

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



O USO DE NANO CARBONATO DE CÁLCIO COMO EXTENSOR DE PIGMENTO BRANCO A BASE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO APLICADO EM POLIETILENO

Patricia N. S. Poveda^{1*}, Leonardo G. A. Siva¹

^{1*} – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Cidade Universitária, São Paulo –
patricianegrini@yahoo.com.br

Resumo: Diversos estudos indicam que o nano carbonato de cálcio (NPCC) apresenta características de reforço mecânico e baixo custo, observando-se também a ação deste material como extensor de pigmentos, em especial para o dióxido de titânio (TiO₂). Foram confeccionadas amostras com diferentes teores de NPCC substituindo parcialmente a quantidade de TiO₂. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se ser viável a substituição de até 20% de TiO₂ por NPCC em termos de cor e cobertura.

Palavras-chave: *nano, carbonato de cálcio, polietileno, dióxido de titânio, extensor*

Study of nano calcium carbonate in partial substitution of white pigment used in polyethylene

Abstract: Several studies indicate that the nano calcium carbonate (NPCC) improves mechanical strength and presents low cost, beyond the action of this material as extender pigments, especially for titanium dioxide (TiO₂). Samples were manufactured with different contents of NPCC to partially replacing the amount of TiO₂. According to the results, it is possible to replace up to 20% TiO₂ by NPCC in terms of color and coverage.

Keywords: *nano, calcium carbonate, polyethylene, titanium dioxide, extender.*

Introdução

Nos últimos anos, os nanocompósitos polímeros-partículas inorgânicas têm atraído a atenção e interesse, tanto da indústria quanto da academia. Em razão das propriedades diferenciadas que as nanopartículas apresentam, é possível obter materiais com características superiores, quando comparados a compósitos produzidos com materiais micro particulados. No universo das nanopartículas, o carbonato de cálcio mostra-se uma opção interessante em termos de propriedades mecânicas e baixo custo. Também se percebe a ação do nano carbonato de cálcio como extensor de pigmentos, em especial para o dióxido de titânio.

Os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes, podendo ser classificados como pigmentos e corantes. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é inserido. Os pigmentos possuem em geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto que os corantes são moléculas solúveis [1].

Um pigmento cerâmico é composto por uma rede hospedeira, na qual se integra o íon cromóforo (normalmente um cátion de transição ou transição interna) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirma as propriedades pigmentares. A estrutura cristalina onde se aloja os íons cromóforos pode ser simples, por exemplo, óxido de metais de transição ou terras raras (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CoO , TiO_2) ou estruturas mais complexa [2].

O titânio ou dióxido de titânio é o pigmento branco mais importante atualmente utilizado no mundo, com produção anual por volta de cinco milhões de toneladas [3]. Pode apresentar-se em diferentes formas cristalinas, sendo anatase e rutilo as principais. O titânio é derivado de minerais leucóxeno ou ilmenita e o pigmento titânio é obtido por processos à base de enxofre ou cloro [4].

A utilização do dióxido de titânio na indústria do plástico é determinada pelas seguintes características: excelente opacidade, alto rendimento e brancura, estabilidade química e térmica e excelente solidez a luz [5].

Experimental

Neste projeto foram utilizadas as matérias primas:

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) produzido em condições de alta pressão em reator tubular, possui aditivos deslizante e antibloqueio, com índice de fluidez 30,0 g/10min e densidade 0,916 g/cm³. Este material foi utilizado como matriz na produção de *masterbatches* (concentrados de cor) e obtenção de filmes.

O Dióxido de Titânio (TiO_2) tipo rutilo foi utilizado como pigmento branco, número CAS 13463-67-7 e identificação pigmentaria PW-6 ou CI 77891.

O Carbonato de Cálcio (CaCO_3) micronizado foi empregado como carga na formulação.

O Estearato de Zinco, fórmula $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$, apresentando forma física de pó fino branco, foi utilizado como dispersante.

A Cera de Polietileno foi usada como umectante e dispersante nas composições.

