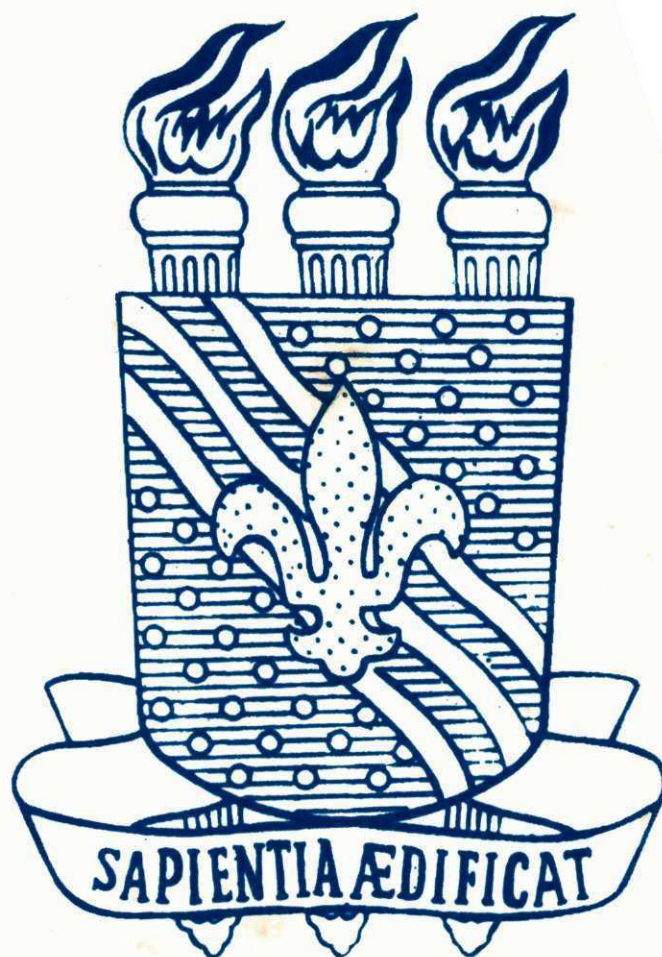


Universidade Federal da Paraíba

PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ESTÁGIO SUPERVISIONADO
PROFESSOR ORIENTADOR: SEVERINO HEMENEGILDO
ALUNO: FRANCISCO RAIMUNDO DO NASCIMENTO
CURSO: ENGENHARIA DE MATERIAIS
MATRÍCULA: 821-1455-1

UFPB - CCT - DEQ - CAMPUS II

AV. APRIGIO VELOSO 882 - BODOCONGÓ
58.100 - CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
FONE (083)321.7222 - RAMAL 430 431 - CX : 10057

ESTÁGIO SUPERVISIONADO

EMPRESA: POLIBRASIL S.A - CAMAÇARI - BA.

SETOR: GERÊNCIA DE TECNOLOGIA DO PRODUTO (G T P)

ESTAGIÁRIO: FRANCISCO RAIMUNDO DO NASCIMENTO

CURSO: ENGENHARIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA NA EMPRESA: HELENICE FERNANDES

ORIENTADOR DA UFPB: SEVERINO HEMENEGILDO

PERÍODO DE ESTÁGIO: 17/09/1991 à 17/03/1992

SALVADOR, MARÇO DE 1992.



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

ESTÁGIO SUPERVISIONADO - JULGADO EM 24/04/92

NOTA 90

EXAMINADORES:

Stênio Evaristo de Souza

Suênia M. de Lima Silva Ramos

Tomás Jefferson C. de M. G.

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

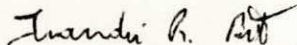
ABRIL - 1992

Nº 030/92

A QUEM INTERESSAR POSSA

Declaramos que, FRANCISCO RAIMUNDO DO NASCIMENTO, portador da Carteira de Identidade nº 850.960 SSP/PB, foi estagiário nesta empresa na área de Engenharia de Materias no período de 17.09.91 a 17.03.92, nada constando em nossos registros funcionais que possa desabonar a sua conduta.

Atenciosamente,


IRANDIR ROCHA BRITO
Ch.Adm. de Pessoal

PROGRAMA DE ESTÁGIO - FRANCISCO R. DO NASCIMENTO

1. PARTE ADMINISTRATIVA (01 DIA)

- Apresentação do GTP (Organograma)
- Conhecimento de PA's, ST's, SAE's, e Relatório Técnico

2. PARTE TÉCNICA (02 SEMANAS)

2.1. POLIPROPILENO

- Processo
- Aditivação
- Propriedades

2.2. TESTE DE EQUIPAMENTOS

- Treinamentos no TPL

3. ATIVIDADES (ATÉ O FINAL DO ESTÁGIO)

- 3.1. Atualização do Manual de Insumos (incluindo informações toxicológicas).
- 3.2. Extração de Aditivos (continuidade do trabalho de HELENO).
- 3.3. Biodegradação e Reciclagem de Polímeros (pesquisa bibliográfica).
- 3.4. Avaliação do ETHANOX 398 x TETRAKIS 76 em radiação.
- 3.5. Normalização do Método de Teste de Módulo de flexão.
- 3.6. Levantamento do FDA dos Aditivos.
- 3.7. Avaliação do PEAD POLISUL GF 7740 F2 (Antigo GF 4750 F) como substituto do BS 009.
- 3.8. Avaliação do ANOXSYN x PERÓXIDOS.
- 3.9. Avaliação Reológica do Produto (Polipropileno).
- 3.10. Avaliação das Sílicas Sylobloc-42/44 em comparação com a Sílica Sylobloc 47 utilizadas como Ag. Anti-bloqueio em grades de polipropileno para filmes.
- 3.11. Pequenos Trabalhos.

CAMAÇARI, SETEMBRO DE 1991.

R E S U M O

Este trabalho foi desenvolvido durante o período de estágio supervisionado na POLIBRASIL S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO - CAMAÇARI-BA, na divisão de Tecnologia do Produto (GTP), objetivando integrar teoria e prática de forma a promover melhorias no processo de produção dos vários grades de polipropileno produzido pela referida empresa, assim como treinar e aperfeiçoar o Engenheiro do produto com os conhecimentos técnicos.

O estágio consistiu em duas etapas, inicialmente de um trabalho de pesquisa bibliográfica sobre Biodegradação e Reciclagem de polímeros e a Atualização do Manual de Insumos(Aditivos) utilizados em polipropileno, acrescentando novas informações técnicas e toxicológica.

Ao terminar a primeira etapa, foram realizados os trabalhos referente ao desenvolvimento do produto, exclusivamente no Laboratório de Tecnologia do Produto (TPL), os mesmos foram realizados obedecendo a ordem que segue abaixo.

Adaptação da Autoclave como Extrator de Aditivos, Avaliação do PEAD POLISUL como substituto do BS009, Avaliação do Antioxidante Anoxsyn 442 em sinergismo com o Irganox 1010 e Irganox PS 802 craqueado com peróxido, e ultimamente, Avaliação das Sílicas Sylobloc 44 e 42 em comparação com a Sílica Sylobloc 47 utilizada como agente antibloqueio padrão em grades de polipropileno para filmes.

A B S T R A C T

the present work was during as a training stage at Polibrasil S.A. Industria e Comercio - Camaçari-BA at the Product Technology Division (GTP); aiming to integrate theory and practice, promote production improvement of several grades of polypropylene produced there as well as to better the Trainee product engineer's technical knowledge.

The training period consisted of to stages. Initially a bibliographical search on biodegradation and polymer recycling was conducted in order to update the industry's Manual on chemicals (additives) used with polypropylene.

After this stage, work was done on product development at the Product Technology Laboratory (TPL). The following work was done:

- Adapting the autoclave as an additive extractor;
- Using PEAD Polisul as a substitute for BS009;
- Using the antioxidant Anoxsyn 442 Sinergistically with Irganox 1010 and Irganox PS 802 cracked with peroxide;
- Using the Sylobloc 44 and 42 silicas instead of the Sylobloc 47 silica used as an antiblocking agent for polypropylene grades used for films.

Í N D I C E

1. APRESENTAÇÃO
2. AGRADECIMENTOS
3. INTRODUÇÃO
 - 3.1. ABREVIATURAS UTILIZADAS
 - 3.2. NORMAS E UNIDADES UTILIZADAS
4. A EMPRESA
 - 4.1. O PRODUTO DA EMPRESA
5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O POLIPROPILENO
 - 5.1. EVOLUÇÃO
 - 5.2. PRODUÇÃO
 - 5.3. PROPRIEDADES GERAIS DO POLIPROPILENO
 - 5.3.1. APARÊNCIA
 - 5.3.2. DENSIDADE
 - 5.3.3. PONTO DE AMOLECIMENTO E FUSÃO
 - 5.3.4. INFLAMABILIDADE
 - 5.3.5. DUREZA
 - 5.3.6. TOXIDADE
 - 5.4. PROPRIEDADES FÍSICAS
 - 5.5. PROPRIEDADES QUÍMICAS
 - 5.6. PROPRIEDADES TÉRMICAS
 - 5.6.1. CALOR ESPECÍFICO
 - 5.6.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA
 - 5.6.3. EXPANSÃO TÉRMICA

5.7. ADITIVOS

- 5.7.1. ESTABILIZANTES DE LUZ
- 5.7.2. DESATIVADORES DE METAIS
- 5.7.3. ANTIOXIDANTES
- 5.7.4. BRANQUEADORES ÓPTICOS
- 5.7.5. LUBRIFICANTES
- 5.7.6. AGENTES DESLIZANTES
- 5.7.7. AGENTES ANTIBLOQUEIO
- 5.7.8. AGENTES ANTIESTÁTICOS
- 5.7.9. AGENTES ANTIÁCIDOS
- 5.7.10. AGENTES ANTIEXTRATORES
- 5.7.11. AGENTES NUCLEANTES
- 5.7.12. PERÓXIDOS ORGÂNICOS
- 5.7.13. AGENTES ANTICHAMA
- 5.7.14. AGENTES MASCARANTES

5.8. PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÕES

- 5.8.1. PROCESSO DE EXTRUSÃO
 - 5.8.1.1. A EXTRUSORA
- 5.8.2. PROCESSO DE INJEÇÃO
 - 5.8.2.1. A INJETORA

5.9. APLICAÇÕES GERAIS DO POLIPROPILENO

- 5.9.1. EXTRUSÃO
- 5.9.2. INJEÇÃO
- 5.9.3. SOPRO

6. ENSAIOS
 - 6.1. ENSAIOS FÍSICOS
 - 6.2. PRINCIPAIS ENSAIOS REALIZADOS
 - 6.2.1. RESISTÊNCIA A TRACÇÃO, ALONGAMENTO E FLEXÃO
 - 6.2.2. RESISTÊNCIA AO IMPACTO
 - 6.2.3. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)
7. TRABALHOS REALIZADOS
 - 7.1. ATUALIZAÇÃO DO MANUAL DE INSUMOS UTILIZADOS EM POLIPROPILENO
 - 7.2. ADAPTAÇÃO DA AUTOCLAVE COMO EQUIPAMENTO EXTRATOR DE ADITIVOS.
 - 7.3. BIODEGRADAÇÃO E RECICLAGEM DE POLÍMEROS
 - 7.4. AVALIAÇÃO DO PEAD POLISUL (GF7740 F₂) COMO SUBSTITUTO DO BS 009
 - 7.5. AVALIAÇÃO DO ANOXSYN 442 x PERÓXIDOS
 - 7.6. AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS SYLOBLOC 44 E 42 EM COMPARAÇÃO COM A SÍLICA SYLOBLOC 47
8. CONCLUSÃO
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS
10. ANEXOS

1. APRESENTAÇÃO

O presente relatório tem como objetivo registrar o desenvolvimento das atividades por mim realizadas no decorrer do ESTÁGIO SUPERVISIONADO de caráter obrigatório para a conclusão do curso de graduação em ENGENHARIA DE MATERIAIS do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, que é ministrado no Campus II da referida instituição na cidade de Campina Grande - PB.

O referido estágio foi concedido pela empresa POLIBRASIL S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO, pela qual, designou um ENGENHEIRO de sua Divisão de Tecnologia do Produto, para coordenar e orientar-me durante o decorrer do estágio. Os trabalhos e ensaios realizados foram programados e desenvolvidos no setor de desenvolvimento do produto especialmente no Laboratório de Tecnologia do Produto (TPL) durante o período de 17 de setembro de 1991 à 17 de março de 1992.

2. AGRADECIMENTOS

A *DEUS*, meu verdadeiro companheiro e defensor de todos os obstáculos que surgem em meu dia a dia.

A minha *FAMÍLIA*, pelo apoio e confiança que me dedicaram durante toda esta jornada.

Ao Sr. *ERNEST SPIETH*, Gerente da Divisão de Tecnologia do Produto (GTP) da POLIBRASIL S.A., por ter me concedido a oportunidade de realizar o estágio em sua divisão.

A Professora *D^{ra}. ÉLIDA EDUARDA FAMÁ*, Coordenadora de Estágio Supervisionado do DEQ, pelo esforço para conseguir junto a empresa a realização deste trabalho.

Ao Professor *SEVERINO HEMENEGILDO*, Orientador designado pela Universidade e a Engenheira do Produto *HELENICE FERNANDES*, orientadora designada pela empresa, que gentilmente orientaram-me no desenvolvimento deste trabalho.

Aos *Engenheiros, Tecnologistas, Operadores de Máquinas e Secretárias*, que juntos aos seus conhecimentos, deram um sorriso, um impulso para que este trabalho obtivesse sucesso.

E finalmente a *Todos Aqueles* que contribuíram direto ou indiretamente para a realização deste.

3. INTRODUÇÃO

A Indústria Petroquímica tem alcançado substancial desenvolvimento nos últimos anos, com a crescente demanda de materiais sintéticos derivados do petróleo.

Este fato tem exigido a formação de um número crescente de profissionais habilitados nas áreas de obtenção e transformação de materiais plásticos.

O Projeto Integração "ESCOLA-EMPRESA" tem procurado atender as exigências deste mercado através do intercâmbio entre estudantes de Engenharia de Materiais, particularmente na área de POLÍMEROS, com as diversas indústrias de obtenção e transformação.

Este relatório constitui toda uma etapa de um estágio semestral, onde procurei estar em contato com as diversas técnicas de acompanhamento e desenvolvimento de novos produtos através de estudos de caracterização de suas propriedades físico-mecânicas.

3.1. ABREVIATURAS UTILIZADAS:

ASTM	-	<i>American Society for Testing Materials (EUA)</i>
B S I	-	<i>British Standard Institution (Grã Bretanha)</i>
C O F	-	<i>Coeficiente de Fricção</i>
COPENE	-	<i>Companhia Petroquímica do Nordeste</i>
C P	-	<i>Corpo de Prova</i>
d	-	<i>densidade</i>
D E Q	-	<i>Departamento de Engenharia Química</i>
D I N	-	<i>Deutsche Industrie Normen (Alemanha)</i>
E Q P	-	<i>Especificação de Qualidade do Produto</i>
E U A	-	<i>Estados Unidos da América</i>
G T P	-	<i>Gerência de Tecnologia do Produto</i>
I C L	-	<i>Laboratório de Controle Industrial</i>
I F	-	<i>índice de Fluidiez</i>
L/D	-	<i>Relação Comprimento Diâmetro</i>
M F	-	<i>Módulo de Flexão</i>
M F I	-	<i>índice de Fluidiez do Melt</i>
P A	-	<i>Programa de Avaliação</i>
P A ₆₆	-	<i>Poliamida 66</i>
P E	-	<i>Polietileno</i>
PEAD	-	<i>Polietileno de Alta Densidade</i>
PEBD	-	<i>Polietileno de Baixa Densidade</i>
P E T	-	<i>Polietileno Teraftalato</i>
P H B	-	<i>Polihidroxibutirato</i>
P L A	-	<i>Polímeros de Ácido Láctico</i>
P M	-	<i>Peso Molecular</i>

PMMA	-	<i>Polimetacrilato de Metila</i>
P P	-	<i>Polipropileno</i>
PP-PB	-	<i>Polipropileno Polibrasil</i>
P S	-	<i>Poliestireno</i>
P U	-	<i>Poliuretano</i>
P V A	-	<i>Poliacetato de Vinila</i>
PVAL	-	<i>Alcool Polivinílico</i>
P V C	-	<i>Policloreto de Vinila</i>
R T	-	<i>Resistência a Tração</i>
R V	-	<i>Razão de Viscosidade</i>
rpm	-	<i>Rotação por minuto</i>
t	-	<i>Intervalo de Tempo</i>
T ₁	-	<i>Tempo Determinado</i>
T P L	-	<i>Laboratório de tecnologia do Produto</i>
T V	-	<i>Tempo de Vida</i>
U V	-	<i>Ultra Violeta</i>

3.2. NORMAS E UNIDADES UTILIZADAS

TESTES	NORMAS
- BRILHO	ASTM D523 - 78
- C O F	ASTM D1884-78
- COR	PTM - 12 ICI
- IZOD	ASTM D256-78
- M F	ASTM D790-71
- M F I	ASTM D1238-79
- OPACIDADE	ASTM D1003-61
- RT/ALONGAMENTO (INJETADOS)	ASTM D638-77
- RT/ALONGAMENTO (FILMES)	ASTM D882

UNIDADES

$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celssius
Cm	- Centímetro
g	- Grama
g/10	- Grama por dez minutos
GN/m^2	- Giga Newton por Metro Quadrado
$\text{j/g.}^{\circ}\text{K}$	- Joules por Grama vezes Grau Kelvin
$^{\circ}\text{K}$	- Graus Kelvin
Kg	- Kilograma
m	- Metro
mm	- Milímetro
m.Kg	- Metro vezes Kilograma
MN/m^2	- Mega Newton por Metro Quadrado
MWh/t	- Mega Watts Hora por Tonelada

nm^3/t - *Manômetro Cúbico por Tonelada*

% - *Porcentagem*

t/t - *Tonelada por Tonelada*

$\text{W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ - *Watts por Metro vezes Graus Kelvin*

4. A EMPRESA

Ao iniciar suas operações em 1978, a POLIBRASIL S.A. tornou-se a primeira empresa fabricante de POLIPROPILENO na América Latina. E continua sendo a maior produtora dessa resina termoplástica em todo o Hemisfério Sul, com uma capacidade real de fabricação, somando as fábricas de Camaçari na Bahia e a de Mauá em São Paulo, da ordem de 220 mil toneladas anuais, sendo que, 100 mil toneladas são produzidas na unidade de Camaçari - BA.

Desde então, as duas fábricas já produziram cerca de 1,6 milhão de toneladas de "Polipropileno Polibrasil e Prolen" suas marcas comerciais, fornecendo a base indispensável para que a indústria de transformação atingisse o nível de desenvolvimento que hoje apresenta. Além disso, a empresa já exportou mais de 400 mil toneladas de resina, contribuindo com cerca de 300 milhões de dólares para a balança comercial brasileira.

A POLIBRASIL S.A. é uma empresa formada pela associação de capitais estatais e privados, nacionais e estrangeiros. Os seus principais acionistas são:

- PETROBRAS QUÍMICA S.A. - PETROQUISA
- SHEEL DO BRASIL S.A - PETRÓLEO
- CEVEKOL S.A. IND. E COM. DE PROD. QUÍMICOS
- COMPANHIA SUZANO DE PAPEL E CELULOSE
- REFINARIA DE PETRÓLEO IPIRANGA S.A.

Pioneira na fabricação de polipropileno no Brasil e na América Latina, a POLIBRASIL S.A. continua mantendo sua posição de liderança no mercado, graças ao padrão de qualidade de seus produtos, reconhecidos internacionalmente.

A excelência do trabalho realizado pela empresa em todos os seus níveis ao longo dos últimos dez anos, durante os quais absorveu e desenvolveu o melhor da tecnologia do polipropileno, está contribuindo efetivamente para a redução da dependência brasileira no setor. A POLIBRASIL S.A. é um marco do desenvolvimento petroquímico em nosso país.

4.1. O PRODUTO DA EMPRESA

O Polipropileno é um derivado sofisticado do petróleo, mais precisamente, de suas frações petroquímicas, "A NAFTA" e o "GÁS DE REFINARIA". Deles é que se obtém o *propeno* e o *etileno* gases que são monômeros do polipropileno homopolímero e copolímero.

A partir desses monômeros, mediante a utilização de catalizadores adequados, chega-se ao polipropileno. É uma reação de polimerização para qual se exige uma tecnologia sofisticada, presente em todas as fases do processo de produção, desde as unidades de polimerização ao sistema de remoção do catalizador e dos solventes, a secagem da resina e a sua extrusão para dar origem aos grânulos que são sua forma de apresentação normal no final do ciclo de fabricação.

A empresa tem uma função básica, produzir polipropileno com diferentes *Pesos Moleculares* e com diferentes *Estruturas Químicas*, ou seja, homopolímeros e copolímeros com diferentes quantidades de eteno, e misturar este polipropileno com aditivos produzindo uma gama enorme de produtos.

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O POLIPROPILENO

5.1. EVOLUÇÃO

O *Polipropileno* é um termoplástico da classe das poliolefinas hoje largamente utilizado em todo o mundo por sua excelente combinação custo-pefórmance.

Foi descoberto em 1952 quando o professor KARL ZIEGLER procurava um novo tipo de catalizador para a polimerização do etileno, e obteve um polímero com menos ramificações, mais rígido e com maior resistência térmica (a sua temperatura de amolecimento é em torno de 170°C) e sua densidade em torno de 0,905 g/cm³.

Posteriormente, o professor GIULIO NATTA aplicou tal processo na polimerização do propeno, obtendo um polímero estereoregular, com ótimas propriedades. Hoje mundialmente se fabrica o polipropileno pelo processo *ZIEGLER-NATTA*.

O Polipropileno é um dos mais novos termoplásticos produzidos, a sua primeira ocorrência se deu no ano de 1954 e só passou a ser produzido comercialmente no ano de 1959, e como não ocupou ainda todo seu espaço, oferece-nos amplas possibilidades de desenvolvimento do produto para novas aplicações.

5.2. PRODUÇÃO DO POLIPROPILENO

Basicamente o processo de polimerização do *propeno* consiste das seguintes fases:

- A - Produção do Catalizador
- B - Polimerização (Homopolímero e Copolímero)
- C - Purificação
- D - Secagem
- E - Aditivação
- F - Granulação
- G - Embalagem

Alem dessas fases temos ainda uma outra auxiliar que é a recuperação do diluente para reciclo. As fases deste processo pode ser conferida na *Figura 01* em anexo.

Os Insumos básicos para a produção do polipropileno são:

I N S U M O S	UNIDADES	QUANTIDADE
PROPENO	t/t	1,10
ETILENO	t/t	0,002
H ₂	t/t	0,0002
ENÉRGIA ELÉTRICA	Mwh/t	1,10
VAPOR	t/t	2,50
N ₂	nm ³ /t	180,0
AR	nm ³ /t	300,0

Obs. M = 10⁶ e n = 10⁹

Durante a polimerização, o monômero deverá conter o máximo grau de pureza possível.

A - PRODUÇÃO DO CATALIZADOR

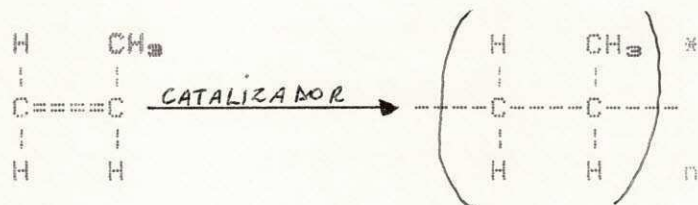
O *Catalizador* é do tipo Ziegler-Natta produzido pela reação entre Tetracloreto de Titânio ($TiCl_4$) e o Trietil Alumínio ($AlEt_3$), devido a necessidade de se obter um catalizador eficiente e estereoespecificado, o mesmo é sintetizado na própria planta. Na planta, além da produção do catalizador, prepara-se também uma solução de ativador para beneficiar o meio reagente e torná-lo eficiente. Faz-se então uma solução de concentração específica que é adicionada aos reatores de polimerização (5 vasos equipados com agitadores e em série).

A pureza do catalizador é uma característica fundamental na qualidade da polimerização do monômero.

B - POLIMERIZAÇÃO

A *Polimerização* é realizada em um reator onde são injetados o gás propeno, obtido a partir do craqueamento da nafta fornecida pela COPENE, o gás hidrogênio e uma suspensão do catalizador em solvente. Quando se deseja fazer uma copolimerização com o propeno e o etileno introduz-se também o gás eteno.

A função do *Hidrogênio* é controlar o tamanho da molécula, isto é, o mesmo tem a finalidade de bloquear o crescimento das cadeias, e conseqüentemente *Reduzir o Peso Molecular* do polímero. A reação abaixo resume como ocorre a polimerização.



* Unidade de Repetição.

A unidade química de repetição é denominada *Mero* e o número de meros fornece o grau de polimerização. O *Peso Molecular* de uma cadeia é obtido através do produto do grau de polimerização vezes o PM do mero.

C - PURIFICAÇÃO OU EXTRAÇÃO

Nesta etapa o catalizador é extraído por meio de adição de água fria a massa polimérica que por diferença de densidade é feita a separação, sendo retirado o PP atático que apresenta uma densidade inferior ao PP isotático

D - SECAGEM

Após a etapa de extração ou purificação, o polímero é secado sob jato de nitrogênio em equipamentos especiais. O nitrogênio é utilizado para secagem tendo em vista que o polipropileno pode oxidar-se ou mesmo entrar em combustão na presença de oxigênio.

E - ADITIVAÇÃO

Com a finalidade de conferir determinadas propriedades ao polímero, o pó de polipropileno já com propriedades químicas definidas é aditivado para evitar que ocorra a degradação durante o processo de transformação, quando é submetido a temperaturas elevadas e a ação da luz solar.

F - GRANULAÇÃO

O material após ter passado no misturador onde é aditivado e fundido passa por um obturador ajustável na forma de uma tira de polímero semi-fundida para um duto vertical que leva a seção de alimentação da extrusora onde se completa a fusão do polímero. O material após ser extrudado passa pelo substituidor de peneiras, no qual são instaladas telas com a função de eliminar partículas maiores (nibs). Daí o polímero passa pelo "Melt Pipe" (tubo encamisado com vapor), chegando então ao trefilador onde são distribuídos para 36 canais valvulados dispostos, circularmente, cada um dispondo de uma matriz de extrusão com 4 furos. Dessa maneira são formados 144 macarrões que descem verticalmente em grupos de 4 para 36 injetores localizados no banho de água em circulação onde o polímero é resfriado. O polímero resfriado e parte da água seguem para o granulador.

No granulador cada grupo de 4 macarrões é cortado contra uma borda fixa por 41 pequenas lâminas montadas na periferia de um disco rotativo. A carcaça do granulador opera cheia de água, os grânulos formados juntamente com a água passam aos "SPINA-WAY" onde a água é separada. Os grânulos são então lançados no classificador, do classificador os mesmos passam a um sistema de transporte pneumático, sendo então enviado aos silos de testes.

6 - ENSACAMENTO OU EMBALAGEM

O ensacamento é formado por duas linhas que operam em paralelo. Cada linha de ensacamento recebe grânulos de uma linha de granulação. Cada linha possui dois silos de testes. Grânulos vindo da granulação alimenta um silo de teste e ao ser enchido (cerca de 6 toneladas), a alimentação passa para outro silo.

Um amostrador automático recolhe continuamente amostras do material contido em cada silo de testes, após análise pelo ICL da amostra que represente o conteúdo do silo de teste (uma batelada), o material é classificado como produto especificado ou fora de especificação. Caso esteja fora de especificação é desviado para o silo de rejeito de onde é coletado em "big-bags" de PVC de uma tonelada cada, e realimentado a granulação segundo a Especificação de Qualidade do Produto (EQP). Caso esteja especificado, alimenta-se o silo de ensacamento, daí o produto é ensacado em sacos de 25 Kg., numa balança que tem dois bicos de ensacamento. O produto ensacado é colocado em peletes de madeira e transferido para o armazem para ser comercializado.

5.3. PROPRIEDADES GERAIS DO POLIPROPILENO

5.3.1. APARÊNCIA

Os grãos de polipropileno são brancos e translúcidos.

5.3.2. DENSIDADE

O PP-PB é o mais leve entre os termoplásticos comuns, tendo uma densidade de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$. Essa leveza é muito importante em relação ao produto final, visto que, se a resina é comprada a peso, seus produtos são vendidos, em geral, por volume ou por área coberta. Por exemplo, os carpetes são vendidos por m^2 , cordas e fios são vendidos por peso, filmes por área. Portanto, quanto mais leve o material, maior será a quantidade do produto final.

5.3.3. PONTOS DE AMOLECIMENTO E FUSÃO

O *Ponto de Amolecimento* é importante quando se usa o artigo a temperaturas elevadas. Para o PP-PB o Ponto de Amolecimento Vicat é alto, permanecendo entre 145 e 150°C , sendo superado somente por termoplásticos mais caros, como policarbonatos e poliésteres. A temperaturas acima do ponto de amolecimento, o material começa a amolecer gradualmente, com *Ponto de Fusão Cristalino* entre 165 e 175°C , dependendo do tipo usado.

Ver gráfico 01 em anexo.

