado com a cor laranja de tom secundário, também dependendo da proporção usada de cada um formará o sub tom da cor final. O amarelo estando em maior proporção á cor final terá um sub tom vermelho assim terá um amarelo avermelhado. Se o vermelho estiver em maior proporção teremos um vermelho de sub tom amarelo e por fim um vermelho amarelado. [5]

A Tabela 1 mostra os tons primários na primeira coluna, os tons secundários na terceira coluna e o subtom resultante desta mistura na quarta coluna, na segunda coluna estão contidos os símbolos maior e menor relacionados à quantidade relativa entre os tons que compõem o subtom. De acordo com esta Tabela, podemos obter subtons diferentes alterando as proporções entre os tons primários e secundários como esta representada nas duas primeiras linhas da tabela. Se misturar o vermelho com o tom laranja e o vermelho com o tom violeta, me dará cores diferentes, mas se mistura-lo em proporções diferentes com qualquer um deles vou obter subtons diferentes. [5]

Tabela 1 - Composição do subtom, resultante da proporção da mistura do tom primário e secundário. [5]

Tom primário	%	Tom secundário	Resultante (subtom)
Vermelho	>	Laranja	Vermelho amarelado
Vermelho	<	Laranja	Laranja avermelhado
Vermelho	>	Violeta	Vermelho azulado
Vermelho	<	Violeta	Violeta avermelhado
Azul	>	Violeta	Azul avermelhado
Azul	<	Violeta	Violeta azulado
Azul	>	Verde	Azul esverdeado
Azul	<	Verde	Verde azulado

1.1 Mecanismos biológicos de detecção das cores

Nos olhos temos a retina que possuem células sensíveis à luz, esta ajuda a distinguir as cores. Esta sensibilidade é possível através dos sensores que ali estão conhecidos como varetas e cones. As varetas também chamadas de hastes nos auxiliam na nossa visão noturna e funcionam também nas baixas intensidades de luz, mas não conseguem distinguir a cor. Os cones nos possibilita ver cor e imagens de forma nítida. [6]

A luz natural como a luz do sol é composta de uma mistura de várias cores, sendo as primárias, aquelas nas quais você não consegue obter com mistura de outras (vermelho, azul e amarelo). As secundárias são as obtidas dentre as misturas das primárias. Alguns exemplos de cores secundárias são o alaranjado, violeta, verde entre outras infinidades de cores. [6]

A cor prevalece no momento em que esta mistura de cores contida na luz, uma parte é absorvida pela matéria (objeto) e outra parte refletida por esta. Esta parcela de cor refletida é o que os nossos olhos detectam. Quando vemos o verde, por exemplo, todas as outras cores foram absorvidas pelo objeto e só a parcela de azul e a parcela de amarelo juntam refletidas formaram o verde que observamos no objeto. Estas cores estão contidas no espectro visível da luz, formando o branco quando juntas. Ao serem separadas, formam as cores do espectro, sendo elas o vermelho, alaranjado, amarelo, verde, azul, índigo e violeta. Esta sequência é estabelecida quando reparamos a ordem de separação de um prisma ou de um arco íris por “ROY G. BIV.”. [7]

Quando se trata de pigmentos, o mesmo é considerado matéria ou substrato. Assim, este absorve e reflete luz como qualquer material, cada tipo com sua parcela de absorção e reflexão, sendo uma das características fazendo parte de sua identidade. Ao incidir luz sobre o pigmento ele emite dois ou mais feixes de reflexão sobrepostos, um deles que determina a cor predominante do objeto (este de intensidade maior) e os demais determinam o subtom da cor principal (menor intensidade). O subtom se situa entre as cores primárias como o vermelho para o azul, azul para o amarelo e amarelo para o vermelho, o que determina um ciclo espectral das cores. Isso mostra que o azul pode variar entre o vermelho e o amarelo, o amarelo variar entre o azul e vermelho e finalmente o vermelho variar entre o amarelo e o azul. [8]

Não só hoje como na antiguidade houve e há muitos tons de cores que despertavam curiosidades nos homens de modo a usarem materiais coloridos para pinturas rupestres, por exemplo, estes materiais coloridos não apresentavam aderências necessárias para

qualquer tipo de substrato. Com a evolução da humanidade foi se adquirindo conhecimento e realizando misturas destes materiais coloridos com outros que possuíam tais aderências. Descobriu-se então os filmogênicos, secreções de árvores ou de frutos que ao serem aplicadas na superfície do substrato, cria uma espécie de película (filme) com uma boa adesão a maioria do substrato. [9]

A palavra pigmento tem origem no Latim, “pigmentum”, que significa “aquilo que dá cor”. Assim, são todos os materiais que conferem cor ao substrato. Os pigmentos precisam de uma ação mecânica para ocorrer sua dispersão plena. Outro material com esta característica é o corante, que se diferencia do pigmento por ser solúvel no meio. [9]

A classificação dos pigmentos muda conforme a evolução dos processos de síntese e de caracterização, o que proporciona o desenvolvimento de novos materiais. Esta classificação é baseada na origem, cor, constituição química, na forma de preparo e a aplicação. Usa-se muito a divisão de pigmentos entre inorgânicos e orgânicos. [9]

Este trabalho abrange grande parte do conhecimento sobre aplicação de pigmento em um substrato muito conhecido, o plástico. O uso de pigmentos em polímeros cresce de forma muito rápida, tanto na parte teórica como na parte prática, sendo este substrato o plástico, que tem em suas formas de transformação, diversas variáveis que compreende desde os parâmetros de processo até chegar às condições finais do produto no qual vai ser envasado, exposto ou usado. [9]

1.2. História dos pigmentos e corantes

A cor é utilizada pelo homem por mais de vinte mil anos, tendo como primeiro pigmento de contato humano o negro de fumo (Carbon Black). Por volta de 3000 a.C. o azul egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), foi um dos primeiros pigmentos inorgânicos produzido de forma sintética. Estudos mostram que este pigmento foi usado pelos egípcios para promover o avanço dos pigmentos para uso nas artes. Na dinastia Han, na China (208 a.C. a 220 d.C), foram produzidos o azul Han ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e o violeta Han ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$). As paredes das cavernas eram pintadas com fuligem e ocre por caçadores da era glacial, para identificação do lugar de culto, onde criavam obras a caráter que perduraram por milênios. [9]

Ao longo dos tempos vários pigmentos foram sendo descoberto, como o vermelho obtido de moluscos que eram chamados de Murex, um caramujo marinho, que era usado

para tingir as capas dos centuriões romanos. Outro corante bastante conhecido pelos egípcios e bretões, extraídos de planta *Isatis tinctoria* era o índigo natural. O azul da Prússia, $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$ foi descoberto de forma acidental por Heinrich Diesbach em 1704 na Alemanha. Ao fabricar pigmentos vermelhos usando potássio e outros alcalinos, houve uma contaminação devida a uma mistura com óleo animal de origem desconhecida obtendo neste acidente uma cor púrpura ao invés do vermelho no qual era esperado, dando início a partir deste momento no século XVIII a produção em larga escala do azul da Prússia. [9]

Em 1856, Willian H. Perkin, cientista, trabalhava no seu laboratório em casa, onde estudava sobre a oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Em uma dessas tentativas de reação entre os dois compostos, obteve um resultado inesperado. Perkin, ao jogar fora o precipitado resultante da reação, em seguida lavou com álcool o recipiente para a retirada dos resíduos e deparou com uma bonita coloração avermelhada, onde ele logo repetiu a reação nas mesmas condições obtendo novamente o mesmo corante. Neste momento estava sendo descoberto o primeiro corante orgânico sintetizado obtido por técnicas mais apuradas chamado de púrpura de tiro e posteriormente denominado pelos franceses como vermelho de Mauve. Patentado logo em seguida por Perkin com financiamento de seu pai e irmão, montou a indústria de malva, promissora de várias outras descobertas de outros corantes por sintetização. Em paralelo a este acontecimento houve uma corrida dos químicos da época para conseguir através de outras reações a sintetizar outros corantes promovendo certa concorrência. [9]

A Anilina hoje é um termo técnico para designar qualquer substância corante, no entanto se trata do ponto de partida para a obtenção destes. Isso se deve ao impacto da descoberta do corante Malve daquela época. [9]

Já no final do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos se situaram na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, onde suprimam a demanda estabelecida pelas fábricas de tecido, couro e papel, tornando possível a coloração e o tingimento destes produtos. Os pigmentos inorgânicos como ultramarino, extraído do mineral lápis-lazúli, o azul cobalto ($(\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2)$), os óxidos de ferro (FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), os itens $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$, CdS , $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, foram também desenvolvidos de forma simultânea neste século. [9]

Figura 2 – Mostra de forma representativa, círculos com os tons encontrados dos pigmentos de cádmios numerado de 1 a 3, sendo cada numero corresponde a uma

tonalidade diferente como o 1- os amarelos (sulfetos de cádmio), 2- os laranjas (sulfo-selenetos de cádmio) e 3- o vinho (misturas de 1 com o 2). Os de tons laranja são conhecidos comercialmente como vermelhos de cádmios. [10]



Figura 2 - Representação dos tipos de tons do Cádmio. Pigmentos de cádmio:
1) Sulfetos, 2) Sulfo-selenetos e 3) Misturas de sulfetos e sulfo-seleneto de cádmio.
[10]

www.tudosobreplasticos.com acessado em 01/19

Tabela 2 – Composta de quatro colunas, a primeira coluna com as propriedades, a segunda estão os dados do pigmento amarelo, a terceira os dados do pigmento laranja e a quarta os dados do pigmento vinho. Na coluna das propriedades esta contida as formulas, índice de refração, temperatura de estabilidade e o Color index de cada um dos pigmentos citados na tabela. Nas demais estão todos os dados particular relacionados a cada um dos pigmentos. [10]

Apresentam como principais características:

Tabela 2 - Quadro comparativo dos pigmentos de Cadmio a base de Sulfo-Selenetos e Sulfetos.

