

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 24 (Série II) • Junho 1986



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **M.A.V. Ribeiro da Silva**
 Vice-Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário-Geral — **A. Romão Dias**
 Secretários-Geral Adjuntos
 — **Maria Cândida Vaz** e **Carlos N. Castro**
 Tesoureiro — **Edmundo G. Azevedo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Virgílio Meira Soares**
 Vice-Presidente — **Luís Alcácer**
 Relator — **Margarida Salema**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Vitor Lobo**
 1.º Secretário — **Ferreira Gomes**
 2.º Secretário — **Luísa Abrantes**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**
 1.º Secretário — **Raul Barroca**
 2.º Secretário — **José Luís C. Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Ribeiro da Silva**
 Secretário — **Duarte Costa Pereira**
 Vogal — **Baltazar Romão de Castro**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente — **A.J. Andrade de Gouveia**
 1.º Secretário — **F. Pinto Coelho**
 2.º Secretário — **Júlio A.M. Cunha Pinto**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário — **Carlos F.G. Gerales**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**
 1.º Secretário — **Ramôa Ribeiro**
 2.º Secretário — **Fernando M.S. Fernandes**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **César A.N. Viana**
 Secretário — **Carlos J.R.C. Romão**
 Vogal — **Manuel Nunes da Ponte**

EXECUÇÃO GRÁFICA — **PROENÇA, Artes Gráficas, CRL**
 Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39
 Telef. 68 77 28 - 69 09 54 - 69 09 69 — 1000 Lisboa

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

JOAQUIM J. MOURA RAMOS

Directores Adjuntos:

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS
 MARIA MATILDE MARQUES
 BELARMINO A. SALVADO BARATA

Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Educação em Química e Ensino da Química

Vitor D. Teodoro (IPED)

Química e Indústria

José da Costa Reis (CNP)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Energia

Fernando Jorge Pina (UNL)

Química de Materiais

Rui M. Almeida (IST)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (Fac. Farmácia Lisboa)

Computadores em Química

Fernando M.S.S. Fernandes (FCL)

História da Química em Portugal

A. Amorim Costa (Univ. Coimbra)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (Inst. Inv. Cient. Tropical)

Publicidade

MARIA MATILDE MARQUES
 Centro de Química Estrutural
 Complexo Interdisciplinar — IST
 Av. Rovisco Pais
 1096 LISBOA Codex — Tel. 57 26 16 — Ext. 266

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

(Horário de expediente: de 2.ª a 6.ª-feira
 das 10 às 13 horas)

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 24 (II Série) • Junho 1986

Editorial

SUMÁRIO

• Editorial.....	2
• Informações, actualidade.....	3

OS POLÍMEROS

Aspectos gerais

• Os polímeros, novos materiais de engenharia, <i>A.S.D. Pouzada, J.J.C. Cruz Pinto</i>	7
• Considerações gerais sobre aditivção em poliolefinas, <i>António Costa Faria</i>	12
• Identificação de polímeros, <i>M.ª do Rosário Marvão, C.M.A. Ribeiro</i>	16
• Caracterização de polímeros, <i>Mercedes Pais</i>	19
• Aplicação do método de Monte Carlo ao estudo de polímeros, <i>B.J. Costa Cabral</i>	23

Aplicações actuais e futuras

• Termoplásticos e termoendurecíveis, <i>J.C.M. Bordalo</i>	27
• O plástico na agricultura <i>J.M. Costa Reis</i>	28
• Os materiais plásticos no acondicionamento dos géneros alimentícios, <i>Lopes Costa</i>	31
• A embalagem de plástico na indústria alimentar, <i>Isilda Andrade</i>	34
• Métodos de ensaio e avaliação de desempenho de tubagens em termoplásticos, <i>A. Assunção</i>	36
• Polímeros condutores, <i>V. Sá da Costa, J. Lopes da Silva, A.M. Freire</i>	42
• Polímeros líquidos cristalinos, <i>J.J. Moura Ramos</i>	46
• Os polímeros como biomateriais, <i>Vera Sá da Costa</i>	48

A indústria química de polímeros

• Polímeros para a indústria têxtil, <i>W. Spohr</i>	55
• O PVC matéria-prima para a indústria de plásticos, <i>Luís Montelobo</i>	58
• O que são os poliuretanos, <i>M.ª Natália da Clara, Clara Santos, João C. Bordado</i>	60
• O fabrico das poliolefinas em Portugal, <i>C. Pires Martins, Carvalho Duarte</i>	67
• Léxico de termos da indústria de plásticos, <i>J.M. Costa Reis</i>	71

• Ad Hoc.....	26
• A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal — IV A análise química, <i>A.M. Amorim da Costa</i>	75
• Correspondência.....	79
• Congressos e conferências.....	80

Editorial

Os polímeros não são apenas os baldes e os alguidares de plástico. Os polímeros não são apenas esses objectos detestáveis em que tropeçamos nos nossos passeios pela praia e pelo campo. São também polímeros os elementos essenciais da nossa delicada maquinaria bioquímica. São polímeros alguns materiais de alta tecnologia que proporcionaram nas últimas décadas avanços tecnológicos espectaculares.

Basta olharmos à nossa volta para verificarmos que os materiais poliméricos invadiram todos os domínios da actividade humana: construção, indústria eléctrica e electrotécnica, agricultura, saúde, embalagem, aparelhagem doméstica, indústria automóvel, decoração, etc... Com as suas vertentes científica, tecnológica e comercial os polímeros influenciam decisivamente a vida das sociedades, continuando-se a observar a tendência, aliás crescente, para substituírem muitas matérias-primas tradicionais num número cada vez maior de aplicações.