5.3.4. INFLAMABILIDADE

O *Polipropileno* é inflamável, podendo, entretanto, tornar-se auto-extinguível pela incorporação de aditivos especiais. Tanto o tipo de aditivo quanto a técnica de aditivação devem ser relacionados com cuidado, levando-se em consideração o desempenho necessário do produto final. No estado natural, o polipropileno polibrasil tem seu ponto de ignição em torno de 600°C. Entretanto, sua velocidade de ignição é baixa.

5.3.5. DUREZA

Embora o polipropileno possa ser arranhado com uma ponta de metal, sua dureza é tal que passa muito pelo teste da unha, frequentemente utiliza-se para diferenciá-lo do polietileno. Enquanto o PEBD é arranhado facilmente com a unha do dedo e PEAD com mais dificuldade, o Polipropileno Polibrasil mostra uma arranhadura pequena ou quase nenhuma.

5.3.6. TOXIDADE

Quando se trata de embalagens para produtos alimentícios e farmacêutico é necessário ter muito cuidado com a migração dos aditivos contidos pelas resinas para fabricá-los. O uso do polipropileno garante uma segurança absoluta nesse aspecto, suas resinas são totalmente atóxicas. A mesma recomendação vale para os brinquedos infantís, muitas vezes sugados, mastigados ou até engolidos. Nenhum tipo de PP-PB contém chumbo, compostos de chumbo ou outros aditivos tóxicos.

Devido a sua atoxidade, o PP-PB é indicado especialmente para aplicações médico-hospitalar, desde seringas e equipamentos para transfusão de sangue até cobertores e cortinas hospitalares.

5.4. PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas do polipropileno dependem basicamente dos seguintes fatores:

A - Peso Molecular ou índice de Fluidiez

B - Grau de Cristalinidade

C - Estrutura Química, ou seja, se é homopolímero ou copolímero.

A - PESO MOLECULAR

O *Peso Molecular* do polipropileno é obtido via medição da viscosidade, que se verifica ter excelente correção com o mesmo. O parâmetro mais utilizado é o *Índice de Fluides do Melt (MFI)*, determinado pela medida de velocidade de escoamento do polipropileno fundido, através de um orifício padrão, a 230°C e sob o peso de 2,16 Kg. O índice de Fluides relaciona-se inversamente com o *Peso Molecular Médio*. Portanto, um tipo com IF alto tem um baixo PM médio e vice-versa.

O Polipropileno Polibrasil com fluidez alta tem geralmente resistência mecânica maior que o polipropileno polibrasil com PM alto, isto é, IF baixo.

DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR

É a indicação do grau de variação do comprimento das cadeias moleculares e pode ser determinada, na prática, por técnicas de *Fracionamento* e de *Cromatografia de Permeação em Gel* ou por interpretação de dados reológicos.

A tabela abaixo mostra a influência do IF em alguma propriedades físicas do polipropileno.

IF, (g/10)	RESIST. TRACÇÃO (MN/m ²)	RESIST. IMPACTO (mKg/cm ²)	MOD. FLEXÃO (GN/m ²)
0,8	33,0	0,10	1,51
1,5	33,0	0,10	1,51
3,5	34,5	0,08	1,72
6,0	34,5	0,06	1,72
9,0	34,5	0,06	1,72
15,0	34,5	0,05	1,72

B - GRAU DE CRISTALINIDADE

O potencial da cristalização do material é determinado pela estereo regularidade do polímero. A *Cristalinidade* do produto acabado depende da velocidade de resfriamento. Os cristais tendem a um arranjo próprio conhecido como *Esfedulitos*. Num resfriamento lento, uma quantidade pequena de núcleos são formados, e isso resulta em uma quantidade pequena de grandes esferulitos. Já num resfriamento rápido uma grande quantidade de núcleos são formados resultando em grandes quantidades de pequenos esferulitos. No entanto conclue-se que quanto mais cristalino for o material maior será sua rigidez e pior serão suas propriedades ópticas.

A medida em que ocorre aumento do grau de cristalinidade há um aumento de densidade, resistência a tração, dureza e uma redução da resistência ao impacto e alongamento, solubilidade e permeabilidade a gases e líquidos em polímeros.

A *figura 02* em anexo mostra o efeito da velocidade de resfriamento na estrutura do polipropileno.

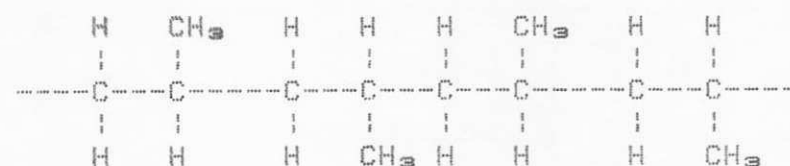
C - ESTRUTURA QUÍMICA

Conforme a disposição do grupo metila ao longo da cadeia, o polímero apresenta três formas estruturais possíveis:

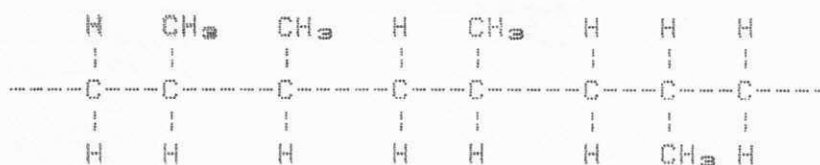
1 - ISOTÁTICO



2 - SINDIOTÁTICO



3 - ATÁTICO



A forma *Isotática* é preferencial, pois confere as propriedades físicas importantes e adequadas ao polímero. A forma *Atática* é indesejável devido a falta de regularidade conferir ao polímero propriedades inadequadas e não utilizáveis, para evitá-la usamos um catalizador estereoespecífico, mas apesar deste cuidado, sempre há sua formação, aproximadamente 6% que é extraído do polímero no processo de purificação.

O polipropileno homopolímero representa cerca de 90% do mercado. O problema principal com os homopolímeros é a baixa resistência ao impacto que estes materiais apresentam quando submetidos a temperaturas abaixo de 0°C. Isto ocorre porque os homopolímeros polipropileno no Brasil são cristalinos.

Visando superar essa deficiência foram desenvolvidos copolímeros *Random* e em *Blocos*, que destroem a cristalinidade do produto, pode ser feita também a copolimerização em forma de *Graft*.

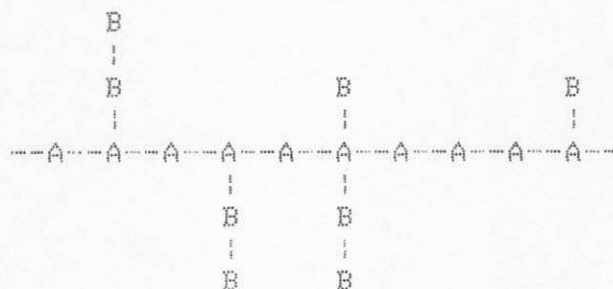
- COPOLÍMERO EM BLOCO:



- COPOLÍMERO RANDOM



- COPOLÍMERO GRAFT



A tabela abaixo mostra a influência da *Estrutura Química* nas propriedades físicas do polipropileno. Onde copolímero I e II representa a concentração de etileno na molécula, sendo que $I < II$.

TIPO	PROP.	RESISTÊNCIA AO IMPACTO			MOD. FLEX. (GN/m ²)	R. TRAC. (MN/m ²)
		IZOD (MKg/cm)				
		23°C	0°C	-20°C		
HOMOPOLÍMERO		0,08	0,04	-	1,72	34,5
I COPOLÍMERO		0,13	0,09	0,06	1,38	29,0
II COPOLÍM.		0,34	0,19	0,10	1,00	22,8

5.5. PROPRIEDADES QUÍMICAS

As propriedades químicas do polipropileno são bastantes semelhantes as do polietileno de alta densidade. Ambos os polímeros possuem parâmetros de solubilidade semelhantes e tendem a inchar pela ação dos mesmos líquidos.

Devido a inércia química de ambos, não há interação entre polímero e solvente ou formação de uma solução a temperaturas ambiente. Em alguns casos, como por exemplo, ácidos fortes e ésteres, o polipropileno é mais afetado que o polietileno e em outros ocorre o contrário. A reatividade química do polipropileno difere da do polietileno devido a *presença de carbonos terciários alternados em sua cadeia molecular*. Por essa razão, o polipropileno oxidá-se com maior facilidade a temperaturas relativamente alta, principalmente na presença de metais de transição, como o cobre e o ferro. O polipropileno é resistente e praticamente não sofre *STRESS CRAKING* sob baixa tensão a ação de meios ativos, como por exemplo, detergentes.

5.6. PROPRIEDADES TÉRMICAS

5.6.1. CALOR ESPECÍFICO

Todos os *Termoplásticos* tem calores específicos, aproximadamente cinco vezes superior ao do bronze. Isso impõe limitações na parte do aquecimento de um determinado ciclo de processo, mas é vantajoso para aplicações nas quais o polipropileno deve proteger por flutuações rápidas de temperaturas.

5.6.2. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A baixa *condutividade térmica* do Polipropileno Polibrasil é aproximadamente um centésimo da do bronze, protege os produtos finais contra flutuações da temperatura ambiental.

5.6.3. EXPANSÃO TÉRMICA

O polipropileno tem um índice elevado de *Expansão térmica* e sofre mudanças de volume ao fundir. Ocorre, portanto, uma significativa retração de aproximadamente 2% depois da moldagem, retração que deverá ser levada em conta na execução de projetos de moldes, principalmente para injeção e sopro.

A tabela abaixo mostra as características térmicas do polipropileno.

PROPRIEDADES	TEMPERATURA (°C)	UNIDADE	VALOR
CALOR ESPECÍFICO	23	J/g.°C	1,68
	100	J/g.°C	2,10
CONDUT. TÉRMICA	15 - 115	W/m.°K	16,70
COEFICIENTE LINEAR DE EXPANSÃO (A CADA °K)	20 - 60	-	10×10^{-5}
	60 - 100	-	15×10^{-5}
	100 - 140	-	21×10^{-5}

5.7. ADITIVOS

Os *Aditivos* são produtos químicos incorporados a massa polimérica e ou produto acabado, com o objetivo de proteger o polímero contra a ação de oxigênio, calor, radiação UV e metais, como também melhorar as propriedades ópticas, provocar mudanças nas propriedades físicas e alterar a cor.

Pode-se dizer que praticamente todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja durante o processamento ou em etapa anterior ao processamento, a "etapa de mistura".

Juntamente com os copolímeros, misturas poliméricas e compósitos os aditivos estão tendo uma posição chave nesta nova tendência de desenvolvimento. De fato, os aditivos permitem o uso de plásticos em aplicações onde sem o uso dos mesmos, teriam pouca chance de sucesso. Os aditivos são vistos hoje como componentes indispensáveis aos plásticos.

Apresentam-se em formas sólidas, líquidas, borrachosas ou gases e devem atender os seguintes requisitos:

- Devem ser eficiente em sua função.
- Devem ser estáveis nas condições de processamento.
- Devem ser estáveis nas condições de serviços.
- Não devem migrar (com excessão dos lubrificantes e antiestáticos).
- Devem ser atóxicos e não provocar gosto ou odor.
- Devem ser de baixo custo.
- Não devem afetar negativamente as propriedades do polímero.

Os mais comumente utilizados são:

- A - PROTETORES: - Antioxidantes
 - Estabilizantes de Luz
 - Estabilizantes Térmicos
 - Desativadores de Metais

- B - MELHORA AS PROP. ÓPTICAS: - Branqueadores ópticos

- C - ALTERAM AS PROP. FÍSICAS:
- Antiestáticos
 - Lubrificantes
 - Deslizantes
 - Antibloqueio
 - Expansor
 - Retardantes de Chama
 - Plastificantes
 - Cargas
 - Mascarantes de Odores

5.7.1. ESTABILIZANTES DE LUZ

A função dos aditivos *Estabilizantes de Luz* é evitar que a radiação de comprimento de onda pequeno (UV), provoque o rompimento das macromoléculas do polímero, quer agindo como filtro absorvedor, quer agindo quimicamente no processo degradativo.

Existem dois tipos básicos de estabilizantes de luz, os *Absorvedores de Radiação UV* e os *Não Absorvedores*. Os primeiros atuam absorvendo radiação UV, não permitindo que o polímero o absorva. São incolores e muitas vezes ligeiramente amarelados. Devem ser compatíveis com o polímero, não devem interferir na cor inicial do mesmo, tem de ser não extratível e devem absorver fortemente na faixa de radiação UV.

Os *Não Absorvedores* interferem diretamente no mecanismo de degradação fotooxidativo do polímero, reagindo com produtos intermediários formados durante a oxidação, por exemplo, desativando radicais peróxidos ou hidroperóxidos formados ou moléculas de oxigênio em estado instável durante o processo oxidativo.

As mudanças mais significantes e mais facilmente notadas no polímero são: amarelamento, mudança na aparência da superfície e na estrutura, perda das propriedades mecânicas.

5.7.2. DESATIVADORES DE METAIS

Estes aditivos são utilizados no caso de uma aplicação onde o polipropileno deverá manter contato com metais de transição, principalmente o cobre, pois tais metais atuam como catalizadores do processo de degradação. Uma aplicação onde se usa este tipo de aditivo é no revestimento de fios para condutores elétricos.

5.7.3. ANTIOXIDANTES

O polipropileno é susceptível a oxidação durante sua produção, armazenamento, processamento e uso final, isto ocorre comumente em todos os termoplásticos. Essa oxidação provoca degradação e conseqüentemente perda de propriedades físicas e químicas.

Os *Antioxidantes* são utilizados para inibir ou retardar a oxidação. De uma forma geral os antioxidantes são agrupados em duas classes:

- Os que decompõe peróxidos em produtos estáveis
- Os que inibem a oxidação, através de reação com os radicais livres que propagam a reação em cadeia da oxidação.

Os antioxidantes decompositores de hidroperóxidos mais comuns são os *Fosfitos* e os *Tio-Esteres*. Os que inibem a oxidação são os *Fenóis* estericamente bloqueados e as *AriI Aminas Secundárias*.

As duas classes de antioxidantes se completam uns aos outros em geral, no sentido de inibir a termoxidação. São usados, geralmente as combinações produzindo um efeito sinérgico.

5.7.4. BRANQUEADORES ÓPTICOS

Estes aditivos são substâncias orgânicas incolores que apresentam fluorescência azul. Não só podem compensar o amarelamento natural de um polímero como também branquear opticamente com tanta intensidade que resulte num efeito de branco brilhante. Este branco pode ser tão vivo que supera em muito a qualquer cor branca da natureza. Há que considerar que os objetos muito luminosos azulados aparecem muito mais branco que os dotados de um branco neutro sem tendência a nenhuma cor. Um *Branqueador óptico* absorve radiações UV e os transforma em luz visível. Este processo se chama fluorescência.

5.7.5. LUBRIFICANTES

Os *Lubrificantes*, normalmente utilizados em compostos de polipropileno, podem ser classificados em dois grupos: *Internos e Externos*.

Os Lubrificantes denominados *Internos* tem ação intramolecular, ou seja, reduzem o atrito ou fricção entre as macromoléculas do polímero, facilitando o fluxo do material.

São chamados Lubrificantes *Externos*, aqueles que agem entre a massa plástica e as partes metálicas do equipamento, reduzindo assim o atrito e facilitando o fluxo do material. Entretanto este tipo de aditivo, principalmente os de ação interna, facilitam o deslizamento das cargas nos compostos simplesmente carregados, alterando as propriedades físicas do material, como por exemplo, a resistência a tração.

5.7.6. AGENTES DESLIZANTES

Estes aditivos são utilizados em polímeros para reduzir o coeficiente de fricção, isto é, diminuir o atrito entre o polímero e a superfície em contato. É incorporado em um sistema, e durante o decorrer do processamento, migra para a superfície do material original para formar uma camada, que resulta em propriedades de deslize. O *Deslize* é defenido como uma redução na fricção lateral.

Uma das principais características na seleção de um Agente Deslizante é o "índice de Migração" no sistema geral. A temperatura normal de processamento, o agente dissolve na resina a qual age similarmente como um solvente. Quando o material resfria a solubilidade decresce e o aditivo migra para a superfície. Com isto, reduz a fricção, permitindo aumento na produção, menor desgaste do equipamento, diminui o excessivo atrito nas superfícies dos polímeros e facilita o uso de embalagens como filmes plásticos em equipamentos de empacotamento automático em alta velocidade. Os principais agentes deslizantes são as *Amidas*.

5.7.7. AGENTES ANTIBLOQUEIO

Estes aditivos são utilizados para evitar o bloqueio que é indesejável. O *Bloqueio* ocorre quando duas faces de filmes plásticos muito delgados estão em íntimo contato, apresentando certa resistência quando de sua separação. O aditivo age de maneira puramente física.

Ao ser incorporado no sistema, as partículas se dispersam e formam na superfície microprotuberâncias que provocam a diminuição da área de contato entre as mesmas, facilitando a separação. Esta ação não afeta de maneira significativa as propriedades ópticas e mecânicas do filme (brilho e opacidade), isto é, sendo dosado em baixas concentrações.

Os principais agentes antibloqueio utilizados, são as *Sílicas*. São três as características de maior importância, no que se refere ao setor de plástico. Elas devem possuir, para produzirem bons efeitos de dispersão e ação a baixas concentrações:

- Tamanho de partículas
- Volume dos poros
- Tratamento superficial

Os filmes sem bloqueio facilitam o manuseio de bobinas e o empacotamento, principalmente se for automático.

5.7.8. AGENTES ANTIESTÁTICOS

O Uso dos Aditivos Antiestáticos pode ser interno ou externo. *Internamente*, o aditivo é misturado ao polímero e extrudado. A atuação desse tipo se dá com a migração para a superfície, formando uma película e dando uma proteção mais demorada. *Externamente*, o aditivo é aplicado por imersão ou espargimento. A desvantagem deste tipo é a facilidade com que é removido, dando pouca proteção ao polímero.

Apesar de ter boas propriedades de isolamento elétrica, como a maioria dos termoplásticos, o polipropileno é susceptível a absorção de cargas estáticas, devido à sua não condutividade. Há casos onde esta característica é altamente prejudicial a aplicação, como por exemplo, a atração de poeira do ambiente, prejudicando a aparência, e, dificuldade na bobinagem de filmes. Nesses casos, há necessidade de uso deste aditivo.

5.7.9. AGENTES ANTIÁCIDOS

São aditivos incorporados ao polipropileno com a finalidade de neutralizar os resíduos de catalizador e outras substâncias que não foram totalmente extraídas do polímero no processo de purificação para evitar danos nos equipamentos de transformação.

5.7.10. AGENTES ANTIEXTRATORES

Quando o polipropileno é submetido a contatos com fluídos quentes, estes tem uma grande tendência de arrastar os aditivos estabilizantes do polímero deixando-o sem a devida proteção ao calor e oxidação o que implica em um tempo de vida útil bem menor.

Aditivos a base de *Sulfetos de Zinco*, são utilizados para evitar a extração dos outros aditivos pelo fluído aquecido.

5.7.11. AGENTES NUCLEANTES

Os Polímeros Olefínicos são, de forma geral, opacos. Esta característica é desvantajosa para formação de frascos e containers para embalar produtos onde seja necessária boa visibilidade. O uso de *Agentes Nucleantes* em pequeno nível faz aumentar as propriedades ópticas do polímero cristalino, além de fazer aumentar também as propriedades mecânicas. Seu mecanismo de ação consiste na aceleração da taxa de cristalização do polímero permitindo uma mistura micro-molecular mais estável e mais uniforme. Isto permite um processo mais rápido na extrusora.

A adição de um Agente Nucleante em *Poliiolefinas* faz aumentar substancialmente a temperatura e a razão de cristalização no processamento. Então, pequenos esferulitos são formados, fazendo aumentar as propriedades ópticas (transparência, brilho e transmissão de luz) melhorando também as propriedades físicas.

5.7.12. PERÓXIDOS ORGÂNICOS

Vários são os objetivos dos diversos tipos de Peróxidos Orgânicos utilizados em polímeros, entre eles destacam-se: *Os Iniciadores de Polimerização, Agentes de Crosslink e os Agentes de Degradação.*

No caso do *Polipropileno* os Peróxidos Orgânicos tem o uso específico de degradar o polímero através do oxigênio ativo liberado após a decomposição dos mesmos. Os principais efeitos causados no polipropileno degradado com peróxidos são os seguintes:

- Aumento do MFI provocado com o rompimento das macromoléculas.
- Distribuição do PM mais estreita.

- Aumento da Resistência ao Impacto do polipropileno homopolímero. No caso dos copolímeros o efeito é negativo.
- Decréscimo da Rigidez.

5.7.13. AGENTES ANTICHAMA

Como todos os produtos orgânicos, os plásticos são inflamáveis, em maior ou menor grau. É do interesse daqueles que trabalham com estes materiais evitar combustão, seja durante a transformação, acabamento ou aplicação. Com o uso crescente dos materiais poliméricos tem-se desenvolvido formulações retardantes de chama, reduzindo assim a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo. *Resistência ao Fogo, Retardamento de Chama ou Características Auto Extinguíveis* podem ser definidas como uma baixa velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor e a rápida supressão da chama quando removida a mesma fonte.

Os aditivos Retardantes de Chama podem atuar em vários estágios durante o processo e acredita-se que atuam por um ou mais dos seguintes mecanismos:

- Interferem quimicamente com o mecanismo de propagação da chama.
- Podem produzir grandes quantidades de gases incombustíveis que diluem o suprimento de ar.
- Podem reagir, se decompor ou mudar de estado endotermicamente, ou seja, absorvendo calor.
- Podem formar um revestimento impermeável resistente ao fogo, evitando o acesso de oxigênio ao polímero.

OS REQUISITOS BÁSICOS DESTES ADITIVOS SÃO:

- Fornecer um efeito durável com pequenas quantidades adicionadas.
- A incorporação deve ser fácil e barata.
- Não corroer o equipamento de processamento.
- Não afetar as propriedades mecânicas do polímero
- Não decompor ou reagir com o polímero durante o processamento.

- Não deve migrar do termoplástico.
- Não deve alterar a estabilidade do material.

Um exemplo desse aditivo é a *Alumina Hidratada*, a mesma tem a função de liberar água, na combustão, conduzindo a extinção da chama. A alumina se decompõe em temperaturas superiores a 210°C.

A utilização de compostos desta natureza tem crescido muito no mercado nacional, principalmente na indústria eletrônica (tampas de televisores e principalmente computadores, são as duas áreas de maior consumo).

5.7.14. AGENTES MASCARANTES

Os *Mascarantes* são aditivos incorporados ao polímero com o objetivo de neutralizar o odor proveniente de certos aditivos, e principalmente dos produtos de degradação dos peróxidos

5.8. PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO

A priori o polipropileno pode ser transformado por três processos básicos: *Extrusão*, *Injeção* e *Sopro*. Neste trabalho se resumiremos aos dois primeiros.

5.8.1. PROCESSO DE EXTRUSÃO

O Processo Fundamental de *Extrusão* foi desenvolvido para converter, continuamente qualquer material termoplástico em objetos de formas definidas. Isto ocorre através de aquecimento e pressão.

Os grânulos de material termoplástico são alimentados através de um funil na extremidade esquerda da máquina, e levado adiante, ao longo do cilindro, pela ação da rotação do parafuso. Assim que os grânulos vão se movimentando ao longo da distância que se separa a alimentação da matriz, eles vão gradualmente sendo fluidificados em contatos com as paredes aquecidas do cilindro e pela geração de calor de atrito da massa viscosa. A ação final do parafuso é forçar o polímero fundido através da matriz que determina de maneira aproximada a forma final do produto.

O processo aparentemente é simples, porém para se obter resultados satisfatórios é necessário projetar a máquina adequada. O componente mais importante de uma extrusora é o *Parafuso*, e muitas vezes é impossível obter um produto razoável usando uma máquina não indicada para aquele produto.

A sequência básica de um termoplástico em máquina de extrusão é a que segue:

- a - Fluidificação da Matéria Prima, em geral em forma granular, contendo apenas polímeros ou polímeros mais aditivos.
- b - Vazão Controlada do Produto Fluidificado, através de uma matriz, que o molda na forma desejada.
- c - Solidificação do Produto com o tamanho e as formas finais.
- d - Enrolamento ou cortes finais.

As fases "a" e "b", são realizadas na própria máquina de extrusão, enquanto que as fases "c" e "d", podem ser chamadas de fases de acabamento, e se realizam em equipamentos auxiliares em série com a extrusora (banheira de resfriamento, bobinador, etc).

5.8.1.1. A MÁQUINA DE EXTRUSÃO (EXTRUSORA)

A *Máquina de Extrusão* em si consiste fundamentalmente de um Parafuso de Arquimedes, que gira dentro de um cilindro aquecido, em relação a qual mantém uma folga muito pequena.

Os principais componentes de uma extrusora são:

A - FUNIL DE ALIMENTAÇÃO

Adequado para alimentar o tipo e forma de material desejado, ou seja, pó, grânulos, áparas, etc.

B - ROSCA

é o componente mais importante da máquina. É fabricada em aço-liga especial para nitratação. O desenho ou sua geometria obedece, em cada caso a resina a ser transformada, escolhendo-se sempre as roscas de características técnicas adequadas. A mesma promove o transporte, homogenização e aquecimento do material como também pressiona contra o

polímero através da matriz. Os parafusos (roscas) são caracterizadas por suas relações comprimento/diâmetro, ou melhor dizendo, a relação do volume de um passo de rosca à entrada da alimentação para o volume de um passo de rosca a entrada da matriz.

As relações L/D, mais usadas para máquinas de extrusão de um parafuso, se situa entre 15:1 até 30:1, enquanto que as relações de compressão correspondentes se situam entre 2:1 a 4:1.

A *figura 03* e a tabela em anexo mostra a rosca e as suas dimensões adequadas para a extrusão do polipropileno.

A *Rosca* se divide em três zonas fundamentais:

1ª ZONA (ALIMENTAÇÃO)

A *Zona de Alimentação* é a seção que promove o transporte do material desde a parte de baixo do funil de alimentação até a zona de compressão. Nesta seção o material não sofre nenhuma compressão e começa a sofrer transformação física, ou seja, o mesmo começa a fundir.

2ª ZONA (COMPRESSÃO)

Nesta seção ocorre uma diminuição gradual da altura dos filetes para que se consiga uma compressão volumétrica dos grãos já perto da fusão e conseqüentemente a remoção de ar preso na massa, o qual é forçado a recuar e sair pelo funil. Esta zona deve ser projetada não só para compactar o material, como também levando em consideração a troca de volume conforme o material passa do estado sólido ao viscoso. Nesta zona há um aumento de força de cisalhamento sobre a massa pelo movimento relativo da superfície com relação a parede do cilindro.

3ª ZONA (DOSIFICAÇÃO OU PLASTIFICAÇÃO)

A função da seção final do parafuso (rosca) é controlar a vazão do polímero fundido através da matriz, em velocidade uniforme, e evitar as pulsações de produção. O parafuso normalmente se apresenta furado, para permitir o uso de vapor para aquecimento ou de água para resfriamento.

C - CILINDRO OU CANHÃO

O *Cilindro* é projetado para resistir a pressões geralmente altas, é fabricado com aço-liga especial, portanto resistente a temperaturas elevadas.

Sua superfície interna lisa é tratada para resistir a ação de materiais corrosivos e abrasivos. O mesmo divide-se em zonas de aquecimento, sendo a zona de maior temperatura no final do cabeçote e a de menor temperatura na entrada do material.

Atualmente utiliza-se cilindros de comprimentos relativamente longos, em relação ao diâmetro interno L/D situados entre 20 e 24 para conseguir boa plastificação e homogeneização do polímero que será extrudado. O calor necessário para a plastificação é proveniente do atrito imposto a massa do sistema externo de aquecimento. Necessita-se de resfriamento no canhão quando se trabalha com a rosca em altas rotações, quando o canhão é muito longo ou quando se pretende uma boa mistura. No fim do cilindro encontra-se geralmente, um disco quebra fluxo que serve para filtrar o material e ao mesmo tempo aumentar a pressão no final da rosca, obtendo-se melhor plastificação. Controlam também fluxo turbulento da rosca e alimentam a matriz uniformemente.

D - CABEÇOTE

é também uma parte importante na extrusora, e deve possuir característica para manter o fluxo laminar durante a extrusão como também evitar a variação no fluxo e conseqüentemente no extrudado.

A *figura 04* em anexo esquematiza uma máquina de extrusão.

5.8.2. PROCESSO DE INJEÇÃO

A *Moldagem por Injeção* é um processo no qual um cilindro aquecido, munido de uma rosca recíprocante ou um pistão de injeção, é alimentado através de um funil com material plástico em forma sólida, que sofrendo aquecimento e trabalho mecânico (cisalhamento), converte-se num material fundido homogêneo. Este material é então pressionado pelo avanço da rosca para dentro do molde, assumindo fielmente o seu desenho. Sob resfriamento, retorna ao estado sólido, possibilitando a sua ejeção com abertura do molde. Esse último pode ser fechado e o ciclo de operação repetido.

Este tipo de moldagem é atualmente a técnica de processamento mais utilizada para conversão de termoplásticos em inúmeros tipos de produtos acabados.