Propriedades	Pigmento cádmio amarelo	Pigmento cádmio laranja	Pigmento cádmio vinho
Fórmula *	CdS	CdS/CdSe	CdS/CdSe
Índice de refração	2,529	---	2,640-2.770
A _{óleo} (g /100 g de óleo)	15-25	16-23	16-23
T _{estab} (°C) **	>400	>400	>400
Pigment (CI)***	YELLOW 35	ORANGE 20	RED 108

*CdS – Sulfeto de Cádmio , CdSe – sulfo-Seleneto de Cádmio.** T_{estab} – temperatura de estabilidade da cor. ***CI – color index [10]

Fonte: www.tudosobreplasticos.com acessado 01/19.

Os pigmentos se tornaram objetos de pesquisa científica no século XX, onde acabaram chegando ao mercado pigmentos como os de cádmio vermelho ((Cd(S,Se)), de manganês azul (BaMnO₄ + BaSO₄), de molibdênio vermelho e os óxidos mistos com

bismuto. Em 1994 e 1995, países asiáticos como China, Índia e Indonésia, foram alvos certos para as grandes corporações implantarem unidade fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais. [10]

Diante toda a história aqui relatada, temos a certeza da importância dos pigmentos na vida da humanidade, e após a descoberta, estes materiais nunca deixaram de serem utilizados. Hoje existem inúmeras pesquisas fundamentadas na obtenção de novos itens, onde as indústrias necessitam de forma constante de novos tons de cores que sejam reprodutíveis e estáveis, levando em conta sempre a parte ambiental evitando ao máximo a presença de materiais pesados contidos na composição de alguns destes pigmentos. [9,10]

1. Técnicas de tingimento na transformação do plástico.

Hoje temos diversas técnicas de tingimento elaboradas mediante as dificuldades de processos, visando reduções de custo, eliminação de perdas de matéria prima e tempo, causadas principalmente na limpeza da máquina utilizada para transformação da peça plástica. [11]

O masterbatch nos tempos atuais é considerado a melhor forma de tingimento, por oferecer vantagens aos transformadores, sendo uma delas a forma de sua utilização e aplicação. [11]

Por ser simples, o masterbatch é muito complexo no que se refere a sua composição. Nele são utilizados corantes, pigmentos e aditivos que obedecem à um rígido critério em relação a sua incorporação e êxito em sua dispersão plena para um ótimo resultado na peça final. [11]

Antes de aprofundarmos tecnicamente no que se diz respeito ao masterbatch, iremos abordar alguns conceitos que dão início ao assunto em questão. [11]

1.1. Corantes

São orgânicos e solúveis ao meio a ser aplicados. Possui baixo índice de refração, alto poder tintorial, podendo ou não ser resistentes a temperatura e a luz, possuindo um alto brilho. [12]

Usados para dar cores a produtos obtidos no ramo do tecido, plástico, papel, couro e outros materiais, de tal modo que a coloração não seja alterada quando exposto a variáveis encontrada no processo como calor, cisalhamento, presença de produtos químicos e também a intempéries sendo esta exposição a luz, a chuva e outros. Diferentes dos pigmentos orgânicos e inorgânicos, os corantes se encontram no modo físico em forma sólida, finamente moídos à pó, de densidade leve e volumosa. Na sua maioria, os corantes são compostos orgânicos por apresentarem na sua estrutura química, a presença de carbono, muitas vezes formando inúmeros anéis benzênicos, o que lhe dá a característica de transparência plena. São brilhantes e bastante intensos. Alguns são insolúveis ao meio empregado podendo ser encontrados na forma natural ou sintética. [12]

1.1.1. Corantes naturais

Os corantes até a década de 1850, praticamente todos eram obtidos de fontes naturais, como vegetais do tipo plantas, árvores e líquens, com alguns extraídos de insetos. Há evidências claras de que o método de tingimento tem mais de 4000 anos, fornecida através de tecidos tingidos encontrados em túmulos egípcios e por hieróglifos antigos, o que prova a extração e a aplicação de corantes naturais. De todos os corantes extraídos desta forma, só doze encontraram amplo uso, e os demais falharam as inúmeras tentativas, devido serem altamente instáveis e por possuírem componentes de misturas complexas. A separação destes componentes era improvável levando em conta os métodos arcaicos, utilizados nos tempos antigos. Os estudos realizados por volta de 1800 forneceram uma base para o desenvolvimento de corantes sintéticos, que dominou o mercado no século seguinte. [12]

Até 1857, as indústrias usavam exclusivamente os corantes naturais, após este ano, foram dando espaço ao uso dos corantes sintéticos, chegando a aproximadamente 90% do consumo de corantes sintéticos no início do século XX. Este declínio comercial foi devido vários fatores como a demanda crescente por corantes, pois a revolução industrial floresceu a indústria têxtil, onde necessitou de corantes prontamente disponíveis, baratos e de fácil aplicação, o que tornava inviável o uso do corante natural que por muitas vezes eram importados de fontes muito distantes, o que encarecia o produto e em muitas ocasiões o atraso nos transportes reduzia a produção de materiais tingidos. A indústria de corantes colaborou de forma grandiosa no desenvolvimento da química orgânica estrutural proporcionando uma base sólida para a própria indústria. [12]

1.1.2. Corantes Sintéticos

Diante de um acidente experimental, em 1856, o químico William H. Perkins descobriu o primeiro corante sintético, o lilás, de alta comercialização tornando o, um produto vendável pela a sua eficácia, onde o explorou de forma comercial. [12]

Logo em seguida, em 1857, a malva foi introduzida ao mercado desencadeando uma queda no uso dos corantes naturais, ameaçando o domínio que eles exerciam nos mercados mundiais. Mas o tempo de comercialização foi curto durando somente sete anos, mas durante a sua permanência o seu sucesso desencadeou atividades que gerou a descoberta de melhores corantes para uso. Restou nos tempos atuais apenas um corante natural que é a madeira de troncos, usado em pequenas quantidades, para tingimento de seda, couro e nylon preto. [12]

1.2. Pigmentos

Podem ser orgânicos e inorgânicos, são insolúveis no meio aplicado, possuem alto índice de refração, e suas propriedades são particulares de cada pigmento, devido a estrutura química e os fatores físico-químicos de cada um, como cristalização e dispersão das partículas sólidas ou cristais e etc. [12]

Orgânicos – bom poder tintorial, alto brilho, boa transparência, temperatura e solidez a luz variáveis. [12]

Inorgânicos – boa opacidade/cobertura, pouco brilho, boa solidez a luz, resistência a temperatura variável. [12]

Portanto os corantes e pigmentos sejam eles orgânicos ou inorgânicos, são substâncias químicas que ao serem incorporadas em meio a matriz (resina termoplástica), conferem cor a este tipo de substrato. [12]

Na formulação de um masterbatch temos que selecionar os corantes e pigmentos levando em conta todas as propriedades acima citadas, para obter uma composição que atenda as requisições solicitadas para tal tipo de resina termoplástica e também atenda as restrições do processo pelo qual irá submetê-lo, obedecendo todas as normas estabelecidas para a utilização final do produto. [12]

1.3. Aditivos

Apesar de serem produtos químicos, possuem uma função diferente dos corantes e pigmentos. Os aditivos conferem aos materiais plásticos propriedades específicas como: [12]

- **Deslizantes** – utilizados quando há aderência entre os filmes de PEBD e PP, entre si, o que impede a separação destes, dificultando o manuseio na hora de armazenar e transportar. Usados em peças com baixo coeficiente de atrito, como juntas e engrenagens. [12]
- **Antibloqueio** – evita que filmes e chapas se colem na hora que estão sujeitos ao aumento de temperatura e pressão, encontrados em rolos de puxamento e no empilhamento. [12]
- **Antideslizante** – são para filmes cuja superfície são muito lisas, causando problemas no empilhamento, portanto ao aplicar este aditivo, a superfície fica mais rugosa, criando assim uma aderência entre as paredes do filme. [12]
- **Desmoldante** – é aplicado quando se apresenta problemas de adesão na superfície do molde, sendo indesejável para os processos de injeção, compressão e sopro. Ele age formando uma película sobre a face da peça facilitando a extração desta. [12]
- **Antiestático** – tem a função de alterar as propriedades elétricas do produto reduzindo a resistência elétrica de superfície a valores de fácil e rápida dissipação de cargas eletrostática, evitando assim o choque elétrico, danos causados a componentes elétricos, faísca, aderência de filme e chapas, aglomeração de pó e acúmulo de poeira o que afeta a aparência e o desempenho dos produtos. [12]
- **Retardante de chama** – reduzem a combustão do plástico inibindo de forma satisfatória, a ignição e a propagação do fogo, [12]
- **Anti-uv** – retardam ou inibem a degradação causada por radiação ultravioleta, o que é mais prejudicial para os polímeros. [12]
- **Agente expensor** – provoca porosidade durante o processo com liberação de gases criando bolhas interna tornando a peça mais leve. [12]
- **Nucleantes** – usados em polímeros cristalizáveis, tendo a função de acelerar esta cristalização alterando a estrutura cristalina, sendo um aditivo auxiliar de processo diminuindo o ciclo de moldagem. [12]

Da mesma forma como acontece com os corantes, a seleção de tais aditivos para a criação de um masterbatch ou compostos, é realizada com base nas restrições do processo e utilização final do produto. [12]

1.4. Veículo

Pode ser polimérico ou não polimérico, se trata de uma matriz onde vai ser incorporado e disperso o concentrado de pigmentos, corantes e aditivos. Possui propriedades físicas e químicas similares à resina adotada pelo cliente para produção de suas peças. Este veículo deve ter uma fluidez semelhante ou maior do que a resina a ser aplicada para facilitar homogeneização do masterbatch durante o processo. [11]