O nano carbonato de cálcio será fornecido por NanoMaterials Technology Pte Ltd., representado no Brasil pela empresa Lagos, denominado NPCC-201, com densidade específica de 2,5 g/cm³ e tamanho de partícula médio de 40nm.

Para o estudo do efeito extensor de pigmento branco (TiO_2) do nano carbonato de cálcio (NPCC), foram propostas as formulações apresentadas na Tabela 1, cujas composições são expressas em porcentagem, em massa.

Tabela 1 – Formulações (% , em massa)

Formulação	Padrão	A (10% NPCC)	B (20% NPCC)	C (30%NPCC)
PEBD	20,0	20,0	20,0	20,0
TiO ₂	70,0	63,0	56,0	49,0
CaCO ₃	6,0	6,0	6,0	6,0
Estearato Zn	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera	2,0	2,0	2,0	2,0
NPCC	-	7,0	14,0	21,0

Para este estudo, foi proposto substituir o teor de TiO₂ em 10%, 20% e 30%, correspondendo às formulações A, B e C, respectivamente.

As formulações foram preparadas inicialmente por meio de mistura em homogeneizador de alta rotação para melhor dispersão dos componentes, formando um concentrado (*masterbatch*). Em seguida, foi realizada a extrusão de grânulos para posterior extrusão de filmes.

As formulações foram preparadas em misturador de alta rotação, marca MH Equipamentos, modelo MH-600, com capacidade de carga para 500g a 800g. Os componentes das formulações foram introduzidos simultaneamente no equipamento e a fusão e misturas aconteceram por cisalhamento, utilizando velocidade de 3600 rotações por minuto (rpm).

As formulações foram produzidas em extrusora mono rosca, marca BGM e modelo EL-25, com diâmetro de rosca de 25mm e relação L/D 30, rosca com desenho para homogeneização e ponta granada. O perfil de temperatura utilizado foi 110/120/130°C para as zonas de alimentação, compressão ou fusão e dosagem, respectivamente, e 140°C no cabeçote. A rotação de rosca utilizada foi de 50rpm.

Para a preparação dos corpos de prova do tipo plaqueta, aplicou-se 2% dos *masterbatches* em PEBD. Foi utilizada injetora marca Wurtz e modelo H25/50, força de fechamento de 25 toneladas e capacidade de injeção de 49 cm³, com perfil de temperatura médio de 170 °C.

Resultados e Discussão

A cor é uma propriedade óptica que pode ser definida como sendo a sensação causada pela luz visível ao atingir o olho, ou seja, um feixe de luz que é capaz de sensibilizar o olho humano. A luz visível abrange uma pequena parte do espectro de radiação eletromagnética correspondente entre 400 até 700nm. Quando se observa uma determinada cor nos sólidos, esta cor é o resultado da absorção de uma radiação com um determinado comprimento de onda e, por sua vez, a reflexão de outro comprimento de onda característica de uma cor complementar [2].

Medir a sensação visual da cor consiste em determinar grandezas que correspondem às respostas dos receptores do olho humano. As áreas de sensibilidade foram determinadas por ensaios da Comissão Internacional de Iluminação (CIE – Commission Internationale de l’Eclairage). Um dos métodos para medir matematicamente a cor é o CIE-L*a*b*, no qual o espaço de cor é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas colorimétricas. As coordenadas colorimétricas a* e b* recebem o nome de cromaticidade e junto com a claridade L*, definem a cor de um estímulo. Para a negativo, a cor desvia-se para tonalidade verde enquanto que para positivo, move-se para vermelho. O eixo azul-amarelo é designado por b, sendo azul para negativo e amarelo para positivo. As fontes luminosas para a observação dos objetos são padronizadas e recomendadas pela CIE devido à influência da iluminação na cor. As leituras colorimétricas das plaquetas com espessura de 2mm foram realizadas em equipamento espectrômetro SP62 e tratadas em software X-Rite Color Master CM2, conforme mostrado na Fig. 1.