As principais características da moldagem por injeção são:

- Taxas de produção elevadas
- Peças com custos relativamente baixo por unidade
- Produção de peças com boa precisão dimensional
- Processo altamente susceptível à automação
- As peças fabricadas requerem pouco ou nenhum acabamento
- Podem ser produzidas peças com diferentes formas, tamanhos e cores para as mais variadas aplicações
- O processo permite fabricação de peças muito pequenas que por outros métodos, seriam quase impossíveis de serem obtidas
- Refugo mínimo. As perdas resultantes da partida da máquina, galhos e rejeitos podem ser reprocessados.
- As peças podem ser moldadas com insertos metálicos e não metálicos.

5.8.2.1. A MÁQUINA DE INJEÇÃO (INJETORA)

A *Injetora* é uma máquina constituída basicamente de um pistão que força o material plástico através de um cilindro aquecido, a fim de injeta-lo no molde. Para fundir o material, um torpedo é acoplado no interior do cilindro. A mesma é caracterizada por sua *capacidade instântanea, sua capacidade de plastificação, velocidade de injeção, pressão de injeção e pressão de fechamento do molde*. A essência do processo completo é o ciclo de operações. O controle deste é necessário para se obter moldados de boa qualidade.

A diferença da *Extrusão*, é que a *Moldagem por Injeção* é um processo cíclico. Um ciclo completo consiste das seguintes operações:

- O molde é fechado e a força de bloqueio é aplicada.

- O pistão se move para frente, carregando carga sólida de material até a região de aquecimento do cilindro e deslocando o material previamente aquecido através do orifício que está em contato íntimo com o molde. O material aquecido flui através da abertura da matriz até os alimentadores, que terminam em aberturas que levam a cavidade do molde propriamente dito.
- A pressão é mantida por meio do pistão durante o período de resfriamento e contração do material.
- O pistão é retirado.
- O molde é aberto e o artigo desmoldado.

O mecanismo de alimentação é regulado pelo curso do pistão e que uma nova carga de material é depositada durante o curso de retorno do pistão, estando pronta para o próximo ciclo.

As *figuras 05 e 06* mostra o ciclo de operação e uma máquina injetora respectivamente.

5.9. APLICAÇÕES DO PP EM TERMOS GERAIS

5.9.1. EXTRUSÃO

FILMES:

PLANOS: filmes para embalagens não orientados e biorientados rafia revestida de polipropileno, sacaria de rafia, fitilhos, tecidos para fundo de carpete.

TUBULAR: sacaria de rafia, fitilhos e filmes para embalagens biorientada e não orientada.

PEREÍIS:

CHAPAS: revestimento de tanques, copos de yogurte e margarina termoformado e equipamentos diversos.

TUBOS: para água, para produtos químicos e para esgotos domésticos etc.

MONOFILAMENTOS: cordas para vassouras e escovas, cordas e barbantes.

PERFIS: fita de arquear, perfis diversos e revestimentos de cabos.

FIBRAS:

FIBRAS: cobertores, roupas e carpetes.

5.9.2. INJEÇÃO

INDÚSTRIA FARMACÊUTICA: vasilhames, seringas, estojos, tampas e cosméticos, etc.

ELETRDOMÉSTICOS: carcaça de aparelho, componentes, tampas de máquinas de lavar, etc.

MOVEIS: cadeiras, camas e armários, etc.

INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA: caixas de baterias, painéis, para choques, etc.

UTENSÍLIOS DOMÉSTICOS: jarras, garrafas térmicas, assento sanitário, copos, pratos, etc.

ELETRÔNICO: caixa para circuito, carcaças para equipamentos de medição, etc.

EMBALAGENS: potes e embalagens para indústrias de alimentos diversos.

BRINQUEDOS: em geral.

CALÇADOS: calçados infantil.

5.9.3. SOPRO

INJETADO: indústria farmacêutica e de cosméticos, embalagens diversas, etc.

EXTRUDADO:

FARMACÊUTICO E COSMÉTICOS: frascos p/soro e embalagens diversas.

EMBALAGENS P/ALIMENTOS: vasilhame p/óleo, embalagens em geral.

6. ENSAIOS

Os *Ensaaios dos Plásticos* são, geralmente, levado a efeito pelas mesmas razões que ditaram sua aplicação a todos os tipos de material que devem obedecer a determinadas especificações de usos. Em outras palavras, toda vez que se quer controlar a qualidade de um material, é necessário associa-lo.

6.1. ENSAIOS FÍSICOS

Os *Ensaaios Físicos* dos plásticos devem ser padronizados e por causa disso é necessário tomar muito cuidado com os dados que possam ser encontrados na literatura técnica, quando não existe referência ao tipo de ensaio que deve ser feito. Entretanto, o progresso verificado na padronização dos ensaios nos últimos anos é realmente satisfatório e, embora o número de normas seja eventualmente excessivo, cada organização responde com bastante segurança pelas normas que elaboram e especifica em suas publicações.

As principais organizações que lidam com padronização de ensaios no campo dos plásticos são:

B S I - British Standards Institution na Grã-Bretanha.

A S T M - American Society for Testing Materials nos EUA

D N A - Deutsche Normenausschuss na Alemanha que entretanto divulga suas normas sob as iniciais DIN.

D I N - Deutsche Industrie Normen.

Infelizmente, a existencia de ensaios padronizados não significa que haja consenso geral na interpretação dos resultados, e existem inúmeros pontos de controvérsia com relação a vários ensaios físicos. Além da dificuldade de interpretação dos vários métodos, encontram-se muitas vezes, dificuldades quando se querem usar seus resultados para artigos moldados (por outro método) em seu comportamento prático.

Em geral, os ensaios físicos dos plásticos podem ser classificados como segue:

- 1 - Ensaio Dimensionais
- 2 - Ensaio Térmicos
- 3 - Ensaio Mecânicos
- 4 - Ensaio Elétricos
- 5 - Ensaio Ópticos

Onde, os mesmos tem as seguintes finalidades:

- Permitir a obtenção de informações rotineira da qualidade de um determinado produto.

- Desenvolver novas e melhores informações sobre os materiais já existentes, ou então, desenvolver novos materiais.

- Obter medições precisas das propriedades e constantes físicas.

6.2. PRINCIPAIS ENSAIOS REALIZADOS NO TPL/PB

6.2.1. RESIST. A TRAÇÃO, ALONG. E FLEXÃO

O método abrange a determinação das propriedades de tração dos plásticos (resistência a tração, alongamento e módulo de elasticidade) na forma de corpos de provas normalizados, e quando ensaiados sob condições definidas de pré tratamento, temperatura, umidade e velocidade da máquina de ensaio.

As propriedades de *tração* podem sofrer variações influenciadas por fatores tais como: método de preparação de CP, velocidade de separação das garras e condições ambientais do ensaio. Adaptado do método ASTM D639

A *Resistência a Flexão* é, as vezes, chamada de módulo de ruptura ou por outros nomes, mas a definição exata é o máximo de esforço suportado por uma superfície de peça de ensaio de tamanho prescrito suspensa por uma das extremidades e submetida a uma carga crescente em Kg/cm².

Maiores detalhes se encontra no método ASTM D790-49T ou BS 2782 pt 3.

6.2.2. RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A medida de *Resistência ao Impacto* é provavelmente o tópico mais controvertido, de todos os referentes aos ensaios dos plásticos. Infelizmente, até agora, não surgiu nenhum substituto universalmente aceito de modo que os ensaios conhecidos como o *IZOD* ou *CHARPY* continuam a serem usados, a despeito de todas as suas desvantagens. Na verdade, embora seja fora de dúvida que os dados colhidos são de significação quantitativa, eles só servem realmente na base de uma extima aproximada da resistência relativa ao choque dos vários plásticos, ou, talvez o que seja mais correto, para a avaliação da resistência relativa a concentração de esforço.

O Ensaio de Impacto começou a ficar estandardizado em termos próximos aos dos ensaios de Izod, no qual um espécime com um entalhe lateral inicial é preso num determinado lugar e é atingido por um pêndulo oscilante. A energia perdida pelo pêndulo em quebrar a peça de ensaio é registrada numa escala adequada. Uma variação difundida desse ensaio é o *CHARPY*, no qual a peça é presa nas duas extremidades, ou seja, em ambos os lados e o pêndulo atinge a peça, na horizontal, exatamente atrás do entalhe.

6.2.3. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ

Este ensaio visa a determinação da velocidade de extrusão de resinas termoplásticas fundidas através de uma matriz com o comprimento e diâmetro do orifício especificados, sob condições previstas de temperatura e pressão.

Maiores informações consultar o método ASTM[®] D 1238.

7 . TRABALHOS REALIZADOS

7.1. ATUALIZAÇÃO DO MANUAL DE INSUMOS UTILIZADOS
EM POLIPROPILENO

RELATÓRIO TÉCNICO

TÍTULO: Atualização do Manual de Insumos Utilizados
em Polipropileno.

ESTAGIÁRIO: Francisco Raimundo do Nascimento.

ORIENTADORA: Helenice Fernandes.

CAMAÇARI, JANEIRO DE 1992.

1. TÍTULO

Atualização do Manual de Insumos Utilizados em Polipropileno.

2. OBJETIVO

Inserir novos insumos que estamos utilizando ultimamente e atualizar novas informações toxicológica de alguns produtos conforme boletins técnicos.

3. INTRODUÇÃO

O Manual de Insumos é basicamente uma reunião de informações técnicas sobre os insumos (aditivos) utilizados no polipropileno fabricado pela POLIBRASIL, disponível na Gerência de Tecnologia do Produto (GTP), devidamente catalogado e organizado com o intuito de atender as necessidades mais imediatas de dados para a elaboração de projetos.

Futuras revisões serão necessárias não só com o objetivo de racionalizar a própria organização do manual, mas também de inserir novas informações que certamente irão surgindo.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho foi atualizado perante revisões de boletins técnicos dos vários produtos, concedidos por fabricantes e ou fornecedores contendo todas informações técnicas necessárias para a atualização do referido manual.

7.2. ADAPTAÇÃO DA AUTOCLAVE COMO EQUIPAMENTO
EXTRATOR DE ADITIVOS

RELATÓRIO TÉCNICO

PROGRAMA DE AVALIAÇÃO 600/91

TÍTULO: Adaptação do Autoclave como Extrator de Aditivos.

ESTAGIÁRIOS: - Heleno Soares de Oliveira
- Francisco Raimundo do Nascimento.

ORIENTADORA: Helenice Fernandes.

CAMAÇARI, JANEIRO DE 1992.

1. TÍTULO

Adaptação do Autoclave como Extrator de Aditivos.

2. INTRODUÇÃO

O polímero aditivado quando colocado no equipamento Extrator de Aditivos, possui grande tendência de sofrer arraste dos aditivos pelos fluídos quentes. Para contornar problemas dessa natureza, deve ser adicionado ao polímero um aditivo do tipo antiextrator, que impeça ou diminua significativamente o arraste dos aditivos pelos fluídos quentes. Outro equipamento, como, o Autoclave tem por função a esterilização sob pressão e temperatura na simulação de testes para a análise dos "grades" no contato com alimentos.

Decidiu-se comparar o Autoclave com o Extrator de Aditivos, numa tentativa de utilizar ambos como extrator.

3. OBJETIVO

Verificar a eficiência de um aditivo antiextrator e a adaptação da Autoclave como Extrator de Aditivos.

4. MÉTODOS:

- 4.1. As amostras foram pesadas e misturadas no misturador henschel, à 1200 rpm durante três minutos. Granuladas na extrusora borg-mar e injetados discos na injetora oriente.

4.2. FORMULAÇÃO:

AMOSTRAS	1	2
COMPOSIÇÃO		
PÓ DE HOMOPOLÍMERO, (%)	99,30	98,30
ANTIOXIDANTE III, (%)	0,60	0,60
ANTIEXTRATOR, (%)	-	1,00
ANTIÁCIDO, (%)	0,10	0,10

Obs. O Antioxidante III, é uma blenda 2:1 do antioxidante V com o antioxidante I.

4.3. PROCEDIMENTO:

4.3.1. EXTRATOR DE ADITIVOS

- Temp. de Estab. Térmica do Banho: 90°C
- Foram cortados 20 discos para cada amostra
- Os discos cortados (CPs) foram perfurados, colocados no suporte e sepado cada CP por anéis de vidro.
- O nível da água manteve-se acima dos CPs.
- Tempo de retiradas em dias:
 $T_0 = 0$; $T_1 = 30$; $T_2 = 60$; $T_3 = 90$; $T_4 = 120$

4.3.2. AUTOCLAVE

- Controle de temperatura mantido no mínimo, após 15 dias.
- Pressão manométrica zero.
- Os discos (CPs) foram cortados em tiras (20 discos) e colocados em frascos.
- Os CPs da amostras 1 foram colocados em 4 frascos e os da amostra 2 em outros 4 preenchidos com água desmineralizada.

- O nível de água foi mantido acima dos frascos cerca de 1 à 2 cm.

- Tempo de retiradas em dias:

$T_0 = 0$; $T_1 = 30$; $T_2 = 60$; $T_3 = 90$; $T_4 = 120$

Observação-1.

O equipamento autoclave permaneceu ligado durante todo o experimento. O nível de água baixava cerca de 2 cm durante 5 dias de funcionamento.

Observação-2.

Alguns frascos quebraram-se, principalmente os de boca grande, enquanto os frascos pirex de boca estreita mostraram-se bem mais resistente.

5. TESTES:

- Análises Química, realizada no ICL.

6. RESULTADOS:

6.1. EXTRATOR DE ADITIVOS

TEMPO/ ANOS.	$T_0 = 0$		$T_1 = 30$ DIAS		$T_2 = 60$ DIAS		$T_3 = 90$ DIAS		$T_4 = 120$ DIAS	
	A	B	IA	IB	IIA	IIB	IIIA	IIIB	IVA	IVB
ANTIOXID. I	0,13	0,13	0,15	0,13	0,06	0,08	0,04	0,06	0,01	0,04
ANTIOXID. V	0,15	0,16	0,13	0,14	0,08	0,07	0,06	0,03	0,05	0,01

6.1.1. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS:

- A - Amostra 1
- B - Amostra 2
- IA - Primeira retirada da amostra 1
- IIA - Segunda retirada da amostra 1
- IIIA - Terceira retirada da amostra 1
- IVA - Quarta retirada da amostra 1
- IB - Primeira retirada da amostra 2
- IIB - Segunda retirada da amostra 2
- IIIB - Terceira retirada da amostra 2
- IVB - Quarta retirada da amostra 2

6.2. AUTOCLAVE

TEMPO/ AMOST.	T ₀ = 0		T ₁ = 30 DIAS		T ₂ = 60 DIAS		T ₃ = 90 DIAS		T ₄ = 120 DIAS	
	A	B	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
ANTIOXID. I	0,13	0,13	0,08	0,09	0,10	0,08	0,08	0,08	0,06	0,05
ANTIOXID. V	0,15	0,16	0,11	0,12	0,11	0,11	0,14	0,12	0,11	0,12

6.2.1. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS:

- A - Amostra 1
- B - Amostra 2
- 1A - Primeira retirada da amostra 1
- 2A - Segunda retirada da amostra 1
- 3A - Terceira retirada da amostra 1
- 4A - Quarta retirada da amostra 1
- 1B - Primeira retirada da amostra 2
- 2B - Segunda retirada da amostra 2
- 3B - Terceira retirada da amostra 2
- 4B - Quarta retirada da amostra 2

7. ANÁLISES DE RESULTADOS:

Observando-se o quadro de resultados obtido com o aparelho autoclave, nota-se que só na primeira retirada com 30 dias obteve-se uma extração de aditivos significativa, cerca de 40% de extração de Antioxidante I e 27% de Antioxidante V na amostra A, na amostra B houve uma extração em torno de 31% de Antioxidante I e 25% Antioxidante V. Nas demais retiradas observa-se que os teores de aditivos permaneceram quase que inalterados.

Comparando os resultados obtidos com o Extrator e os resultados obtidos com o Autoclave, observamos que na retirada com 60 dias o extrator obteve uma extração de 60% de Antioxidante I e 40% de Antioxidante V na amostra A. Na amostra B, uma extração de 40% de Antioxidante I e 50% para o Antioxidante V.

No entanto, o Autoclave com 60 dias obteve uma extração de 20% de Antioxidante I e nenhuma alteração no teor de Antioxidante V na amostra A.

Na amostra B os aditivos praticamente não sofreram nenhuma extração, como também, nas demais retiradas observamos que ambas as amostras quase não sofreram variações nos teores de aditivos.

Portanto, concluímos que o autoclave não é um equipamento adequado para se utilizar como extrator de aditivos, pois os resultados foram bastantes diferentes dos obtidos com o extrator. Outro inconveniente do autoclave, é a quebra dos frascos. Isto não ocorre com o extrator.

Analisando-se os resultados obtido com o extrator, observa-se que o agente antiextrator foi eficiente somente para o Antioxidante I. No caso do fosfito (Antioxidante V), não evitou sua extração.

8. CONCLUSÃO

Não é viável adaptar o autoclave como aparelho extrator de aditivos, pois o mesmo apresentou resultados diferentes dos resultados obtidos com o extrator de aditivos.

Os resultados com o Ag. Antiextrator utilizado não foram satisfatórios. Houve divergências nos teores dos antioxidantes analisados. O aditivo reduziu a extração do antioxidante fenólico, porém não evitou a extração do fosfito.

9. AÇÃO

- Verificar a eficiência de outro agente antiextrator.
- Analisar se realmente a ação do antiextrator é diferenciada para antioxidantes fenólicos e fosfitos.

10. REFERÊNCIAS:

Programa de Avaliação 600/91.

7.3. BIODEGRADAÇÃO E RECICLAGEM DE POLÍMEROS

TRABALHO DE PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.

ASSUNTO: Biodegradação e Reciclagem de
polímeros.

ESTAGIÁRIO: Francisco R. do Nascimento.

EMPRESA: POLIBRASIL S.A.

ORIENTADORA: Helenice Fernandes.

CAMAÇARI, NOVEMBRO DE 1991.

Í N D I C E

1. INTRODUÇÃO
2. A INDÚSTRIA DE PLÁSTICO E O MEIO AMBIENTE
 - 2.1. Os refugos plásticos e a poluição ambiental
3. TECNOLOGIA DE PLÁSTICOS DEGRADÁVEIS
4. FORMAS DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA
 - 4.1. Mecanismo de Biodegradação
 - 4.2. Aceleração de biodegradação dos plásticos por meio de cargas orgânicas
 - 4.2.1. Processamento
 - 4.3. Novos estudos
5. RESISTENCIA DOS PLÁSTICOS FRENTE AO ATAQUE DOS MICROORGANISMOS
6. BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS SINTÉTICOS
 - 6.1. Biodegradação de polímeros de adição
 - 6.1.1. Polímeros insolúveis em água
 - 6.1.2. Polímeros solúveis em água
 - 6.2. Biodegradação de polímeros de condensação
 - 6.2.1. Biodegradação de poliésteres
 - 6.3. Biodegradação de copolímeros em blocos e graft
 - 6.4. Biodegradação de plásticos comerciais
 - 6.4.1. Efeito do peso molecular e ramificações
7. ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS
 - 7.1. Biopol
 - 7.1.1. Processo
 - 7.1.2. Aplicações
 - 7.2. Polímeros de Ácido Láctico
 - 7.2.1. Processo
 - 7.2.2. Aplicações
8. DESENVOLVIMENTO DOS PLÁSTICOS ECOLYTE
9. PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS.
 - 9.1. Aplicações na agricultura
 - 9.2. Aplicações na medicina
10. QUESTÃO DO LIXO PLÁSTICO URBANO
 - 10.1. Recuperação de plástico de lixo urbano
 - 10.1.1. Coleta seletiva nos grandes centros
 - 10.1.2. Incineração
 - 10.1.3. Pirólise
 - 10.1.4. Plásticos como combustível na recuperação calorífica
 - 10.1.5. Reciclagem de plásticos
 - 10.1.5.1. Problemas básicos na reciclagem
11. CRESCIMENTO DO MERCADO NORTE AMERICANO DE PLÁSTICOS RECICLADOS
12. CONCLUSÃO
13. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
14. ANEXOS

BIODEGRADAÇÃO E RECICLAGEM DE POLÍMEROS.

1.0. INTRODUÇÃO.

Os ecologistas tem se preocupado muito com o destino dos plásticos após terem sido utilizados na forma de produtos finais.

Neste ponto é útil assimilar dois tipos de problemas relevantes em nossa sociedade: o primeiro destes problemas é o "LIXO". O lixo pode ser definido como um sólido inútil descartado. O lixo polimérico de qualquer procedência pode ser então enterrado, queimado ou colocado em depósitos de lixo. O segundo problema são as ÁPARAS.

O problema do lixo plástico é o fato de serem materiais sintéticos sendo assim resistentes ao processo de degradação natural e por isso, tornaram-se um tipo de lixo permanente. Esta propriedade não é inerente em todos os materiais plásticos, podendo talvez ser alterada com o uso de uma tecnologia apropriada.

Preocupados com a crescente onda ecológica no país, empresários pesquisam métodos de utilização para plásticos biodegradáveis. Estudos estão sendo feitos em várias empresas interessadas na questão e aditivos a base de cargas orgânicas prometem ser a atuação dos próximos anos. Transformadores também tendem a seguir esse caminho, graças a lançamentos de concentrados (masters) para diversos setores de aplicação. As opiniões de fabricantes, agricultores, engenheiros e ecologistas as vezes entram em conflitos. Todos, porém, apontam para a busca de soluções para o problema do acúmulo de lixo plástico no meio ambiente.

É imperativo que a solução seja encontrada, porque o lixo plástico não é um problema só dos lugares povoados e civilizados, mas também dos lugares desertos do mundo. Por exemplo, em praias desertas podem ser encontrados centenas de latas, garrafas plásticas, copos de bebidas, etc. Isto acontece porque o lixo é levado pelas águas de lugares populosos, por barcos e navegações.

O problema não é restrito somente as praias desertas. Em regiões árticas após muitos anos poder-se-á encontrar um grande acúmulo de lixos descartados. Lá, o problema é mais acentuado, pois à temperaturas extremamente baixas ocorre a inibição de quase toda a atividade biológica, através do qual a biodegradação natural poderia ocorrer.

Os plásticos leva uma grande vantagem diante os materiais cerâmicos e materiais metálicos, sendo estes materiais orgânicos, é possível torná-los degradáveis pelos mecanismos da natureza biológica. Entretanto ao mesmo tempo que o plástico deve ser biologicamente degradável, este deve ser resistente ao ataque de microorganismos para que o produto contido nele não seja afetado.

2.0. A INDÚSTRIA DE PLÁSTICO E O MEIO AMBIENTE

No que diz respeito ao impacto ambiental da disposição dos plásticos, estes contribuem com o crescente aumento da poluição da água, do ar e efeitos de deterioração em certos processos. Há também muitos erros sobre a resistência dos plásticos à reciclagem, frequentemente considerada como uma alternativa a disposição.

Os aterros sanitários demonstram alta compatibilidade. Sua maior resistência a biodegradabilidade não assegura a produção de CO₂ ácido de camadas aeróbicas superiores, metano, sulfetos orgânicos nocivos e sulfetos de hidrogênio corrosivos em camadas inferiores anaeróbicas, ou a lixiviação que pode contaminar os solos aquáticos.

Tem-se realizado vários estudos industriais a fim de se estudar as influências da indústria de plástico e no meio ambiente. Alguns órgãos de defesa ao meio ambiente tem combatido os efeitos dos plásticos e o seu uso pelo consumidor.

Los-Angeles County utiliza uma boa operação de aterro sanitário, não registrando qualquer dificuldade com plásticos. Em outros locais praticam-se a moagem do lixo para posterior aterro, sem nenhuma dificuldade.

Certas entidades aprovam aterros de materiais (lixos) em depósitos de lixos. No entanto a agência de proteção ao meio ambiente indica que deve haver uma maior exploração no sentido de se desenvolver uma nova tecnologia para a seleção de materiais a serem aterrados para uma futura recuperação.

2.1. OS REFUGOS PLÁSTICOS E A POLUIÇÃO AMBIENTAL.

A partir de meados do século XX, com o grande desenvolvimento da indústria plástica que se seguia a segunda guerra mundial, começou a surgir a preocupação com o efeito poluente ambiental pelos resíduos de polímeros sintéticos, de grande resistência a destruição pelas intempéries. A palavra "POLUIÇÃO" tornou-se de uso generalizado. Os homens se deram conta de que alguma coisa precisava ser feita com urgência para enfrentar o perigo representado pela onda de detritos plásticos que se avolumavam e ameaçava poluir incontrolavelmente as condições de vida das gerações futuras.

A forma geral de integração de um produto a crosta terrestre é a sua fragmentação, em pedaços ou partículas de tamanhos variáveis, até o nível molecular. Outra forma de destruição dos poluentes que se aplica aos resíduos orgânicos é a queima. No entanto, os problemas do efeito estufa impedem que essa solução seja aplicada de maneira generalizada a remoção dos refugos plásticos.

A degradação de resíduos minerais, como vidros e metais é espontânea, e nas proporções em que ocorre, permite a sua reintegração natural por fragmentação e/ou corrosão, sem maiores consequências, diferente do que acontece com os poluentes orgânicos. Nestes, lentamente, ocorre a decomposição natural, inclusive dos plásticos. Essa degradação envolve a modificação química do material pelo meio ambiente, e estar geralmente associada a ruptura da cadeia polimérica e consequente diminuição do peso molecular. A degradação natural dos materiais orgânicos ocorre, em geral, simultânea ou isoladamente, por fotodegradação, degradação química ou termodegradação. Os tipos, agentes e exemplos relativos a degradação ambiental encontram-se na tabela 01 em anexo.

Desses agentes, destacam-se as radiações solares, cuja ação destrutiva é mais ampla e é acentuada pela degradação química em presença de oxigênio do ar, através de reações de oxidação. Por exemplo, a FOTODEGRADAÇÃO que ocorre em poliestireno, polietileno e polipropileno, quando expostos ao sol, acarreta a cisão da cadeia, resultando em menor peso molecular e consequentemente abaixamento da resistência a tração. Assim, os plásticos se tornam mais quebradiços. As borrachas, cujas cadeias macromoleculares são insaturadas, sofrem reticulação, reduzindo bastante a sua elasticidade. Plásticos à base de PVC e PU sofrem amolecimento quando expostos a luz solar, devido a formação de trechos da cadeia com insaturação conjugadas.

A biodegradação dos plásticos exige que as moléculas poliméricas apresentem grupamentos suscetíveis de hidrólise enzimática, por ação microbiana. Esses polímeros geralmente apresentam ligações C-O ou C-N na cadeia macromolecular, como acontece, respectivamente, nos poliésteres e poliamidas. A hidrólise é favorecida quando são curtos os seguimentos alifáticos da cadeia entre os grupamentos ester ou amida.

A termodegradação é principalmente atuante nas proximidades de vulcões, pelo contato das lavas em ignição com o solo, inflamando os produtos orgânicos. Ocorre ainda nas regiões tropicais, onde a temperatura no verão atinge níveis muito elevados.

Assim, pelo conhecimento das estruturas moleculares dos plásticos, os químicos podem estimar a sua maior ou menor resistência a agressões ambientais específicas.

Para a preservação do ambiente natural, sem prejuízo da utilização dos plásticos, a melhor solução é o reaproveitamento dos refugos, utilizando o lixo plástico como se fosse um "minério" dos respectivos polímeros.

3.0. TECNOLOGIA DE PLÁSTICOS DEGRADÁVEIS

Recentemente muitos processos tem sido encontrados utilizando-se aditivos para tornar os plásticos instáveis. Mas em materiais de embalagens não somente se requer um polímero que seja degradável, mas um polímero que se degradará em taxas controladas e prognosticadas. Pequenas quantidades de um grupo sensibilizante ligados as cadeias macromoleculares, de um plástico, e quando este grupo sensibilizante é exposto a luz solar, o grupo sensibilizante absorve radiação causando a quebra da cadeia em um ponto e portanto formando menores seguimentos. Desde que as propriedades físicas dos plásticos dependem do tamanho da cadeia, se a cadeia é quebrada eles se tornarão muito frágeis. Se ela é quebrada em uma quantidade suficiente de lugares, ela torna-se biologicamente degradável.

O processo desenvolvido depois de muitos anos de pesquisa na fotoquímica dos polímeros, envolve a inclusão na cadeia principal do polímero um grupo de estrutura genérica.

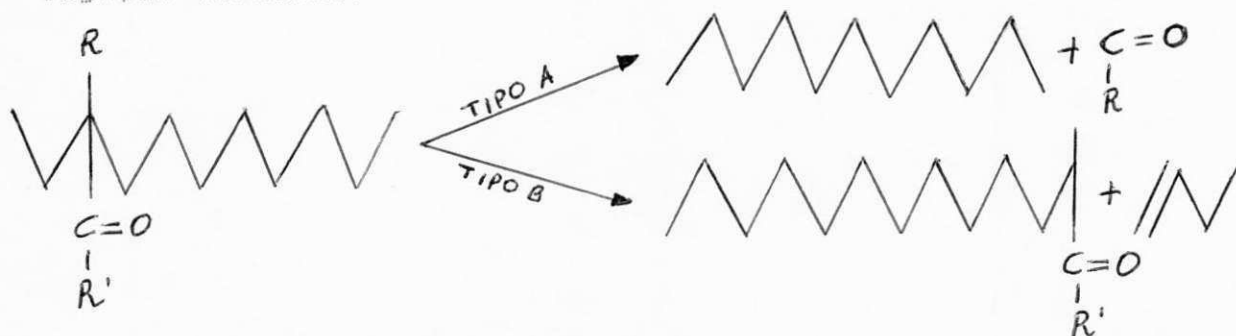


onde R e R' são vários substituintes alquil e aril. A razão para os substituintes é que pela mudança natural destes dois grupos pode-se controlar a taxa do processo de degradação. Como por exemplo, a absorção de luz ultra-violeta por um grupo carbonil

Há dois tipos clássicos de reações fotoquímicas que podem ocorrer:

A - Um radical livre quebra-se no grupo carbonil dando dois radicais livres.