Exemplos:

Se o cliente for utilizar uma resina PP (polipropileno) de grade H503 ou contra tipos se tratando de homopolímeros de índice de fluidez aproximada de 3,5 g/10 min, o veículo usado no concentrado tem que possuir uma fluidez maior que esta apresentada, sendo o mais indicado o uso da grade H103 que também é um homopolímero, mas de fluidez igual ou aproximada de 40g/10min. Com a adição dos outros componentes da formulação por mais alta que for a fluidez do veículo, esta vai cair consideravelmente por volta de 50 a 70%, a não ser que haja uma quantidade de lubrificante considerável, usado para dispersão dos pigmentos contido na formulação, neste caso é indicado o uso de um PP também homopolímero de grade H301 ou H201 de fluidez aproximada de 10 e 20g/10min respectivamente onde irá compensar a ação dos lubrificantes, continuando mais alta, porém mais próxima da fluidez da resina de aplicação onde neste caso é o PP H503. [11]

Tabela 3 – É composta de quatro colunas, onde a primeira encontra-se os veículos utilizados para compor o Masterbatch, a segunda coluna esta a fluidez, a terceira coluna a densidade e a quarta coluna a aplicações de cada veículo além do masterbatch. O método utilizado para obter o índice de fluidez segue as normas da ASTM. D1238 onde esta contida os procedimentos a seguir durante o ensaio, uma delas é utilizar uma temperatura de 190°C e um peso de 2,160kg para as resinas de polietileno tanto de baixa (PEBD), linear (PELBD) e alta densidade (PEAD), temperatura de 230°C com o peso de 2,160kg para as resinas de polipropileno homopolímero (PPH) ou copolímero (PP CP/HC) e temperatura de 200°C com o peso de 5 kg para as resinas estirenicas como o Poliestireno de baixo impacto (PSGP) e de alto impacto (PSHI). Possuindo unidade de medida para todos citados na tabela igual a g/10min. A densidade utilizada veio do método encontrado

nas normas D- 1505 para poliolefinas e as D-792 para os estirenicos, onde a unidade de medida é g/cm³. [13,14]

As aplicações da ultima coluna mostra os tipo de peça ou produto na qual a resina citada é indicada para uso e também todas são utilizadas como veiculo para masterbatch. [13,14]

Tabela 3 - Grades de PEBD e PP homopolímeros BRASKEN poliolefinas, PSGP e PSHI INNOVA estirenicos usados como veiculo para masterbatch. (produtos e propriedades). [13,14]

VEICULO POLIOLEFINICO	INDICE DE FLUIDEZ g/10min (190°C/2,16kg) (230°C/2,16kg)	DENDIDADE g/cm³	APLICAÇÃO
PEBD 608	30	0,915	Masterbatch, tampas, utensílios domésticos.
PELBD IF33	48	0,931	Masterbatch, peças injetadas de grande área plana, tampas, utilidades domésticas.
PP H103	40	0,905	Masterbatch, brinquedos, tampas e embalagens.
VEICULOS POLIESTIRENICO	g/10min (200°C/5kg)	g/cm³	
PSGP 500	16	1,050	Masterbatch, descartáveis, embalagens, utilidades domesticas e artigos escolares.
PSHI 825	5,5	1,040	Masterbatch, eletrônicos e embalagens.

Fonte: <http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos> ; <http://www.innova.com.br>; e acessado em 03/19

1.5. Concentrados.

A incorporação de altas quantidades de corantes, pigmentos e aditivos em um veículo compatível com o polímero de aplicação resulta em um produto que é destinado a tingir ou aditivar as resinas termoplásticas. Estes concentrados se apresentam das seguintes formas; [11]

Concentrado granulado (masterbatch) – são corantes, pigmentos e aditivos incorporados em resina termoplástica (veículo), processável em equipamentos de injeção e extrusão. Aplicação sugerida de 2 a 5%, tendo como vantagem sua facilidade de dosagem e manuseio, perfeita dispersão e uniformidade de cor, veículo compatível com a resina na qual será aplicada o que o torna não contaminante, possuem um alto rendimento e elevado poder tingimento, promove a troca repentina de cores por não sujar o equipamento, proporcionando ao estoque volume pequena de matéria prima, apresenta custo baixo e não interfere nas propriedades do produto final. [11]

Concentrado em pó (Dry-Blend) – são corantes, pigmentos e aditivos incorporados em um veículo não polimérico, (ceras e estearatos), processáveis em equipamentos de injeção e extrusão. Possuem a característica de envolver e aderir todo o material de forma uniforme, tendo como aplicação sugerida um valor inferior a 2%. Indicado para o segmento de reciclagem onde se trabalha com a resina no formato de flocos e para resinas termofixas em forma de pó onde é realizado o processo de compressão. Obtido também por micronização dos concentrados granulados, indicado para o processo de rotomoldagem. Permite a agregação de alto teor de corantes, pigmentos e aditivos, possui ótima homogeneização com a resina aplicada e menor dispersão comparado com o concentrado granulado. Causa contaminação no equipamento aumentando o tempo de limpeza e o intervalo entre uma troca de cor e outra. [11]

Concentrado na forma líquida (máster líquido) – são corantes, pigmentos e aditivos incorporados em veículo não polimérico (óleos dispersantes), processável em equipamentos de injeção e extrusão, adaptadas especificamente ao polímero de uso final. É de fácil incorporação a matriz polimérica, sendo ótima opção para cores transparente e translúcida, peças de maior espessura, e transformadores cuja produção ocorre muita troca de cores, tendo assim, neste produto a garantia de uma limpeza mais rápida entre uma cor e outra. Seu processo fabril não exige alta temperatura e pressão, pois se trata de uma mistura helicoidal realizada em um misturador de pá com formato de uma hélice, onde

atua de forma vertical, misturando os componentes junto aos dispersantes, o que facilita o uso de pigmentos e aditivos com sensibilidades nestas propriedades. Este processamento mais leve possibilita o uso a outros pigmentos que possivelmente não seriam utilizados nos outros tipos de processo. O fornecedor do máster em forma líquida tem que disponibilizar aos clientes que aderir a esta forma de tingimento, um sistema de dosagem específico para uso deste produto. [15]

Como a composição do máster de forma líquida possui como matriz o óleo, este tem como influência na viscosidade do produto aplicado, o que pode auxiliar no processo do transformador. Pode haver uma melhora no fluxo do polímero durante o processo de injeção e extrusão, facilitando a vazão do polímero na hora da entrada no molde auxiliando no enchimento da peça diminuindo o ciclo de injeção, e no caso da extrusão aumentando o rendimento e a velocidade da rosca no cilindro. [15]

Concentrado micro (Eupolem) – são corantes, pigmentos e aditivos, incorporados em veículo polimérico para aplicação em poliolefinas e poliamidas, processável em equipamentos de extrusão de monofilamentos (fios, fitas e fibras), filmes (bobinas e chapas) e sopro. O produto final tem como característica paredes de espessura muito fina, o que exige um padrão muito alto de dispersão dos pigmentos incorporados. Indicado para processos que necessitam estar livre de poeiras e contém dosadores automáticos. [16]

Para uso no processo de injeção e sopro, o Eupolen é transformado em masterbatch sendo extrudado em uma extrusora convencional com uma rosca transportadora, ou na extrusora co-rotante de dupla rosca, também transportadoras que se encaixam em fusos coerentes girando ambas para o mesmo sentido sendo estas máquinas utilizadas para fabricação de produtos que contenham cargas em suas formulações como o masterbatch. O processo de extrusão possui baixa ação de cisalhamento, e a temperatura deve ser determinada através de ensaios sob condições da planta fabril. As concentrações de pigmentos orgânicos e inorgânicos incorporadas no Eupolen variam entre 40% e 60%, podendo ser misturados a resina de poliolefinas e poliamidas em misturador helicoidal (de pás em formato de hélice), com uma relação de 1:1 para melhor homogeneização. É possível também alterar a proporção a critério do usuário, visando mudar o subtom com pigmentos em pó convencionais ou com o próprio Eupolem de outra cor. [16]

3. Processos utilizados para a fabricação dos concentrados.

3.1. Masterbatch.

Figura 3 – Consiste em um fluxograma de processo que inicia mostrando os componentes da formulação, onde o Veículo (Polímero termoplástico) está ao centro, os pigmentos e corantes estão a sua direita e os insumos (cera e estearato) junto com a carga e os aditivos estão a sua esquerda. Abaixo do Veículo está a primeira etapa que é a pesagem de todos os componentes, seguindo a pré mistura de tamboreamento (para uma mistura homogênea), logo após vem o processo de homogeneização realizado em Drays (para obter a dispersão plena de toda a mistura virando uma massa), indo para a etapa de moagem (onde se tornará flocos), que levará à extrusão (para novamente vira um fluido e ser resfriado e granulado tomando forma de grãos) e por fim envazado tornando se o Masterbatch pronto para uso. [11]

