

Polímeros do Futuro – Tendências e Oportunidades

A ABPol realizou em São Paulo, no final de novembro último, um seminário com palestrantes convidados das mais destacadas empresas e instituições de polímeros do país. O foco das apresentações foi a análise das tendências e oportunidades do setor a curto e médio prazos. Esta edição de “Polímeros: Ciência e Tecnologia” faz um rápido balanço do que foi o evento e reproduz 5 das 11 palestras apresentadas. As demais serão publicadas na próxima edição.

Um dia de discussão das expectativas de comportamento dos polímeros no futuro é muito pouco para um assunto tão abrangente, mas é talvez todo o tempo de que as pessoas possam dispor. De forma a aproveitar ao máximo essa disponibilidade, o seminário “Polímeros do futuro – tendências e oportunidades” reuniu onze personalidades do meio empresarial e acadêmico para trazer sua experiência e seu *feeling* sobre o tema.

Realizado em 26 de novembro, em São Paulo, no auditório do Instituto de Engenharia, o seminário teve 150 inscritos e 110 participantes efetivos. Chuvas durante todo o dia e uma greve no transporte coletivo da cidade certamente prejudicaram a participação de muitos. No decorrer do programa, a participação da assistência, com perguntas ao final das apresentações, deixou evidente o alto nível dos participantes, coroados de êxito o esforço da diretoria na realização de um seminário em que se pudesse trazer para a comunidade o conhecimento de tecnologias de ponta e tudo o que está em efervescência no mundo global dos polímeros. Mais uma vez a ABPol se sente prestigiada pela comunidade, pela participação de palestrantes e representan-

tes, entre outras, das seguintes empresas e instituições: Advanced Elastomer Systems, Akzo Nobel, Amanco, Autotravi, Basf, Battenfeld, Bayer, Braskem, Cabot, Cia. Nitro Química, Ciba Especia-



Abertura do Seminário pelo Presidente da ABPol, Domingos Jafelice

lidades, Cromex Brancolor, Cytec, dpUnion, DSM South America, DuPont, Eastman, Embraco, Embraer, EMS-Grivory, EPUSP, Fac. Oswaldo Cruz, GE Plastics, General Motors, IMA/UFRJ, Innova, INT, Lati Thermoplastics, Petrobrás/Cenpes, Petroflex, Petroquímica Triunfo, Plasteng, Polibrasil, Polietilenos União, Polyform, Rhodia Eng. Plastics,

Rhodia-Ster, Seeber Fastplas, Senai Mario Amato, Ticona, UFSCar/DEMa, ULBRA, Unicamp/IQ, Unimep, Univ. Mackenzie, Univ. São Francisco e Volkswagen do Brasil.

O programa do seminário contemplou as palestras listadas abaixo, além de almoço e happy hour para todos os participantes. A sessão de debates prevista inicialmente foi suprida pelas perguntas dirigidas ao final das palestras.

Temas apresentados:

- Os plásticos de engenharia no contexto do mercado de termoplásticos: um desafio para vencer – eng. Francisco Ferraroli, vice-presidente da Rhodia Engineering Plastics South America
- Desenvolvimento, lançamento e consolidação de um plástico de engenharia no mercado mundial – Alan Kardec do Nascimento, responsável pelo Setor de Catálise, Polialden-Braskem
- Novas versões do poliacetal copolímero – eng. Paulo Fernando B. De Callis -Coordenador da Assistência Técnica, Ticona Polymers
- A utilização de filmes de UHMWPE em proteção balística – Dirceu Feijó, Geren-



Vista parcial dos presentes

- te nacional de vendas, DSM South America
- Polímeros biodegradáveis e seus desafios - Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa, Universidade São Francisco
- Os TPEs no mercado automotivo mundial – eng. Nilton F. de Almeida Jr, Gerente de Negócios América do Sul da Advanced Elastomer Systems Brasileira
- Copolímeros estirênicos: novas características e aplicações – Robert Huber, Gerente de Assistência Técnica e Desenvolvimento, Basf
- Polímeros e Nanotecnologia - Prof. Dr. Fernando Galembeck, Instituto de Química da UNICAMP
- Tecnologia de aditivação de polímeros - Rodrigo Lima,

- Account Manager, Ciba Especialidades Químicas
- Injeção auxiliada por água: maior produtividade com redução de tempo de ciclo e matéria-prima para peças de parede grossa – eng. Marcos Cardenal, Battenfeld do Brasil

- Noryl PPX - uma nova blenda para o segmento automotivo – eng. Marco Antonio M. Oliveira, GE Plastics South América

Além do apoio dos profissionais que participaram, a Diretoria da ABPol gostaria de deixar registrado um agradecimento especial a todos os palestrantes, bem como às empresas que contribuíram para o patrocínio do seminário: Advanced Elastomer Systems Brasileira Ltda., Basf S.A., Braskem, Ciba Especialidades Químicas Ltda., DSM South América, DuPont do Brasil S/A, GE Plastics South America, Innova S/A, Nitriflex S./A Ind. e Comércio, Radici Plastics Ltda., Rhodia-Ster Fibras e Resinas e Ticona Polymers Ltda.



Momento da apresentação de um dos palestrantes (Paulo De Callis - Ticona Polymers)

Reprodução de 5 das 11 palestras apresentadas

Desenvolvimento, lançamento e consolidação de um plástico de engenharia no mercado mundial – Alan Kardec do Nascimento, Polialden/Braskem

A empresa

O químico Alan Kardec do

Nascimento fez inicialmente a apresentação da Polialden, empresa localizada em Camaçari (BA), com sede comercial em São Paulo e que é a empresa original antes da atual integração com a Braskem S.A. Atualmente existe um núcleo na Bahia dedicado ao desenvolvi-

mento do polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM, ou simplesmente ultra-alto) e de catalisadores especiais para processo slurry, e um grande centro de Tecnologia e Inovação situado em Triunfo, estando em andamento a integração dos programas

tecnológicos. O tema abordado na apresentação é a produção, no site da Bahia, do polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de ultra-alto peso molecular (ultra-alto). A Polialden-Braskem iniciou suas operações industriais em 1979, com 60 mil toneladas anuais de PEAD e passou por vários processos de ampliação de capacidade atingindo hoje 150 mil toneladas/ano, com um projeto de mais 100 mil toneladas anuais.

Questão tecnológica

Detentora de diversos sistemas modernos de gestão, entre eles ISO 9000 e ISO 14000 (em processo de certificação), a Polialden-Braskem desenvolve seus catalisadores, processos e produtos, partindo do princípio de que qualidade dos produtos e eficiência no controle de seus processos são fundamentais para o bom equilíbrio entre inovação e excelência operacional. O ultra-alto surgiu em 1982, como resultado da aspiração interna por atividades de P&D e da existência de um parceiro, o Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES, localizado no Rio de Janeiro. A partir de um acordo de cooperação tecnológica que durou de 1984 a 1989, foi construída uma planta piloto com capacidade de 200 kg/hora, geradas conjuntamente três patentes e desenvolvido recursos humanos em ambas as partes. A partir de um catalisador desenvolvido pelo CENPES, chamado catalisador A, e de catalisadores disponíveis no mercado foi desenvolvido e patenteado em 1992 o catalisador que hoje é a base tecnológica da Polialden-Braskem. Num aprendizado que levou 5 anos, o processo passou do laboratório para a planta

piloto e depois para a planta industrial, a partir de 1995.

dedica-se hoje em parte a produtos e aplicações para PEAD con-

RESINAS POLIALDEN

SOPRO	EXTRUSÃO	INJEÇÃO	PEUAPM
BS002	ES300	JV060U	UTEC 2540
BS002J			UTEC 3540
BT003	ES002G		UTEC 5540
BT100	ET010M	JU080U	UTEC 3040
B100K			UTEC 6540
BU004	VH1540		UTEC 3041
BR500			UTEC 6541

TECNOLOGIA MITSUBISHI
 TECNOLOGIA MODIFICADA NA POLIALDEN
 TECNOLOGIA DA POLIALDEN

75% DAS RESINAS FORAM TOTALMENTE DESENVOLVIDAS NA POLIALDEN

O palestrante comentou a questão da dinâmica dos plásticos de engenharia. A primeira família de ultra-alto começou em 1990 e durou oito anos com três grades basicamente. Em 1998, identificou-se no mercado europeu um item de performance denominado resistência ao impacto e dois novos grades foram desenvolvidos. Atualmente estão na terceira família, com outros produtos especiais, com controles de morfologia. Com um tempo médio de vida do produto de 3 a 5 anos, tornam-se viáveis os projetos dos clientes, dos transformadores. Com referência à agregação de valor aos produtos em função do porte das unidades de produção ou *sites*, o palestrante comentou que normalmente as plantas de ultra-alto existentes estão entre 5 e 20 mil toneladas por ano de capacidade. O grande diferencial da Polialden-Braskem é produzir o PEUAPM num *site* de 150 mil toneladas, o que contribui para diluir custos fixos e variáveis.

Além do desenvolvimento de ultra-alto, a planta piloto ainda

vencional, o negócio principal da empresa. Devido ao seu alto valor agregado, alguns grades muito especiais de ultra-alto podem ser produzidos de forma viável na planta piloto. Hoje até 300 toneladas destes produtos podem ser produzidas anualmente utilizando o tempo ocioso da planta, o que é bastante interessante para otimizar sua utilização.

O PEUAPM é um polímero com o peso molecular 50 a 80 vezes maior do que os polietilenos convencionais. Dentre as aplicações desse polímero de engenharia, podem ser mencionadas peças de engrenagens de equipamentos e perfis feitos por extrusão. No segmento de porosos, ainda pouco utilizados no Brasil, são feitas peças com aplicação cirúrgica, para implante nas partes ósseas danificadas, com ótimos resultados na recuperação da estrutura óssea. Citando técnicas de caracterização de ponta, outro desenvolvimento importante da Polialden-Braskem é o controle da distribuição do peso molecular (GPC) do ultra-alto, que

viabiliza sua aplicação em fibras especiais. Hoje, seguindo as tendências de mercado, está sendo iniciada a produção do ultra-alto bimodal, que otimiza a performance no segmento de fibras. Analisando a tenacidade na aplicação em fibras, o polietileno normal tem uma tenacidade entre 4 e 6, o náilon entre 10 e 12. O polietileno de ultra-alto conforme o processo utilizado no processamento atinge 18 (se processado de modo similar à extrusão de monofilamento e rafia, em chapa de 1 a 2 mm fatiada com posterior estiramento) e 30 (com a solubilização do polietileno em óleo e posterior injeção na matriz e extração do solvente com um altíssimo direcionamento das moléculas). Esse segundo processo permite a utilização das fibras obtidas na confecção de coletes à prova de balas, capacetes especiais e algumas aplicações de cabos especiais. Outra aplicação é na compressão a frio, quando é muito complicado preencher diversas cavidades do molde. Faz-se a compressão a frio dos pré-moldes e depois monta-se a peça final. Jogando com calor e pressão se consegue então chegar a uma peça bem complexa e com taxa de defeito bastante reduzida.