B - Um arranjo intermolecular resultando na cisão da cadeia principal, dando um metil cetona e uma dupla ligação terminal.



O primeiro tipo dá dois radicais livres, que na ausência de oxigênio resulta na mais rápida quebra da cadeia, sendo assim indesejável.

O segundo tipo é melhor, processo de fotodecomposição que causa a quebra da cadeia. Entretanto na presença de oxigênio o radical local pode induzir a uma fotoxidação, que causará a degradação da cadeia em uma maior escala de tempo.

Para que ocorra o processo de degradação não é necessário que o plástico fique diretamente sob a ação solar, pois em torno de 50% da quantidade total da radiação ultra-violeta vem do céu. Consequentemente, até mesmo se o plástico estiver na sombra ele ainda estará recebendo a radiação, e portanto se degradará. A taxa na qual as cadeias serão quebradas depende somente da intensidade da radiação ultra-violeta absorvida pela amostra.

4.0. FORMAS DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA.

Geralmente os polímeros naturais e os sintéticos são atacados pela ação dos organismos, de duas formas: quimicamente ou mecanicamente.

A forma química inicia-se da decomposição do polímero em regiões digestivas pela ação de certas espécies altamente organizadas, por exemplo, o ataque por microorganismos. Comumente para que a degradação do polímero ocorra desta forma são envolvidas enzimas. Durante longos tempos evoluíram-se processos pela ação de espécies altamente organizadas, formadas e adaptadas pela decomposição ou destruição de polímeros naturais, em virtudes da destruição de proteínas. Na decomposição é empregado processos altamente específico, e não operários acoplados a substrato de diferentes natureza química. A capacidade dos microorganismos se adaptarem ao novo substrato é um caminho de grande problema da biodegradação dos polímeros sintéticos, mas isto não é geralmente aceito, pois há um grande número de microorganismo que são capazes de atacar polímeros sintéticos.

A forma mecânica de biodegradação de polímeros ocorre a partir da destruição de mammals e insetos. Em relação aos materiais compostos de polímeros naturais (por exemplo, madeira e lã), por conta da instância de ataque por animais, é um sério problema. Há um número de casos de reações por ataque de polímeros, incluso por meio nutricional e ataque mammal ou insetos.

Polímeros sintéticos (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.), não são atacados por reações de nutrição. O ataque animal, ou seja, unhar, remover, mastigar, etc., em artigos fabricados com esses polímeros provoca uma modificação em suas propriedades físicas.

4.1. MECANISMO DE BIODEGRADAÇÃO

O termo biodegradação pode ser usado em dois casos: (1) utilização direta de um componente principal em um processo metabólico de microorganismos. Os microorganismos produzem agentes corrosivos que difundem para o substrato polimérico, efetuam mudanças e difundem do substrato em componentes deste. O substrato apresenta perda de peso e alteração nas propriedades mecânicas. A agitação mecânica (como ventos) destrói as integridades estrutural do substrato. (2) O outro uso do termo é quando os próprios microorganismos causam o colapso da estrutura da cadeia.

Pode-se considerar sete os estágios de ataque de polímeros por microorganismos:

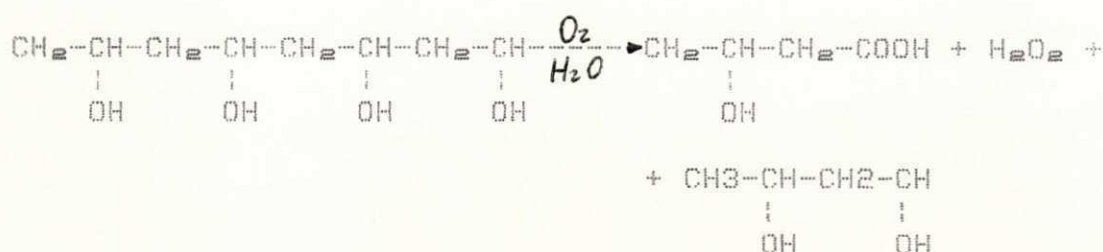
- contato entre o microorganismo e a superfície do polímero
- ataque inicial do polímero em reação endergônica;
- substâncias oligoméricas liberadas pelo ataque inicial;
- substâncias oligoméricas que entram na célula: induzem formação de enzimas hidrolíticas;
- estas enzimas se unem ao substrato insolúvel;
- o substrato é hidrolizado e solubilizado;
- produtos solubilizados são absorvidos e suportam o crescimento dos micróbios.

- O grau com que o polímero degrada pode ser avaliado observando-se o seguinte: análise de formação de produtos, mudanças no peso molecular, teor total de carbono, perda de peso, destruição visível da amostra, densidade óptica.

Por suas características de mutação, os micróbios durante ação do tempo podem produzir enzimas especificamente adequadas para o substrato que irão devorar. As longas cadeias poliméricas são quebradas em segmentos mais curtos (peso molecular entre 500-800) para serem consumidos pelos micróbios. Os seguintes requisitos gerais devem ser atendidos para que ocorra a biodegradação:

- presença de oxigênio, umidade e nutrientes minerais;
- temperaturas de 20 à 60°C, dependendo do tipo de organismo;
- PH de 5 à 8.

A reação abaixo exemplifica uma etapa da degradação do álcool polivinílico (solúvel em água). Alguns aspectos que dificultam a degradação de polímeros são: alto peso molecular, impedimento estérico provocado pelas conformações, insolubilidade em água, cristalinidade e a própria dificuldade das enzimas quebrarem as ligações alifáticas da cadeia principal. Alguns aditivos como pigmentos e lubrificantes podem acelerar a biodegradação.



A inclusão de ligações orgânicas de carbono no metabolismo dos microorganismos é um processo enzimático. Uma quantidade de enzimas controla o processo de decomposição de moléculas maiores em menores os quais são facilmente absorvidas no interior da célula. A ação enzimática é principalmente por reações hidrolíticas e oxidativas.

Os microorganismos secretam enzimas específicas para o substrato. Estas enzimas são proteínas de estrutura química complicada com altos pesos moleculares possuindo grupos como COOH, -OH e NH₂, que quebram a cadeia em tamanhos que podem ser ingeridos pelos microorganismos.

A degradação de polímeros em organismos vivos, entendimentos muito importante devido as aplicações destes materiais na medicina, compreende basicamente 4 etapas:

1. O corpo é um ambiente aquoso, assim o primeiro estágio é hidratação, cuja taxa depende do polímero. Quanto maior a hidratação, maior a perda de propriedades físicas. Nesta etapa ocorre pouca quebra de ligações primárias, só secundárias.

2. O segundo estágio marca perda significativa na resistência, pois ligações primárias são quebradas. O mecanismo de quebra depende do polímero, podendo ser por enzimas, oxidação ou hidrólise etc..

3. Perda de massa caracteriza o terceiro estágio de deterioração. Ligações covalentes continuam a quebrar e surgem fragmentos de baixo peso molecular, que são solubilizados. Esta etapa depende de fatores como conformação e cristalinidade.

4. A remoção completa do polímero do tecido é o quarto e último estágio da deterioração.

4.2. CARGAS ORGÂNICAS ACELERAM A BIODEGRADAÇÃO DOS PLÁSTICOS

A empresa PLÁSTICOS BRANCOS, de São Paulo, uma das empresas interessadas, estuda o processo de biodegradação e fotodegradação há um certo tempo.

Os estudos da empresa foram realizados a partir da inclusão de cargas orgânicas na cadeia molecular do PEAD. O aditivo depois de digerido pelo microorganismo do solo, desaparece da cadeia do polímero e este se esfarela. Na verdade, o filme não desaparece completamente, as minúsculas partículas da decomposição continuam existindo.

Os testes em escalas industriais, para análise do comportamento da produção em si, avaliarão os plásticos mais adequados para aplicação dos aditivos que aceleram a degradação. Segundo pesquisadores, esses aditivos podem degradar dentro do filme, no momento da produção, caso a temperatura não seja mantida no nível suportável para as substâncias que o compõe.

Outros fatores podem comprometer sua produção, como a espessura do plástico, o tempo de fabricação e outros itens. Outra curiosidade exposta por técnicos da empresa é que já são utilizados melados, cascas de laranjas, milho e batatas fermentadas como produtos intermediários, convertidos cataliticamente, para uso em polímero.

O uso de amidos em misturas com polietileno e copolímeros etileno-ácido acrílico tem teores de 6 - 40%. Os problemas de compatibilidade são minimizados com agentes de acoplamento. Os micróbios devoram o amido deixando uma estrutura porosa como uma esponja com alta área superficial e baixa integridade estrutural. O amido é ingerido primeiro, seguido por um ataque enzimático no polímero. Este ataque consiste de muitas reações enzimáticas consecutivas. Em cada ciclo de ataque despreende-se uma unidade básica, como uma molécula de ácido acético. O peso molecular tende a diminuir muito lentamente. O amido tem limitações quanto a temperatura e cisalhamento mecânico, além de observar água em teores muito elevados, dificultando a composição.

O amido tem efeitos nas propriedades mecânicas similares as cargas inorgânicas. Filmes de PE com 6% de amido teve sua resistência reduzida em 50% após sete semanas no solo. A taxa de degradação aumenta com a temperatura. Filmes com 15% de amido decompõe-se em seis meses. Estas misturas são uma realidade comercial principalmente devido ao baixo custo e disponibilidade do amido. Tem sido estudados também misturas de amido com PVAL, PU, PA6 e PVC etc. Celulose também tem sido testada como carga biodegradável.

4.2.1. PROCESSAMENTO.

O uso de amido dificulta o processamento pois são de difícil dispersão no polímero e são altamente higroscópicos além de serem sensíveis ao cisalhamento termo-mecânico. Para serem processados tem que se secar até menos de 1% de umidade e o mais rápido possível. A absorção de umidade dificulta a sua reciclagem. A incorporação deve ser em extrusora com zona de ventilação e com menor tempo de permanência. Bom controle de temperatura é essencial. São obtidos em filmes por extrusão de balão em teores de 6 à 40% em peso.

Várias dificuldades de processamento ainda precisam ser trabalhadas. A taxa de degradação é função basicamente da estrutura e do ambiente. Entretanto, deve-se enfatizar que as aplicações atuais de blends de amidos são relativamente limitadas e não abrangem áreas que não sejam de embalagens ou agricultura.

4.3. NOVOS ESTUDOS.

Ápta a formar dois tipos de produtos, a CROMEX, divisão da ITAP, de São Paulo, investe nos concentrados (masters) fotodegradáveis para o PEAD, PEBD, E PE LINEAR. Paralelamente, investe num concentrado biodegradável para o PEBD. No momento, a CROMEX inicia estudos profundos de cooperação tecnológica no sentido de desenvolver fotodegradáveis para poliestirenos. Já existem produtos desse tipo em patentes norte americana, mas o objetivo da empresa é fabricar um novo master em PS aqui no Brasil.

Com a intenção de encontrar soluções para diminuir a durabilidade do plástico, a CROMEX desenvolveu um sistema de decomposição molecular do material polimérico. Esses compostos concentrados fotodegradáveis e biofotodegradáveis são entregues aos clientes em embalagens especiais, com proteção, para bloquear a entrada de luz e umidade, e não alteram as características do produto durante sua vida de prateleira. Por outro lado, quando misturados aos plásticos nas extrusoras ou injetoras, tornam o produto final vulnerável a ação extrema do meio ambiente.

O concentrado fotodegradável consiste na dispersão de agentes sensíveis a luz solar em PEAD. Esses aditivos são capazes de decompor-se quando submetidos a luz, criando radicais quimicamente instáveis, conduzindo a uma reação com as moléculas de polietileno, degradando-os pelo mecanismo fotooxidativo. Como consequência, o peso molecular e a resistência do material são reduzidos. Devido ao mecanismo, o número de extremidades da cadeia molecular cresce muito, tornando o polímero mais vulnerável ao ataque por microorganismos. "Através de pesquisas científicas, demonstrou-se que a oxidação enzimática ocorre apenas na parte final da cadeia" afirma o Chefe de Desenvolvimento de Novos Produtos da CROMEX José Pedro Cruz.

A partir dessa teoria, a empresa, estuda e desenvolve novos processos.

Somando a esses aditivos mencionados, os

concentrados biofotodegradáveis possuem ainda cargas orgânicas, a base de amido e subprodutos, e agentes auto-oxidantes. Essas cargas orgânicas são a base do sistema biodegradável porque, além de ser naturalmente bio, produzem um meio favorável para a degradação oxidante do polímero. Por outro lado, as substâncias auto-oxidantes também são capazes de se decompor em radicais livres, quando em contato com os sais minerais existentes no solo. Conseqüentemente, reagem com o polímero contribuindo para sua degradação. Em suma, os compostos biofotodegradáveis representam uma mistura de todos esses componentes.

Segundo técnicos (pesquisadores) é relativamente difícil definir quanto tempo um pacote biofotodegradável leva para degradar-se completamente. Para ele, sua definição depende do meio e condições climáticas (chuvas, quantidade de luz solar, etc.), tipos de solos onde o produto será deixado e características do pacote (embalagem). O plástico é ingrato, pois enquanto o vidro não se degrada com a reciclagem, o plástico vai perdendo suas características básicas após sucessivos retrocessos, tornando-o muitas vezes inviável para o mesmo tipo de aplicação. Entretanto, ele é suficientemente resistente ao ataque de microorganismos, não sendo facilmente absorvido pela natureza.

5.0. RESISTÊNCIA DOS PLÁSTICOS FRENTE AO ATAQUE DOS MICROORGANISMOS.

Igualmente a outros materiais, os plásticos também estão sujeitos a corrosão. Entende-se por corrosão, um ataque destrutivo aos materiais, causados por fatores físicos, químicos e bióticos, em que ocorrem alterações na estrutura do material. Neste caso, será enfocado apenas o fator biótico.

A corrosão de materiais ocasionados por fatores bióticos resultam em virtudes da atividade de animais e microorganismos. Dentre os microorganismos, as bactérias e os fungos tem papel mais preponderante, as algas, eventualmente, também possuem papel de um organismo danoso.

Inicialmente acreditava-se ter nos plásticos um material que não permitisse transformação fruto de um ataque de microorganismos. No entanto desde logo ficaram conhecidos casos de ataque de microorganismos a esses materiais. Observações desse tipo foram feitas ao longo da segunda guerra, principalmente no oceano pacífico, portanto em condições muito favoráveis para o ataque de microorganismos. Aparelhos elétricos-eletrônicos, revestimentos de cabos, peças de vestuários, etc., foram atacados tão enormemente que se tornaram inúteis.

Num ataque por fungos, muito frequentemente este se manifesta através de sujeira e descoloração do material plástico. Através de um simples crescimento de fungos, verificam-se manchas escuras e de mau aspecto que, na maioria das vezes, podem ser removidas por limpeza mecânica sem deixar alterações. Quando são originadas manchas de coloração avermelhada intensa, essas não se deixam remover por simples limpeza mecânica, somente por contato direto e prolongado do plástico com o solvente.

H. Kahlwein e F. Demmer em 1967, estudaram esse fenômeno: alguns ensaios com *PENICILLIUM FUNICULOSUM* tiveram por resultados que o pigmento formado por ele era responsável pela mudança de cor, pois as moléculas do corante penetravam entre as cadeias moleculares do plástico.

Também as bactérias podem constituir a razão de descoloração em plásticos, provocando efeitos idênticos aqueles provocados por fungos. Outro fenômeno observado do crescimento de fungos sobre uma superfície polimérica é a frequente pulverização do material, muito observada no PVC. Este fenômeno baseia-se no fato de que os plastificantes existentes nesse polímero são consumidos pelos microorganismos.

Enquanto ações de microorganismo são indesejáveis, é inteiramente desejável a decomposição microbial dos plásticos (Biodegradabilidade) para a eliminação do chamado lixo plástico, cujo aumento é assustador nos últimos anos. Normalmente, os microorganismos do solo encarregam-se da decomposição dos resíduos orgânicos, porém isto depende, necessariamente, do aproveitamento dos mesmos como fonte de alimentação para esses microorganismos. Se os fungos, ou outros microorganismos, se encontrarem na condição de decompor os plásticos, eles deverão ser incubados do processamento e eliminação do lixo plástico. Por isso, é de grande importância a descoberta de microorganismos decompositores de plásticos.

As condições para que ocorra um ataque microbial aos plásticos, em primeiro lugar, deve ser analisado se os plásticos servem como alimentos para fungos. Como se sabe, fungos pertencem à família das plantas heterotróficas, ou seja, dependem da existência de alimentos orgânicos aproveitáveis (hidratos de carbono e seus derivados são disponíveis em abundância como fontes de carbono). Ainda, deve haver quantidades correspondentes de ligações de nitrogênio, para garantir um funcionamento normal dos fenômenos metabólicos.

Na medida em que os plásticos são submetidos a corrosão pela ação dos microorganismos, esta deve ser atribuída ao fato de que tais microorganismos se acham em condições de aproveitar o plástico de algum modo como substrato nutritivo. Dentre os plásticos existentes, a maioria pode ser considerado como fonte de carbono; alguns como as poliamidas e o poliácridonitrila, mais ainda como fonte de nitrogênio. Assim, seria inteiramente concebível que, por exemplo, polietileno, poliestireno e PVC por serem hidrocarbonetos, possam ser facilmente atacados por microorganismo.

A inclusão de ligações orgânicas de carbono no

metabolismo dos microorganismos é um processo enzimático. Uma quantidade de enzima controla o processo de decomposição de moléculas maiores em menores, os quais são facilmente absorvidas no interior da célula. Através de mecanismos de regulação genética podem ser também induzidas enzimas que não existam. Desse modo, através da reduzida especialidade de enzimas já existente, os microorganismos podem eventualmente serem postos em condições de atacar também tais moléculas orgânicas que, usualmente, não lhes servem como fonte de energia. Deve-se apenas acostumar-las ao novo substrato por tempo suficientemente prolongado.

Sob tais condições não se pode excluir que as ligações químicas nos plásticos possam ser decompostas. É preciso que se encontrem ou cultivem microorganismos que possuam ou possam formar as correspondentes enzimas. Sabe-se que reações enzimáticas transcorrem de modo que a enzima forme com o substrato um complexo (enzima-substrato), então, como segunda condição, as macromoléculas ofereceriam pontos de ataques as enzimas. Por suposto, a enzima deve ter oportunidade de aproximar-se da macromolécula, o que é dificultado pela constituição densa dessa última. Tomando-se a decomposição a partir das extremidades da macromolécula, então para um polímero com $M_n = 100.000$, a concentração de grupos terminais será aproximadamente 0,01 - 0,02%, os quais estão mais ou menos escondidos por entre a estrutura polimérica.

Entretanto, a resistência dos plásticos aos microorganismos é primariamente devido a dois fatores:

a - a pequena área superficial e a relativa impermeabilidade de filmes plásticos e objetos moldados.

b - o elevado peso molecular do material plástico. Os microorganismos tendem a atacar os fins das cadeias moleculares, e quanto maior o número de fins de cadeia menor será o peso molecular.

A fim de se tornar os plásticos degradáveis, é necessário que: 1) - Equilibra-los em pequenas partículas com grande área superficial; 2) - Reduzir seu peso molecular. Isto pode ser feito utilizando-se a própria energia natural da luz solar.

4.0 BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS SINTÉTICOS

Tem-se definido materiais biodegradáveis, como aqueles que devido a sua estrutura química, são susceptíveis a microorganismos tais como: fungos e bactérias. Alguns plásticos não biodegradáveis são erroneamente tidos como biodegradáveis, pois frequentemente eles contem aditivos biodegradáveis, que suportarão o crescimento de microorganismos sem causar ao plástico uma similaridade. O termo biodegradabilidade é frequentemente usado indiscriminadamente para se referir aos vários tipos de degradação ambiental, incluindo a fotodegradação. Devido ao material polimérico ser degradável pela luz solar e oxigênio, isto não significa que o material se degradará com os microorganismos. O termo bio, biodegradabilidade deveria

ser reservado para aquele tipo de degradabilidade que é realizado por organismos, usualmente os microorganismos.

Em testes de degradabilidade por fungos, utiliza-se a norma ASTM D1924-63.

Um dos testes realizados consistiu na mistura de *Aspergillus Niger*, *Aspergillus Flavus*, *Chaetomiun Globosun* e *Penicillium Funiculosun*. Depois de exposto por três semanas, as amostras foram examinadas e as taxas de crescimentos foram designadas como seguem:

- 0 - nenhum crescimento.
- 1 - Baixo crescimento.
- 3 - Médio crescimento.
- 4 - Grande crescimento.

A tabela 02 em anexo mostra os microorganismos típicos da biodegradabilidade de polímeros sintéticos.

6.1. BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS DE ADIÇÃO.

6.1.1. POLÍMEROS INSOLÚVEIS EM ÁGUA.

Polímeros vinílicos são tidos como resistentes a biodegradação, mas estudos recentes os tem como de biodegradação muito lenta e que é acoplada após uma fotodegradação. Aspectos que dificultam a biodegradação destes polímeros são: alto peso molecular, impedimento estérico provocado pelas conformações e insolubilidade em água que isola dos microorganismos, além da dificuldade dos enzimas quebrarem as ligações alifáticas da cadeia principal. Modificações no PS tem mostrado maior taxa de degradação. Alguns tipos de espumas de PS mostram crescimentos biótico.

A biodegradação em polímeros vinílicos é aumentada com alguns aditivos como estearato de ferro, cobre ou manganês e alguns pigmentos. A biodegradação parece depender da morfologia, grau de cristalinidade e natureza física da amostra.

6.1.2. POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA.

O álcool polivinílico, é um polímero vinílico solúvel em água que é suscetível à assimilação de microorganismos. Seus inúmeros usos, principalmente como adesivos, tem estimulado os estudos com sua biodegradação. Alguns estudos mostram que as bactérias que produzem as enzimas que degradam o PVAL diminuem o grau de polimerização quebrando a cadeia principal, mas a enzima não necessariamente assimila o PVAL.

Estudos com o polietileno glicol mostram que a biodegradação é muito dependente do tipo de bactéria e do peso molecular do polímero, não sendo este considerado um polímero verdadeiramente biodegradável.

6.2. BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO.

A natureza química, variação estrutural (posição do substituinte e taticidade) e natureza de ligação de hidrogênio afetam a biodegradabilidade de polímeros de condensação polipeptídeos (ligações amidas) e polihidroxitubutírico (lig. ésteres) são polímeros naturais que biodegradam. Como existem enzimas que quebram estas ligações estudou-se polímeros sintéticos com estas ligações como PU, POLIAMIDAS E POLIESTERES. Apenas os PU com ligações éster biodegradam - não os com ligações eter. Poliesteres alifáticos biodegradam. Alguns nailons são biodegradáveis - PA6 é, e PA66 não é.

Uma vez que a maioria dos polímeros sintéticos comerciais são resistentes ao ataque por microorganismos, modificações para conferir biodegradabilidade está em alta. Procura-se isto através do aumento da hidrofiliicidade, flexibilidade, solubilidade em água, incorporação de substituintes que aumentam interação com enzimas, etc.. Colocam-se grupos pendentes e faz-se copolimerização. A PA6 é resistente ao ataque por microorganismos mas o copolímero alternado (nailon2/nailon6) foi assimilado por bactérias e fungos em três semanas. Análise micrográficas mostraram que as regiões amorfas foram assimiladas primeiro. Resultados similares ocorrem com a PA66, que também é inerte mas a adição de grupos hidrolizáveis de glicina na cadeia principal tornou biodegradável.

6.2.1. BIODEGRADABILIDADE DE POLIESTERES.

Os únicos altos polímeros sintéticos que são biodegradáveis, são aqueles que possuem ligações ésteres alifáticas na cadeia principal. Aquelles polímeros que possuem ligações alifáticas pendentes na cadeia principal, exemplo, o PVA que não são atacadas por microorganismos. Outro exemplo é um poliéster caprolactama com peso molecular em torno de 40.000 que não possui ramificações, é completamente atacado por fungos e bactérias. Entretanto, o pivaloactone poliéster com ramificações, de muito menor peso molecular não é atacado pelos fungos e bactérias. A tabela 03 em anexo mostra os poliésteres biodegradáveis.

6.3. BIODEGRADAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCOS E GRAFT.

Homopolímeros bio-resistente tem sido convertidos em biodegradáveis como, por exemplo, fazendo copolímero em bloco com um biodegradável natural ou sintético. A técnica de grafting também permite se adquirir a biodegradabilidade. Um exemplo de copolímero foi uma reação do triacetato de celulose (derivado da celulose) com dissocianatos. O produto foi reagido com polipropileno glicol. O bloco de celulose resultante foi assimilado por enzimas e foi responsável pela biodegradabilidade do novo copolímero formado. No caso grafting tem-se o exemplo do polimetil-acrilato no amido de milho. O copolímero resultante foi extrudado em filmes com excelentes resistências. Imersão do copolímero em água provocou rápida perda da resistência. O mecanismo proposto foi um aumento da degradação oxidativa. O PS e o PMMA também tem sido graftizados com amido e celulose, com retenção de propriedades após imersão em água mas com rápida biodegradação.

6.4. BIODEGRADABILIDADE DE PLÁSTICOS COMERCIAIS.

Utilizando-se a norma ASTM, nota-se que todos os plásticos praticamente são resistentes ao ataque. Testes de biodegradabilidade indica que várias amostras não mostraram susceptibilidade ao ataque, não havendo nenhum crescimento. Alguns comportamentos indicam que amostras originais possui um aditivo biodegradável e que a molécula não é atacada.

Todos os plásticos utilizados em embalagens, baseados nos PE, PS e PVC não mostraram qualquer susceptibilidade ao ataque. O polibutadieno baseado no poliéster diol apresenta uma taxa de crescimento 4. A tabela 4 em anexo, mostra os resultados acima comentados.

6.4.1. EFEITO DO PESO MOLECULAR E DA RAMIFICAÇÃO.

Tem sido observado que as parafinas de menor peso molecular são mais rapidamente atacadas por microorganismos. Observou-se também que as espécies ramificadas são menos susceptíveis ao ataque do que suas análogas lineares.

Amostras de PEBD tem sido termicamente degradadas utilizando-se um processo contínuo desenvolvido pela UNION CARBIDE. As amostras foram pirolisadas à temperaturas entre 400 e 535°C e foi examinada a biodegradabilidade. A tabela 05 em anexo mostra o efeito do peso molecular e das ramificações.

7.0. ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.

7.1. BIOPOL.

Há quem afirme que o conceito de degradação está intimamente associado ao tempo. Ou seja, esta crença da conta de que todas as moléculas terão suas cadeias quebradas mais cedo ou mais tarde. É certo, entretanto, que alguns produtos permanecem intactos dezenas de anos, como o plástico, por exemplo, enquanto outros desaparecem em poucos dias, como os resíduos orgânicos. De posse desses conhecimentos, a ICI inglesa desenvolveu o BIOPOL, um polímero biodegradável obtido através da fermentação de açúcares, capaz de se decompor em semanas.

Depois de quinze anos pesquisando e há quatro testando, a empresa lançou comercialmente o produto e ele já vem sendo consumido com grande sucesso pela WELLA, Alemã, que utiliza desde de maio de 1990, na produção de embalagens para sua linha de xampus "SANARA", distribuída no oeste daquele país. Com o biopol, a ICI vem contribuindo para amenizar os efeitos nocivos dos termoplásticos convencionais, que por suas características físico-químicas - de longa duração -, tem sido um dos maiores inimigos dos ecologistas do Brasil e do mundo.

Segundo técnicos da ICI Brasil, este é o passo mais importante dado depois da disseminação da filosofia de reciclagem, adotada com muito entusiasmo pelos países do primeiro mundo, com o objetivo de reduzir o máximo possível a deposição de resíduos sólidos nos aterros sanitários. Mesmo porque, o biopol, a exemplo dos plásticos comuns, também pode ser reciclado. No reaproveitamento ele perde um pouco suas propriedades, mas isso é compensado com a adição de polímeros virgem, o que vai contribuir para manter a qualidade do produto.

Em uso, é zero o índice de probabilidade de degradação do biopol. Técnicos afirmam que isto é enfático. "Isto só ocorre quando o material é depositado no solo". Quanto a durabilidade, para quem ainda duvida da performance do produto, "tem vida útil tão longa quanto ao polietileno.

7.1.1. PROCESSO.

O biopol(PHB, ou polihidroxibutirato), foi descoberto na França, em 1926, por Louis Pasteur. Trata-se de uma reserva energética de certas bactérias(da mesma forma que os seres humanos acumulam gorduras). A teoria de Pasteur a ICI adicionou a fermentação e aprimorou os processos produtivos, tornando possível a industrialização. O meio mais comum para se obter o PHB é através da bactéria *Alcaligenes Eutrophus*, cujo ambiente propício ao seu desenvolvimento são os polissacarídeos(sacaroses saturadas).