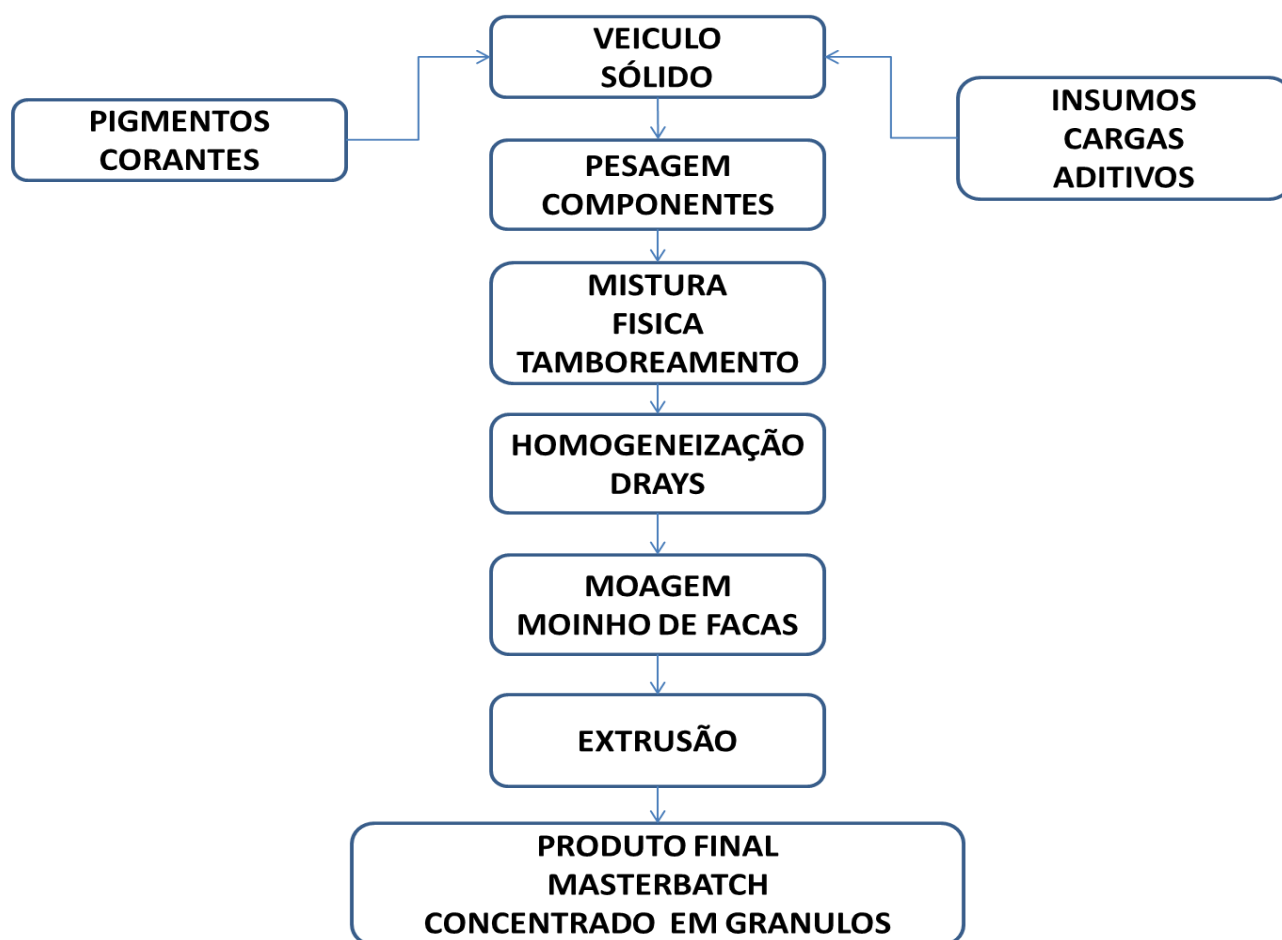


Figura 3- Esquema do processo de fabricação do masterbatch (concentrado sólido granulado). [11]

Este fluxograma não representa de forma geral o processo para todos os tipos de veículos poliméricos. Alguns apresentam propriedades higroscópicas e dependerem da adição de uma etapa de pré-estufagem ou de aglutinação, para secagem dos mesmos e seguir para a extrusão. [11]

3.2. Dry Blend.

Figura 4 – Consiste em um fluxograma de processo menor do que o do Masterbatch que inicia mostrando os componentes da formulação, onde o Veículo (agora uma Cera) esta ao centro, os pigmentos e corantes estão a sua direita e os insumos (estearato) junto com a carga e os aditivos estão a sua esquerda. Abaixo do Veículo esta a primeira etapa que é a pesagem de todos os componentes, seguindo a pré mistura feita em um agitador industrial (para uma mistura homogênea e também obter a dispersão quase plena), que por fim será envazado tornando se o Dry Blend pronto para uso. [11]

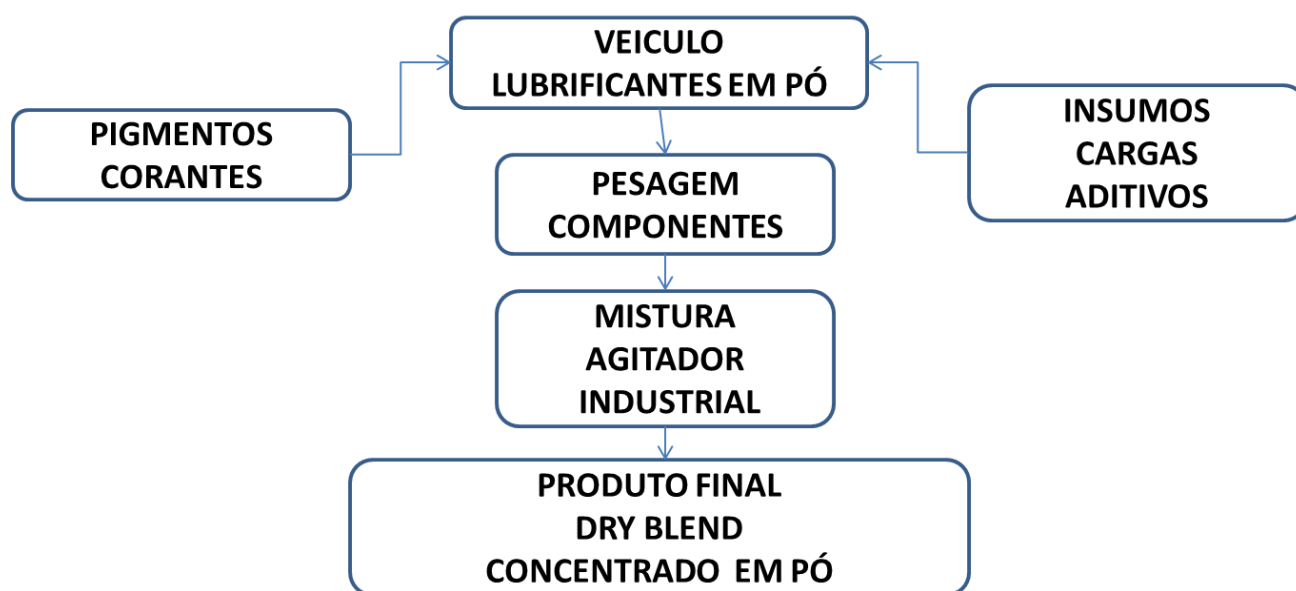


Figura 4- Esquema do processo de fabricação do Dry Blend (concentrado sólido em pó). [11]

3.3. Master líquido

Figura 5 – Consiste em um fluxograma de processo maior que o Dry Blend, mas mesmo assim com menos etapas que o processo do Masterbatch que inicia mostrando os componentes da formulação, onde o Veículo (agora óleo dispersante) esta ao centro, os pigmentos e corantes estão a sua direita e os insumos (cera e estearato) junto com a carga e os aditivos estão a sua esquerda. Abaixo do Veículo esta a primeira etapa que é a

pesagem de todos os componentes, seguindo a pré mistura antes do contato com o óleo no próprio agitador (para uma mistura homogênea e pré-dispersão), logo após vem o processo de homogeneização realizado também no agitador, agora com adição do óleo (para obter a dispersão plena de toda a mistura virando um fluido de viscosidade controlada) podendo ir para a etapa de moagem (no moinho de bolas para pigmentos não dúcteis), seguindo para a etapa de filtração (retiradas de resíduos que são partículas não dispersas) e por fim envazado tornando se o Liquid Color pronto para uso. [15]

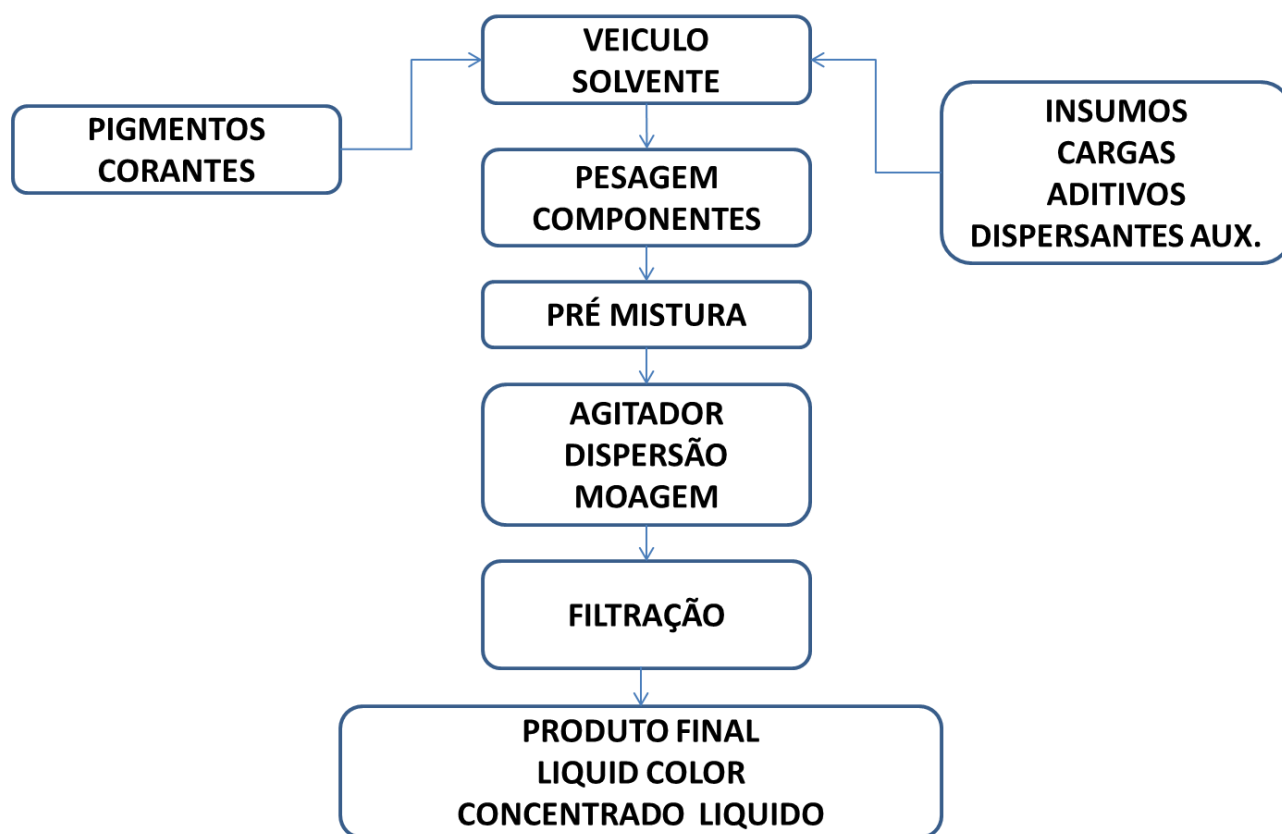


Figura 5- Esquema do processo de fabricação do máster líquido (concentrado líquido). [15]