Trabalhando fortemente na parte de cinética de polimerização, uma ampliação de 3000 vezes no microscópio eletrônico de varredura permitiu verificar algumas características dentro da partícula polimérica. Certas características morfológicas é que dariam uma boa resistência do compactado, que teria uma baixa taxa de dilatação dimensional. A configuração final via polimerização permitiu à Polialden-Braskem fornecer este produto aos clientes que fazem

peças com alta complexidade. Para exemplificar, uma peça que tem um componente interno feito de ultra-alto é vulcanizada no mesmo processo com borracha e se consegue uma roda de alta performance para processos de deslizamento no gelo e processos na indústria agrícola. Uma outra aplicação é nas caçambas com carroceria em aço e revestimento em ultra-alto, para melhor escoamento do material pelo baixo coeficiente de atrito. As defensas marítimas são outra aplicação, nos casos em que é exigida alta performance. Para algumas aplicações, alguns equipamentos têm de ser projetados *in house* porque não são encontrados no mercado, como uma extrusora RAM construída dentro da Polialden-Braskem.

Questão industrial

Iniciada a operação da planta piloto em 1989, a empresa passou pelos processos naturais de curva de aprendizado com o ultra-alto: produtos com alto índice *off-spec* e oscilação de qualidade. Atingida a consistência de qualidade, iniciaram-se as vendas no mercado interno e externo, com algumas reclamações a princípio de qualidade no exterior. Também industrialmente houve resistência inicial devido aos riscos de introdução de um produto com tão variadas características. Para a produção em escala industrial, em dado momento chegou-se à questão: avançar ou parar? Optou-se pela continuidade do projeto sendo feitos investimentos em torno de US\$ 3 milhões na área de acabamento e ensaque industrial. Em 1996 são temporariamente suspensas as exportações, retomando-se a produção em es-

cala em 1997, já com lotes maiores e mais homogêneos.

Questão comercial

O mercado brasileiro de ultra-alto representa 1% do mercado mundial, que se situa entre 110 a 120 mil toneladas/ano. Os desafios são: desenvolver e desconcentrar o mercado local; buscar participação mais importante nos dois maiores mercados: Estados Unidos/Canadá e Europa. A ação correspondente foi a compra da participação da Basell (maior produtor mundial de poliolefinas) no mercado de ultra-alto. Embora sendo um dos principais *players* mundiais, a empresa tinha uma planta relativamente velha, que precisava de investimento. A Basell então fechou a planta e vendeu o mercado para a Polialden-Braskem. Esta, apesar de ser um produtor localizado na América do Sul, está conseguindo se impor no cenário mundial. Existem barreiras naturais, como as de logística. Há problema de navios, de greve de auditores, de barreiras pós-comercialização. A qualidade teve problemas de 89 a 96, com tamanho de lote, com regularidade, mas a partir de 1997 já se tinha um outro cenário: lotes com mais consistência de qualidade, a qualificação dos clientes, reação dos concorrentes. Foi feito um processo de adaptação de embalagem a nível nacional, desenvolvendo-se caixas de papelão de 1m³, pois alguns clientes nos Estados Unidos não recebem o produto em sacaria, por questões ambientais. As próximas etapas são modal de exportação a granel, novos tipos de aplicações especiais, conquistar a Ásia, continuar a “doutrinar” engenheiros de

Grade	Características Destacadas	Status
UTEC 2540 UTEC 3540 UTEC 5540	Cor natural, Dureza, Abrasão	Planta Piloto
UTEC 3040 UTEC 6540	Morfologia, Propriedades Mecânicas	Produção
UTEC 3041 UTEC 6541	Compatibilidade com pigmento	Produção Comercial
VH 1540	Produção de Sheets	Produção em U.P.
POLIEX 15	Fibras	Avaliação em Cliente
UTEC 7130	Compressão a frio	Produção Planta Comercial

materiais no Brasil, o que é muito importante para ter uma aculturação do produto no mercado nacional e ajudar os clientes locais a exportar o produto semi-acabado na forma de chapas e tarugos.

Para se ter uma imagem, o *grade* de sopro que é o carro-chefe da empresa em volume, o ultra-alto agrega mais do que o dobro de valor do que *commodities*. Os volumes têm aumentado a uma taxa de 120% ao ano, resultante de crescimento mais deslocamento de outros materiais na participação no mercado.

Questão humana

Não se faz desenvolvimento importante, claro e consistente sem um plano de desenvolver pessoas a médio e longo prazo. Não se abrem canais comerciais sem equipes que conheçam bem o mercado e os clientes. Teve-se que trabalhar paralelamente na questão de formação de pessoas. Foi criada uma unidade de negócio comercial focada para especialidades, integração nas áreas tecnológicas, industriais e comerciais. A Polialden-Braskem é hoje o segundo maior produtor mundial de

ultra-alto. Preparando para o futuro, foi aberta uma filial nos Estados Unidos.

Observando-se a curva de aprendizagem, cada vez que se faz

um novo processo, isto acontece numa velocidade maior em relação ao processo anterior. No quadro de patentes depositadas até 1992, verifica-se que as 3 primeiras foram em co-autoria com o CENPES. Atualmente a empresa é detentora de diversos segredos industriais, não patenteados.

Um indicador da contribuição de P&D para o lucro bruto demonstra que se tem um índice de 35%. Esta forte participação é muito importante, pois permite ao cliente avaliar o potencial de seu fornecedor, no caso a Polialden-Braskem, e desta forma prever o tempo de retorno a partir do momento em que lhe apresenta um desafio. Hoje o tempo de desen-

Patentes da POLIALDEN

Número	Título	Catalizador
8707098-7	Processo de preparação de sistema catalizador tipo ZIEGLER e processos de preparação de polietileno de altíssimo peso molecular	Cat A
8703935-4	Processo de preparação de catalizador para polimerização de etileno e processo de polimerização de etileno	—
8801441-0	Processo de preparação de catalizador para polimerização de etileno e processo de polimerização de etileno	—
8802898-4	Processo para preparação de copolímero de etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1 e etileno/octeno-1 a partir do etileno	Cat C
8900088-9	Processo para preparação de catalizador e obtenção de homopolímeros de etileno de alta densidade e peso molecular ultra-elevado	Cat U
9203645-7	Sistema catalítico apropriado para produção de polietileno de peso molecular ultra-alto, processo para produção de polietileno de peso molecular ultra-alto, processo para produção de um componente catalítico e uso de sistema catalítico obtido	Cat K1

volvimento típico de um produto por solicitação de cliente, situa-se entre 6 e 12 meses, envolvendo a dinâmica de caracterizar quais são as necessidades de performance, o desenvolvimento em escala de bancada, piloto e comercial e a aprovação do produto.

As tendências futuras são a consolidação no mercado, o desenvolvimento de tecnologia em aplicação, processo de síntese, utilização do reciclado, extrusão RAM, produção de especialidade ultra-fino, morfologias especiais e ultra-alto *taylor-made*. O conceito que vem sendo utilizado é caracterizar a necessidade do cliente e depois partir para a configuração molecular, trabalhando no “DNA do polímero”. A meta no passado foi chegar ao segundo lugar do mercado em 5 anos, mas isso já foi conseguido em dois anos. A meta em 2005 é de 30 a 40% de *market share* mundial. O UTEC – nome comercial do ultra-alto - foi um *case* de destaque nacional na categoria de desenvolvimento de novos materiais, catalogado pela CNI em 1999 e selecionado com um dos três de destaque nacional entre 198 casos. Os outros dois foram a Embraer e Copersucar.

Finalizando, o químico Alan Kardec reafirmou seu orgulho em apresentar esses resultados, que são praticamente a história de sua vida.

Ao final da apresentação, o palestrante respondeu a algumas perguntas dos presentes, resumidas a seguir:

- Indagado sobre a existência de alguma limitação na utilização do PEUAPM no lugar de metais ou outros materiais, respondeu que ela existe sim, em decorrência da

temperatura de operação. O ultra-alto tem uma temperatura de operação máxima recomendada em torno de 80°C, a partir do que o material começa a perder as propriedades, abrindo então um espaço para o *Teflon*. As desvantagens basicamente são as condições de operação. Na verdade, na çaçamba se tem a estrutura metálica e o revestimento, que vai muito bem também em silos de mineração pela sua alta resistência à abrasão.

- Quanto à questão do GPC, informou que a Polialden-Braskem comprou o set de colunas, mas que o segredo, o ponto crítico da análise, é a manipulação das amostras, em concentrações adequadas e com todo o cuidado para não cristalizar dentro do equipamento.

- Em relação ao futuro do material apresentado, um dos participantes comentou que o grande desafio é o processamento. É transformar o material em produto. Perguntou, então, como está a situação hoje, visto que, inicialmente, pensava-se em fazer cordas em ultra-alto, o que seria muito importante em termos de aplicação, principalmente para a Petrobras. O palestrante respondeu que a Braskem tem acordo de sigilo com empresas americanas e que o produto já está em teste. São bem conhecidos os requisitos para uma boa performance mas fazer estas fibras no Brasil ainda está numa fase inicial de projeto. Assim como no caso de porosos, não existe tecnologia local. Essas coisas têm de ser feitas a partir de uma base; é preciso educar e preparar pessoas para isso começar a refluir e se conseguir assessorar e desenvolver o pequeno empresário, o pequeno investimento/empreendimento a nível nacional. Infelizmente o Bra-

sil ainda é muito dependente de trazer as coisas de fora. Atrás dessa fila tem como fazer o processamento, como trabalhar para chegar a uma boa performance a nível de utilização, tem toda uma tecnologia na parte de aplicação.