A sacarose obtida da beterraba, trigo e melado(matérias prima básicas adotada na Inglaterra), depois de filtrada passa por um processo de inversão enzimática, transformando-se em glicose. À ela são acrescentadas oxigênio e fosfato, necessários ao crescimento das células e a obtenção do polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, ou PHB/V, nome técnico do BIOPOL.

Cerca de 20% dessa massa fermentada são compostas de água, que uma vez retirada resulta num polímero totalmente natural e biodegradável, isto é, uma vez no meio ambiente sofre a ação de microorganismos, podendo desaparecer por completo em pouco tempo.

A degradação será ainda mais rápida se depositado no solo(aterros sanitários), onde há maior concentração de bactérias e fungos, tanto aeróbicos quanto anaeróbicos.

Esse polímero, se utilizado para transformação em produto final, resultará num plástico limitado e frágil. Por isso, ainda na fase de fermentação, é juntado ácido propiônico e glicose, formando o copolímero, que vai melhorar as características do biopol. Como subproduto de todo este processo será formado o ácido valérico(hidroxivalerato), cuja principal propriedade é aumentar a resistência ao impacto e diminuir o stress(tensão) do material. "Na verdade ele aumenta a propriedade de alongamento, ou seja, o espaço entre a região plástica e o ponto de ruptura".

Este espaço é a região elástica, a propriedade de não deformação, que fica muito melhorada com a ação do ácido valérico, no momento da extrusão ou injeção. Quanto maior a quantidade deste ácido adicionado no processo, menor será o tempo de fusão, consumindo menos energia na transformação do biopol. Com isso aumenta suas vantagens quanto a relação custo/benefício.

7.1.2. APLICAÇÕES DO BIOPOL.

O biopol, comercialmente como chips, grãos, latex ou pó pode ser utilizado na fabricação de frascos(embalagens), filmes(com todas as suas aplicações) e fibras. Técnicos da ICI acrescenta que existe uma idéia de se construir embalagens com fibras textil a partir do biopol, é uma das aplicações mais sensacionais, nesse caso, seria na agricultura, no plantio antecipado. Independentemente do motivo, se um agricultor desejar plantar antecipadamente uma cultura qualquer, basta condicionar as sementes nestas embalagens, que no momento da degradação do biopol, serão liberadas na terra, e germinarão. Outras aplicações vem sendo estudadas para o produto, mas existem vários grades catalogados de acordo com o volume de hidroxivaleratos.

A planta de biopol está situada em Billingham nordeste da Inglaterra, onde fica a sede da ICI produtos biológicos. Os técnicos da ICI afirmam que o biopol é o primeiro produto de uma família de polímeros biodegradáveis (resultando em 100% CO₂ e H₂O), todos com grande potencial de aplicação e uma elevada resistência.

7.2. POLÍMEROS DE ÁCIDO LÁCTICO.

Ao contrário da maioria dos plásticos convencionais, os polímeros de ácido láctico (poliácido láctico ou PLA) são fabricados para durar um tempo limitado, isto é, são biodegradáveis. Eles desaparecem lentamente quando deixados no ambiente, ou seja, após alguns meses de exposição na umidade, estes materiais se convertem novamente em produtos naturais e inofensivos.

Originalmente desenvolvidos como materiais para suturas absorvíveis, polímeros e copolímeros de ácidos láctico e glicólico tem sido desenvolvidos para uso em dispositivos para liberação controlada de drogas e pesticidas e como plásticos de fontes renováveis. São compatíveis ambientalmente sem requerer a luz do sol para degradarem. Na incineração não liberam gases corrosivos como a maioria dos plásticos usuais. A degradação é principalmente por hidrólise. Estes polímeros degradam em presença de umidade, pois quando imersos em água, apresentam taxas normais de degradação, com perda significativa de propriedades após cerca de seis meses.

Vantagens do PLA:

- Alta resistência.
- Fabricados como termoplásticos usuais.
- Biodegradabilidade.
- Biocompatibilidade.
- Produzidos de fontes renováveis.

Desvantagens do PLA:

- Não estão disponíveis em quantidades comerciais.
- Não são duráveis sob tensões ambientais.

7.2.1. PROCESSOS.

Os polímeros de ácidos lácticos são obtidos de fontes renováveis e eventualmente retornam as mesmas fontes através da degradação no ambiente. A obtenção do ácido láctico é proveniente de vários métodos, pode ser a partir do carvão derivando-se o acetileno e então o ácido láctico. Ou a partir do petróleo derivando o etileno e conseqüentemente o ácido láctico, como também pode ser derivado a partir da celulose.

O melhor caminho para a síntese do polímero é por polimerização do tipo adição indireta produzindo pesos moleculares variando de 1000 até 500.000.

As reações de copolimerização pode resultar em amplos tipos de produtos. Por exemplo, copolimerização de glicolide e lactide produz um material vítreo muito forte de alto módulo e com resistencia tensil comparável aos melhores termoplásticos.

7.2.2. APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS DE ÁCIDO LÁCTICO.

São usados como materiais biodegradáveis em reparos ortopédicos. Isto evita uma segunda operação para remoção da placa de aço que normalmente é usada na recuperação dos ossos. O PLA degrada lentamente permitindo que as tensões sejam gradualmente transferidas para o osso.

Em aplicações como em dispositivos para liberação controlada de medicamentos o copolímero pode ser selecionado para degradar no intervalo de tempo requerido. Colocando-se a droga no substrato biocompatível permite-se que a droga difunda lentamente para fora do polímero, fornecendo a dose terapêutica correta sem as consequências tóxicas de alta concentrações de droga. O próprio polímero dissolve inofensivamente no corpo. Este tipo de procedimento tem-se mostrado eficiente no tratamento de leucemia e outros tipos de cancer.

8.0. DESENVOLVIMENTO DOS PLÁSTICOS ECOLYTE.

Utilizando-se alguns princípios básicos de graduação, encontrou-se possibilidades de se desenvolver composições de plásticos fotodegradáveis, baseadas na maioria dos grandes volumes de plásticos industriais.

Utilizando-se várias plantas piloto, o primeiro destes plásticos, o ECOLYTE S tem alcançado um estágio de produção. Este é poliestireno modificado destinado a manufatura de embalagens de todos os tipos. O ECOLYTE E, um polietileno modificado estar sofrendo também experiências comerciais e em plantas.

A degradação biológica pode levar longos tempos. A taxa deste processo depende da constituição química do polímero original, do tamanho das partículas e do peso molecular do material residual. É possível estimar a taxa de degradação biológica em muitos laboratórios, e o método mais prático é misturar o produto degradado com o solo e medir o consumo de oxigênio biológico.

Por comparação, a taxa de evolução de CO_2 do solo comum e do solo contendo o plástico é possível determinar a taxa na qual o plástico está sendo convertido para dióxido de carbono e água pelos microorganismos do solo.

Quando o ECOLYTE P é degradado e tratado deste modo, com base em cálculos, todos os polipropilenos seriam biologicamente degradados em aproximadamente um ano sob estas condições. O tempo de degradação do ECOLYTE S é dez vezes menor do que o ECOLYTE P, mesmo depois da fotodegradação, é suposto que seu tempo de vida até sua completa degradação biológica seria entre 5 e 10 anos.

De qualquer maneira a taxa de degradação biológica não é crucial, de fato não é desejável ter uma tão rápida taxa de degradação, de outro modo pode-se esperar uma mancha marron ou uma mancha verde em qualquer lugar da amostra plástica. Por muitos propósitos parece desejável que a lenta degradação deveria tomar lugar uma vez que a amostra tornasse parte natural do solo. Finalmente as resinas ecolyte serão completamente convertidas em dióxido de carbono e água, sendo que o dióxido de carbono retorna ao ciclo natural do carbono. Isto pode ser considerado como uma forma de reciclagem biológica, por isso o termo bio-ciclo.

O ECOLYTE S representa o primeiro plástico fotodegradável a receber aprovação para embalagens. Embora possa ser possível encontrar aditivos aprovados para alimentos, é concebível que estes afetarão o odor ou o gosto do produto embalado.

Um exemplo prático do uso do ecolyte s expandido é em copos de bebidas. Neste experimento os copos de ecolyte foram amarrados em linhas de pescar e jogados próximo a margem de um lago. Depois de duas semanas de exposição em diferentes condições climáticas no verão, as amostras haviam se quebrado completamente em pequenas partículas e desaparecidos.

As amostras de PS comum estavam ainda inalteradas no início do inverno e permaneceram no mínimo várias estações sob estas condições. Copos de papel também ainda não tinham se degradado sob estas condições. Os copos mantidos dentro de casa atrás da vidraça ou sob condições normais de iluminação, permaneceram mais de seis meses sem perder as propriedades.

Portanto o processo ecolyte representa um barato e seguro modo de manufaturar plásticos de vida controlada. O processo é simples desde que a síntese dos monômeros cetona envolvam processos intermediários baratos, e um mínimo custo adicional são necessários para introduzi-las dentro dos plásticos.

O processo não introduz tóxicos ou materiais potencialmente tóxicos, nem a adição de grupos cetonas alteram o sabor ou o odor do plástico ou do produto embalado.

Depois da fotodegradação o plástico degrada vagarosamente pelo mecanismo biológico, resultando em dióxido de carbono e água. O método é aplicável a uma larga variedade de plásticos na indústria de embalagens.

9.0 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS.

As intensas pesquisas no campo de plásticos biodegradáveis justifica-se não apenas pelas necessidades da eliminação rápida do lixo plástico. Além deste interesse óbvio, existem pelo menos dois grandes campos de aplicações destes materiais: na agricultura e na medicina.

9.1. APLICAÇÕES NA AGRICULTURA.

Na agricultura o principal uso destes plásticos é como cápsula para liberação lenta e controlada de fertilizantes e pesticidas no solo. Estas cápsulas podem conter até 70% destes componentes, e a taxa de liberação depende do polímero utilizado e do meio de exposição, podendo o material ser consumido em dias ou meses. Um pesticida aplicado desta maneira poderia ser usado para tratar plantas durante todo um período de crescimento. Os tipos mais utilizados são copolímeros de ácidos láctico. A composição do copolímero (com glicolide) define a velocidade de degradação, ou de liberação dos componentes. Outro uso na agricultura é em filmes aplicados em mudas (o recipiente biodegradável permite boa manipulação na plantação e aumentando a taxa de sobrevivência) e em plantações em geral, onde a deterioração do filme permite progressiva oxigenação.

9.2. APLICAÇÕES NA MEDICINA.

Na medicina são muitos os ramos em que os polímeros biodegradáveis encontram aplicações: membranas, fio de sutura absorvíveis, veículos para descargas controladas de drogas, próteses, implantes, aplicações odontológicas, adesivos cirúrgicos, etc. Destaca-se as vantagens de biocompatibilidade e não necessidade de outra cirurgia para remoção do material. Observa-se que muitos tipos estáveis no ambiente são degradáveis no organismo vivo.

A tabelas 08 em anexo lista as aplicações mais típicas dos plásticos biodegradáveis.

10. A QUESTÃO DO LIXO PLÁSTICO URBANO.

Essa é uma questão, que preocupa ecologistas, empresas ligadas ao setor de fabricação e transformação de plásticos, governantes, enfim toda uma sociedade. Por isso estão sendo estudados vários métodos para solucionar este problema. Entre os quais se destacam, a incineração, aterro sanitário e reciclagem, etc..

10.1. RECUPERAÇÃO DE PLÁSTICOS DE LIXO URBANO.

Nos dias atuais, uma das grandes inquietações da humanidade se refere a poluição ambiental. Dentre as diversas formas de poluição, uma das mais preocupante é a decorrente do lixo plástico, pois em geral leva muitos anos para sofrer degradação espontânea e, quando queimado, produz gases tóxicos.

Os refugos plásticos se encontram no lixo urbano, que é em geral conduzido a vazadouros na periferia das cidades, sem maior preocupação técnica. Dai resultam problemas como poluição atmosférica e visual, bem como contaminação dos lençóis freáticos pelo "chorume" líquido produzido pela decomposição do lixo orgânico. Os plásticos, mais resistentes, causam apenas poluição visual, e representam cerca de 7% em peso do lixo total (16% em volume). Contudo, os plásticos são geralmente obtidos a partir do petróleo, que é uma fonte não renovável de matéria prima; assim, o desperdício do lixo plástico é grave, tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico.

Em muitos países, inclusive o Brasil, já se recicla parte dos refugos; a recuperação de metais, vidros e papel se encontra bastante adiantada. Progressivamente, surgem inovações tecnológicas visando a recuperação dos plásticos descartados. A tabela 06 em anexo ilustra a situação mencionada acima.

O maior mercado de plásticos é o de embalagens, correspondendo a 3/5 do plástico manufaturado no mundo. As embalagens ocupam grande volume nos aterros, em comparação a seu peso; funcionam como "balões", alcançando gradualmente a superfície. Os plásticos do lixo são os produtos que mais aparecem e, por esse motivo, são injustamente os mais criticados como fonte de poluição. Os tipos de plásticos mais facilmente encontrados no lixo são: PE80, PEAD, PP, PVC e PS. Atualmente PET e PU já se encontram em quantidades significativas nos lixos urbanos.

Soluções mais adequadas tem sido propostas para o problema do lixo plástico: emprego de material degradável, incineração, aterros sanitários, recuperação, etc.

Atualmente a utilização de produtos degradáveis apresenta uma série de desvantagem: são mais caros, não se sabe o suficiente sobre os produtos de degradação, podendo-se obter materiais tóxicos que contaminarão o solo; somente podem ser empregados para a moldagem de artefatos de utilização restrita. Além disso são encontrados intactos alguns alimentos descartados, mesmo depois de terem permanecidos dez anos em aterro. Logo, não se pode esperar a deterioração de um refugo polimérico em grau satisfatório, em curto tempo, em aterros.

A incineração é um método bastante utilizado; comumente, é feito seu reaproveitamento de energia, somente com o intuito de diminuir o volume de lixo. A simples queima para uso de lixo plástico como combustível economiza energia, porém a recuperação sob a forma de produto acabado é mais vantajosa, pois geralmente dobra essa economia. Na recuperação de uma embalagem descartada de plástico em um novo produto, poupa-se de 85 à 90% de energia, que inclui a que seria consumida a partir do petróleo usado na manufatura da resina e a gasta no processamento, até a peça acabada.

O descarte sob a forma de aterro sanitário tem como maior dificuldade a questão da falta de espaço. Em 1979, de acordo com o "Environmental Protection Agency" (EPA), havia em torno de 18500 aterros sanitários nos E.U.A. Em 1989, o número havia caído para 6000, e nos cinco anos seguintes, deverá reduzir-se para 4800. Fecha-se um aterro quando o seu volume atinge o máximo estabelecido pela legislação vigente.

A reciclagem dos refugos plásticos é a melhor alternativa, uma vez que gera menos controvérsias. Em geral, o polímero recuperado tem custo mais baixo do que o obtido a partir da matéria prima convencional, embora seja de qualidade inferior. Contudo, preliminarmente, existe o problema de se dispor de material em quantidades suficiente para que sua recuperação seja viável.

10.1.1. COLETA SELETIVA NOS GRANDES CENTROS.

Além dos aterros sanitários, o lixo de São Paulo pode ser encaminhado a usinas de compostagem ou incineradores. Mesmo assim, a Prefeitura do Município de São Paulo, em dezembro de 1989 ampliou o leque de opções, implantando o projeto-piloto de coleta seletiva em vários bairros da cidade; os resultados iniciais do projeto foi surpreendente. Cidades como Curitiba, Florianópolis e Santos participaram com entusiasmo e esforçaram-se em favor do meio ambiente e do aumento da reciclagem de materiais, obtendo pleno sucesso.

Basicamente, a coleta consiste na separação do lixo pela população para ser reciclado e utilizado na fabricação de novos produtos. O material selecionado (papeis, metais, vidros e plásticos) é colocado separadamente e enviado ao centro de reciclagem. Hoje em São Paulo, são atendidos aproximadamente 20.000 domicílios e a participação estimada é de 70%, com coleta semanal de aproximadamente 23 toneladas. O corpo municipal de voluntários da prefeitura comercializa o material no próprio local. "Ainda serão instalados postos de entregas voluntárias em parques municipais, onde toda a população poderá depositar os materiais separados enquanto a coleta domiciliar não chegar a porta de suas casas.

A intenção principal da prefeitura é banir os resíduos recicláveis dos já quase saturados aterros sanitários e incineradores públicos, reencaminhando-os para os meios de produção.

O êxito da coleta seletiva, entretanto, está diretamente relacionado com os níveis de conscientização da sociedade. E nesse particular o povo brasileiro ainda se encontra alguns anos luz aquém dos habitantes do primeiro mundo, notadamente do Oeste Europeu.

A tabela 07 em anexo mostra o fluxo de lixo sólido em São Paulo, E.U.A. e Europa Ocidental.

10.1.2. INCINERAÇÃO.

A incineração é um método antigo para combustão de vários produtos que incluem uma pequena, mas crescente quantidade de plásticos. A frequente incineração é também a origem da poluição do ar, pois a combustão de alguns gases, líquidos conduz ao escape de gases. Nos Estados Unidos da América, o excesso de emissões de incineradores tem sido tolerado. Desde que a incineração, mesmo em bons controles de poluição, custa consideravelmente mais do que a maioria dos aterros sanitários, a idéia de se adicionar equipamentos para filtrar as emissões para a atmosfera tem sido muito lenta. Entretanto com a aparição, muitos grandes incineradores bem sucedidos em todas as direções, com alta eficiência de precipitadores eletrostáticos que capturam aproximadamente 95% das cinzas, tem-se demonstrado que muitos países pobres tem um grande interesse em adquirir recursos para tais incineradores. Ultimamente começou-se a construir tais incineradores em alguns municípios dos E.U.A.. Entretanto, aproximadamente 75% dos sólidos gastos dos municípios ainda vão para depósitos de lixo e aterros.

Uma pequena fração de plásticos descartados são anualmente incinerados. Entretanto, isto constitui milhões de toneladas queimadas por ano, que vem aumentando a cada dia.

10.1.2.1. INCINERAÇÃO DE PLÁSTICOS.

Utilizando-se os incineradores de modo ineficiente pode-se ter durante a combustão fuligens e produtos de destilação. Em estudos dos produtos pirólíticos de plásticos, tais como PVC, mediu-se a quantidade de aproximadamente 20 produtos de combustão. Pode-se notar que a maior parte dos constituintes são o CO_2 , HCl e o CO.

Quantidades significantes de benzeno, metano, eteno, etileno e tolueno foram também observados. O HCl é despreendido em temperaturas próximas de $300^{\circ}C$.

Um sério problema no processo de incineração é a deterioração do equipamento devido a liberação de produtos corrosivos como por exemplo o HCl e o SO_2 . Outros fatores que levam a alta corrosão são as elevadas temperaturas (140 a $190^{\circ}F$), o oxigênio abundante e a alta velocidade dos gases.

Os incineradores não precisam ser uma fonte de poluição do ar. Nenhuma quantidade apreciável de gases tóxicos tem sido detectados nos efluentes dos incineradores, mesmo quando grandes quantidades de plásticos são largamente adicionados. O HCl do PVC é o principal efluente liberado no presente momento.

10.1.3. PIRÓLISE.

A pirólise (como destilação construtiva, ou talvez mais como uma incineração "Stawred-Air") provavelmente ganhará na aceitação. Inicialmente, isto servirá somente como uma alternativa para incineração com menor custo para minimizar a poluição do ar. Com o tempo, o valor dos compostos químicos recuperados pode se tornar importante.

10.1.4. PLÁSTICOS COMO COMBUSTÍVEL NA RECUPERAÇÃO CALORÍFICA.

Até muito pouco tempo, a seleção de sólidos orgânicos para uso como combustível tem sido muito pouco reconhecida. Isto contrasta com a prática estabelecida na Europa, onde 99 incineradores em 12 países produzem eletricidade e calor, para propósitos industriais, aquecimentos de resistências, etc.

Este uso de plásticos pode ter um maior benefício ambiental por um menor custo; em efeito, pela extração do combustível dos plásticos que origina como produtos de lixo voláteis recuperados, provenientes da indústria petroquímica.

Certas entidades indicam aterros de materiais em depósitos sanitários. No entanto a agência de proteção ao meio ambiente indica que deve-se haver uma maior exploração no sentido de se desenvolver uma nova tecnologia para a seleção de materiais a serem aterrados para uma futura recuperação.

10.1.5. RECICLAGEM DE PLÁSTICOS.

Dizem frequentemente que os plásticos não podem ser reciclados ao contrário dos vidros(5%), papel(20%), metais(aço e ferro 55%, cobre 50%, chumbo 65%, alumínio 25%) e tecidos (30%). Os termoplásticos, em particular, podem até certo modo serem reprocessados.

Não se tem demonstrado a capacidade técnica para recuperar economicamente plásticos de um refugo misturado. Nos anos recentes, numerosas aproximações tem sido propostas, mas nada de concreto se desenvolveu. A separação de vários plásticos individuais da mistura do plástico gasto, por enquanto não significa uma fácil tarefa, parece ser mais simples a recuperação do que a separação.

A solução do problema básico da separação primária da mistura plástica de outros componentes do refugo, é no presente a chave para aumentar a direta reciclagem e reuso dos plásticos.

Um outro maior fator que desaconselha a reciclagem direta e o reuso do lixo plástico é o fator econômico; plásticos virgens são relativamente baratos.

Há dois tipos de plásticos: termoplásticos e termorrígidos. Os termorrígidos(20% do consumo) não podem ser amolecidos e transformados através do aquecimento, sendo assim não reciclados.

A maioria dos plásticos usados como adesivos e recobrimentos(em torno de 5%) são impossíveis de serem reciclados. Assim 75% dos plásticos consumidos podem ser potencialmente reciclados.

Os benefícios que podem ser obtidos nos processos e na tecnologia de reciclagem do refugo são:

1 - Recuperar o calor gasto durante a incineração dos plásticos, a eletricidade e o vapor com o propósito de aquecimento.

2 - Recuperar os produtos de refugo na operação de pirólises como um certo tipo de gás ou como material de alimento para uma adjacente refinaria.

10.1.5.1. PROBLEMAS BÁSICOS NA RECICLAGEM DOS PLÁSTICOS.

Vários são os problemas na reciclagem dos materiais plásticos, dentro os quais, destacam-se:

1 - TECNOLOGIA - Há uma diferença fundamental entre a reciclagem dos materiais plásticos e a dos materiais metálicos, por exemplo, começa com o minério impuro que progressivamente concentrado, fundido, refinado e libertado das impurezas. A produção de plásticos começa com alta pureza do polímero virgem e a subsequente adição de vários aditivos, corantes e reforçantes. Desta forma nos metais, há um estudo de tecnologia designada para purificar os minerais e os concentrados. No caso dos polímeros onde a matéria prima é progressivamente contaminada na produção, pouca tecnologia tem sido desenvolvida para purificar os plásticos.

2 - COMPATIBILIDADE - A principal dificuldade na reciclagem de plásticos é que diferentes polímeros (PE, PVC, etc.) não são compatíveis entre si, e devem ser separados, isto significa uma grande dificuldade e uma tarefa dispendiosa.

3 - ECONÔMICO - Com o contínuo decréscimo no custo do plástico virgem, o plástico reciclado torna-se não competitivo em relação ao plástico virgem.

4 - FINANCEIRO - Um problema comum na reciclagem de todos os materiais plásticos é sua baixíssima densidade, tornando o seu transporte razoavelmente caro.

5 - SEPARAÇÃO - é o principal problema da reciclagem dos plásticos, pois a separação destes materiais de outros é bastante dificultada.

11. CRESCIMENTO DO MERCADO NORTE AMERICANO DE PLÁSTICOS RECICLADO.

O crescimento rápido da indústria de plásticos reciclados, o qual usa rejeitos de consumidores, pode ser uma reação a pressão do aumento inaceitável de aterros de lixo e a ameaça real aos fabricantes de produtos plásticos e de resinas de se usarem substitutos (como papel). Mas há um outro motivo. Há demanda para plásticos reciclados, uma vez que se estabelece as instalações para assegurar a segurança de um abastecimento sem interrupção. Este é um mercado forte e comercialmente viável.

Um estudo recentemente publicado pela FROST E SULLIVAN (Companhia Internacional de Informações Empresariais e Pesquisas de Mercado), representada no Brasil pela SCHOLOCHAUER E ASSOCIADOS DE SÃO PAULO, intitulado "O Mercado Norte Americano de Plásticos Reciclados", mostra pelo menos uma aplicação comercial já aprovada para cada tipo de material reciclado, havendo em geral mais que uma, além de muitas outras que podem ser desenvolvidas. A demanda de mercado deverá levantar vôo. O estudo da Frost e Sullivan estima que em 1990 o mercado total norte americano deve ter sido de 222,9 mil toneladas, com um valor de US\$ 131,1 milhões. O estudo projeta que em 1995 o mercado expandirá para atingir perto de 862 mil toneladas, com um valor de US\$ 510 milhões (em dólares constantes de 1990 e incluindo somente sobras de plásticos pós-uso e não sobras de fabricação).

A indústria estar ativa, no sentido que tanto fornecedores como usuários de plásticos, tem investido em instalações de reciclagem e formado associações com empresas que catam sobras, para garantir um fornecimento continuado, necessário para operações comerciais de sucesso.

As aplicações para PET reciclado após consumo e HDPE, como também PVC, são muitas e estão bem estabelecidas. O PET constitui quase metade do mercado de 1990 em volume e mais da metade em valor. O HDPE e o PVC dividem a maioria do restante entre si, com uma pequena parte do mercado para poliestireno, plásticos misturados e outros, e uma pequenina parte para polietileno de baixa densidade (somente 453 toneladas reciclados em 1990).

A demanda para plásticos misturados deverá crescer de 14,2 mil toneladas em 1995, principalmente para imitação de madeira. A imitação de madeira ("Lumber") feita a partir de plásticos misturados pode ser duas vezes mais caras que madeira tratada, mas é muito superior em termos de resistência ao meio ambiente.

Existem também PS (possivelmente 4,1 mil toneladas foram recicladas em 1990). Mas 8 fabricantes principais formaram um consórcio, a National Polystyrene Recycling Company, para construir pelo menos 5 fábricas de reciclagem durante os próximos cinco anos. A Rubbermaid, que usa até 1,4 mil toneladas de PS reciclados por ano já mostrou que o material reciclado pode substituir o polímero virgem para uma grande variedade de produtos moldados por injeção. Em 1995 o mercado de PS reciclado deverá atingir 118,9 mil toneladas.

Entre algumas atividades examinadas no estudo da FROST E SULLIVAN; Wellman, Inc., um grande produtor de fibras de PET comprou a Materials Recovery Inc., uma grande empresa de reciclagem de plásticos e organizou uma "Joint-Venture" com a Browning-Ferris Industries, um líder na área de transportes de sobras, para coletar sobras de plásticos pós-consumo. A Dupont Company, um grande fornecedor de PET juntou-se ao Waste Management, Inc., uma grande empresa de coleta de lixo para construir uma série de centros de reciclagem durante os próximos 5 anos. A primeira fábrica foi inaugurada em março de 1990, na Filadélfia. A Union Carbide construiu uma grande estação de reciclagem em Bound Brook, New Jersey, para PET e polietileno de alta densidade.

A figura 01 em anexo ilustra o mercado norte americano de plásticos reciclados no ano de 1990.

12. CONCLUSÃO.

Em meio a coqueluche ecológica da mídia global, o plástico é tratado como um dos principais vilões poluentes da natureza. OS ECOFREAKS (ecologistas mais ortodoxo) podem, entretanto, reduzir seus ataques na medida em que a indústria e governos do primeiro mundo saem a caça de soluções para debelar a problemática do lixo plástico. No Brasil (onde termos como esse usualmente demoraram a ser abordados com seriedade), entidades públicas e privadas dão um passo a frente e suprem na busca de saídas eficazes para tais resíduos.

A novidade sôa mais agradável quando se leva em consideração que o problema aqui não chega a ser tão preocupante como em países industrialmente mais desenvolvidos, por exemplo E.U.A e o Japão. A utilização um tanto recente na indústria brasileira e o baixo consumo relativo per cápita ainda são fatores de desagravo entre plástico e meio ambiente. Na cidade de São Paulo, por exemplo, dos 12.000 toneladas/dia de lixo, apenas 5,6% referem-se aos detritos plásticos.

Estudos comprovam que o fim da utilização dos plásticos quadruplicariam o lixo sólido em todo mundo, gerando um problema ainda maior, além do mais inviável economicamente. Em que pese a dificuldade de decomposição do lixo sólido, a situação brasileira não é das melhores, 90% das cidades não possuem locais adequados para acondicionar esses resíduos e, quando existem, encontram-se na sua maioria em fase de saturação. Por exemplo, na capital paulista, os aterros sanitários, que recebem 90% do lixo produzido na cidade enfrentam progressivo esgotamento.