4. Formas de aplicação para cada tipo de concentrado

Independente do tipo de concentrado, sua forma de uso é simples. Os aspectos no qual devemos dar uma atenção maior são os descritos abaixo. [11]

4.1. Dosagem de aplicação

Seria a porcentagem adequada de cada tipo de concentrado a ser aplicado na resina para assim obter o efeito desejado, podendo este ser uma concentração, homogeneização ou a intensidade da cor em questão. E no caso do aditivo seria diminuir, manter ou aumentar a duração de ação deste sobre o produto final. [11]

Esta dosagem que se recomenda é obedecida de forma rigorosa para que não aconteçam problemas na peça final. [11]

A mistura destes concentrados com as resinas virgens pode ser realizada manualmente ou de forma automatizada, com dosadores automáticos, tamboreadores, betoneiras, misturadores e aglutinadores. As pesagens são realizadas com balanças convencionais. [11]

As dosagens são realizadas de forma proporcional ou adicional em PCR (partes por cem partes de resina), sendo a adicional melhor assimilada comparado a forma percentual (%). [11]

Exemplo no caso porcentagem:

Forma proporcional = 2 partes do concentrado + 98 partes da resina;

Exemplo no caso PCR:

Forma adicional = 2 partes do concentrado + 100 partes da resina.

O exemplo acima vale para qualquer tipo de aplicação, para qualquer tipo de concentrado, levando em conta o poder de ação de cada um. Alguns têm menor aplicação por serem mais concentrados e outros de maior aplicação por serem menos concentrados. [11]

4.2. Granulometria do masterbatch

Neste caso a uniformidade e regularidade são essenciais, principalmente quando se tem o uso de dosadores automáticos volumétricos. O tamanho deve ser constante em todos os lotes como o padrão solicitado na hora do desenvolvimento e confirmado no lote piloto (1º produção enviada). [11]

4.3. Condições a serem atendidas no processamento do concentrado.

- Respeitar a temperatura estabelecida pelo fabricante com informações estabelecidas no laudo. [11]
- Ciclos rápidos submetendo ao concentrado menos tempo de residência no equipamento usado no processo. [11]
- Regular a máquina de forma que tenha maior plastificação e uma ótima homogeneização da mistura do concentrado com a resina. [11]
- E no caso do processo de extrusão independente da matriz usada, utilizar telas de malhas adequadas. [11]

5. Propriedades fundamentais dos diversos tipos de concentrados.

5.1 Tonalidades (tom e sub tom).

Quando se há uma interação entre a fonte de luz (iluminante), o objeto iluminado e o observador ocorrem um fenômeno simples que resulta na cor do objeto em questão. [17,18]

A aparência do objeto é um dos itens muito importante na hora da escolha em uma compra, assim a cor é um componente que nos tempos de hoje possui grandes atenções devido a sua influência na aparência. Portanto, o custo do produto acabado está na maioria das vezes relacionado a cor deste objeto, principalmente se houver efeitos como perolização, metalização, fluorescência e etc. A aparência influencia o consumidor ou usuário do produto a relacionarem esta característica com a qualidade do produto. [17,18]

Figura 6 – Mostra a radiação da luz branca contida com todas as cores do espectro visível que ao ser incidido sobre o objeto este absorve uma parte destas cores e reflete ao olho do observador somente a luz da cor corresponde ao do objeto. [18]



Figura 6- Interação da Fonte de luz e o observador. [18]

<https://blog.emania.com.br/content/uploads/2015/08/Imagem1.jpg>

5.2. - Tipos de avaliação da cor do concentrado

As avaliações são realizadas visualmente a olho nu e também com auxílio de equipamentos como o colorímetro e espectrofotômetro, com medições rigorosas e precisas. [11]

5.2.1. Avaliação visual

Consiste na comparação de duas amostras obtidas de forma idêntica, nas mesmas condições de processo, sendo uma o padrão do concorrente fornecido em forma de masterbatch como também em peça, podendo esta, ser injetada (tampas, potes, frascos e etc.), Soprada (frascos, galões e etc.), Extrudada (filmes, perfis, bisnagas e etc.), entre outros processos utilizados para transformações. [18]

Está comparação é realizada em uma cabine de luz, em luz ambiente, ou sob a luz do dia. Na cabine de luz são utilizadas diversas lâmpadas para a avaliação em várias condições. A lâmpada padrão é a iluminante D65 que possui uma temperatura de cor a 6500K (6227°C) similar à luz do dia artificial. As demais são iluminantes similares aos de lojas (TL84) $T(\text{cor}) = 4000\text{K}$ (3727°C), as de residências (A) $T(\text{cor}) = 2856\text{K}$ (2586°C), ultravioleta (UV) para avaliação de branqueadores óticos podendo também ser utilizado junto com a iluminante D65. Tendo como iluminantes opcionais as de lojas (CWF) sendo está fluorescente $T(\text{cor}) = 4150\text{K}$ (3877°C), as similares a luz do dia q são a D50 $T(\text{cor}) = 5000\text{K}$ (4727°C) e D75 $T(\text{cor}) = 7500\text{K}$ (7227°C) e a luz do horizonte (H) $T(\text{cor}) = 2300\text{K}$ (2027°C). [18]

Todas as avaliações visuais estão sujeitas a variáveis subjetivas que interferem no resultado final. A avaliação pode ter aprovações e reprovações em uma mesma situação de análise, por não haver padronização destas variáveis e devido a forma de visualização de cada observador. [18]

5.2.2. Avaliação instrumental

Realizada através de aparelhos de leitura espectral como:

- **Colorímetros** - tristímulos que operam em função de três filtros sobre o espectro visível. A excitação luminosa resulta no valor numérico que pode ser comparado ao do padrão, porém não permite a identificação da cor. Os colorímetros não medem a curva de reflectância espectral, não sendo capazes de detectar o subtom da cor, mascarando assim os erros causados por metamerias que provém da utilização de pigmentos ou corantes diferentes dos componentes usados na formulação da cor padrão. [19]
- **Espectrofotômetros** - computadorizados realizam a comparação entre padrão e a amostra, submetendo-as à uma fonte de luz que varia de forma gradativa o comprimento de luz visível de 400 a 700 nanômetros. Cada comprimento de onda incidente tem uma porcentagem de luz refletida pelo objeto (reflectância), determinando a curva que caracteriza e que de forma exclusiva avalia cada cor de forma diferente. [19]

Figura 7 – Mostra as curvas de reflectância dos objetos sob a ação da luz incidida sobre eles, refletindo uma fração desta luz a cada comprimento de onda na qual será a cor de cada objeto. Estas curvas descrevem o objeto da mesma forma que a curva de distribuição de energia espectral descreve uma fonte de luz.