- Indagado se a Polialden-Braskem vende também a patente, a tecnologia ou só o produto, respondeu que estrategicamente, em super-especialidades, nenhuma empresa a nível mundial vende o que está na ponta, mas só o que está na curva de comoditização. A Polialden-Braskem já foi contactada por empresas de aplicação biomédica para venda de tecnologia, mas nesse momento é mais interessante recuperar o investimento feito no passado. A empresa está desenvolvendo outras famílias de polímeros de engenharia, mas está atenta ao momento em que deve se associar a um parceiro no exterior. Pode até dar esse passo no futuro e não comercializar apenas o produto. Finalizando, comentou que existem decisões de fazer outras patentes associadas às anteriores, mas na patente também não há muita coisa do processo. E o processo é o mais complicado.

Injeção auxiliada por água: maior produtividade com redução de tempo de ciclo e matéria-prima para peças de parede grossa – Marcos Cardenal, Battenfeld do Brasil

O eng. Marcos Cardenal falou sobre um processo que fez bastante sucesso na feira K', em Dusseldorf, no final de 2001: a injeção auxiliada por água. Dentre os processos de transformação de plástico,

tem-se os processos por sopro, do qual as garrafas são o produto mais comum, com as partes internas ocas, processo de transformação por extrusão, de extrusão por filme, rotomoldagem, etc. Há uma série de outros, mas estes são os mais importantes. Dentre esses processos, existe o processo de transformação por injeção, dentro do qual existem outros 35 processos especiais de transformação, que fogem do convencional. Dentre eles, serão analisados rapidamente 8 que seriam os mais importantes e que já são uma realidade no Brasil: - a injeção auxiliada por gás (complementada pela injeção auxiliada por água); - a injeção auxiliada por água; - a co-injeção, processo que nasceu na década de 60 e agora está voltando bastante devido à ISO 14000, por causa do uso de material recuperado na parte interna das peças. O palestrante apresentou uma explicação básica para esses três processos; - o processo de multicomponentes – que serve para um ou mais componentes; - injeção sobre filmes para ter produtos acabados; - injeção sobre tecidos; - microinjeção e - injeção de silicone. Desses oito processos, o mais comum é a injeção auxiliada por gás.

Seguiu-se uma breve introdução sobre a injeção auxiliada por gás, da qual a injeção auxiliada por água é complementar. O mesmo princípio básico serve para as duas formas de injeção auxiliada e também para co-injeção; como funciona, alguns exemplos de aplicação e os equipamentos necessários para trabalhar. Por que usar a moldagem por injeção com auxílio de gás? Existem basicamente dois motivos que norteiam todos

esses processos especiais: um é o aumento da qualidade e o outro a redução de custo. Todos esses processos têm pelo menos um desses pontos de vantagem. O funcionamento desse processo pode ser explicado em quatro estágios. No primeiro estágio tem-se uma injeção convencional: entra-se com a matéria-prima no funil da injetora, o material é extrusado e injetado dentro do molde, completando a cavidade. É um processo convencional, standard. No processo de injeção auxiliada por gás ou mesmo na co-injeção, esse processo de preenchimento da cavidade é feito parcialmente, em torno de 70% da cavidade. Pára-se a injeção da matéria-prima dentro do molde e logo em seguida entra-se com o gás ou a água. O material que já entrou, que está em contato com a parede do molde se solidifica, porque o molde é refrigerado, mas o material que está no interior da cavidade ainda está fundido, está no estado pastoso. O gás ou a água utilizados empurram esse material que está pastoso pela cavidade, de maneira que complete a peça, que fica oca no final. O gás ou a água são retirados no final. Se fosse no caso de um segundo material, que se chama de co-injeção ou de sanduíche, o segundo material ficaria dentro da peça.

Qual é a vantagem de se utilizar a injeção auxiliada por gás? Esse processo elimina as marcas de contração da peça. Mesmo depois que a peça está completada, o gás ainda avança um pouquinho, para compensar a contração volumétrica da peça, ou seja, o que se chama normalmente de “rechupe”. As peças de paredes grossas, onde normalmente o gás tem aplicação, estão sujeitas a essas contrações

volumétricas, que dão um aspecto ruim às peças. Isso é um ganho de qualidade. O segundo ponto é que diminui as deformações da peça. O terceiro, aumenta a rigidez mecânica. Essas três vantagens dizem respeito à qualidade da peça. Usando o gás, melhora-se a qualidade da peça e depois se reduz seu preço, com um consumo menor de matéria-prima. No caso da injeção, a matéria-prima representa cerca de 50% do custo da peça, depende da matéria-prima e depende da peça. Com o uso do gás, reduz-se o custo da peça e, com a redução do consumo de matéria-prima, a peça também fica mais leve e reduz também o tempo de resfriamento. Diminuindo a matéria-prima e deixando o interior oco, diminui-se o tempo de fabricação e pode-se fabricar mais. Nesse processo então há um apelo de qualidade e um de economia.

O gás foi descoberto por acaso. Em 1971, na Alemanha, uma empresa que produzia saltos de sapatos femininos tinha muito problema com os rechupes, com essas marcas de contração. O salto tem uma massa muito grande de plástico e um engenheiro, como conhecia também o processo de sopro, teve idéia de colocar ar comprimido internamente na peça. Melhorou a peça, mas havia outros problemas com a utilização do ar comprimido e atualmente se usa o nitrogênio, que é um gás inerte. Na verdade, descobriu-se o processo por acaso, mas na década de 70 ele ficou esquecido, ganhando grande impulso na década seguinte. No Brasil se tem esse sistema há praticamente quinze anos.

Alguns exemplos de utilização desse processo são os puxadores de geladeira em ABS, maçanetas

de porta, carregadores de bebês. A peça fica oca e neste último exemplo, há uma redução de 50% de matéria-prima, sem falar no tempo de ciclo. A indústria automotiva é uma das que têm mais aplicação para o gás. Todo carro novo tem pelo menos uma dezena de itens com injeção auxiliada por gás.

Tratando especificamente o caso da água, a cada três anos, na Alemanha, é realizada a K, em Dusseldorf, a feira mais importante na área do plástico. Segundo a imprensa especializada, o processo que mais chamou a atenção na feira, nesse campo de injeção, foi o da injeção auxiliada por água, apresentado comercialmente pela primeira vez. Ao contrário do gás, cuja utilização começou basicamente em 1971, esse processo já vinha sendo estudado em laboratório, mas sem sucesso. Os primeiros relatos partem da Alemanha, datados de 1938. O princípio de funcionamento é exatamente igual ao do gás, dispensando maiores explicações. O desenvolvimento foi feito em cooperação com uma escola, o IKV da Alemanha. Não só a Battenfeld como outras empresas interagiram com esse Instituto, levando quatro anos para fazer esse desenvolvimento. Por que água? Quando se coloca o gás internamente na peça, o gás tem um custo - o gás usado é o nitrogênio. A água tem um custo bem mais baixo. Não se perde a água, ela fica reciclando e o processo não a contamina. O efeito de refrigeração é violentíssimo. Com a peça de injeção convencional, tem-se que refrigerar o molde para que ele refrigere a peça. Aqui não: há o contato da água com a peça imediatamente. Com esse processo, a peça de parede grossa já sai pron-

ta. Para uma peça de parede inteiriça, mesmo considerando a variação da geometria, o tempo de resfriamento cai de 10 a 20% em relação a uma peça inteiriça.

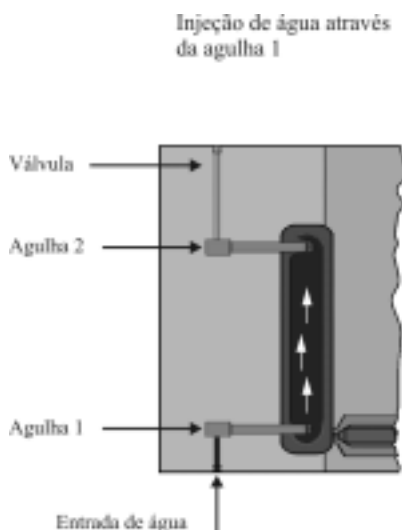
Há uma economia de tempo com esse processo. Ele foi demonstrado pela primeira vez na K, numa máquina de 160 toneladas da Battenfeld, que estava colocada no stand do IKV. Foi feita então uma demonstração do processo com a confecção de um duto de óleo de um aquecedor. Da mesma forma que para o processo de injeção a gás, também existe um filme demonstrando o processo dentro de um molde. O IKV, que se acredita seja o principal Instituto do Plástico na Alemanha, há muito tempo se dedica ao estudo de processos, não só com a Battenfeld. Existe uma integração muito grande entre empresa e escola na Alemanha.

De quando surgiu, em 1938, até 1997, havia limitações tecnológicas para o desenvolvimento do processo. Quando se usa o gás, o nitrogênio é liberado normalmente na atmosfera, sem contaminação. No caso da água, ela pode ser removida internamente da peça por gravidade. Eventualmente, quando se abre o molde, há um furo estratégico na peça para a água cair; tem o robô que por manipulação tira essa água que é depositada numa caixa e volta para a injeção. A perda dela é mínima e o processo é contínuo, sem contaminação. Na hora em que a água entra no molde e encontra a matéria-prima pastosa, imediatamente faz uma película e essa película funciona como um pistão em alta velocidade, dentro do molde, empurrando a matéria-prima e deixando a peça oca. A água então entra na peça e

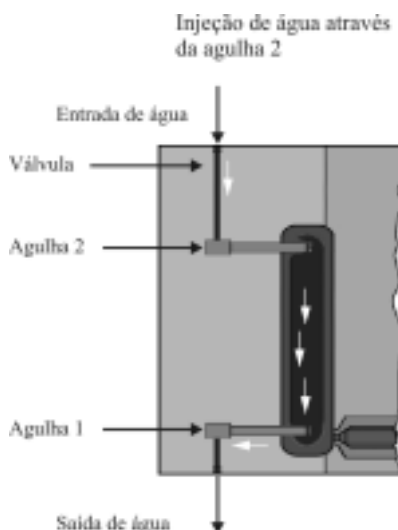
sai pelo mesmo ponto de entrada, por gravidade.