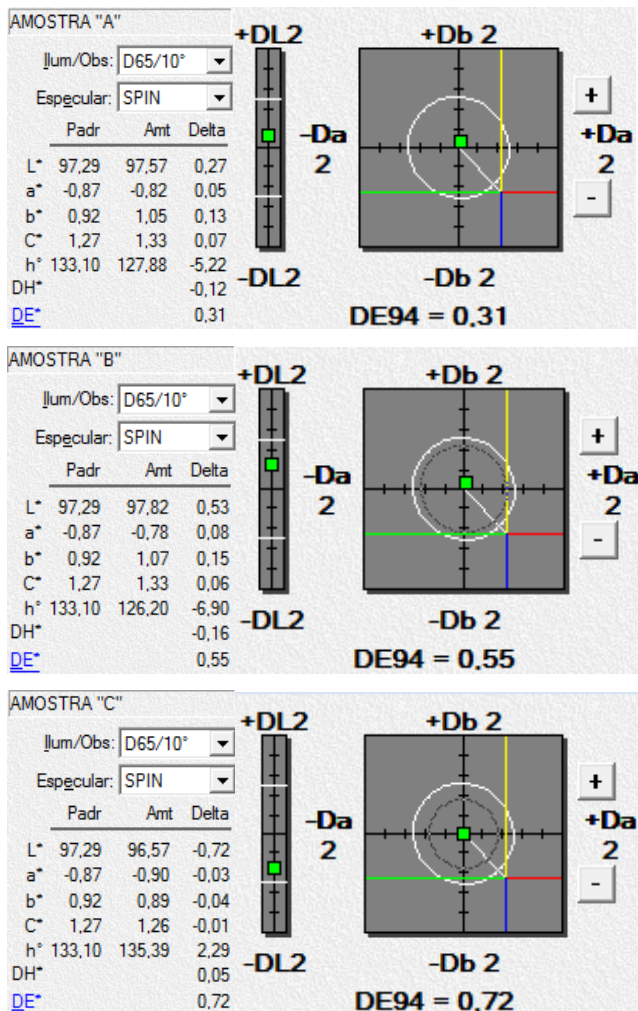


Figura 1 – Leituras colorimétricas das amostras A, B e C, comparadas com a formulação padrão.

O Delta E (DE) representa a distância entre duas cores. Teoricamente, Delta E menor que um ($DE < 1$) não é distinguível com diferença de cor a olho nu. Assim, para controle de cor, o $DE < 1$ é adotado como padrão para liberação.

Observou-se que quanto maior a quantidade de nano carbonato de cálcio, mais escura apresentou-se a amostra, apesar das diferenças serem bastante pequenas, quando comparadas ao padrão.

Uma característica importante que o pigmento dióxido de titânio oferece é a cobertura da cor, promovendo um resultado final de cor fechada. Quando se utiliza extensores de cor para substituição do dióxido de titânio, existe um limite a ser considerado, o qual compreende a cor, subtom e cobertura de cor requerida. Para as amostras testadas, verificou-se que quanto maior a quantidade de nano carbonato de cálcio, menor a cobertura da cor, sendo que para a amostra C, foi perceptível visualmente.

Conclusões

Foi utilizada uma formulação básica de concentrado de cor produzido com pigmento branco para análise de substituição parcial do TiO_2 por NPCC.

Para todos os teores de NPCC avaliados, não houve desvio total de cor (DE) maior do que um.

Quanto maior a quantidade de NPCC, mais escura ou “suja” tornou-se a cor final. Para as amostras A e B não houve relevância quanto a este aspecto, contudo, para a amostra C, essa variação mostrou-se mais acentuada.

Visualmente, observou-se que quanto maior a quantidade de NPCC aplicado, menor a cobertura de cor final, resultado em plaquetas com característica mais translúcida.

Agradecimentos

Agradeço às empresas Colorfix Itamaster Indústria de Masterbatches Ltda. pelo apoio ao projeto e estrutura de análise e à Lagos pela amostra de NPCC.

Referências Bibliográficas

1. Saron, C.; Felisberti, M.I. *Quim. Nova*, 2006, 29, 124-128.
2. K.P. Lopes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
3. Farrokhpay, S.; et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 253, 183–191.
4. Farrokhpay, S. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 151, 24–32.
5. E.G. Bas, *Coloración de materias plásticas*. Gráficas Asensio, S. A, 1990.