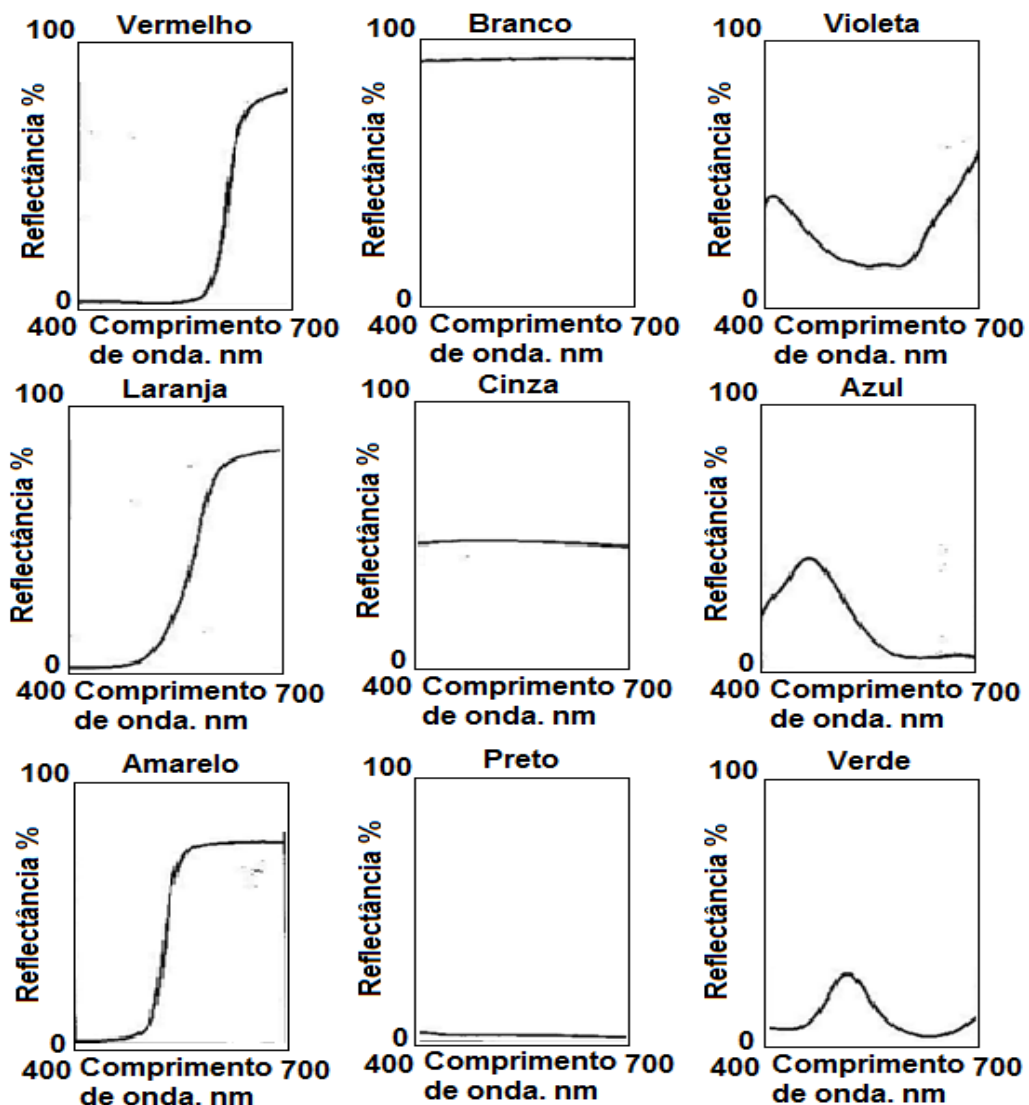


Figura 7 - Curva de refletância espectral e seus comprimentos de onda

<http://www.angelfire.com/id/luizmoura/tintas/imagem/cor12.gif>

A curva de refletância descreve o efeito da luz sob o objeto em relação a cor, mostrando a fração de luz refletida por este objeto a cada comprimento de onda, sendo esta a cor vista pelo observador. Da mesma forma que a distribuição de energia espectral descreve a fonte luz emitida, esta curva de refletância descreve o objeto observado. [19]

Observando estes gráficos acima, temos o branco que ao refletir todos os comprimentos de ondas, possui uma reta na faixa próxima aos 100% e o preto por absorver todos os comprimentos de onda, também possui uma reta só que esta, tendendo a 0% de refletância. As demais cores possuem uma curva com um pico na faixa do comprimento de onda correspondente a tonalidade predominante. Mediante estes gráficos e estabelecendo o padrão e a amostra considerando a diferença de cor entre eles, o

fabricante e o usuário (transformador) de masterbatch, poderão definir tolerâncias de aceitação dos lotes que serão manufaturados desde então, após a primeira produção piloto, sendo está a confirmação do lote padrão de cor. [19]

Figura 7 – Mostra o espectro eletromagnético de forma completa onde estão contidas todas as ondas eletromagnéticas. São elas os raios gama, os raios x, os raios ultravioletas, os raios visíveis, os raios infravermelhos, o raios micro-ondas, e os raios de radio e TV. Dentre estas ondas eletromagnéticas, os raios visíveis pegam uma pequena parte de todo este espectro ficando entre os raios ultravioletas e os raios infravermelhos, estando compreendidas entre 400 à 700 nm, espaço este muito importante para nós, pois estimulam a visão humana por serem radiações luminosas. As menores frequências das radiações visíveis dão-nos a sensação de vermelho, aumentando a frequência destas radiações teremos as radiações correspondentes às cores laranja, amarelo, verde, azul, anil e, no final da região visível, a radiação violeta. Portanto a denominação infravermelha vem da baixa frequência que possui e por estar abaixo da faixa de radiação do vermelho e a radiação ultravioleta denomina-se como tal, por estar acima da faixa de radiação do violeta, por possuir uma frequência maior. [17]

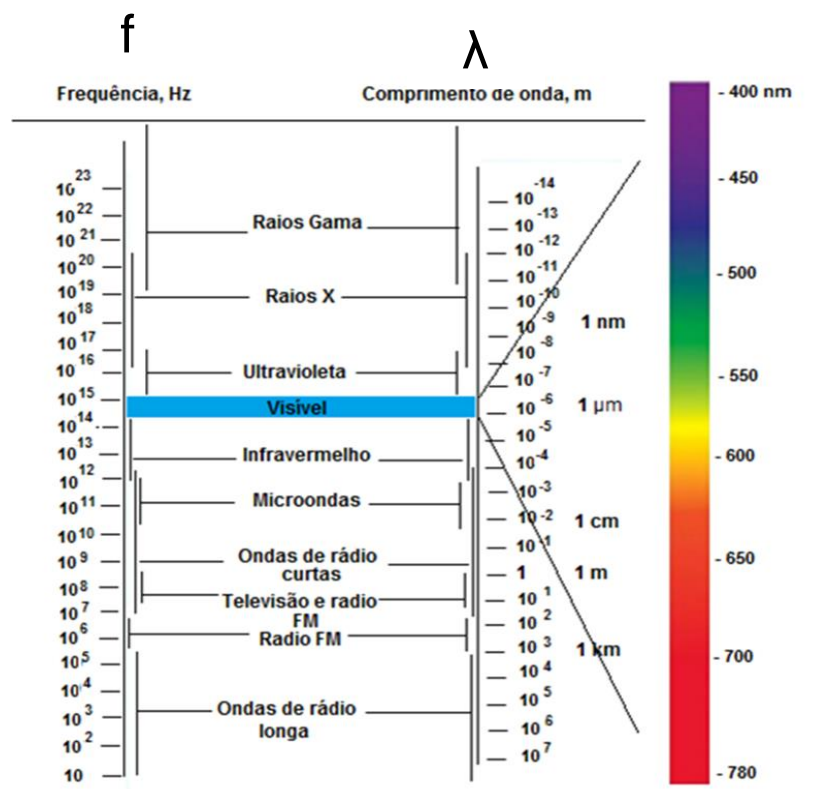


Figura 8- Região do espectro visível no mapa espectral. [17]

5.3. Sistema CIE $L^*a^*b^*$.

Cada vez mais usados nas indústrias de transformação, tintas e recicladores de plásticos, como também na maioria dos fabricantes de masterbatch, dando um apoio tecnológico tanto no controle de qualidade de produtos acabados como no desenvolvimento de cores novas. Quando o assunto é plástico, é fundamental o uso desta ciência para a definição final na escolha de fórmulas e acertos de cores mais rigorosos em termos de tolerâncias estabelecidas pelos clientes. Este software está ligado ao espectrofotômetro e também ao colorímetro, e estes convertem as sensações luminosas em valores numéricos que variam conforme o sistema CIE $L^*a^*b^*$. [20]

Figura 9 - O sistema CIE (Commission Internationale L'ECLAIRAGE) $L^*a^*b^*$ é composto por três eixos que formam um espaço tridimensional onde: [20]

- L^* é o eixo que mostra a luminosidade de forma numérica, variando de 0 a 100, sendo 0 a representação do preto absoluto enquanto o 100 representa o branco absoluto. Assim, quando este eixo estiver tendendo à 0, a amostra em relação ao padrão estará mais escura, e se estiver tendendo à 100 a amostra estará mais clara. [20]
- O eixo a^* mostra a faixa do espectro que vai do verde ao vermelho, variando do -120 ao +120, cada um representando o verde o vermelho respectivamente. Desta forma, quando estiver tendendo ao lado negativo do eixo a^* a amostra estará mais esverdeada em relação ao padrão e se tender a parte positiva do eixo a^* , a amostra estará mais avermelhada em relação ao padrão. [20]
- O eixo b^* mostra a faixa do espectro que vai do azul ao amarelo também variando entre o -120 e o +120, representando o azul e o amarelo respectivamente. Sendo assim, quando a amostra estiver na parte negativa do eixo b^* a amostra estará mais azulada em relação ao padrão, e quando a amostra estiver na parte positiva do eixo b^* a amostra estará mais amarelada. [20]

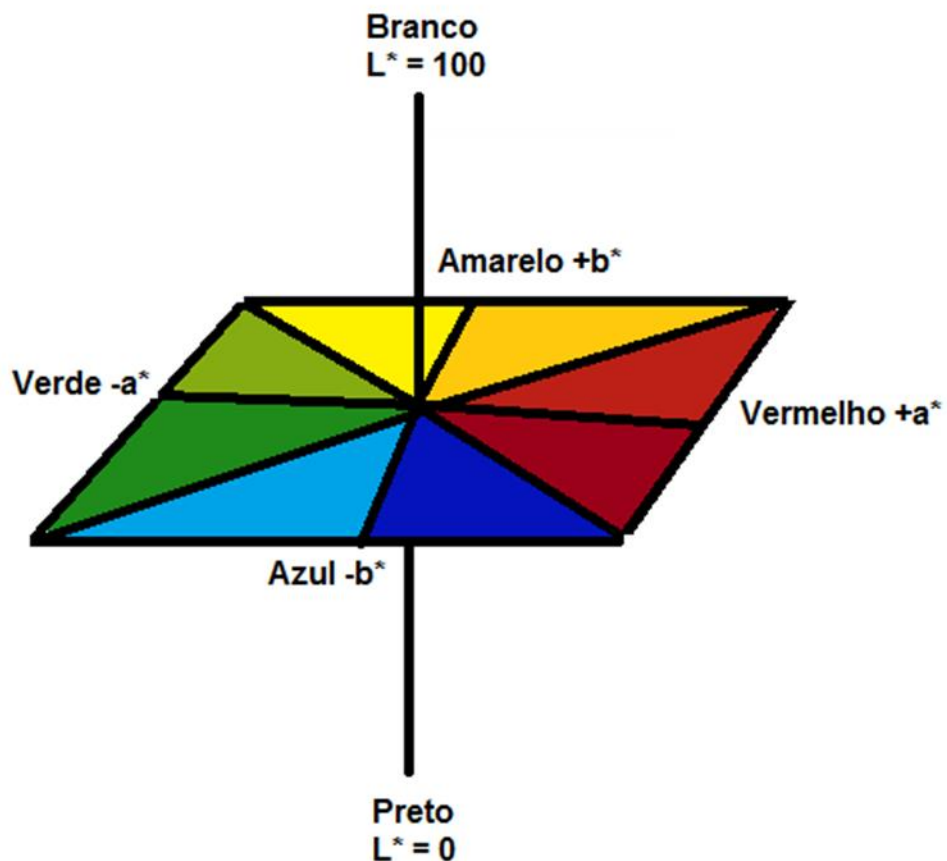


Figura 9- Representação tridimensional pelo sistema CIE. [20]