Um outro exemplo que também está sendo testado no IKV, para aumentar mais ainda o poder de refrigeração depois que a água entrou, tem um segundo ponto com agulha que rompe uma determinada película e faz a água circular. Então é um processo de refrigeração mais violento ainda. Logo que completa a peça, entra a água do outro lado e circula. Então, basicamente, essa peça é refrigerada imediatamente. Isso é para paredes mais grossas e aí para tirar a água, entra-se com ar comprimido. Esse processo está sendo testado agora numa estrutura de um carrinho de supermercado totalmente de plástico. Tem-se aquela estrutura onde se empurra o carrinho, normalmente de carrinho tubular. O ponto de empurrar também é o ponto que dá a estrutura. Então está sendo testado nesse produto e o duto aonde vai a água é de 3,20m. É a aplicação mais comprida e a que tem mais massa que se conhece até agora. São exemplos de peças já produzidas: o braço, o encosto do braço de cadeira. O palestrante mostrou uma peça inteiriça, usando injeção auxiliada por água, com refrigeração praticamente imediata. Só para ter uma idéia, a peça tem 50 mm de espessura. A redução do tempo de ciclo, isso em comparação com o gás, foi de 50%. A parede passou a ser ainda mais fina do que quando era feita com gás, com melhor distribuição de parede. Essa foi a peça mostrada durante a Feira. Há um detalhe específico para determinada peça: no caso desta, quando a água entrava, ela empurrava toda a massa do material para um determinado ponto chamado de

“over flow”. Quem trabalhava com injeção a gás convencionou chamar isso de “feijão”, por causa do formato.



de comprimento. Essa foi uma das primeiras peças do desenvolvimento, ficou cerca de um ano em teste e é uma das primeiras reali-



Uma outra vantagem da moldagem com água em relação ao gás é que a superfície interna da peça fica lisa, ampliando-se a aplicação desse processo para dutos de água e óleo. Através de uma peça de teste, até então era a peça mais longa e a peça que levou à possibilidade de se executar esse carrinho, uma peça de 3m em PS, tem-se a mesma distribuição no canal oco ao longo de todo o comprimento da peça. Era uma limitação que a injeção com gás tinha: começava com uma espessura de parede e terminava com outra. Então esse molde foi aproveitado pela escola para fazer esse desenvolvimento, para fazer esse carrinho. Boa distribuição da parede em peças curvas; uma outra peça – parece uma pá de lixo gigante – mostra onde foi usada a injeção para dar estrutura mecânica e a peça ficar leve. Não seria possível uma parede tão fina se o gás fosse usado. Um tubo de parede grossa em poliamida, isso é usado em turbo de caminhão, tem 60 mm de diâmetro e 400 mm

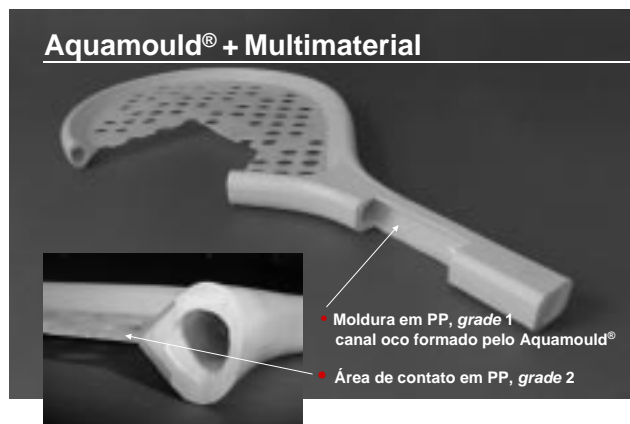
dades de peças já aplicadas em linha de produção. Ela equipa o turbo de um caminhão na Alemanha.

Quanto ao equipamento, a explicação básica é a seguinte: submete-se o gás a compressão, enviando para umas válvulas que controlam a entrada do nitrogênio dentro da cavidade do molde. No caso da água, tem-se um acumulador de pressão, um gerador de altíssima pressão, umas válvulas para controle de pressão e, por fim, a injeção de água na peça. A água, no compressor, funciona com pressão em torno de 500 bar. Desnecessário dizer que esse equipamento obedece a uma norma de segurança ultra-rígida. Um jato de água nessa pressão pode cortar, pode causar danos físicos e materiais, então é um equipamento muito bem dimensionado. A água fica pressurizada nesse tubo para ser usada no processo. O grande segredo desse processo e que limitava sua realização até então eram as válvulas. Precisava-se de válvulas que controlassem pressão e

velocidade de maneira muito rápida. O processo já era conhecido há muito e sabia-se que funcionava mas para haver uma viabilidade comercial, a limitação estava nas válvulas. Houve um grande avanço da eletrônica no comando rápido das válvulas e um mecanismo totalmente novo, muito rápido para controlar velocidade e pressão da água na entrada do molde. Esse é o segredo básico da água. O processo não tem segredo nenhum.

Esse processo pode ser adicionado a outros processos especiais, por exemplo, eu tenho uma raquete de tênis de praia, tenho dois PPs fazendo essa raquete, um num grade fazendo a estrutura da raquete e outro grade onde vai bater a bolinha. Isso foi mostrado recentemente numa feira na França. Então o canal oco dessa estrutura é formado pela água, o equipamento foi batizado pela Battenfeld de “aquamould” e a área de contato é um segundo PP e é produzido num único processo. Num processo convencional, haveria necessidade de duas injetoras, um processo de colagem, usaria muita matéria-prima, o ciclo seria longo. Aqui houve economia de matéria-prima, de processo e de ciclo, com a refrigeração interna com água. Toda a estrutura da raquete fica oca. Dá para ver o detalhe de um material e outro feito num único processo. A máquina em questão é uma máquina especial tem um cilindro de injeção convencional que é onde vai fazer a estrutura, um segundo cilindro que é onde vai fazer a estrutura da parte onde vai bater a bolinha e o equipamento do controle de água.

Esse é um processo bastante novo. Não como a injeção a gás,



que é um processo consagrado. Tem-se no Brasil, de clientes da Battenfeld, cerca de 50 equipamentos trabalhando com gás há cerca de 13 anos. É um processo bem conhecido, principalmente na indústria automotiva e para a indústria eletroeletrônica, grande ponto de aplicação do gás. Para a água, ainda há muitos testes a realizar. Na Europa, as principais empresas que estão fazendo teste são a Basf, a Bayer, a DuPont, a Rhodia – inclusive com equipamento próprio – a Schulman e a GE. Os principais materiais usados com sucesso têm sido o náilon 66 e o PP. Principalmente esses dois têm encontrado grande nicho de aplicação. Estão sendo feitos testes com policarbonato, ABS, PC/ABS e PBT em mais uma série de aplicações e de materiais. Como se trata de um processo muito novo, a indústria se mostra muito reticente em lançar alguns produtos. Então os produtos são poucos. Tem o turbo para caminhão e 27 produtos em teste. É um processo bastante novo, está-se estudando o que acontece com o choque térmico da água diretamente na resina, cristalização, em alguns casos o náilon pede que a água seja aquecida previamente. Tem um material para retardar essa cristalização especificamente. E

quais são, no final, as vantagens? Resfriamento intenso na parte interna do molde; redução do tempo de ciclo e do peso da peça, que implicam em redução de custo; elimina marcas de contração (os “rechupes”); superfícies lisas nas partes ocas e moldagem de parede acima de 20mm. Quando o processo foi lançado, a imprensa especializada divulgou que a injeção a água substituiria a injeção a gás, mas na verdade ela é complementar, pois para peças com parede de menos de 20 mm e forma geométrica, a injeção a gás tem vantagem. Na faixa de 4 a 20 mm, a vantagem é do gás, de 20 em diante, a vantagem é da água. Não é um processo para substituir a injeção auxiliada por gás, é um processo complementar. Finalizando, o palestrante falou um pouco sobre a Battenfeld, uma empresa tradicional fabricante de máquinas para a transformação de plásticos, com uma linha bastante grande, que tinha máquinas para extrusão por sopro, poliuretano e, numa decisão estratégica, decidiu-se pela extrusão de tubos, de perfilados, de filmes, principalmente injeção. A matriz fica na Alemanha, muito próximo de Dusseldorf. Como o processo é muito novo e teve bastante repercussão durante a Feira, ocorrem muitas consultas, mas a

Battenfeld tem tomado um certo cuidado, porque ainda não são bem conhecidas as limitações do processo. Em janeiro devem ser divulgados alguns estudos e deve-se ter mais informação com relação à matéria-prima, o ranking, as limitações, o que acontece. Em função das vantagens já mencionadas, porém, é um processo com bastante futuro.

Passando às perguntas dos participantes, Marcos Cardenal destacou que:

- Necessariamente, não é necessário usar ar comprimido para a retirada da água, uma vez que ela sai por gravidade, a 60° C aproximadamente e o resíduo que fica na peça evapora, sem problema nenhum. Mas há aplicações com ar comprimido também.

- Estudos minuciosos feitos pela IKV para avaliar todas as variáveis que compõem o custo de uma peça feita pelo sistema de injeção normal, por injeção auxiliada por gás e por água demonstraram que, estabelecendo-se o custo de uma peça inteira como sendo 100, a mesma peça por injeção a gás teria valor 50 e por água 35.

- Uma das limitações tanto do processo de gás como de água é o controle da espessura da parede. A água ainda ameniza esse problema, conforme mencionado anteri-

ormente. Quando se necessita de uma peça com uma espessura de parede determinada, nenhum dos dois processos seria indicado.

- Não se precisa de uma injetora especial para os dois processos. A máquina que injeta dois componentes é uma máquina especial. Uma injetora convencional que tenha um controle eletrônico (normalmente as fabricadas a partir de 1988) pode receber uma interface para “conversar” com o equipamento de gás ou água.

- Quanto às variações nas dimensões, para os dois processos, na parte externa o brilho e a superfície são perfeitos. Isso é válido para o dimensional externo, porque toda contração volumétrica ocorre internamente. Na peça inteiriça, a compensação para a contração é o recalque que, dependendo da geometria, não alcança toda a peça. Toda variação volumétrica é compensada pelo gás e pela água jogando material contra a parede, então o dimensional interno pode variar bastante, mas o externo fica perfeito.