A despeito de representar apenas uma inexpressiva fração do lixo sólido, o plástico chama mais a atenção do que os outros materiais, devido a sua resistência a degradação e leveza (que faz flutuar em lagos e cursos d'água). No caso das embalagens (representando 60% da utilização do plástico no país), a questão se agrava em razão da total descartabilidade, levando os produtos acondicionados a serem mais consumidos em ambientes públicos. Tais fatores, mais a falta de conhecimentos técnicos, fazem o plástico um dos materiais mais temidos pelos movimentos ecológicos e de proteção ambiental.

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- R.H. WEHREBERG - "Materials Engineering" September de 1981.
- M.LEWIN - "Technology Fibers" - Marcel Dekker New York.
- J.HUANG, A. SHETTY E M.WANG - "Biodegradable Plastics".
- JORNAL DE PLÁSTICOS - Edições de fevereiro, março, abril e maio de 1991.
- PLÁSTICO MODERNO - Edições de julho e dezembro de 1990.
- IPESE - "QUÍMICA E PETRÓLEO" - Edições de abril e maio de 1991.
- PLASTIQUES MODERNES ET ELASTOMERES - Edição de novembro de 1990.

14. A N E X O S

TABELA 01
Degradação ambiental dos plásticos

Tipo de degradação	Agente	Exemplos
Fotodegradação	Radiações	Luz solar Radioatividade Raios-X
Biodegradação	Seres inferiores	Bactérias Fungos
	Seres superiores	Insetos Redores Seres humanos
Degradação química	Oxidação	Ar Atmosfera Ventos Furacões
	Hidrólise	Água Chuvas Orvalho Mares Rios Lagos
Termodegradação	Calor	Sol Vulcões

TABELA 02 Typical microorganisms employed for biodegradability tests of synthetic polymers

Fungi	Aspergillus niger, Aspergillus flavus, Chaetomicum globosum, Penicillium funiculosum, Pullularia pullulans
Bacteria	Pseudomonas aeruginosa, Bacillus cereus, Coryneformes bacterium, Bacillus sp.
Actinomycetes	Streptomycetaceae

TABELA 03 Biodegradable polyesters

No.	structural repeating unit	remarks	properties	Ref.
(1)	$-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\frac{1}{5}\text{O}-$	in soil burial tests completely degraded after one year, commercially produced	$\bar{M}_w: 4 \times 10^4$ m.p. 63°C, highly crystalline	[18, 19, 30]
(2)	$-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	nonallergenic suture completely decomposed in the body, commercially produced		[31]
(3)	$-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}-$	degraded by Aspergillus niger and subtilisin		[32]
(4)	copolymers of $-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\frac{1}{4}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\frac{1}{4}$ and $-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\frac{1}{8}\text{C}-\text{CH}_2-\frac{1}{4}$	degraded by Pullularia pullulans and other soil microorganisms	m.p. ca. 50°C, low degree of crystallinity	[33]
(5)	$-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\frac{1}{x}$ x: 2, 6, 8, 10, 12	degraded by Aspergillus niger and Aspergillus flavus		[32]

TABELA 04 Microbial degradation of commercial plastics
(adapted from Potts et al. [18])

product	growth rating *) on agar plates
polyisobutene, poly-4-methyl-1-pentene, polymethylmethacrylate, poly(vinyl butyral), polyformaldehyde, poly(vinyl ethyl ether), cellulose acetate, bisphenol A polycarbonate, ABS terpolymer	0
poly(vinyl acetate), styrene-butadiene block copolymer poly(vinylidene chloride), poly(ethylene terephthalate), polystyrene, polypropylene	1 (less than 10% covered)
polyethylene	2 (10-30% covered)
plasticized polyvinylchloride	3 (30-60% covered)
polyurethane	4 (60-100% covered)

TABELA 05 Microbial degradation of hydrocarbons.
Influence of molecular weight and branching (after Potts et al. [19])

hydrocarbon	MW	branched	growth rating on agar plates*)
n-dodecane (C ₁₂ H ₂₆)	170	no	4
2,6,11-trimethyldodecane (C ₁₅ H ₃₂)	212	yes	0
n-hexadecane (C ₁₆ H ₃₄)	226	no	4
2,6,11,15-tetramethylhexa- decane (C ₂₀ H ₄₂)	283	yes	0
n-tetracosane (C ₂₄ H ₅₀)	339	no	4
squalane (C ₃₀ H ₆₂)	423	yes	0
n-dotriacontane (C ₃₂ H ₆₆)	451	no	4
n-tetracontane (C ₄₀ H ₈₂)	563	no	0
n-tetratetracontane (C ₄₄ H ₉₀)	619	no	0

TABELA 06

Recuperação dos componentes do lixo domiciliar
nos Estados Unidos

Material	Descarte anual (10 ⁶ ton)	Material recuperado (10 ⁶ ton)	Recuperado (%)
Alumínio	1,9	0,5	26,6
Papel e papelão	44,4	11,7	26,7
Vidro	12,6	0,9	7,2
Borracha e couro	3,1	0,1	3,0
Ferro e aço	10,3	0,3	2,7
Plásticos	8,8	0,1	1,0
Total	93,3	13,6	14,3

Fonte: Franklin Associates Ltd, 1984.

TABELA 07

Fluxo de lixo sólido

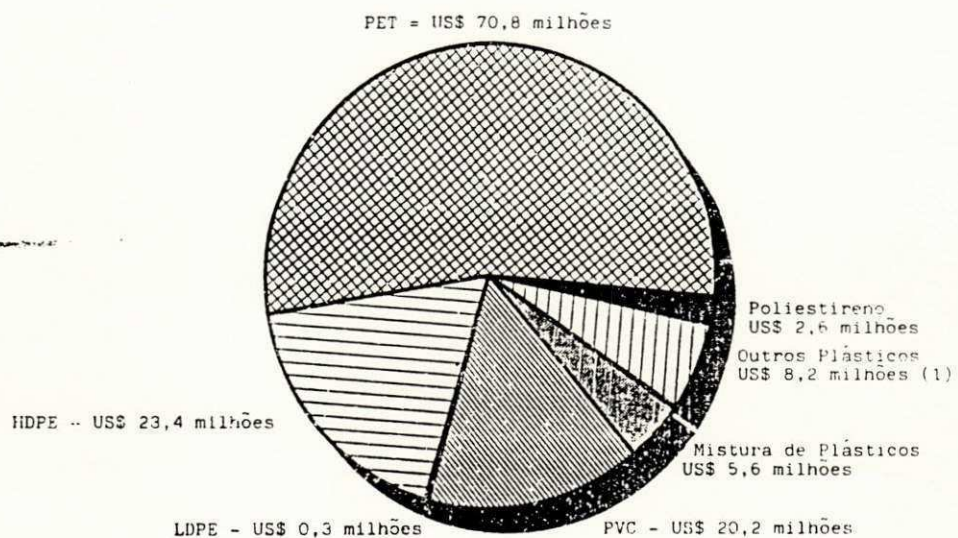
	São Paulo	EUA	Europa Ocidental
Restos orgânicos	52,5	27,0	30,0
Papel e papelão	28,4	41,0	25,0
Plásticos	5,6	7,0	7,0
Vidros	3,0	8,0	10,0
Metals	4,9	9,0	8,0
Outros	5,6	8,0	20,0
Total	100%	100%	100%

Fonte: Abiquim (Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados)

TABELA 02 Applications of biodegradable plastics

Area	Applications
Agriculture	containers for transplanting seedlings, trees and other plants seed cases (foils or strips with separately embedded seed-corns) permitting the homogeneous distribution of seed corns mulches microencapsulations for the slow release of fertilizers, insecticides, fungicides, nematocides etc.
Medicine	surgical sutures implants delivering medications in a controlled manner
Packaging	discardable containers and wrapping foils
Miscellaneous	foils for prevention of erosion at freshly cultivated hill sides — sandbags for temporary dikes to control floods

FIGURA 04 MERCADO NORTE AMERICANO DE TIPOS DE PLÁSTICOS RECICLADOS - 1990



(1) Inclui plásticos de engenharia

Fonte: Frost & Sullivan, Inc.
Relatório A 2353

Total Plásticos Recicladados: US\$ 131,1 milhões

7.4. AVALIAÇÃO DO PEAD POLISUL (PE II) COMO
SUBSTITUTO DO PE I.

RELATÓRIO TÉCNICO

PROGRAMA DE AVALIAÇÃO 637/91.

TÍTULO: Avaliação do PE-II Como Alternativo do
PE-I no KMT6900.

ESTAGIÁRIO: Francisco Raimundo do Nascimento.

ORIENTADORA: Helenice Fernandes.

CAMAÇARI-BA, DEZEMBRO DE 1991.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram formuladas três amostras com o intuito de avaliarmos a eficiência do PE-II (POLISUL) em comparação com o PE-I e KMT6900 da planta para verificarmos se o mesmo oferece condições de substituir este aditivo como material que melhora a resistência ao impacto em grade de polipropileno.

2. OBJETIVO

Avaliar o PE-II (POLISUL) como substituto do PE-I em grade de polipropileno.

3. MÉTODO

As seguintes amostras foram pesadas e misturadas no misturador henschel por três minutos e a 1200rpm. Como o PE-II é em forma de grão, na amostra 02, o mesmo foi adicionado e homogeneizado durante uma hora no misturador V. Em seguida, as amostras foram granuladas na REIFEN HAUSER e injetadas gravatas (tração, alongamento e flexão) e corpos de provas (Izod) na oriente.

3.1. FORMULAÇÃO.

COMPOSIÇÃO	AMOSTRAS	1	2	3
PÓ DE COPOLÍMERO, (%)		96,62	96,62	-
ANTIOXIDANTE I, (%)		0,08	0,08	-
ANTIOXIDANTE II, (%)		0,20	0,20	-
ANTIÁCIDO, (%)		0,10	0,10	-
PE-I, (%)		3,00	-	-
PE-II, (%)		-	3,00	-
KMT 6900, (%)		-	-	100,00

4. TESTES REALIZADOS:

- M F I (230°C/2,16 Kg.)
- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO
- ALONGAMENTO
- MÓDULO DE FLEXÃO
- RESISTÊNCIA AO IMPACTO (IZOD 23°C/-20°C)
- COR

4.1. MÉTODOS DE TESTES

4.1.1. M F I (ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO).

4.1.1.1. OBJETIVO

Determinar e identificar o ÍNDICE DE FLUIDEZ do polipropileno, que é uma medida de viscosidade de fluidez, sob condições específicas de temperatura e pressão.

4.1.1.2. APARELHAGEM:

- Plastômetro DAVENPORT - modelo Serial nº A448/458 e seus acessórios.
- Cronômetro
- Balança com precisão de até 1,0 mg.
- Murim
- Diluente EC180
- Lâmina (de barbear por exemplo)
- óleo de silicone DC200-50
- Peso de 2,16 Kg.

4.1.1.3. CORPOS DE PROVAS

Utiliza-se o polipropileno na forma de material composto, pedaços de moldados, extrudados ou filme quando modificado pela adição de alguma carga.

4.1.1.4. MÉTODO

Medir o ÍNDICE DE FLUIDEZ do material a 230°C com peso de 2,16 Kg.

4.1.1.5. PROCEDIMENTO

- Verificar a nivelção do aparelho, usar os apoios existentes para calibração quando necessário.
- Estabilizar a temperatura do cilindro em 230°C, usar controles de ajuste: médio, fino e grosso.
- Certificar-se da limpeza do aparelho.
- Pesar 3,8 - 4,0 gramas do material a ser analisado.

- Carregar o cilindro com o material já pesado.

NOTA-1:

Utilizar a ferramenta "Charging tool" para auxiliar na secagem e diminuir a quantidade de ar aprisionado na amostra.

NOTA-2:

O carregamento do cilindro deve estar completo dentro de no máximo um minuto. Quanto mais rápido esta operação for feita mais precisão de resultados se obterá.

- Acionar o cronômetro e aguardar cinco minutos para que ocorra a estabilização de temperatura dentro do cilindro.
- Instalar o PISTON, a LUVA e o PESO(2,16 Kg.).
- Forçar manualmente o pistón(com o peso de 2,16 Kg. no topo) para baixo até que a base do topo encoste na luva.
- Remover a luva

NOTA-3:

Usar um pedaço de murim para retirar a luva, pois a mesma está quente.

- Acionar o cronômetro e medir o ÍNDICE DE FLUIDEZ.

4.1.1.6. CÁLCULOS:

Calcular a média de no mínimo duas amostras por condição e determinar o ÍNDICE DE FLUIDEZ como uma massa extrudada em dez minutos.

4.1.1.6.1. FÓRMULA:

$$\text{IF (230°C/2,16 Kg.)} = \frac{600 \times d}{t} \quad \text{ou}$$

$$\text{IF (230°C/2,16 Kg.)} = \frac{63900 \times d}{t} \quad \text{onde,}$$

d = densidade do material à 230°C

t = intervalo de tempo em segundos

Obs. A primeira forma é utilizada para materiais com IF menor ou igual a 2,0. A segunda para materiais com IF maior que 2,0.

4.1.2. TRAÇÃO E ALONGAMENTO.

4.1.2.1. OBJETIVO

Determinar as características em tração dos materiais plásticos sob a forma de corpos de provas, submetidos ao ensaio, em condições bem definidas de tratamento prévio, temperatura, umidade e velocidade de ensaio.

4.1.2.2. EQUIPAMENTOS:

- Máquina de teste "INSTRON" com:
- Célula que indica a carga de tração total suportada pelo corpo de prova entre as garras (força máxima 500 Kg).
- Membro fixo carregando uma garra.
- Membro móvel carregando outra garra.
- Extensômetro - instrumento que registra automaticamente a cada instante, a distancia entre dois pontos fixos ou referencia, situadas na parte calibrada dos corpos de provas.
- Micrômetro - instrumento que permite a leitura com precisão de pelo menos 0,025 das medidas de largura e espessura dos corpos de provas.

4.1.2.3. CORPOS DE PROVAS.

Para plásticos rígidos e semi-rígidos usaremos o corpo de prova tipo gravata com as seguintes especificações (ASTM D638):

- Largura das Extremidades: 19 ± 6 mm
- Comprimento Total: 165 mm (mínimo)
- Comp. da Parte Calibrada: $57 \pm 0,5$ mm
- Larg. da Parte Calibrada: $13 \pm 0,5$ mm
- Raio da Curvatura: $76 \pm 1,0$ mm
- Distancia Inicial das Garras: $115 \pm 1,0$ mm
- Espessura: $< 7,0$ mm

4.1.2.4. VELOCIDADE DE ENSAIO

Encontra-se abaixo, as velocidades de máquina, do papel e a utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade. Consta também a carga especificada na POLIBRASIL S.A. de acordo com o material ensaiado.

Deve-se escolher a velocidade de acordo com a especificação do material. Para o cálculo do Módulo de Elasticidade deve-se escolher a menor velocidade caso esta não seja especificada

- Velocidade de Máquina. (mm/min.)	200
- Carga, (Kg.):	200
- Velocidade do Papel, (mm/min.)	100
- Polaridade	A

4.1.2.5. EXECUÇÃO DO ENSAIO:

Inicialmente deve-se tomar uma medida tanto de largura como de espessura para cada um dos cinco corpos de prova testados com o auxílio de um micrômetro. Estas medidas devem ser tomadas em pontos centrais do corpo de prova ao longo de sua parte calibrada.

Calcula-se a média dessas cinco medidas e anota-se.

Deve-se colocar na máquina de ensaio (Instron) as duas garras para tração de gravatas, uma no membro fixo e outra no membro móvel tomando-se o cuidado de não bater a garra superior no encaixe da máquina evitando-se deste modo danos na célula sensível que se encontra logo acima.

Posteriormente, regula-se as velocidades de ensaio, e do papel respectivamente na primeira e terceira partes do painel de controle acoplado lateralmente à máquina de acordo com a especificação adequada descrita acima.

Regula-se então a distância entre as garras de acordo com a especificação, utilizando um paquímetro. Esta distância é fixada apertando-se uma pequena rosca que se encontra do lado direito da máquina.

A máquina deverá ser colocada em condições de tração através de duas alavancas laterais e um botão de controle na base da máquina.

Efetuar também no painel de controle, na parte central, um ajuste da pena sobre a linha inicial no papel.

Acabados todos os ajustes necessários, coloca-se o corpo de prova na máquina de ensaio, tomando a precaução de alinhar o eixo do corpo de prova e das garras com uma linha imaginária ligando os pontos de junção das garras à máquina.

As garras deverão ser fechadas suficientemente, para evitar um desligamento do corpo de prova sem entretanto forçá-lo demais.

Será portanto iniciado o ensaio o qual deverá ser repetido para os cinco corpos de provas. Verificar constantemente o alinhamento da pena com o papel e efetuar o ajuste se necessário.

4.1.2.6. CÁLCULOS

RESISTÊNCIA A TRAÇÃO:

Resistência a tração no início do escoamento, na carga máxima e na ruptura. - Divide-se a carga pela seção reta mínima do corpo de prova. O resultado em KN/m² ou Kgf/cm².

$$RT = \frac{W}{\text{Larg.} \times \text{Espessura}} \cdot \frac{\text{Kgf}}{\text{cm} \cdot \text{cm}} = \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$$

Obs. Efetua-se os cálculos de RT com o valor médio de W (força em Kgf) obtido dos testes com os vários corpos de provas. Para se obter um ponto de tração mínima traça-se uma reta que cruza à ordenada, tangente a curva, e escolhe-se um ponto qualquer na intersecção da reta e a curva.

ELONGAÇÃO EM PORCENTAGEM - NO INÍCIO DO ESCOAMENTO E NA RUPTURA.

$$\text{ELONGAÇÃO (E)} = \frac{\bar{X} \text{ (mm)}}{\text{Dist. Inic. Garras}} \times \frac{\text{Veloc. Máq.}}{\text{Veloc. Pap.}} \times 100$$

Onde, \bar{X} = média de todas as distancias até a ruptura ou até o ponto onde se deseja a elongação, obtidas no ensaio dos vários corpos de provas.

$$\text{MÓDULO DE ELASTICIDADE} = \frac{\text{RT (Kgf/cm}^2\text{)}}{\text{ELONGAÇÃO}} = \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$$

4.1.3. MÓDULO DE FLEXÃO - ASTM D 790

4.1.3.1. OBJETIVO

Este método é usado para determinar as propriedades de flexão em materiais termoplásticos.

4.1.3.2. EQUIPAMENTOS:

A - Máquina de teste "INSTRON" nas seguintes condições:

- Velocidade de Máquina, (mm/min.)	10,0
- Velocidade do Papel, (mm/min.)	500,0
- Força, (kg)	10,0
- Distância, (mm)	\pm 50,8
- Polaridade	B

B.- MICRÔMETRO

Instrumento que permite leitura com precisão das medidas de largura e espessuras dos CP.

4.1.3.3. CORPOS DE PROVAS (CP).

Materiais de Moldagem (Gravatas).

4.1.3.4. PROCEDIMENTOS:

A - QUANTO A PREPARAÇÃO E CONDICIONAMENTO DO CP.

Injetar no mínimo cinco gravatas.

Condicionar os CP na temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade de $50 \pm 5\%$, por um período de no mínimo 40 horas.

Medir a largura e espessuras no centro dos corpos de provas.

B - QUANTO AO TESTE PROPRIAMENTE DITO.

Colocar o corpo de prova sob dois suportes.

Alinhar corretamente o centro do corpo de prova com o centro de apoio.

Acionar o botão "DOWN"

NOTA: A distância da curva de carga deve ser suficiente para permitir a leitura em 2,0cm a partir da origem.

Acionar o botão "UP" até que a distância entre a superfície do corpo de prova e a barra superior retorne a posição inicial. Acionar o botão "STOP".

Seguir o mesmo procedimento para os corpos de provas subsequentes.

4.1.3.5. CÁLCULOS:

A - QUANTO AOS GRÁFICOS:

Para cada curva de carga traçar uma reta tangente a partir da origem.

Tomar a medida horizontal a 2,0cm do vértice. Ler a força aplicada em kg.

Tirar a média aritmética e desvio padrão.

B - QUANTO AOS CÁLCULOS PROPRIAMENTE DITO.

$$MF = \frac{F \text{ (kg)} \times L^3}{4 \times b \times d} \times 25 \quad \text{onde,}$$

L = Distancia entre o centro da barra (2")
1 pol. = 2,54 cm.

$L^3 = 131,0965 \text{ cm}^3$.

F = Força aplicada em Kg. (2,0cm).

b = largura.

d = Espessura.

Obs.

Para transformar kg/cm^2 em GN/m^2 divide-se o resultado por 10.200.

4.1.4. RESISTÊNCIA AO IMPACTO - IZOD.

4.1.4.1. OBJETIVO.

Avaliar a fragilidade ou rigidez da resina ou compostos de polipropileno usando o equipamento IZOD.

4.1.4.2. APARELHAMENTO:

- Aparelho do tipo pêndulo, construído rigidamente. Com escala que permite o valor da energia gasta para quebrar o corpo de prova.
- Máquina tipo fresadora (fazer entalhe).
- Marcador (para identificar os corpos de provas).
- Micrômetro de precisão.
- Cubos com metanol e gelo seco.
- Termômetro de precisão.

4.1.4.3. MÉTODO.

Manter os corpos de provas como uma barra saliente, fixa em uma extremidade, em posição vertical e submetê-la a um golpe do martelo do pêndulo na face que apresenta o entalhe.

4.1.4.4. CORPO DE PROVA (CP).

Os Corpos de Provas são obtidos por moldagem por injeção. As dimensões e a geometria dos mesmos são de acordo com as especificações (ASTM D 256). Há possibilidades de serem confeccionados por usinagem.

4.1.4.5. ENTALHAMENTO DOS CORPOS DE PROVAS.

O entalhe deve ser feito em uma máquina adequada (fresadora) que possua uma ferramenta de corte de dimensões especificadas. Verificar a profundidade e o raio do entalhe no medidor apropriado, junto ao aparelho de entalhe.

4.1.4.6. PROCEDIMENTO:

DOIS PROCEDIMENTOS SÃO DESCRITOS NESTE MÉTODO:

A - PROCEDIMENTO A (IZOD À TEMPERATURA AMBIENTE).

- Injetar no mínimo seis corpos de provas.
- Condicionar os corpos de provas a temperaturas de $23 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ por no mínimo 40 horas antes do ensaio.
- Identificar os corpos de provas.
- Medir a espessura de cada corpo de prova na região do entalhe.
- Fixar firmemente o corpo de prova com a linha de centro do entalhe no nível do topo da superfície de fixação e de tal forma que o impacto se efetue na face que apresente o entalhe.

NOTA-1: Recomenda-se a utilização de um calibre de montagem para colocar adequadamente o corpo de prova no dispositivo de fixação.

- Fixe o pêndulo e o ponteiro nas respectivas posições iniciais usando o prendedor, solte o pêndulo para produzir o impacto na parte entalhada.

NOTA-2: Depois de romper o corpo de prova, o martelo sobe até uma altura que é inversamente proporcional a energia absorvida para deformar e romper o corpo de prova. Quanto menor for a altura atingida pelo martelo, mais energia o corpo de prova absorverá.

- Ler a energia absorvida diretamente na máquina de ensaio.
- Identificar os tipos de ruptura (C, H, F, NB)*

B - PROCEDIMENTO B (IZOD A BAIXA TEMPERATURA).

- Injetar seis corpos de provas para cada amostra.
- Condicionar os corpos de provas a temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ por no mínimo 40 horas.
- Identificar os corpos de provas.
- Colocar os corpos de provas em cubos contendo mistura de metanol com gelo seco a uma temperatura desejada, (0°C ; -20°C ; -30°C e -40°C) durante 20 minutos.
- Manter sempre a temperatura constante.
- Retirar um a um corpo de prova da cuba, fixá-lo firmemente no aparelho e soltar rápido o pêndulo.

NOTA-3: Esta operação tem que ser rápida para evitar a troca de calor com o meio.

- Ler a energia absorvida diretamente na máquina de ensaio.
- Identificar os tipos de ruptura (C, H, F, NB).

4.1.4.7. CÁLCULOS:

A - Dividir a energia lida na máquina pela espessura do corpo de prova para se obter a resistência ao impacto do mesmo.

B - Calcular a média, o coeficiente de variação e a diferença percentual dos seis corpos de provas que formam uma amostra.

REFERENCIAS:

ASTM D 256; ISO R-180; ABNT MB-1157.

- * C = Ruptura Completa. é a ruptura na qual o CP separa-se em dois pedaços.
- H = Ruptura Articulada. é a ruptura incompleta tal que a parte do CP não consegue se sustentar por si só sobre a horizontal, quando a outra parte é mantida verticalmente
- P = Ruptura Parcial. é a ruptura incompleta, que não se enquadra na definição de ruptura articulada, porém que tenham fraturado no mínimo 90% de distancia entre o vértice e o lado oposto.
- NB = Sem Ruptura. é uma ruptura incompleta onde a fratura se estende menos que 90% de distancia entre o vértice do entalhe e o lado oposto.

4.1.5. COR.

4.1.5.1. OBJETIVO.

Este método fixa o modo de se proceder a determinação da cor do material em forma de grão.

4.1.5.2. APARELHAGEM:

- Chapa branca iluminada, isto é, folha DARVIC.
- Luminária de luz fluorescente.
- Mostuário de padrões relevantes de cor.

4.1.5.3. AMOSTRAGEM.

Aproximadamente 100 gramas de grão de polipropileno.

4.1.5.4. MÉTODO.

Determinar a cor visual dos grânulos de polipropileno em comparação com os padrões de cor.

4.1.5.5. PROCEDIMENTOS:

- Separar mais ou menos 100g de grãos de polipropileno.
- Colocar a quantidade de grãos a ser analisado sobre a chapa branca iluminada. Cuidar para que a amostra fique disposta de forma compacta.

NOTA: A amostra não deve ser comparada, com a padrão, quando acondicionada em embalagem.

- Acender a luminária de luz fluorescente.
- Fazer análise visual do grão em relação aos vários graus de coloração existente no mostuário, que vão dos mais claros para os mais escuros, caracterizados como: AA - A - B - C - D - E - F.
- Não prolongar a inspeção por mais de 3 minutos.
- Não fazer leituras de cor quando a amostra estiver quente.
- Descartar a amostra.

4.1.5.6. CÁLCULOS.

A - Apresentar resultados codificados de AA a F conforme análise prévia, como cor aparente dos grânulos.

B - Quanto mais a característica visual de cor se aproximar de AA melhor será a qualidade do produto.

C - As técnicas descritas neste método de teste também podem ser usadas na avaliação de materiais competitivos.

5. RESULTADOS

AMOSTRAS		1	2	3
ENSAIOS				
M F I (230°C/2,16Kg.)		4,98	4,31	4,45
RT, (Mn/m ²)		22,13	21,99	22,80
ALONGAMENTO, (%)		239,13	302,61	259,13
MÓD.FLEXÃO, (Gn/M ²)		0,972	0,936	1,065
COR, (Padrão)		A	A	B
IZOD	23°C	118,00	126,00	115,00
	-20°C	60,00	61,00	54,00

OBS. PADRÃO DE COR

% EM ALVURA

A	104,1 a 108,00
B	98,1 a 104,00

6. ANÁLISES DE RESULTADOS

De acordo com os resultados apresentados acima observa-se que a amostra de número 02 contendo PE-II apresentou Resistencia ao Impacto superior as amostra de número 01 e número 03 (contendo PE-I e KMT6900 da planta, respectivamente), isto é, sem afetar negativamente as demais propriedades, pois obtivemos resultados relativamente aproximados, em alguns casos valores superior(alongamento). Portanto comparando esses valores vimos que o PE-II (POLISUL) dispõe das características necessárias para que possa substituir o PE-I como aditivo que melhora a resistencia ao impacto.

7. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados acima, conclui-se que o PE-II é eficiente na substituição do PE-I em grades de polipropileno.

8. AÇÃO.

Sugere-se uma campanha do KMT6900 com o PE-II.

9. REFERÊNCIAS:

- PA 637/91.

7.5. AVALIAÇÃO DO ANTIOXIDANTE IV x PERÓXIDOS

RELATÓRIO TÉCNICO

PROGRAMA DE AVALIAÇÃO 640/91

TÍTULO: Avaliação do Antioxidante IV x Peróxido.

ESTAGIÁRIO: Francisco Raimundo do Nascimento.

ORIENTADOR: João Deway.

CAMACARI, FEVEREIRO DE 1992.

AVALIAÇÃO DO ANTIOXIDANTE IV x PERÓXIDOS

1. OBJETIVO

Avaliar a performance do Antioxid.IV/Antioxid.I, comparando com Antioxidante II/Antioxid.I em polipropileno craqueado com peróxido.