Lab.www.tudosobreplasticos.com/cores/colorimetria.asp acessado em 02/19

5.4. Fenômeno da Metameria.

Metameria é a situação que ocorre uma inversão de cores ao comparar um corpo de prova com outro, onde parecem semelhantes em uma posição e ao mesmo tempo diferentes em outra posição. Isso ocorre com a mudança do tipo de luz também, decorrente de fórmulas distintas, sendo que todo pigmento se comporta de uma forma característica quando exposto a uma fonte de luz, principalmente quando é incorporado junto a uma mistura de pigmentos. [18]

Figura 10 – Temos duas situações idênticas porém, com cores distintas onde mostra o grau de distorção no subtom da cor analisada quando são expostas a iluminantes diferentes, onde em uma iluminante (luz da lâmpada) as cores se tornaram idênticas e no

outro iluminante (Luz solar) houve uma estimulo diferente afetando o subtom, o que identifica a diferença de componentes da formulação comparado com a do padrão. [18]



Figura 10 - Metameria um comportamento diferenciado para cada luz.

<http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/10/o-que-e-metameria-e-por-que-ela-ocorre/>

A Figura 11 – nos mostra um gráfico onde temos a reflectância em uma escala de 0 á 100 e o comprimento de onda que compreende entre a faixa de 400 a 700 nm. Onde esta sendo analisado um violeta que foi formulado com os pigmentos (vermelho azul e amarelo), representado no gráfico pela linha lilás. Na produção ouve um problema com o fornecimento do vermelho, este parou de ser fornecido e o colorista teve que usar um tom alternativo, mudando este item da formulação, mas mesmo assim conseguiu chegar à tonalidade correta, só que no gráfico gerou outra curva diferente do padrão representada na cor azul. [18]

Analisando segundo as iluminantes D65 (luz do dia), CWF (lâmpada fluorescente branca fria) e a TL84 (luz incandescente), vemos que a D65 que possui a deficiência de azul, elas se parecem idênticas, pois as linhas dos gráficos estão completamente sobrepostas. Na CWF que tem a deficiência na região do verde começam a diferenciar uma da outra começando a se distanciar no gráfico. E na TL84 que a deficiência se encontra no vermelho e amarelo as curvas de reflectância são muito diferentes nesta região do gráfico o que faz elas ficarem totalmente for de cor. Portanto esse fenômeno é conhecido como Metameria da cor. [18]

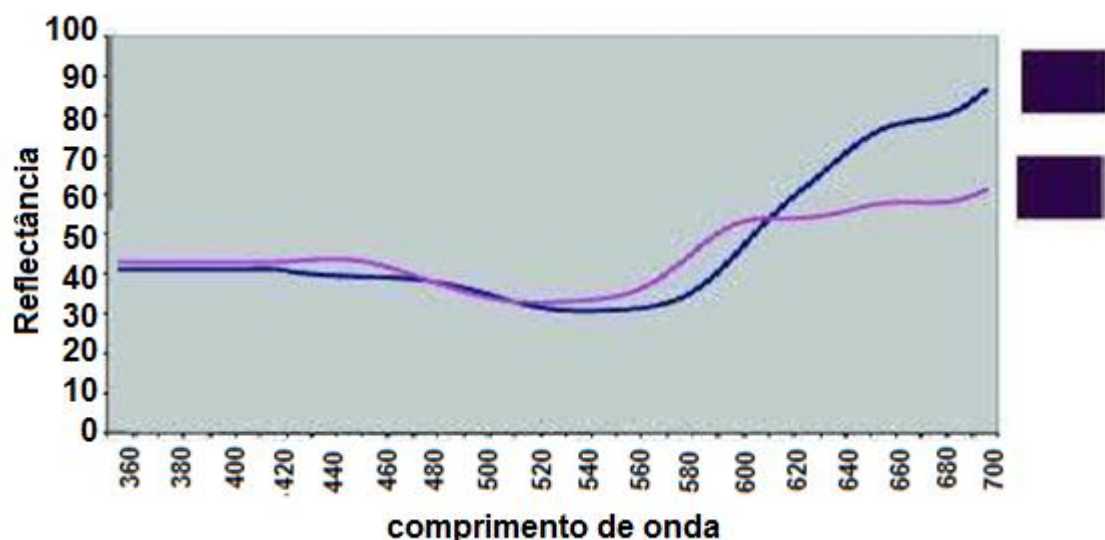


Figura 11- Metameria de dois corpos de provas com tom parecido formulados com pigmentos diferentes. [18]

<http://infosign.net.br/os-iluminantes-gerenciamento-de-cores/> acessado 02/19

Um modo para amenizar o efeito de metameria é manter a mesma resina de aplicação tanto para o padrão como para amostra e a garantir a mesma dispersão de ambas. [18]

5.5. Resultante da diferença de cor (ΔE).

O ΔE é o parâmetro de leitura que define a diferença de cor entre o padrão e a amostra, ela quantifica numericamente esta diferença, servindo como um modo de referência a ser seguido. Quanto mais tender à zero, mas idêntica a amostra estará do padrão. Ou seja, quanto mais próximo do zero estiver o ΔE , os valores de ΔL (luminosidade métrica), Δa (eixo vermelho (+) / eixo verde (-)), Δb (eixo amarelo (+) / eixo azul (-)), ΔC (croma métrica (saturação)) e ΔH (tonalidade métrica), também estarão próximo de zero. Portanto, qualquer diferença identificada na leitura colorimétrica em cada um dos três eixos na comparação de duas cores vai resultar no ΔE diferente de zero. Muitas empresas fazem o seu controle de tonalidade em cima deste parâmetro, servindo como garantia da cor ideal para todos os lotes recebido. [20]

5.6. Homogeneização do concentrado com a resina de aplicação

Homogeneização é a quantidade de concentrado distribuído da forma mais uniforme possível sobre a resina de aplicação. Quanto mais área estiver ocupada em centímetro quadrado mais homogênea será a cor após o processo de transformação. A espessura da peça determinará a quantidade do concentrado ideal para que haja uma homogeneização plena em todas as peças obtidas. Quanto menor for a espessura, maior será a indicação de aplicação do concentrado e menor será esta aplicação se a espessura da peça alta. Outros fatores que contribuem com a homogeneização é o fluxo do concentrado em relação ao da resina de aplicação e a concentração de pigmentos e corantes contidos neste concentrado. [11]

5.7. Viscosidade do concentrado e da resina de aplicação

Para uma ótima homogeneização, o concentrado tem que possuir uma viscosidade menor do que a da resina na qual será aplicado. Ou seja, a fluidez do concentrado terá que ser maior para que ao atingir o ponto de amolecimento da resina, o concentrado já esteja em forma de fluido. Dessa forma na hora da plastificação, a mistura nos filetes da rosca o concentrado será o primeiro a receber os efeitos de cisalhamento e a ação da temperatura, facilitando assim a sua abrangência e incorporação na resina de uma forma rápida e eficiente. Se o concentrado for mais viscoso, haverá uma má homogeneização, ocasionando pontos de má dispersão e manchas como problema de fluxo na peça. [11]

5.8. Teor de concentração em relação a aplicação do concentrado.

Quanto maior o teor de pigmento ou corante no concentrado, menor será a quantidade aplicada na mistura final, levando em conta também a espessura final da peça transformada. No caso de peças mais espessas, geralmente a aplicação varia entre 0,6% e 2%, chegando até 3% no caso de peças, mas técnicas ou de exigência do próprio transformador. Nesta situação o teor do concentrado varia do mínimo 0,5 a 5% de pigmentos ou corantes para cores transparente passando pelas cores translúcidas estando

entre 10 a 20% até chegar a uma concentração máxima de 30 a 40%. Já em peças menos espessas, de até 0,2mm, exige além de concentração que excede os 40% chegando a 60 a 65% contendo pigmentos orgânicos e a 80% com pigmentos inorgânicos como também uma aplicação que varia entre 4 a 5% para se conseguir um fechamento satisfatório ao produto final. Os aditivos são fabricados com teores que variam 1 a 50% tendo aplicações que chegam a ser de proporções de 1:1, sendo necessário ser usada como veículo deste concentrado a mesma resina da aplicação, pois este concentrado entra como se fosse a própria resina já aditivada e sendo assim uma forma de tornar o custo viável onde este é desmembrado e diluído pela alta quantidade de consumo e por consequência o lucro do fabricante é tirado na alta produção do concentrado. [11]

As consequências do uso do concentrado em proporções muito pequenas, por maior que seja o teor de pigmento ou corante, é a má distribuição deste sobre a resina de aplicação. Corre o risco de haver variação de cobertura ou fechamento em toda área da peça se está for grande. Pode ocorrer também com peças pequenas, tendo algumas com fechamento maior que o devido e outras com pouco fechamento, ficando muitas vezes quase translúcidas ou transparentes. Estas variações no processo causam transtorno para o transformador, obrigando-o a reprocessar estas peças fora de qualidade, podendo mesmo assim, não obter o resultado satisfatório que seria a homogeneização plena. [11]