- Indagado sobre a possibilidade de usar o processo com compostos e fibras de vidro, o palestrante respondeu que já há um histórico grande em relação ao processo de injeção a gás. Em ambos os processos, e mais especificamente no gás, há um leque muito grande de materiais que podem ser utilizados, havendo os mais fáceis e os mais difíceis. Entre os mais difíceis, passíveis de processamento a gás, estão os termofixos, a utilização de peças em baquelite, por exemplo. A aplicação do gás é possível, da água ainda não há informações.

- Em relação à contração dimensional da peça em relação ao

molde, destacou que as peças usadas tanto na injeção a gás como a água normalmente não são peças de precisão, com exceção de algumas peças automotivas. No gás o histórico é muito bom e, por enquanto, a água tem acompanhado o gás. Há uma estabilidade bem superior à da peça inteiriça. Na injeção tradicional a contração é compensada pelo recalque, só que nesse caso se coloca tensão na peça e essa tensão pode ser prejudicial para determinadas aplicações. Com gás ou água é feito o recalque, mas se mantém o dimensional externo e a aparência, que é prejudicada pelo “rechupe” na injeção tradicional..

Polímeros Biodegradáveis e seus desafios – Derval dos Santos Rosa/Universidade São Francisco

O prof. Derval dos Santos Rosa, da Universidade São Francisco, após as saudações iniciais, começou sua apresentação com um gráfico com a evolução da produção dos principais materiais nos Estados Unidos, onde se destacam os polímeros, a partir de 1930. A seguir, reportou-se a William F. Smith (2001), que no livro “Ciências dos materiais” menciona as principais características desejadas nos novos materiais: - utilização em temperaturas cada vez mais elevadas (motores a jato); - características supercondutoras (equipamentos eletrônicos de maior velocidade); - melhor relação resistência mecânica/peso (uso em aviões e veículos espaciais); - grande resistência à corrosão/degradação. Destacou que estas aplicações têm trazido para o homem alguns problemas ambientais que estão

preocupando cada vez mais, como é o caso do resíduo descartado que, segundo o IBGE, é 80% colocado a céu aberto, gerando um desequilíbrio no nosso ecossistema. Dentre as possíveis soluções, citou os biodegradáveis, materiais relativamente novos, que começaram a surgir na década de 60, primeiramente na parte de aplicações medicinais do tipo sutura e outros tipos de aplicação. Os estudos iniciais, motivados por uma aplicação, não raro relegaram o custo a um 2º plano, Como os materiais são recentes, um dos maiores desafios diz respeito, inicialmente, ao entendimento do que é o processo de biodegradação. As citações que seguem definem os tipos de biodegradação:

- direta: ação de enzimas;
- indireta: oxidação e metabolização;
- microbiológica: degradação mecânica;
- bioerosão;
- conversão de material insolúvel em água para material solúvel;
- perda física da matriz polimérica por uma variedade de processos

O entendimento do processo de biodegradação é importante para que se chegue a um consenso, de forma que a comunidade comece a entender exatamente o que está sendo tratado. Segundo a norma ASTM, biodegradação “- é um processo conduzido por bactérias, fungos ou enzimas, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando resíduos não tóxicos e seguros ao meio-ambiente”. Este processo está ocorrendo bastante nos últimos anos e algumas aplicações

são oriundas de duas famílias principais de materiais, os chamados polímeros sintéticos e os polímeros naturais. Dos polímeros sintéticos podem ser citados os que vêm sendo bastante relatados em alguns países da Europa e Estados Unidos, os poliésteres como a poli-(ϵ -caprolactona) (PCL), as famílias dos polihidroxiácidos, ou seja, butiratos ou os copolímeros com hidroxibutirato-co-valerato, as polidioxanonas, os derivados de ácido láctico e ácido glicólico. Em resumo, há uma série de materiais no mercado, mas a grande vantagem de alguns deles é o custo. Já por outro lado, as famílias dos polímeros naturais apresentam materiais de menor custo, ao lado de algumas desvantagens, em termos de exigência de propriedades seja mecânica ou térmica. Por sua vez, temos nesta família compostos derivados de ácido láctico, polissacarídeos, celulose, amidos. Estas aplicações hoje no mercado são crescentes. Nos 7 a 8 anos de estudo do assunto na Universidade, tem notado aplicações na parte de adesivo, componentes de calçados, dispersantes, moldes, na agricultura e na área de pesticidas. Na área médica também houve um avanço bem significativo. Embora nem sempre usado com características biodegradáveis, dependendo dos níveis de substituição dos grupos hidroxilas, o acetato é largamente empregado em recipientes transparentes, cabos de ferramentas, filmes e folhas utilizadas para empacotamento, etc. Para atingir o objetivo da biodegradabilidade, os novos materiais precisam ter ligações químicas hidrolisáveis ao longo de suas cadeias e serão mais atrativos na medida do equilíbrio entre as propriedades físicas e a biodegradação.

Surge então a questão de quais são os verdadeiros desafios para esta área. É uma resposta difícil, que não pode ser única. Pode-se mencionar: - o desenvolvimento de ensaios de biodegradação, visando o entendimento completo de seus mecanismos; - o desenvolvimento de biodigestores a custos módicos que permitissem, por exemplo, minimizar os resíduos despejados no meio-ambiente; - a mudança estrutural e na composição dos polímeros existentes através da copolimerização ou aditivação; - a obtenção de misturas/blendas com propriedades mecânicas, térmica e biodegradação adequadas e com baixos custos.

É importante citar o que vem dizendo a literatura a respeito de biodegradação. Para alguns materiais isto ainda está muito confuso mas, de uma maneira geral, percebe-se que existem duas etapas principais, ou seja, uma degradação hidrolítica e em seguida uma degradação enzimática. Na primeira fase existe o ataque da molécula de água preferencialmente em algumas regiões dos materiais na fase amorfa, buscando a redução da massa molar; numa 2^a. etapa, que seria o ataque enzimático, ocorre uma diminuição bastante acentuada da massa molar. Na degradação hidrolítica, há um ataque superficial homogêneo de toda estrutura e posteriormente a difusão da água no interior do polímero, promovendo a quebra das ligações ésteres por hidrólise. Com relação à degradação enzimática, têm sido contraditórios os estudos de avaliação dos seus mecanismos. Na maioria dos casos, a contribuição enzimática está baseada apenas na correlação entre *in vitro* e *in vivo*. A literatura não mostra preocupa-

ção com o entendimento do mecanismo desta biodegradação para que depois possa ser melhorada. Ilustrando este mecanismo de biodegradação, de uma forma resumida, para o caso do acetato de celulose, pode-se dizer que há produção basicamente de CO₂ e água no processo aeróbio e de CO₂ e CH₄ na decomposição anaeróbia.

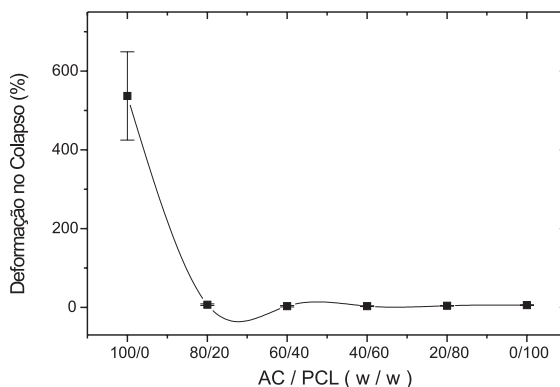
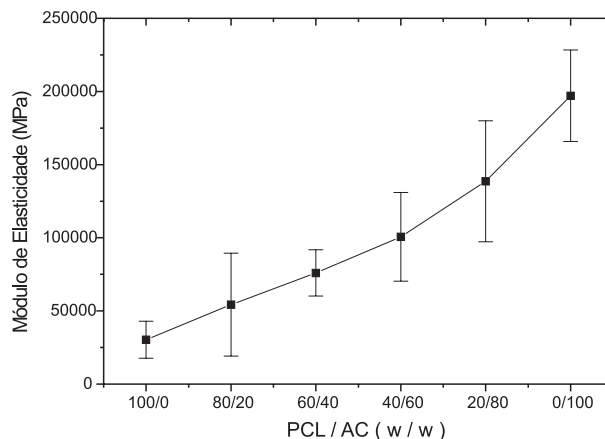
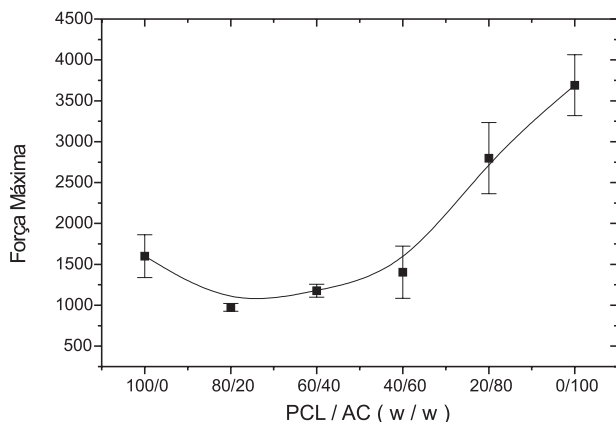
O entendimento do processo de biodegradação é importante para que se possa de alguma forma corroborar com a melhoria do processo. É importante conhecer os fatores que interferem na biodegradação: - estrutura química; - pH (alteração na hidrólise); - irradiação; - temperatura (microrganismos, hidrólise); - morfologia (cristalino ou amorfo); - tamanho da cadeia (massa molar); - presença de aditivos; microrganismos (fungos ou bactérias).