2. MÉTODOS:

2.1. FORMULAÇÃO

AMOSTRAS	1	2	3	4	5
COMPOSIÇÃO					
PÓ BASE, (%)	99,40	99,40	99,36	99,32	99,23
ANTIOXID. I, (%)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
ANTIOXID. II, (%)	0,10	-	-	-	-
ANTIOXID. IV, (%)	-	0,07	0,07	0,07	0,07
ANTIÁCIDO, (%)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
PERÓXIDO, (%)	0,37	0,40	0,44	0,48	0,57

AMOSTRAS	6	7	8	9	10
COMPOSIÇÃO					
PÓ BASE, (%)	99,13	99,15	99,44	99,05	99,29
ANTIOXID. I, (%)	-	0,03	0,03	0,03	0,03
ANTIOXID. II, (%)	-	-	-	-	-
ANTIOXID. IV, (%)	-	0,07	0,03	0,07	0,03
ANTIÁCIDO, (%)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
ANTIOXID. III, (%)	0,20	-	-	-	-
PERÓXIDO, (%)	0,57	0,65	0,40	0,75	0,55

2.2. PROCEDIMENTOS:

- Foram feita as pesagens dos insumos que compõe as amostras e em seguida misturadas no misturador henschel durante 3 minutos a 1200 rpm.
- Após misturadas foram extrudadas e granuladas na Extrusora Hefen-Hausem com um perfil de temperatura definido.
- Injetou-se os corpos de provas na Injetora Oriente necessário para os testes que foram realizados.

3. TESTES REALIZADOS:

- MFI
- RAZÃO DE VISCOSIDADE
- RESISTÊNCIA A TRAÇÃO
- MÓDULO DE FLEXÃO
- DROP WEIGHT
- TEMPO DE VIDA
- MULTIPASSOS

OBSERVAÇÃO: Os testes de RT, RV, MF, TV e DROP WEIGHT foram realizados só nas amostras 1, 9 e 10.

O teste multipasse foi realizado nas amostras 1, 2, 3, 4, 6 e 8.

3.1. MÉTODOS DE TESTES

3.1.1. RAZÃO DE VISCOSIDADE.

A - OBJETIVO

Determinar as razões de viscosidade para dar uma indicação da distribuição do peso molecular.

B - MÉTODO

Compara os resultados de IF encontrados nos materiais analisados na temperatura de 230°C com pesos de 2,16 e 5,0 Kg.

Assim, temos para 230°C a seguinte razão:

$$RV = \frac{IF(230^{\circ}C - 5,0Kg)}{IF(230^{\circ}C - 2,16 Kg)}$$

Através da relação entre o peso maior com o peso menor, procurar visualizar a distribuição do PM, ou seja, quanto menor for o resultado das razões, mais estreitas será a distribuição do PM.

Observação.

O ÍNDICE DE FLUIDEZ, é determinado de acordo com o método ASTM D1238-79, descrito no RT-637/91 anteriormente.

3.1.2. DROP WEIGHT

A - OBJETIVO

Determinar a Resistencia ao Impacto do grade a queda livre.

B - APARELHAGEM

Neste teste usamos um carrinho onde o peso é variável, fixado entre dois trilhos verticais e paralelos onde possa cair livremente. Utilizar um recipiente contendo material para condicionamento do corpo de prova.

3.1.3. TEMPO DE VIDA (TV)0

Este teste é uma adaptação da ASTM D3012-84, onde as amostras são injetadas em forma de discos e depois cortadas em forma quadrangular de aproximadamente 60mm x 60mm, estas são colocadas em suportes de alumínio dentro de uma estufa a temperaturas variáveis, geralmente de 140°C à 150°C.

O Tempo de Vida é medido geralmente em dias. É o tempo que leva para aparecer o primeiro ponto de degradação na amostra.

4. RESULTADOS

TESTES	AMOSTRAS	1	9	10
M F I, (g/10min.)		24,63	24,66	30,62
RAZÃO DE VISCOSIDADE		3,92	4,87	4,94
R T, (MN/m ²)		32,49	25,24	25,48
M F, (GN/m ²)		1,29	1,234	1,262
DROP WEIGHT, (m.Kg)		0,62	0,65	0,77
TEMPO DE VIDA, (DIAS)		2,0	4,0	3,0

4.1. ANÁLISES DE RESULTADOS:

Observando-se as formulações e os resultados obtidos nos testes realizados verifica-se que o uso do Antioxidante IV na concentração 0,07%/Antioxidante I craqueado com peróxido não é viável para ser utilizado em grades de polipropileno, tendo em vista que o mesmo para obter uma performance semelhante ao Antioxidante II/Antioxid.I requer altos teores de peróxidos o que é indesejável devido a sua relação benefício/custo.

Observando-se a formulação 6(0,2% de Antiox.III) e a formulação 10(0,03% de Antioxid.I e 0,03% de Antiox.IV) percebe-se que as mesmas são equivalentes e que obtiveram praticamente a mesma Estabilidade de Fluxo para o mesmo teor de peróxido. Mas não podemos garantir que na ausência de peróxido as mesmas se mantenham com Estabilidade de Fluxo semelhantes, ou seja, IF praticamente iguais.

O Tempo de Vida (TV) nas formulações 1, 9 e 10 não são confiáveis, pois obtiveram resultados bastantes divergentes em relação ao TV de grades em que se utilizou o mesmo material(WM6100 P).

A Razão de Viscosidade (RV) nas formulações 1, 9 e 10 obtiveram resultados estranhos, pois sabe-se que a medida em que aumentamos o teor de peróxidos, é normal que RV tenda a diminuir, e em nosso caso ocorreu o contrário, apesar de haver uma queda no MF e na RT o que era esperado. Portanto deve-se fazer um novo estudo em relação a esta propriedade para verificar o que realmente está ocorrendo.

5. CONCLUSÃO

O uso do Antioxid.I/AntioxidanteIV craqueado com peróxido na concentração de 0,07% é inviável para ser utilizado em grades de polipropileno pois o mesmo requer teores de peróxidos relativamente altos aumentando o custo da formulação.

6. AÇÃO

Verificar se o MFI das formulações 6 e 10 na ausência de peróxidos se mantem semelhantes.

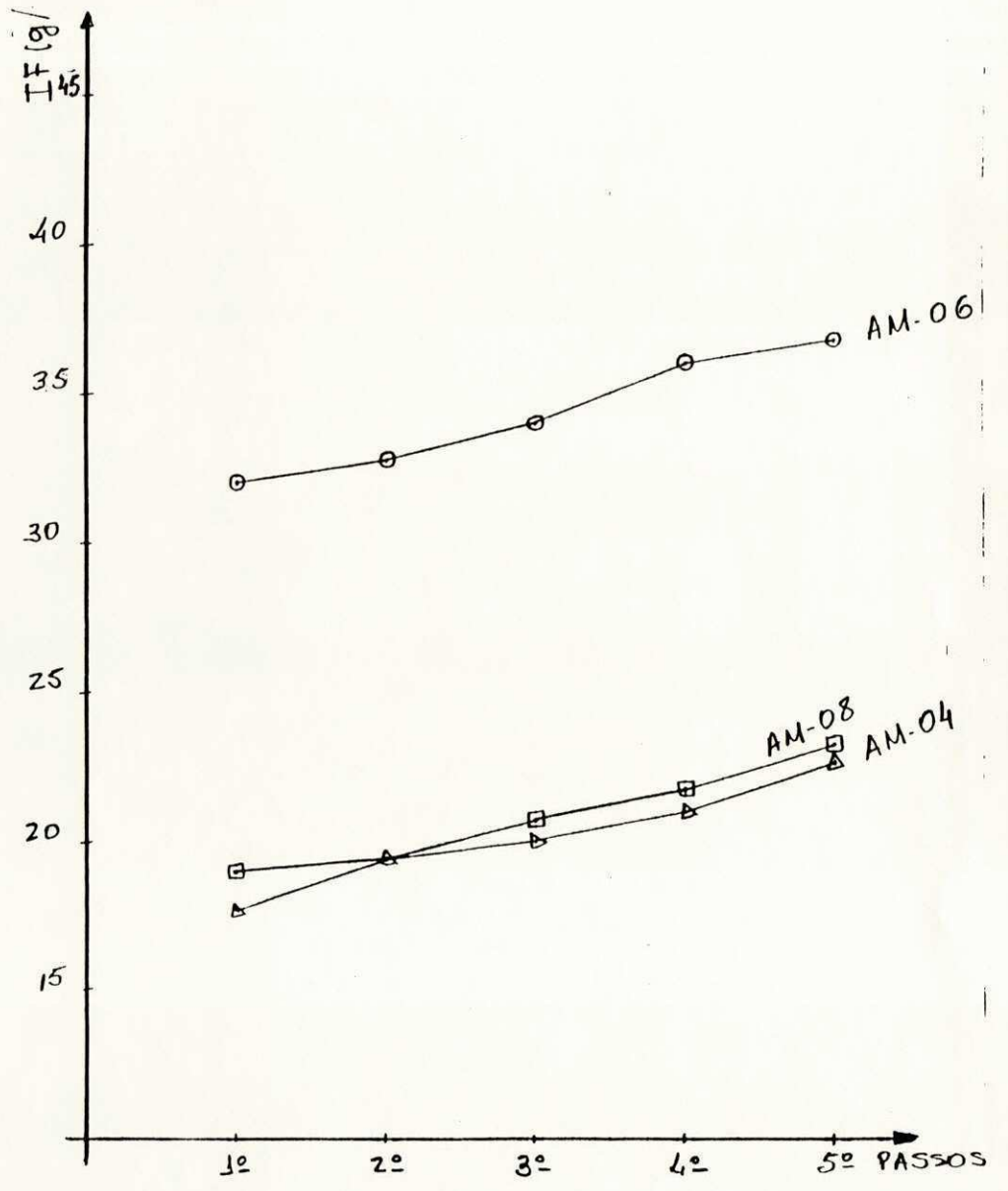
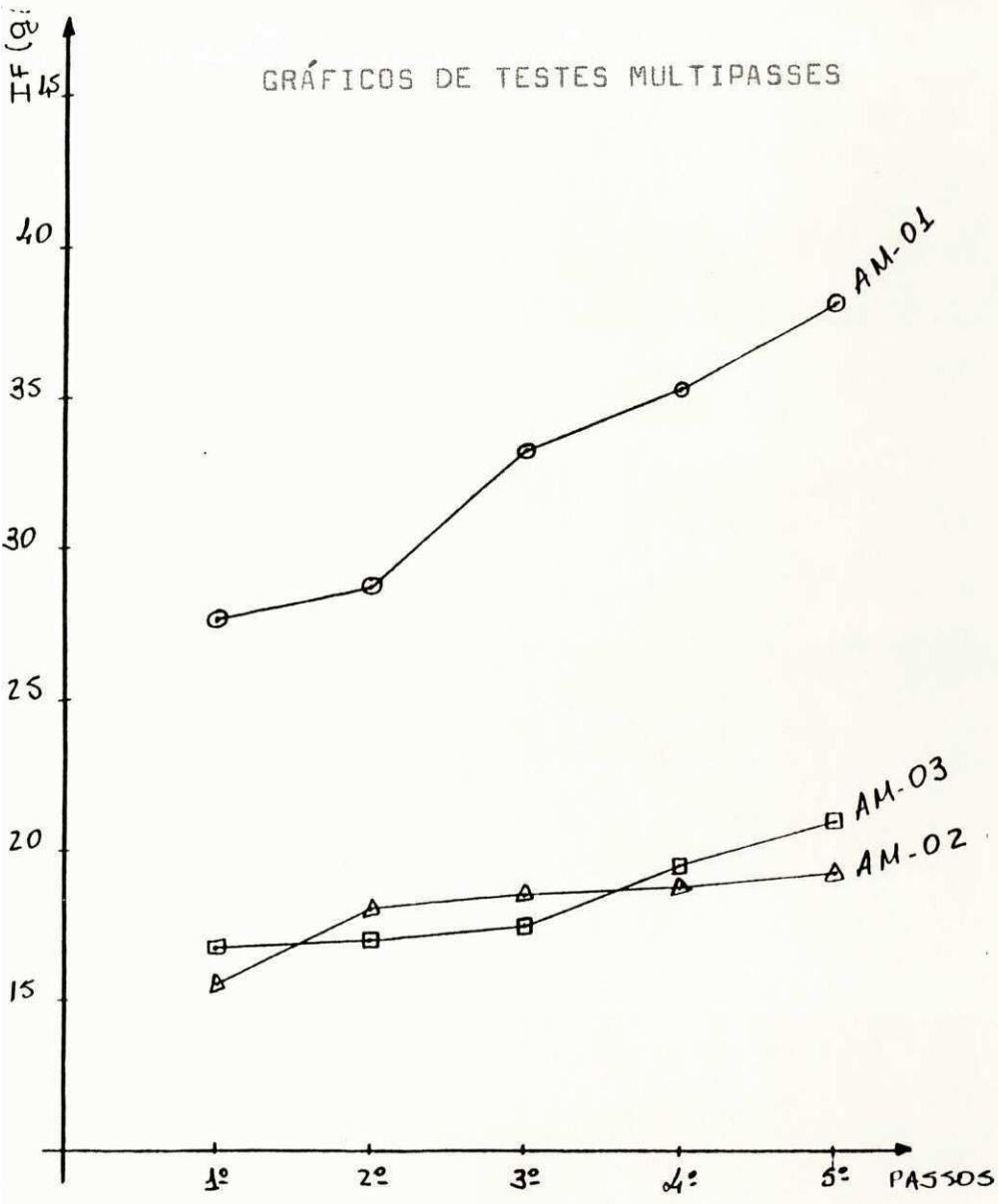
Fazer um novo estudo em relação ao Tempo de Vida das formulações 1, 9 e 10, pois os resultados obtidos foram totalmente divergentes dos resultados obtidos com grades utilizando-se o mesmo material.

Fazer um estudo em relação aos benefícios/custos das formulações que contem 0,03% do antioxidante IV para verificar a viabilidade.

7. REFERÊNCIAS:

PA 640/91.

GRÁFICOS DE TESTES MULTIPASSES



7.6. AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS 2 E 3 COMO ALTERNATIVA
DA SÍLICA 1 UTILIZADA COMO PADRÃO EM GRADES
DE POLIPROPILENO.

RELATÓRIO TÉCNICO - PA 651/92

TÍTULO: AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS 2 E 3 COMO ALTERNATIVA DA SÍLICA 1 UTILIZADA COMO PADRÃO EM GRADES DE POLIPROPILENO.

ESTAGIÁRIO: Francisco Raimundo do Nascimento

ORIENTADORA: Helenice Fernandes

CAMAÇARI, MARÇO DE 1992

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram formuladas três amostras, com o objetivo de avaliarmos a eficiência das Sílicas 2 e 3, em comparação com a Sílica 1, para verificar se as mesmas oferecem condições de substituí-la como Agentes Antibloqueio em grades de polipropileno para filmes.

2. OBJETIVO

Avaliar a performance das Sílicas 2 e 3 como alternativa da Sílica 1 utilizada como Agente Antibloqueio padrão em grades de polipropileno.

3. MÉTODOS

3.1. FORMULAÇÃO

AMOSTRAS:	I	II	III
COMPOSIÇÃO (%)			
PÓ DE HOMOPOLÍMERO	99,35	99,35	99,35
ANTIOXIDANTE I	0,04	0,04	0,04
AG. ANTIÁCIDO	0,08	0,08	0,08
AG. DESLIZANTE	0,26	0,26	0,26
SÍLICA 1	0,27	-	-
SÍLICA 2	-	0,27	-
SÍLICA 3	-	-	0,27

3.2. PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

- Fazer as pesagens dos insumos que compõe as amostras e em seguida misturar no misturador henschel durante 3 minutos a 1200 rpm.
- Após a mistura, extrudar e granular na Extrusora Borgmar com um perfil de temperatura defenido.
- Extrudar os filmes correspondente a cada amostra na Extrusora CIOLA para a realização dos ensaios necessários.

4. TESTES REALIZADOS:

- M F I
- PROP. ÓPTICAS (Brilho, Opacidade e Transparência)
- DETERMINAÇÃO DE GEIS
- BLOQUEIO ($T_0 = 0$ e $T_1 = 24$ horas)
- C O F ($T_1 = 24$ hs. e $T_2 = 48$ hs.)

4.1. MÉTODOS DE TESTES:

4.1.1. COEFICIENTE DE FRICÇÃO

Determina a força necessária para deslocar um corpo revestido com um filme sobre a superfície do filme quando em movimento.

- APARELHAGEM:

Aparelho para medir Fricção Cinética de Davenport.

Carrinho de 700g e 150 mm de comprimento por 100 mm de largura.

Peso de 500g para calibração do sistema de medição de carga que deve acusar 1/2 escala de flexão no medidor de força.

Tesoura Grande.

Fita Scotch com revestimento (20mm de largura).

Faca Alfa (para cortar as espécies que irão revestir o carrinho)

- CORPO DE PROVA

Amostragem (6 espécies para cada amostra de filme de 680 mm de comprimento por 255mm de largura cortados no sentido do fluxo).

- CÁLCULOS:

Usar a equação abaixo.

$$COF = \frac{A}{W} \quad \text{onde,}$$

COF = Coeficiente de Fricção

A = Força Média em Gramas

W = Peso em Gramas do Carrinho (700g).

- MÉTODOS E PROCEDIMENTOS:

Consultar a norma ASTM D 1894.

4.1.2. BRILHO

Determina o Fator de Reflexão luminosa de Corpos de Provas não metálicos.

- APARELHAGEM:

Unidade Fotométrica Digital GARDNER PG 5500.

Padrões de referências de brilho: 52,8 - 16,0 e 39,0.

- CORPO DE PROVA

Material extrudado em forma de FILME.

- CÁLCULOS:

Calcula-se a média das leituras máximas de brilho refletida de cada um dos cinco CP, bem como o seu desvio padrão.

Relata-se o valor do padrão do brilho e a geometria usada.

- MÉTODOS E PROCEDIMENTO:

Consultar a norma ASTM D 523 78

4.1.3. OPACIDADE

Determina a quantidade de luz transmitida através de um CP.

- APARELHAGEM:

Opacímetro Gardner.

Tesoura.

Faca Alfa

- CORPOS DE PROVA

Material extrudado em forma de FILME.

- CÁLCULOS:

Calculá-se a média das leituras obtidas dos cinco CP testados.

Relata-se o valor do padrão encontrado e especifica a fonte de luz usada.

Relata-se a espessura do CP em milímetros.

- MÉTODOS E PROCEDIMENTOS:

Consultar a norma ASTM D 1003 61.

4.1.4. DETERMINAÇÃO DE GEIS

INTRODUÇÃO

Geis são partículas de alto peso molecular que podem causar problemas no processo de extrusão (filmes, fibras, revestimentos, etc.), prejudica a impressão dos produtos acabados (baixa espessura) e também prejudica o aspecto visual dos filmes. Os geis não deverão ser confundidos com partículas inorgânicas contidas na amostra (contaminação). Dependendo do tamanho essas partículas poderão ser consideradas como microgeis.

Com relação ao tamanho, a definição de geis, microgeis e geis grandes é a seguinte:

GEIS: 0,10 - 0,5 mm

GEIS GRANDES: > 0,50 MM

MICROGEIS: < 0,10

Este método tem como objetivo, a determinação visual de geis, microgeis e geis grandes em filmes de polipropileno.

- CORPO DE PROVA

Após a obtenção do filme, deverão ser cortados pedaços com as seguintes dimensões:

LARGURA: 200 mm

COMPRIMENTO: 1000 mm

ESPESSURA: 0,040 - 0,050 mm

Deverá ser marcado no CP 3 medidas 80 x 160 mm a distâncias equitativas.

No caso de filmes tubulares utilizar camada dupla.

- CÁLCULOS:

Utiliza-se as seguintes fórmulas para a determinação de geis, microgeis e geis grandes.

$$X = (X_1 + X_2 + X_3) \times A$$

$$Y = (Y_1 + Y_2 + Y_3) \times A$$

$$Z = (Z_1 + Z_2 + Z_3) \times A$$

onde,

X = número de geis grandes da amostra

Y = número de geis da amostra

Z = número de microgeis da amostra

$X_1, (Y_1), (Z_1)$ = nº de geis grandes, (geis), (microgeis) da primeira marca 80 x 160 mm.

$X_2, (Y_2), (Z_2)$ = nº de geis grandes, (geis), (microgeis) da segunda marca 80 x 160 mm.

$X_3, (Y_3), (Z_3)$ = nº de geis grandes, (geis), (microgeis) da terceira marca 80 x 160 mm.

A = 26 (se a leitura for em filme de uma camada).

A = 13 (se a leitura for em filme de duas camadas).

- REPRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.

Os resultados deverão ser reportados da seguinte forma.

$$\frac{X}{Y - Z} \quad \text{onde,}$$

X = número de geis grandes por m².

Y = número de geis por m².

Z = número de microgeis por m².

No caso dos resultados dos produtos da unidade de Camaçari - BA indicamos apenas X/Y.

5. RESULTADOS

PROPRIEDADES		I	II	III
M F I, (g/10 min.)		7,39	7,40	7,55
OPACIDADE, (%)		2,60	3,00	2,60
TRANSPARÊNCIA		92,70	93,80	92,60
BRILHO, (%)		71,50	71,30	69,80
GEIS, (m ²)		0/3263	0/1638	0/1118
BLOQUEIO	T ₀ = 0	NB	NB	NB
	T ₁ = 24 hs.	NB	NB	NB
	T ₂ = 48 hs.	NB	NB	NB
C O F	T ₁ = 24 hs.	0,13	0,12	0,14
	T ₂ = 48 hs.	0,13	0,13	0,13
	T ₃ = 72 hs.	0,13	0,13	0,12

5.1. ANÁLISE DE RESULTADOS

Analizando os resultados acima, observamos que a amostra II apresenta maior opacidade que as Amostras I e III, enquanto que a Amostra III apresentou menor brilho que as Amostras I e II. Esta queda de propriedades pode ter ocorrido devido ao tamanho médio de partículas das sílicas utilizadas nas amostras II e III ser menor que da amostra I, o que inviabiliza o uso destas como substituta da sílica utilizada normalmente.

Observamos também que a amostra I apresenta maior número de geis do que a amostra II e III. Isto possivelmente decorre da diferença de densidade das sílicas utilizadas em ambas as amostras.

6. CONCLUSÃO

As Sílicas 2 e 3 não são viáveis como alternativa da Sílica 1 utilizada como Agente Antibloqueio padrão em grades de polipropileno. Apesar das mesmas apresentarem menor número de geis causaram modificações indesejáveis nas propriedades ópticas (brilho e opacidade) do material.

7. AÇÃO

Continuar utilizando a Sílica 1.

8. REFERÊNCIA

PA 651/92.

8. CONCLUSÃO

Nas últimas décadas viu-se o desenvolvimento de muitos polímeros, dentro os quais, o *POLIPROPILENO*, sendo o resultado de técnicas de polimerização relativamente modernas.

Neste trabalho, que serviu de alicerce para o início de minha vida profissional, procurei aperfeiçoar os conhecimentos teóricos adquiridos em salas de aulas e relacionar melhor a realidade da vida prática exercida dentro da indústria.

Durante a realização deste, procurei dar maior ênfase as aplicações dos plásticos, ligando-os com as várias propriedades dos materiais e com os processos de conversão em uso. Existem cada vez mais pessoas fora ou dentro da indústria que acham necessário ter maiores informações sobre o uso dos polímeros, suas vantagens e suas limitações. Nem todos tem a informação técnica necessária para entender tudo, e é por este motivo, que como profissional da área de Ciência e Engenharia de Materiais, procurei me dedicar o máximo que pude, para futuramente poder suprir alguma dessas necessidades.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 9.1. MACHION, P.G. E SIMIELLI, E.R.
INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O PP PROLEN/POLIBRASIL
S.A. - SEP - SALVADOR - BA.
- 9.2. GERÊNCIA DE TECNOLOGIA DO PRODUTO (GTP)
ADITIVOS - POLIBRASIL S.A. - SALVADOR - BA.
- 9.3. PALESTRA COFIC - INTROD. TÉCNICA AO POLIPROPILENO
POLIPROPILENO S.A. - OUT. 1982 - SALVADOR - BA.
- 9.4. MANUAL DE PROCESSO - DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO
POLIPROPILENO S.A. - SALVADOR - BA.
- 9.5. INFORMATIVO TÉCNICO POLIBRASIL (PB-03/CS-1188)
ESTRUTURA QUÍMICA E DESEMPENHO DO PP-PB.
- 9.6. M. RABELO - ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS
APDSTILA DEQ/CCT-UFPB - CAMPINA GRANDE - PB
- 9.7. D.C. MILES E J.H. BRISTON - TECNOLOGIA DOS POLÍME-
ROS - TRADUÇÃO DE CAETANO BELLIBONI - S.PAULO
EDITORA DA USP - 1975
- 9.8. POLIALDEN PETROQUÍMICA S.A. - MOLDAJEM POR INJEÇÃO
GERÊNCIA DE MARKETING E DESENVOLVIMENTO - 1ª E-
DIÇÃO - SALVADOR - BA. - JULHO DE 1990

10. A N E X O S

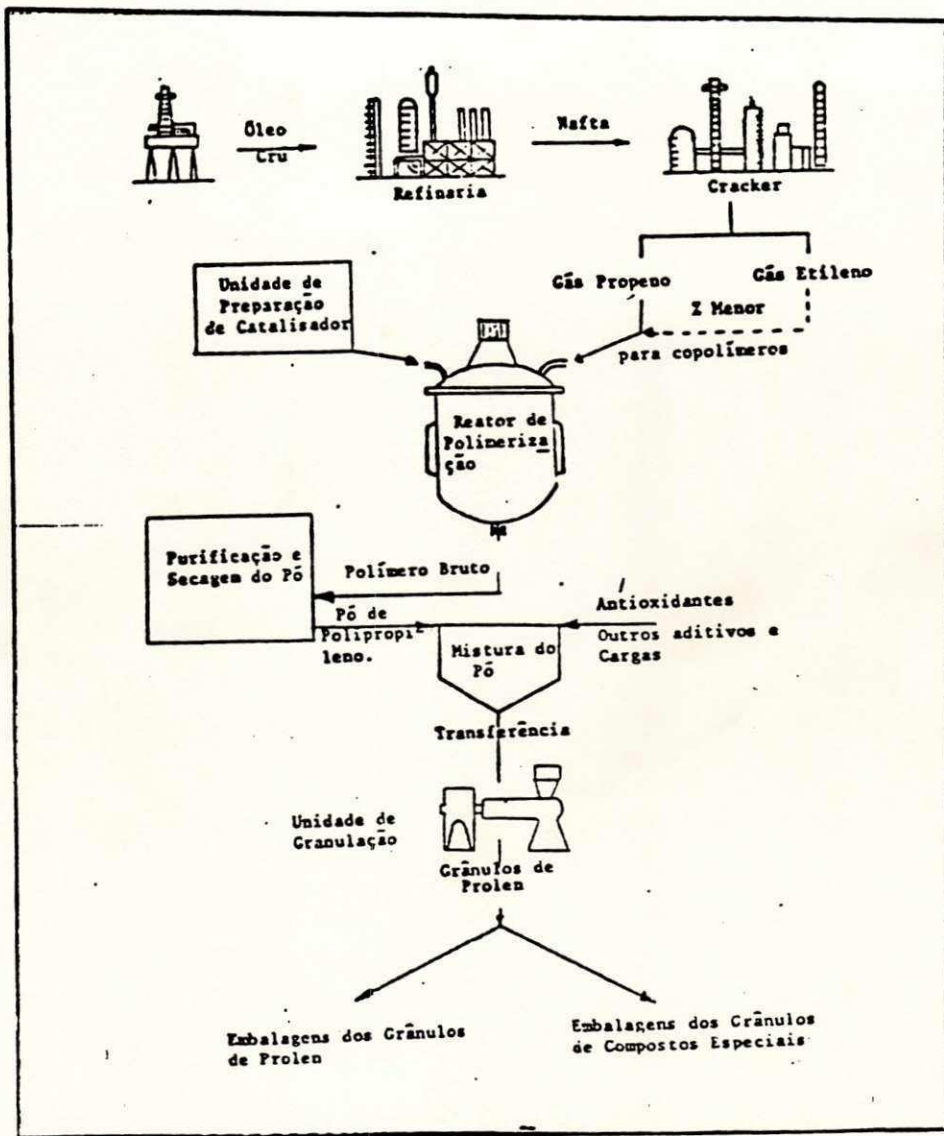


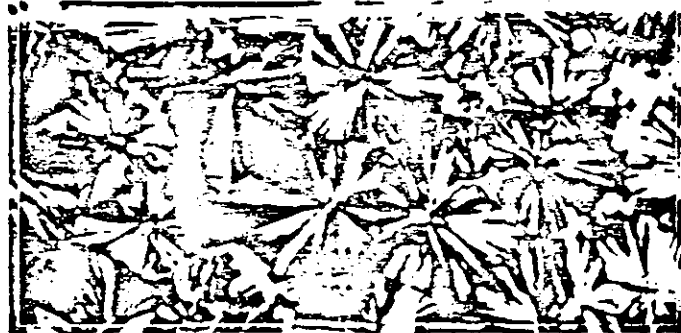
figura 1.