O uso em proporções muito grandes de um concentrado pode alterar parâmetros físicos de uma peça, causando defeitos e alterações na regulagem da máquina transformadora. Os defeitos causados seriam na contração final da peça, como empenamento, furos, rompimento, torção e alterações consideráveis na fluidez da resina de aplicação, aumentando ou diminuindo a viscosidade desta e prejudicando a regulagem de parâmetros e o ciclo total da máquina no decorrer do processo. [11]

5.9. Formas de verificar aproximadamente o teor e a intensidade de um concentrado.

Para o início de qualquer trabalho em relação à um concentrado padrão, obtido direto do cliente, fabricado pelo fornecedor concorrente, é necessário obter de diferentes formas de ensaios analíticos, o teor e a intensidade aproximada para não haver excesso e nem a falta de qualidade. Também é preciso manter as mesmas características do produto já em uso e aprovado pelo cliente no seu processo fabril. Qualquer diferença interferirá

diretamente na aplicação e no aspecto visual da peça final, causando uma possível reprovação. [11]

Peso específico ou densidade – método usado para identificar a diferença de teor no concentrado padrão e na amostra através da densidade, servindo como referência para o desenvolvimento do novo concentrado. Este método não mostra o grau de intensidade, pois não está relacionado somente com a quantidade como também com a qualidade (tipo de pigmentos, corantes e aditivos, a plena dispersão destes e a granulometria). [11]

Teor de cinzas (calcinação) – método utilizado para ter uma idéia aproximada de quantidade de titânio, pigmentos inorgânicos e cargas, que se mantém em forma de resíduos em pó por aguentarem a temperatura de ensaio. A calcinação é realizada a 600°C durante 30 e 60 minutos. Os demais componentes da fórmula se decompõem na queima, liberando fuligem muitas vezes tóxicas. Esta forma de ensaio geralmente é realizada com concentrados brancos, pois a quantidade de cinzas contida no recipiente está relacionada de forma direta com a quantidade de TiO_2 (dióxido de titânio), e quando há a presença de carga como o CaCO_3 é utilizado o HCl (ácido clorídrico) para reagir com este e eliminá-lo. Ao pesar o recipiente com as cinzas e subtraindo o peso do cadinho, temos o teor exato de TiO_2 contido na amostra analisada. [11]

Poder tintorial ou de cobertura – ensaio este que através do corte do concentrado com o seu respectivo contraste (TiO_2) estabelece dégrados com porcentagens diferentes, determinando o teor de pigmentação no concentrado. No caso do concentrado branco, usa-se o contraste preto para determinar o poder de ação que a quantidade de TiO_2 tem sobre o preto do contraste. O concentrado preto em relação ao branco se determina da mesma forma, mudando o ponto de referência em questão. Já para os pigmentos e corantes, pode-se determinar neste ensaio o poder tintorial e identificar o tipo de colorante usado na formulação desconhecida. [11]

Para essa identificação precisa-se de muita experiência com diversos tipos de pigmentos. Esta distinção provém da diferença de intensidade entre os corantes, pigmentos orgânicos e inorgânicos, que são consideráveis e bem visíveis. Os pigmentos orgânicos em geral são mais intensos e limpos, enquanto os pigmentos inorgânicos são fracos e sujos. Mesmos os cádmios, que são pigmentos inorgânicos que se destacam pelo seu brilho e intensidade ficam inferiores ao comparar com os orgânicos. Os corantes são variados, mas por não serem utilizados em poliolefinas devido a migração, se limitam à

aplicação em resinas específicas como PS, ABS, PC, POM, PA entre outras compatíveis, tornando fáceis de identificar. [11]

COMENTÁRIOS

Na comparação entre concentrados citados neste trabalho, tenho a destacar o masterbatch como sendo a solução para o caso de troca rápida de cor, agilidade e praticidade na aplicação e de homogeneização que corresponde com as exigências do mercado.

A cor sempre será o diferencial que vai contribuir com a embalagem plástica agregando o valor comercial ao produto sendo um dos principais fatores para adicionar efeitos magníficos a aparência, principalmente no ramo de cosméticos onde é hoje um fator que exige muita perfeição neste quesito

As hipóteses de uso do Dry Blend são mínimas, são utilizados nas situações onde o cliente busca custo e não tem muito problema com troca de cores e recicladores que utilizam para beneficiamento de materiais reciclados, tendo assim um pequeno e restrito mercado que ainda promove a sua permanência, hoje sendo ameaçado muito mais com a entrada do concentrado líquido (Liquid Color), mas que também haverá um tempo para que os transformadores de plásticos adiram às mudanças exigidas como adaptações de bombas e dosadores automáticos.

Esta pesquisa viabilizou o aumento de conhecimento técnico em toda a sua extensão, sendo um assunto de grande importância no ramo de coloração do plástico, não acabando aqui, apenas iniciando um caminho extenso à procura de novidades e melhoria continua em um mercado que tem muito a crescer e a desenvolver.

REFERÊNCIAS

- 1) DAGOSTIM; C. G. e PIOVESAN; D. “*Projetos Desenvolvidos no Curso de Design Gráfico*”. 2014. Disponível em <http://monografias.brasilecola.uol.com.br>. Acesso em abril de 2019.
- 2) ABC do Polímero - online. “*Aplicação de Cor no Plástico*”, 2010. Disponível em <https://abcdopolimero.wordpress.com>. Acesso em abril de 2019.
- 3) V. MARTENDAL, J. C. CARRION; “5 maneiras de se diferenciar no setor de masterbatches”. *TN Solution – online*, mar, 2018. Disponível em: <https://tnsolution.com.br>. Acesso: abril de 2019.
- 4) CHRISTENSEN; I.N., “*Developments in Colorants for Plastics*”. Reino unido, *Rapra Review Reports Science, Inc.*, Vol. 14, 2003, 131p.
- 5) TODA MATÉRIA: conteúdos escolares. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/cores-quentes/> . Acessado em: jan./19.
- 6) TIANO, Paulo Cezar M.. Cor e Colorimetria. 2009. 122 p Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAe9fMAL/apostila-cor/>> .Acessado em jan./19. Curso de Colorimetria, Conselho Regional de Química CRQ-IV, São Paulo, 2009.
- 7) BODELINT. ColorTheory. 2018. 4p. Disponível em; <https://www.bodelin.com/proscope/wpcontent/uploads/sites/3/2018/04/Color_Theory.pdf> Acessado em jun/19 Colorimetry, Middle School Science Experimen, New York, 2018.
- 8) ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ. 2005. 11 p. Disponível em <https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=1708163>, Acessado em 06/19 Usp E-disciplina, São Paulo, 2005.

- 9) CATARINO, Lídia; GIL, Francisco P.s.c.. Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos. 2017. 15 p. Disponível em: <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/32072>, U, Coimbra, 2017.
- 10) CAETANO, Mário. Pigmentos e Corantes. 2010. 102 p. Disponível em <https://www.ctborracha.com/wp-content/themes/Pai/images/logo_white.png> acessado em Fev/2019, Ctb - Ciência e da Tecnologia da Borracha, São Paulo, 2010.
- 11) CROMEX. Manual de Consultas — Os bastidores da Cor. Disponível em: «http://www.cromex.com.br/cromex_os_bastidores Acessado ago./18”. São Paulo, 2001. 29 p.
- 12) RABELLO, Marcelo Silveira. Aditivação dos Polímeros. 2000. 244 p. Abpol Associação Brasileira de Polímeros, Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2000.
- 13) BRASKEM. Poliolefinas Catalogo. 2019. 10p. disponível em <<http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos>>Acessado Mar./2019, Braskem, São Paulo, 2019.
- 14) INNOVA. Poliestireno catalogo. 2019. 8p. Disponível em:<<http://www.innova.com.br/produtos/poliestireno-cristal-gpps->>Acessado em Mar./2019, Innova, São Paulo, 2019.
- 15) POLYCHEM. Method of making masterbatches of liquid additives and, in particular, antimicrobial masterbatches. 1998. 9p. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/us6284814b1/en>> acessado Mar./19, Polychem, North Carolina, 1998.
- 16) BASF. Eupolen Preparations. 2005. 18p. Disponível em:<[Http://www2.basf.us/additives/pdfs/eupolene_paraperation_3905e.pdf](http://www2.basf.us/additives/pdfs/eupolene_paraperation_3905e.pdf)> acessado em Fev./19, Basf, Guaratingueta, 2005.
- 17) SILVEIRA; M.V., “A percepção da cor” UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO –, 200p. Disponível em:, https://www.if.ufrj.br/~pef/producao_academica/dissertacoes/2016_Marcio_Velloso/dissertacao_Marcio_Velloso.pdf Acesso em: Out./18, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

- 18) LENHARDT, Herta Luisa. AVALIAÇÃO DE CORES VISUAL E CABINES DE LUZ,. 2007. 12p, Disponível em: <[Http://www.abrafati2017.com.br/2013/dados/pdf/paper_065.pdf](http://www.abrafati2017.com.br/2013/dados/pdf/paper_065.pdf)> acessado Fev./2019, X-rite Incorporated., São Paulo, 2007.
- 19) BERTOLINI, Cristiano. SISTEMA PARA MEDIÇÃO DE CORES UTILIZANDO. 2010. 96 f. Disponível em: <[Http://dsc.inf.furb.br/arquivos/tccs/monografias/tcc2010-1-06-vf-cristianobertolini.pdf](http://dsc.inf.furb.br/arquivos/tccs/monografias/tcc2010-1-06-vf-cristianobertolini.pdf)> acessado jan./19, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2010.
- 20) MAXWELL. Fundamentos da Colorimetria. 1999. 13 f. Disponível em: <[Https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.pdf](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.pdf)> acessado em Abr./19, Puc-rio, Rio de Janeiro, 1999.