O palestrante apresentou a seguir alguns casos e resultados parciais do trabalho que vem desenvolvendo junto à Universidade São Francisco, entre eles o desenvolvimento de novas misturas buscando acentuar a biodegradação. Um deles é o trabalho de um aluno de mestrado que estuda a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e a biodegradação de poli-(ϵ -caprolactona), um poliéster com diferentes proporções de acetato de celulose. Como o título do trabalho deixa claro – “Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e a biodegradação de blendas de poli-(ϵ -caprolactona) com acetato de celulose” (Fábio do C. Bragança), o objetivo é preparar e avaliar estas blendas e acompanhar as propriedades. É sabido pela literatura que o acetato de celulose, dependendo do grau de substituição dos grupos OH, a acetilação muda muito a

estrutura do material e por sua vez altera sua biodegradação. O gráfico mostra o comportamento mecânico das misturas dos materiais em diferentes proporções, além da análise dos polímeros poli-(ϵ -caprolactona) e do acetato de celulose.

com amido visando à obtenção de novos materiais que apresentem menor tempo para a degradação; - avaliar e caracterizar a biodegradabilidade desses materiais quando expostos em lodo ativado. Este trabalho teve também como objetivo a adequação do laboratório, da

a produção de CO_2 . Esse trabalho foi acompanhado por 60 dias, mas há outros trabalhos, no próprio grupo em que o acompanhamento do processo de biodegradação foi próximo de 300 dias. No presente trabalho, estava sendo avaliada a incorporação do amido nestes três



No segundo trabalho, “Avaliação e caracterização de novas blendas poliméricas” (Bruno L. M. Franco) está sendo alterada a estrutura do amido num processo de gelatinização. Neste caso observa-se uma perda das propriedades de resistência à tração tanto para os materiais PCL, PHB, PHB-V quanto para as suas misturas com amido; no caso do alongamento, houve um aumento para o caso do PHB-V quando adicionado o amido. Os objetivos eram: - preparar blendas de PCL, PHB e PHB-V

montagem do processo de avaliação da biodegradação. Basicamente é um processo onde se tem uma biodegradação aeróbia, ou seja, com a presença de oxigênio. Faz-se o acompanhamento da biodegradação através da monitoração da quantidade de CO_2 produzido; elimina-se a entrada de CO_2 , deixando apenas a entrada do oxigênio. Os reatores têm estes dois sistemas antes de chegar no reator e dois sistemas onde complexa o dióxido de carbono produzido. Quanto mais biodegradável, maior

materiais. As principais conclusões foram: - aumentando-se a quantidade de amido nos materiais, ocorre uma perda da resistência à tração; - o PHB puro apresentou maior taxa de degradação quando submetido em lodo ativado; - o aumento da quantidade de amido nas blendas de PCL e PHB-V aumentou a taxa de degradação dos mesmos; - os materiais desenvolvidos nesse trabalho apresentaram propriedades similares a vários artefatos fabricados com plásticos convencionais, o que pode levar fu-

turamente à substituição desses produtos por polímeros biodegradáveis.

Dentro da vertente de desenvolver novos métodos de biodegradação, está sendo desenvolvida uma nova metodologia para avaliar a biodegradação através da mudança de rugosidade de polímeros conhecidamente biodegradáveis. Está-se comparando a mudança de propriedade mecânica e até de biodegradação por produção de CO₂ e verificando como é o comportamento da rugosidade. Embora novos materiais sejam assunto de interesse, tem sido enfatizado o estudo para o aumento da biodegradação, buscando digestões, trabalhando também com fezes de diversos animais e com compostagem de solo.

O Laboratório de Polímeros Biodegradáveis e Soluções Ambientais está localizado na cidade de Itatiba/SP, na Universidade São Francisco. Dentre os objetivos tem-se: - o desenvolvimento de metodologia para avaliar e aumentar a biodegradação, visando minimizar os problemas ambientais; - a obtenção de novos polímeros biodegradáveis com baixo custo e propriedades adequadas, além do desenvolvimento de processos de reciclagem de materiais poliméricos visando novas alternativas e/ou aplicações.

Na parte de reciclagem, por exemplo, tem-se trabalhado com resíduos automotivos de borracha de vedação de carro, com o desenvolvimento da reciclagem mecânica de resíduo industrial.

A seguir são apresentados os títulos de outros trabalhos que estão sendo conduzidos no laboratório: 'Avaliação da biodegradação aeróbia do PHB, PHB-V e PCL em

solo compostado' (Rubens Pântano F^o), 'Efeito da irradiação na biodegradabilidade do PHB e PCL em solos de compostagem com diferentes pHs' (Carlos Eduardo O. Santos), 'Avaliação do efeito do envelhecimento térmico na biodegradabilidade do PHB, PHB-V e PCL em compostagem de solo' (Túlio C. Rodrigues), 'Dimensionamento da degradação do PHB e PHB-V, submetidos em solo compostado e húmus por meio da variação da rugosidade' (Nivaldo T. Lotto), 'Desenvolvimento de reciclagem mecânica de resíduo industrial de poliuretano e a caracterização dos produtos obtidos' (Cristina das G. F. Guedes).

Finalizando, o prof. Derval agradece a todos que têm possibilitado as pesquisas – FAFESP, Dow Chemical, Copersucar/PHB do Brasil, Usina de Compostagem de Araraquara/SP - à Universidade São Francisco, professores e alunos de sua equipe: profs. Drs. Maria Regina Calil, Queenie Siu Hang Chui, Andréa Graf Pedroso, e alunos profs. Cristina das G. F. Guedes e Rubens Pântano F^o, Daniela R. Lopes, Fábio do C. Bragança, Fabrício Casarin e Nivaldo T. Lotto.

Ao final da apresentação o Prof. Derval respondeu a algumas perguntas dos presentes, resumidas a seguir:

- Comentou-se que os polímeros biodegradáveis têm um mercado interessante, que é na parte médica. Já para o setor de embalagens, como geralmente são feitas de plástico, derivado de petróleo, uma fonte não-renovável, seria mais interessante que o plástico não fosse degradável, porque assim o material poderia ser reciclado infinitas vezes, evitando

uma série de problemas causados pela degradação. Indagado sobre sua posição a respeito, o prof. Derval disse que não vê uma única solução, mas que a grande questão, nesse caso, é a cultural. Sabe-se que há um problema ambiental, que o homem está provocando um desequilíbrio, mas há várias questões a serem consideradas, como a reciclagem, a biodegradação, o gerenciamento do pós-consumo. Nesse último caso, embora difíceis, são várias as soluções envolvendo a organização de um sistema de gerenciamento de resíduos e a linha em que está trabalhando é uma delas. As comunidades, as ONGs estão aumentando, e isso é bom, só que o avanço dos materiais é algo que não tem como segurar. No que diz respeito às embalagens, o custo é um fator muito importante, por isso o prof. Derval escolheu trabalhar com aplicações tecnológicas, junto a uma Faculdade de Engenharia, mas com alguns valores agregados. Por exemplo, potes de produtos de beleza com algumas coisas mais sofisticadas, ou seja tem-se que pegar alguma inovação com algum valor agregado que ajude. Deve-se avaliar o custo do material dentro do preço do produto. Será que é o que pesa mais?

- Uma segunda colocação foi feita por um representante da BASF, que comunicou o lançamento do Ecoflex, um poliéster biodegradável, para o qual se tem encontrado uma barreira no mercado. Tratando-se de um produto de base sintética, com origem no petróleo, terá que ser misturado um produto orgânico, um PHB, por exemplo, para começar a comercializar. O prof. Derval comentou que este momento está sendo bas-

tante propício à formação de parcerias mas que, embora veja em universidades estudos extremamente acadêmicos, não encontra o apoio desejado nas empresas quando busca nelas os recursos para pesquisa científica voltada para tecnologia, chegando até a ter dificuldade de conseguir amostras.

- Complementando a preocupação do participante que colocou o problema da degradação dos plásticos, foi informado que na Alemanha já existe uma usina de depolimerização, onde se parte de um polímero, faz-se a depolimerização catalítica e se chega ao monômero original, inclusive com processo de purificação. Isso pode ser viabilizado a nível mundial, dependendo dos custos de coleta. O polímero teria de chegar à usina com um custo de US\$ 100.00 a tonelada, para compensar o custo do processamento e chegar a um custo competitivo. O eteno, por exemplo, chega na faixa de US\$ 450.00 a tonelada. Como nos lixões existe muita matéria-prima, deve chegar um momento em que ocorra a viabilidade econômica.

- Uma outra questão foi sobre os incentivos fiscais existentes, uma vez que existem várias correntes, como a de reciclagem, a ecológica, etc. A proibição de certos produtos, como ocorre na Europa, vem chegando ao Brasil. A pergunta é: qual o tipo de incentivo que se tem dentro das empresas, no Brasil e fora, bem como junto aos Governos? O prof. Derval, reconhecendo não ser um expert na área, afirmou que existem incentivos para as pequenas empresas. Dependendo da linha de pesquisa, por exemplo, informática ou outra coisa, 2% do valor investido em pesquisa não pode ser recolhido. Com relação a venda, isenção

de impostos, taxaço, etc, o Brasil está apenas começando

A utilização de filmes de UHMWPE em proteção balística – Dirceu Feijó, DSM South América

O eng. Dirceu Feijó iniciou sua palestra com uma apresentação da DSM, uma empresa petroquímica holandesa não muito conhecida no Brasil, situada em Heerlen, no sul da Holanda. É uma empresa química altamente integrada, com vendas superiores a 8 bilhões de euros. Com 21.700 funcionários espalhados por todo o mundo e empregando 1.800 pes-

e resina poliéster. A DSM está trabalhando com uma visão para 2005 baseada em foco e valor, ou seja, a empresa quer se concentrar em posições globais de liderança em atividades de alto valor agregado, de mercados de rápido crescimento e lucros estáveis independente de sazonalidade, o que vai de encontro a investimento em materiais de performance, como Dyneema, e especialidades (química avançada e biotecnologia). Exemplo disso é a recente aquisição dos Laboratórios Roche.