→ Resfriamento com água a 20°C



→ Resfriamento com água a 100°C

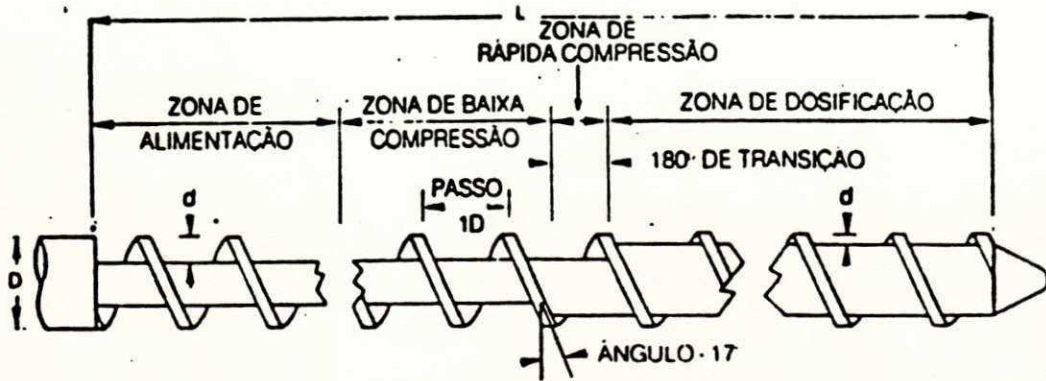


→ Resfriamento lento ao ar.
Obs. A temperatura inicial de fusão é de 190°C para os 3 casos.

Figura II Efeito da Velocidade de Resfriamento na estrutura do polipropileno.

Figura III

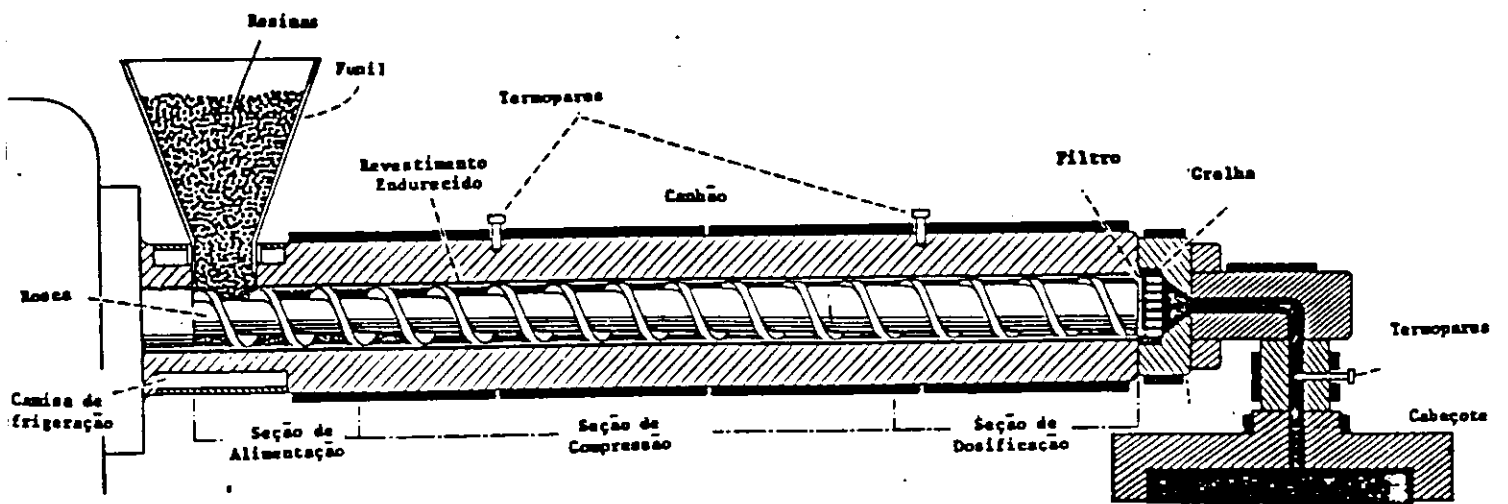
ROSCA PARA POLIPROPILENO



Tabela

Diâmetro do Cilindro D	45mm	60mm	90mm	120mm
Rel. Comprimento/Diâmetro L/D	24:1	24:1	24:1	24:1
Passo (mm)	45	60	90	120
Ângulo (graus)	17	17	17	17
Zona de alimentação				
Comprimento D	3D	3D	3D	3D
Profundidade do Canal (mm)	8.4	10	12.7	14
1º (Lenta) Zona de Compressão				
Comprimento D	8D	8D	8D	8D
Profundidade do Canal	8.4 → 6.3	10 → 7.6	12.7 → 7.6	14 → 10
2º (Rápida) Zona de Compressão				
Comprimento D	1D	1D	1D	1D
Profundidade do Canal (mm)	6.3 → 2.2	7.6 → 2.3	7.6 → 3.0	10 → 3.3
Zona de Dosificação				
Comprimento D	12D	12D	12D	12D
Profundidade do Canal (mm)	2.2	2.3	3.0	3.3
Folga entre o cilindro e a rosca (mm)	0.05	0.06	0.09	0.12
Produção Kg/h	27.0	54.0	130	280
Rotação (RPM)	120	120	100	100
Q/Wbd para zona de dosificação	0.45	0.48	0.47	0.50

Figura 04



POLIBRASIL
GTP/TPF

FOLHA DE DADOS
HEIFENHAUSER

ST Nº :

PA Nº : 651/92

DATA		19/02/92	15/02/92	15/02/92		
RESPONSÁVEL		MMV	MMV	MMV		
AMOSTRA		1	2	3		
TEMPERATURAS	CILINDRO 1ª ZONA °C	180	180	180		
	CILINDRO 2ª ZONA °C	190	190	190		
	CILINDRO 3ª ZONA °C	200	200	200		
	CILINDRO 4ª ZONA °C	210	210	210		
	CILINDRO 5ª ZONA °C	220	220	220		
	MATRIZ 6ª ZONA °C	230	230	230		
	MATRIZ 7ª ZONA °C	230	230	230		
	MATRIZ 8ª ZONA °C	230	230	230		
	MATRIZ 9ª ZONA °C	—	—	—		
	MATRIZ 10ª ZONA °C	—	—	—		
	ESTUFA 1ª °C	—	—	—		
	ESTUFA 2ª °C	—	—	—		
AGUA DE RESFRIG. °C		25	29	29		
VELOCIDAD	GRANULADOR RPM	300	300	300		
	ROLOS 1ª MPM	—	—	—		
	ROLOS 2ª MPM	—	—	—		
	ROLOS 3ª MPM	—	—	—		
	ROTACAO ROSCA RPM	50	50	50		
CORRENTE DO MOTOR A		18	17	17		
PRESSAO NA MATRIZ kg/cm²		64	63	62		
RELACAO DE ESTIRO		—	—	—		
DENIER 9000 nkg		—	—	—		
DISTANCIA AGUA/MATRIZ		—	—	—		
FILTROS MESH		—	—	—		

OBS. :

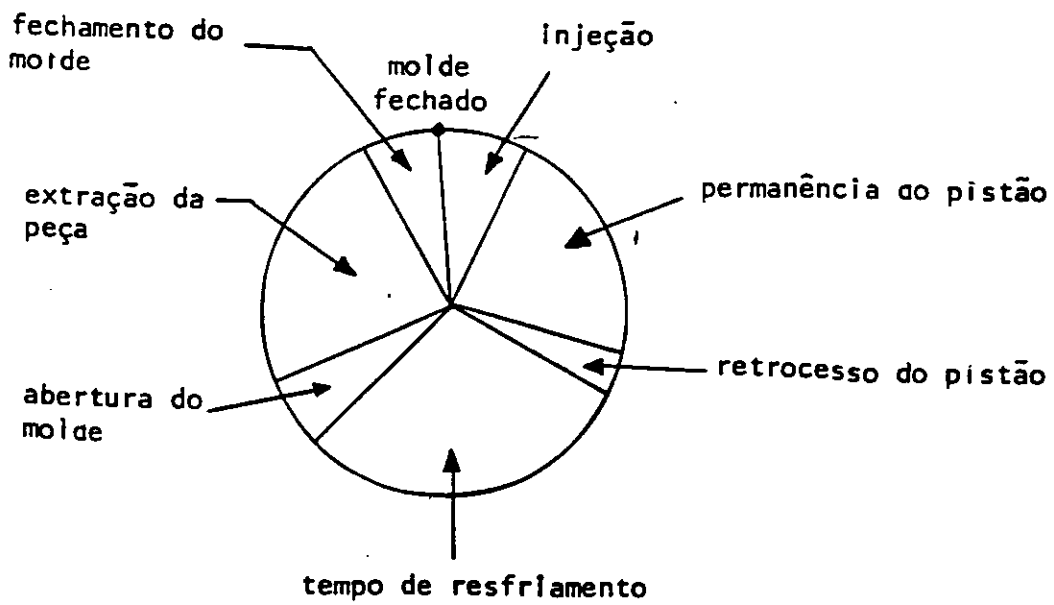


FIGURA 05 - CICLO DE INJEÇÃO

Figura 6 A

Máquina de Moldagem por Injeção Tipo Rosca.

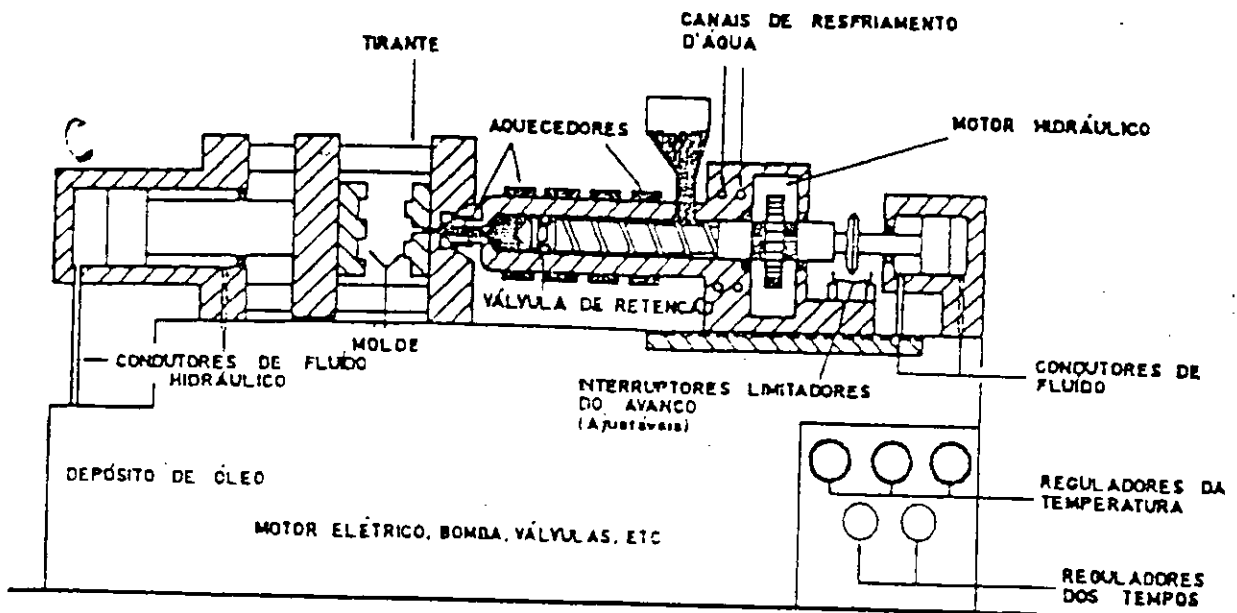
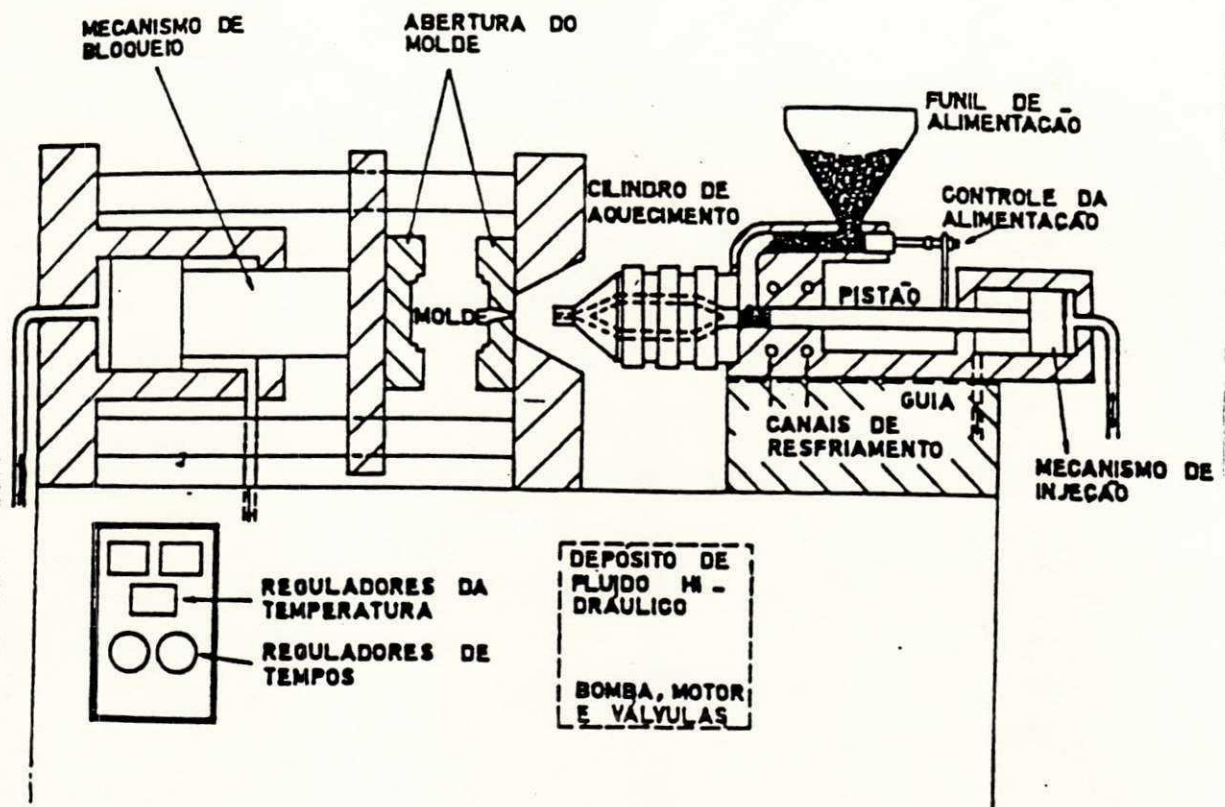


Figura 68 Máquina de Moldagem por Injeção Tipo Pistão



DATA		28/01/92			
RESPONSÁVEL		M.M.V.			
MOLDE		GRAMIN			
AMOSTRA		035			
TEMPERATURAS	CILINDRO 1ª ZONA	170			
	" 2ª ZONA	180			
	" 3ª ZONA	190			
	" 4ª ZONA	210			
	ÁGUA REFRIGERAÇÃO	40			
	ÓLEO	30			
PRESSÃO	DE INJEÇÃO Kg/cm ²	60			
	DE RECALQUE Kg/cm ²	50			
	CONTRA-PRESSÃO Kg/cm ²	30			
TEMPO	DE INJEÇÃO (S)	7			
	DE RECALQUE (S)	8			
	DE RESFRIAMENTO (S)	25			
CICLO TOTAL		40			
ROTACÃO DA ROSCA		180			
CURSO DE ALIMENTAÇÃO		5			
VELOCIDADE DE INJEÇÃO		0,7			

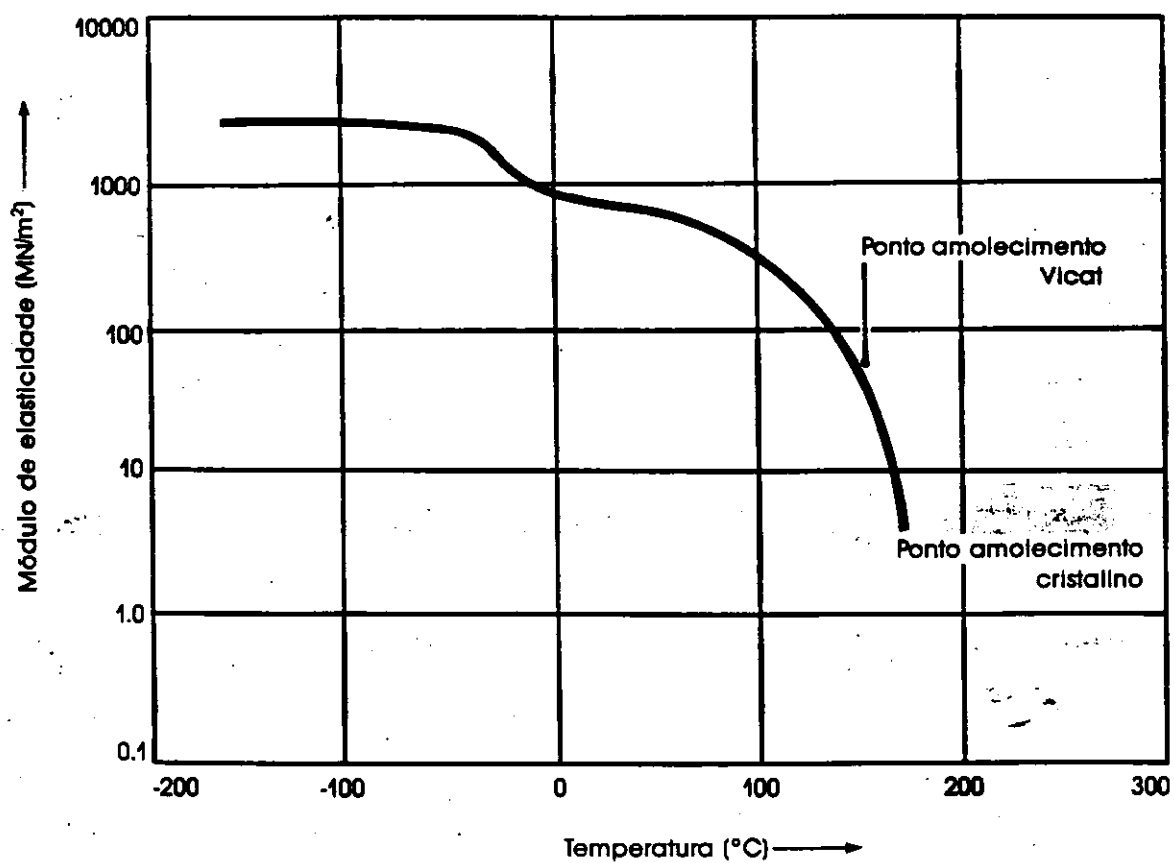
OBS.: TODAS AS AMOSTRAS (1, 9, 10) FORAM INJETADAS NAS MESMAS CONDIÇÕES, TENDO APENAS QUE AUMENTAR A VELOCIDADE DA ROSCA (RPM) DA AMOSTRA Nº 1 PARA A Nº 9 E DA Nº 9 PARA A Nº 10.

DATA		02/02/92		
RESPONSÁVEL		M.M.V.		
MOLDE		D.1160		
AMOSTRA		TC02H		
FALHAS DE INJEÇÃO	CILINDRO 1ª ZONA	170°		
	" 2ª ZONA	180°		
	" 3ª ZONA	190°		
	" 4ª ZONA	210		
	AGUA REFRIGERAÇÃO	40		
	OLEO	30		
PRESSÃO	DE INJEÇÃO Kg/cm ²	50		
	DE RECALQUE Kg/cm ²	40		
	CONTRA-PRESSÃO Kg/cm ²	35		
TEMPO	DE INJEÇÃO (S)	3		
	DE RECALQUE (S)	4		
	DE RESFRIAMENTO (S)	15		
CICLO TOTAL		22		
ROTACÃO DA ROSCA		180		
CURSO DE ALIMENTAÇÃO		3		
VELOCIDADE DE INJEÇÃO		1,0		

OBS.: As amostras nos: L, 9 e 10 foram injetadas na mesma máquina tendo sido aumentada a velocidade da rosca de uma amostra para outra.

Gráfico I

Comportamento Térmico do Polipropileno



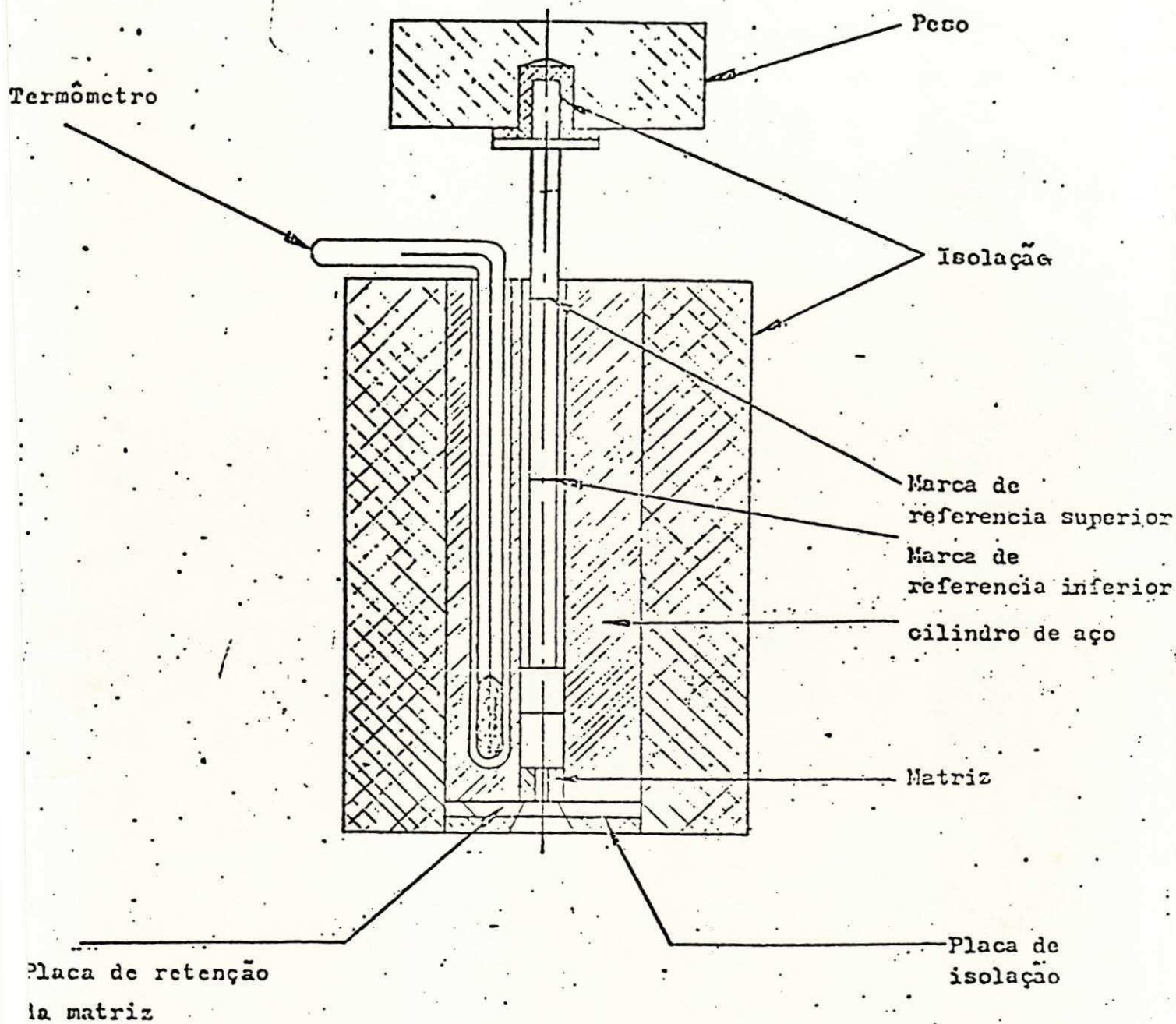
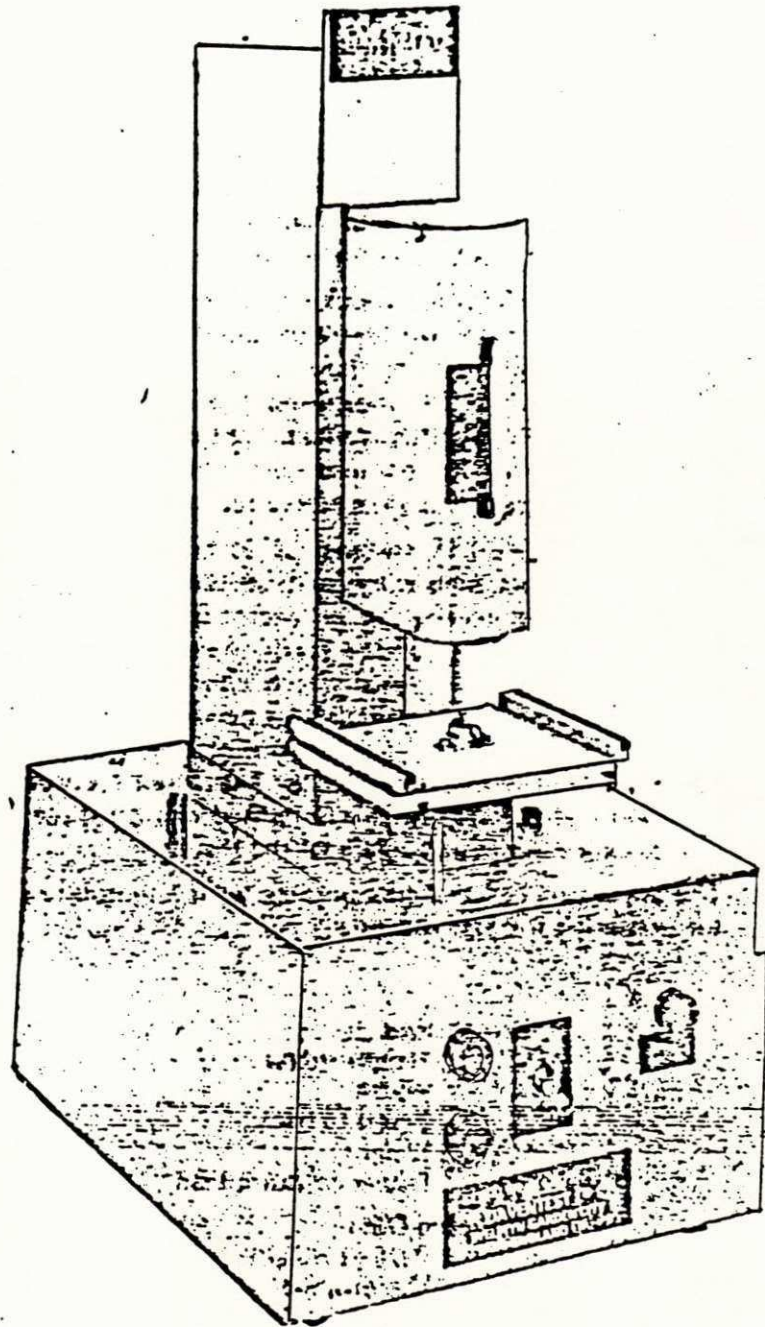


Fig. 1 - Aparelho típico para determinação do índice de fluidez.

DAVENPORT



Film Blocking-force tester

AUTOCLAVE VERTICAL MODELO 103 "FABBE"

DADOS:

CAPACIDADE MÍNIMA (VOLUME): 12 litros.

CAPACIDADE MÁXIMA (" "): 18 litros.

ALTURA: 400 mm

DIÂMETRO: 250 mm

TEMPERATURA MÁXIMA DE TRABALHO: 127°C

PRESSÃO MÁXIMA DE TRABALHO: 1,5 kgf/cm²IDENTIFICAÇÃO:

A - MANÔMETRO

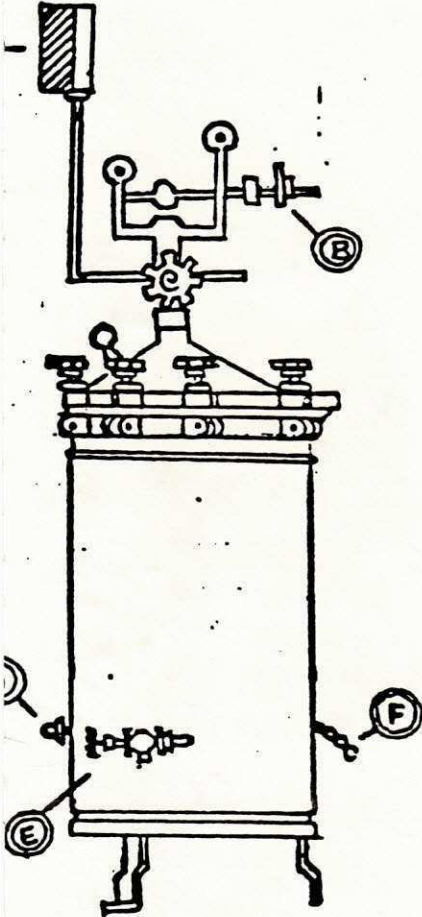
B - CONTRAPESO

C - REGISTRO PARA CONTROLE DE PRESSÃO

D - CHAVE ELÉTRICA

E - REGISTRO PARA LIMPEZA

F - CORDÃO BIFÁSICO PARA INSTALAÇÃO



MEMO/DEQ/Nº 005/92

Campina Grande, 24 de abril de 1992

À Coordenação do Controle Acadêmico Setorial
Campus II - UFPb

Nesta:

Senhora Coordenadora:

Estamos enviando a Vossa Senhoria, o Relatório de Estágio Supervisionado do aluno FRANCISCO RAIMUNDO DO NASCIMENTO, matrícula nº 821.1455-1, do Curso de Engenharia de Materiais, que obteve com o seu trabalho a nota 9,0 (nove).

Atenciosamente,


Maria Helena da Luz
Secretária/D. Q/ CT/UFPb