O tema da apresentação é o Dyneema, filme de UHMWPE usado em proteção balística, cujo histórico é apresentado a seguir

A História do Negócio Dyneema

1978	DSM descobre e desenvolve o processo gel-spinning
1986	Início da planta piloto de Dyneema no Japão
1990	Início da produção para comercialização do Dyneema na Europa
1993	Início da produção do Dyneema UD na Europa
1996/7	Expansão: +2 linhas de fibra; Nova geração de tecnologia
1998	Expansão da capacidade de produção do Dyneema UD
2001	Início da 4ª linha de produção de fibra na Europa
2001	Início da linha de Dyneema UD nos EUA
2002	Início da construção da 5ª linha de produção de fibra na Europa

quisadores, a DSM apresentou em 2000 um lucro de 560 milhões de euros e está presente com escritórios e sites produtivos na América do Norte e do Sul, na Ásia e na Europa, onde sua presença é mais forte. Dentre alguns produtos importantes produzidos pela DSM está a borracha EPDM, produzida em Triunfo (RS), acrilonitrila, caprolactama, ingredientes para panificação, o Dyneema, farmacêuticos, ingredientes para alimentação, melamina, fertilizantes

O crescimento do mercado é muito rápido e todo esse investimento vai correndo atrás da demanda. O Dyneema tem várias aplicações: - em cordas e cabos navais, cabos e plataformas off shore, sendo a Petrobrás um cliente em potencial aqui no Brasil; - outra importante aplicação é a balística, na blindagem de veículos, helicópteros, barcos, capacetes, coletes à prova de balas; - redes de pesca também são uma grande aplicação, além de outras aplica-

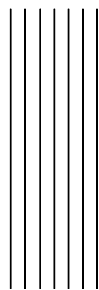
ções de lazer e esporte. Segue breve histórico sobre a DSM High Performance Fibers. Com 180 funcionários no mundo, a empresa é

O gráfico que segue mostra um polietileno normal e outro com orientação molecular, obtido através do processo gel-spinning,

de tenacidade é também bem superior e o alongamento na ruptura é levemente maior que o da aramida. São características das fibras de Dyneema: altíssima tenacidade, baixa densidade, alta resistência ao impacto, boa resistência química e a UV, resistência à abrasão e flexibilidade, boa processabilidade. O fator limitante é a temperatura, por ser um polietileno. As aplicações balísticas podem ser tanto para a balística pesada, na produção de painéis de proteção contra rifles, capacetes, veículos, helicópteros e barcos, como para balística leve, em coletes à prova de bala contra arma de mão, que é o que se está desenvolvendo bastante no Brasil. Há uma faixa que cobre praticamente todo tipo de armas e munições, desde armas de mão, conforme se pode verificar no quadro na página seguinte.

Fibras de Dyneema

Dyneema é uma fibra de polietileno; extremamente resistente devido a sua alta orientação molecular



Dyneema



PE normal

relativamente pequena comparada com toda a DSM. O investimento total até hoje foi de US\$ 50 milhões e a produção de fibra é de 150 mil toneladas/ano, com vendas para o mundo todo. Localizada no Sul da Holanda e espremida entre a Bélgica e a Alemanha, lá estão concentradas a produção, pesquisa e desenvolvimento, vendas, marketing e assistência técnica. No laboratório de suporte ao cliente são produzidas e testadas as mais diversas aplicações do Dyneema, uma fibra de polietileno extremamente resistente devido à sua altíssima orientação molecular.

patente da DSM. Uma grande diferença é o preço: o quilo do polietileno é em torno de US\$ 1.00, e o do Dyneema de US\$ 65 a 70 por quilo, por isso a blindagem do veículo não é barata.

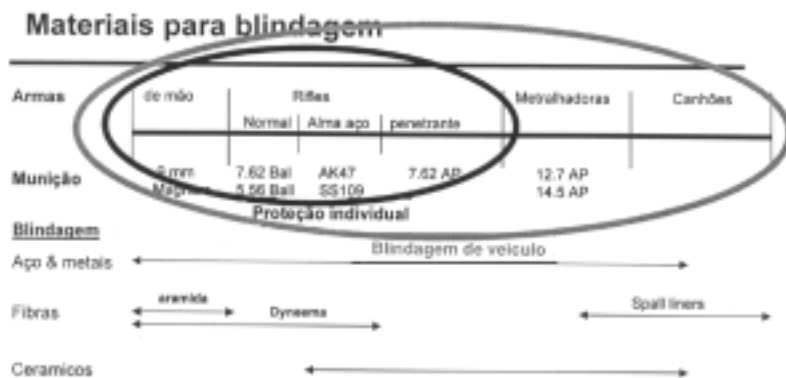
Pelo quadro das propriedades das fibras utilizadas em balística, observam-se as vantagens do Dyneema sobre a aramida, outra fibra utilizada no mercado. A densidade do Dyneema é bem mais baixa, o que é importante em blindagem porque o peso é crítico; a densidade do Dyneema é inferior à da água; a tenacidade também é superior à da aramida; o módulo

As fibras de aramida garantem proteção apenas contra armas de mão 9 mm, Magnum 44 e 357. Com o Dyneema já se consegue oferecer um nível de proteção para uma faixa maior, ou seja, para rifles, balas normais e com alma de aço. Se associado a um compósito com cerâmica, estende a proteção até contra arma piercing, com bala penetrante e é o que se chama de proteção individual, ou os coletes. O cerâmico consegue também oferecer resistência a metralhadoras e canhões. Uma blindagem de aço e metal consegue oferecer proteção para toda uma gama de armas e munições, porém a restrição é o peso. Os veículos bélicos, por sua vez, utilizam spall liners – retenedores de estilhaço usados para blindagem de veículos.

O palestrante apresentou amostras de Dyneema UD, um filme plástico que, quando prensado

Propriedade das fibras usadas em balística

	Dyneema 1ª ger.	Dyneema 2ª ger.	Aramida HT	Aramida CT
Densidade g/cm ³	0,97	0,97	1,4	1,4
Tenacidade N/tex	3,3	3,7	2,35	2,30
Módulo N/tex	101	120	52	62
Alongamento na ruptura (%)	3,7	3,8	3,6	3,3



numa prensa de alta performance, produz um painel balístico que protege contra rifles. Usando o Dyneema UD75-HB2 para proteção contra arma de mão não é necessária a prensagem, bastando a colocação de uma lâmina sobre outra para montar o colete. A seguir discorreu sobre o efeito trauma, muito importante no colete. Quanto menor o trauma, melhor o colete. No Dyneema UD o trauma é menor, por causa da sobreposição de quatro camadas de fibras a 90°, ligadas através de um elastômero termoplástico. Quando o painel é aquecido e prensado, ele se funde e aglomera, formando um painel rígido. As placas de Dyneema são a proteção mais leve possível, podem ser feitas em curva para ajudar na blindagem de veículos, são de corte fácil e a única proteção para o nível NIJ III sem o uso de cerâmica ou aço.

O eng. Feijó comentou, então, o mecanismo de absorção de energia dos painéis balísticos de Dyneema, que se baseia em três pontos: o corte das fibras, a delaminação das camadas sobrepostas que formam o painel e o alongamento da fibra. A energia cinética da munição é absorvida na primeira metade do painel, com o corte das fibras, que se fundem com a bala; o resto da energia cinética

pára na metade traseira com a delaminação das camadas e o alongamento das fibras, funcionando grosseiramente como as redes. Vários países adotaram o Dyneema em coletes ou em painéis. No Brasil, a polícia militar de São Paulo e de Minas Gerais já usam esse material e, recentemente, também a polícia civil de São Paulo.

O Dyneema UD com duas camadas de 130g/m² está sendo bastante empregado na blindagem de veículos civis e militares, barcos e peças com geometria complexa. O material melhora também a produtividade dos spall liners usados na parte interna de veículos bélicos para reter os estilhaços quando o veículo é atingido por armamento pesado, bazuca ou canhão, reduzindo o ângulo da emissão do estilhaço e assim minimizando o risco de vida dos tripulantes.

Ao final da apresentação, o eng. Feijó respondeu às seguintes questões:

- Indagado se a DSM comercializa o ultra-alto para outras aplicações, para uso de outros transformadores, Feijó respondeu que o negócio de polipropileno e polietileno foi vendido para uma petroquímica árabe. Hoje, o Dyneema, o High Performance Fibers, é cliente dessa petroquímica

para a obtenção da matéria-prima, mas se produzia todo tipo de polietileno também. A DSM não tem contrato de exclusividade para a compra do polietileno, mas o usado para o Dyneema é um polietileno especial, que vem na forma de pó e talvez não seja fácil arrumar outro fornecedor para esse tipo de polietileno.

- Sobre o fato de o PE do qual se falou ser concorrente do Spectra, o palestrante explicou que a DSM descobriu o processo de fabricação desse outro polietileno, patenteou, cedeu a patente de produção para a atual Honeywell, produtora do Spectra. Em contra-partida, a Honeywell descobriu a patente de produção do UD, que é o material de blindagem, registrou a patente e cedeu para a DSM. Então existe uma cessão de patentes em ambos os lados e que deve estar vencendo em 2003.

- Quanto à tecnologia do gel spinning, Feijó informou que, a grosso modo, o polietileno vem em forma de pó, é dissolvido, é como se fosse extrudado e as fibras saem como se fosse um chuveiro. O processo de obtenção da fibra de alta resistência é sob tração, dessa maneira as fibras são alinhadas, através de mecânica, de tração.

- Finalizando, o palestrante falou como a DSM vende seus produtos. No caso do UD, o produto vendido para blindagem é um filme. Na verdade, é uma sobreposição de fibras que nem se consegue ver, cobertas como se fosse um sanduíche com um filme de polietileno sem propriedade balística nenhuma, exclusivamente para proteção das fibras. Para aplicações como cabos, cordas, é fornecido o fio em carretéis.

Copolímeros estirênicos: novas características e aplicações – Robert Huber, BASF

Antes de iniciar sua apresentação sobre um novo polímero, o styroflex, o palestrante teceu algumas considerações genéricas que considera interessantes para o mercado de plástico. Comentou que o segmento vai crescer muito em consumo nos próximos anos, havendo previsão de se passar das atuais 180 milhões de toneladas para 300 milhões em 2010. Embora a América do Sul deva crescer numa proporção maior do que o mercado total, a região mais importante será a Ásia. Os polímeros que devem crescer muito são o PET e o polipropileno; os que devem perder são o PVC e o polietileno de baixa densidade. Atualmente se tem os grandes blocos de commodities formados pelo polipropileno, polietileno, PVC, poliestireno e os plásticos de engenharia e um grupo pequeno de alta performance. A Basf está participando em quase todos os segmentos, tipos e famílias de polímeros e há uns 30 anos imaginou que a estruturação dos plásticos seria 1/3 de alta performance, 1/3 de plástico de engenharia, intermediários e 1/3 de commodities. A realidade se mostrou diferente: o plástico de alta performance é 1% do mercado, os plásticos de engenharia aproximadamente 20% e 80% são commodities. Havia duas tendências, primeiro *down grading* de muitas aplicações que usavam os polímeros mais nobres, mas os polímeros básicos, commodities, melhoraram o comportamento, mas ainda têm algumas limitações e o Styroflex que será apresentado

é como um aditivo para atingir algumas características que os polímeros estirênicos normalmente não têm. O Styroflex é um elastômero termoplástico, TPE, em seqüência de blocos duro-macio de estireno e butadieno, tendo uma fase contínua da borracha que dá uma estabilidade térmica, um baixo índice de amarelamento em comparação com os outros da mesma família, tendo uma polaridade alta e uma rápida recuperação de alongação, propriedade que normalmente não se espera da família poliestireno. A estrutura patenteada pela Basf tem os dois blocos do fim em estireno e dentro a alternância butadieno-estireno-butadieno-estireno, que dá a propriedade de mola. Os diagramas que seguem comparam outros produtos da família SBS com o styroflex e apresentam suas principais propriedades.

Propriedades do Styroflex® 2G66

Propriedades	Unidade	Valores Típicos
Shore A/D		84/29
VST/A/B	[°C]	35/N.D.
Transparência, 4 mm	[%]	80
MVR	[ml/10']	13
Alongamento na ruptura	[%]	>650
Tração na ruptura	[MPa]	33
Res. Impacto Charpy, 23 °C	[KJ/m²]	sem ruptura
-30 °C	[KJ/m²]	sem ruptura
Peso específico	[g/cm³]	1,00

As propriedades mecânicas são muito interessantes, com alongação 600, 800% antes da ruptura e o impacto, nem a baixa temperatura rompe o entalhado. O diagrama de tensão e alongação apresenta a curva do styroflex muito parecida com dos SBS, que são normalmente os que têm 100% butadieno na fase macia. Na tem-

peratura de transição vítrea tem os dois, a baixa temperatura da fase do butadieno e o estireno com aproximadamente 90 a 100°C. Na estrutura dos elastômeros estireno/butadieno, é interessante o peso molecular um pouco mais elevado que dos outros SBS. Quanto à estabilidade térmica, com o funil a uma temperatura de 250° C em média aumenta a pressão dentro do funil, mas não com o styroflex, porque não ocorre o crosslinking do butadieno. Outra propriedade interessante é a polaridade. Por causa da estrutura, ele tem uma polaridade intermediária entre os TPUs, o PVC e os TPOs à base de poliolefinos, o que é importante para a aderência de tintas. Resumindo a primeira parte, o produto tem excepcional resistência ao impacto, sem quebra; tem uma boa recuperação elástica, boa trans-

parência, tem uma propriedade típica para os estirênicos - alta permeabilidade a oxigênio e vapor de água; tem uma resistência química superior e estabilidade térmica. O material já existe há cinco anos, mas não se buscaram novas aplicações até mesmo porque havia limitação na capacidade de sua produção. Como a Basf triplicou

a capacidade de 40 mil para 120 mil toneladas, já se pode procurar novas aplicações. Imagina-se inicialmente quatro campos de aplicações: - a idéia inicial era fazer stretch filme para embalagem alimentícia; - via compounding, para injeção, perfil, brinquedo; - modificador de impacto para estirênicos, principalmente; - compatibilizador entre polímeros que normalmente não têm aderência, como poliestireno e polietileno. Os presentes puderam avaliar amostras de filme, brinquedos e uma amostra de styroflex injetado com ABS transparente. Voltando aos filmes stretch e às exigências da legislação alimentícia para atender a esse mercado, o styroflex tem alta permeabilidade ao oxigênio e à água, o que é importante para embalagem de car-

ne fresca, para deixá-la vermelha e bonita e para impedir o “fog” no interior; alta resistência ao impacto – o filme de 12 microns resiste bastante; fácil processamento nas máquinas existentes que usam PVC ou polietileno. O que destaca o styroflex contra os produtos atuais é a memória. O styroflex tem uma boa elongação, ele estica e volta várias vezes antes de romper, o que não acontece com o PVC ou outro material que rompe mais facilmente ou não estica muito. Permeabilidade contra o oxigênio superior na mesma espessura, 12, 13 ou 14 microns; impermeabilidade ao vapor d’água também boa; a resistência ao impacto nessa espessura é quase três vezes mais que os filmes atuais, com o mesmo brilho e transparência. A estrutura indicada tem uma certa

aderência, puro não dá para processar, precisa de uma camada de EVA nos dois lados para não ter blocagem da bobina. Quanto ao processamento standart, ajuda uma extrusora com cilindro ranhurado (grooved) e/ou uma zona de alimentação refrigerada, temperatura de 190°C a 200°C, sem resfriamento interno, taxa de estiramento entre 1.1, 1 a 1.3, baixa tensão na bobinagem para evitar atrito muito forte, rolos guiados. Segundo uma avaliação de uma universidade da Alemanha, o styroflex pode rodar nas máquinas de embalagens, manual ou automática e dar um rendimento um pouco melhor. O styroflex não gerou um grande produto no mercado porque o custo ainda é superior. Antigamente os filmes de stretch de PVC eram de 20 a 22 microns, agora se con-

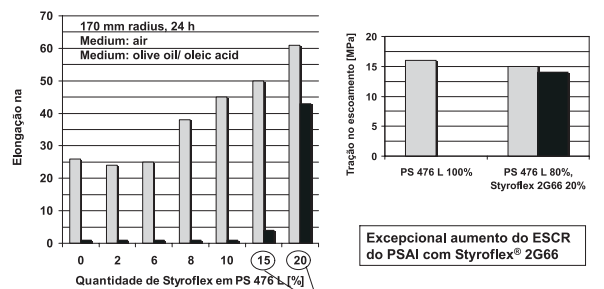
Styroflex® 2G66 como Modificador de Impacto para PSAI

-Influência no PS 476 L-

Propriedades	DIN/ISO	PS 476 L	PS 476 L+ 20 % Styroflex® 2G66
Módulo de Elast.	527-2 [MPa]	1900	1300
Tração Escoam.	527-2 [MPa]	24	22
Elonga. Escoam.	527-2 [%]	1.5	2.1
Elong. na ruptura	527-2 [%]	35	75
Charpy Entalhe	179/1eA [kJ/m2]	13	22
VSTB/50	306 [°C]	90	81
MVR 200/5	1133 [ml/10']	4	7.5

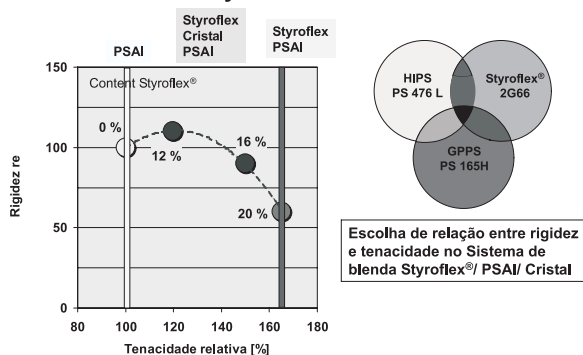


Influência do Styroflex® 2G66 em Environmental Stress Cracking Resistance de PSAI

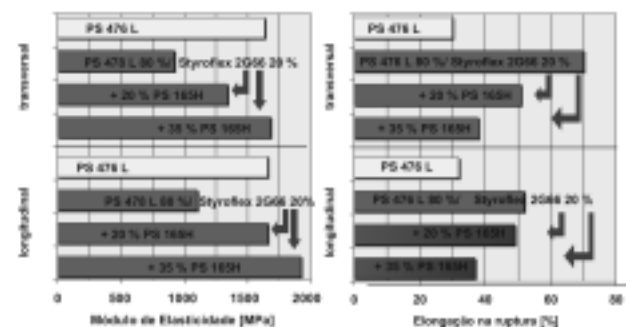


Propriedades com Styroflex®

- Sistema de Blenda Styroflex®/ PSAI/ Cristal -



Propriedades Mecânicas das Blendas Styroflex® 2G66/ PSAI/ Cristal



Unidade: S-KS/AS

segue fazer também de 14 microns. Como na Europa e no Japão existe uma forte discussão em torno do PVC, alguns clientes preferem o styroflex para filme. Uma outra aplicação ainda não muito aprofundada é como uma camada de adesivo nas tampas de copo de água. Foram feitos testes com filme de alumínio de 29 microns e dois testes com 10 e 7.5 microns de styroflex. O segredo desta aplicação é que não pode haver muita aderência para não rasgar o alumínio quando você tira, nem pouca, para não abrir sem força e perder a água. O certo é a faixa estar entre 5 e 1, com várias temperaturas, para ter a aderência com PET, PP e com o poliestireno, da maneira desejada. Uma outra aplicação importante para o styroflex seria como modificador de impacto usando o poliestireno de alto-impacto sozinho ou com cristal. A análise dos gráficos que seguem demonstra que o styroflex vai permitir uma escolha de propriedades

na blenda, como rigidez, resistência ao impacto, tenacidade e resistência química.

A blenda PSAI/Styroflex tem sido usada na Europa, em tampas de sorvete, por apresentar aumento da resistência ao rasgo e ao impacto a baixas temperaturas, boa impressão, processabilidade e resistência química, além de facilitar o corte e dificultar o começo de trincas. No ramos dos espumados estão sendo feitos testes com o uso do styroflex como modificador de impacto, havendo perspectivas de abertura de novas aplicações para os espumados. Finalizando, o palestrante comentou rapidamente a utilização do Styroflex em compostos, sua estabilidade UV e a resistência a solventes não-polares, que pode até levar a uma aplicação automobilística no futuro.

Indagado sobre a relação de custo em relação ao PVC e outros termoplásticos, Robert Huber informou que depende da quantida-

de, mas que o Styroflex é mais caro, estando a US\$ 2,20 – US\$2,30 o quilo, mas que ele vem com uma densidade de 0.99 a 1. Tem a vantagem da densidade, mas a desvantagem do preço.

Partindo do princípio de que as misturas de cristal GPPS em geral com copolímeros de estireno-butadieno geram produtos transparentes para extrusão principalmente e termoformagem, mas que essa propriedade não é atingida, principalmente na injeção, um dos participantes perguntou se existe alguma melhora na mistura com GPPS, em termos de transparência, com esse novo material. A resposta foi que com cristal não mistura muito bem. A transparência de 80 vai baixar para 60% na mistura com cristal. O styroflex não é indicado para misturar com cristal, isso seria mais para o styrolux, a SBS da Basf, e aí talvez no tri-blend o styroflex trouxesse um pouco mais de impacto do que a blenda só de cristal com styrolux.

Matéria elaborada por: Fátima S. Cordebello, secretária executiva da ABPol.