Na sua grande maioria fabricados a partir do petróleo bruto e do gás natural, nem os chamados choques petrolíferos (que, como é do conhecimento geral, elevaram para valores altíssimos o custo destas matérias-primas), travaram a sua difusão. Agora que assistimos a uma descida igualmente espectacular no seu custo parece lógico esperar um incremento ainda mais acentuado do consumo dos polímeros com invasão de novos e importantes domínios.

Em Portugal, e sem grandes preocupações de exactidão, podemos apontar o quadro geral seguinte: a indústria produtora de matérias-primas plásticas fabrica cerca de 300 000 toneladas/ano gerando um volume de vendas de 40 milhões de contos e ocupa 2000 trabalhadores; a indústria transformadora é composta por 500 firmas com 15 000 trabalhadores, atingindo um volume de facturação de cerca de 70 milhões de contos. O consumo de plásticos por habitante é de cerca de 35 kg/ano. Correspondendo este valor a um dos mais baixos da Europa, onde há países com uma capitação três vezes superior, parece lógico admitir que o sector deverá conhecer a médio prazo um notável desenvolvimento, caso lhe sejam facultadas as necessárias condições de actuação.

A ideia de se publicar um número do Boletim dedicado aos polímeros resulta de se tratar de um domínio que tem no nosso país uma certa dimensão, quer do ponto de vista industrial quer do ponto de vista da investigação científica. E neste contexto surge a possibilidade de reunir contribuições de diversos sectores, de fomentar a aproximação tão desejável entre especialistas da Indústria e da Universidade. Por outro lado, o desenvolvimento rápido da química dos polímeros (com as suas características bem específicas) veio criar um certo vazio de conhecimento não só ao nível do cidadão comum como também entre os próprios técnicos e profissionais da química. Com efeito, para muitos químicos, habituados pela sua formação clássica a pensar apenas no comportamento das moléculas "pequenas", a problemática dos polímeros é ainda hoje um terreno virgem. Contribuir para o preenchimento deste vazio de conhecimento é também um dos objectivos deste número do Boletim.

Embora tenhamos tentado ter colaboração tão diversificada e qualificada quanto possível, não deixarão certamente de existir falhas. Estas poderão e deverão ser corrigidas através do debate e de novas colaborações que serão sempre bem-vindas.

Finalmente, não podemos deixar de agradecer ao Eng. Francisco Pedroso (CEL-CAT) e ao Dr. José da Costa Reis (CNP) a sua valiosa colaboração no planeamento deste número do Boletim.

A Direcção

Informações, actualidade *

A 33.^a Assembleia Geral da IUPAC e os polímeros

Reuniu-se o ano passado em Lyon (França) a 33.^a Assembleia Geral da IUPAC. Nela participaram cerca de 800 químicos de 37 países. A vastíssima actividade desenvolvida durante a reunião é relatada na edição de Dezembro de 1985 do *Chemistry International*. No presente número do Boletim da SPQ tem particular interesse referir o trabalho da comissão IV.2 que se ocupa de "Caracterização e propriedades de Polímeros". Para além de diversas reuniões de diferentes grupos de trabalho a comissão decidiu por unanimidade, na sequência de um relatório apresentado pelo prof. N. Platé (Univ. de Moscovo), a criação de um novo grupo de trabalho sobre "Polímeros líquidos cristalinos". Foi também formalizada a criação do grupo de trabalho sobre "A interacção dos polímeros sintéticos com os sistemas vivos" que já se encontrava em actividade embrionária.

Ao longo do próximo biénio (até à próxima assembleia geral) prevê-se a criação de novos grupos de trabalho no seio desta comissão; os temas mais prováveis serão: polímeros fotoactivos, condução eléctrica, durabilidade ambiental e permeabilidade.

"Os plásticos hoje e amanhã": uma brochura editada pela *Fédération des Industries Chimiques de Belgique* para utilização no ensino

O reconhecimento da necessidade de informar a opinião pública sobre a natureza dos materiais poliméricos utilizados na vida quotidiana esteve na origem desta publicação destinada essencialmente para ser utilizada no ensino secundário. Nela se encontram propostas para trabalhos individuais ou para actividades de grupo ou de sala de aula; a sua concepção é tal que permite a sua utilização como fonte de informações em cursos de química, física e tecnologia mas também em cursos de formação social, economia, geografia e ecologia.

* A elaboração desta rubrica contou com a colaboração de Ana Isabel Aguiar, João Francisco Martins, Jorge Manuel Lúcio, Jorge Rosário d'Oliveira e Pedro Carmona Ricardo, estudantes do 4.º ano do IST.

A publicação que tem 96 páginas e preço de 120 francos belgas pode ser solicitada para:

M.G. SCHEYS

Sécrétariat matières plastiques

Fédération des Industries Chimiques

Square Marie-Louise 49

1040 — Bruxelles BELGIQUE.

O problema da reciclagem dos polímeros: solução á vista?

Um dos problemas associados à utilização em grande escala de materiais poliméricos nos mais diversos domínios da vida quotidiana é a impossibilidade da sua reciclagem, o que conduz à acumulação dos resíduos. Uma firma americana declarou recentemente estar em condições de poder re-utilizar os detritos de polímeros da indústria têxtil (celulose, nylon, poliéster...). Os polímeros já usados seriam pulverizados mecanicamente em partículas de dimensões compreendidas entre 200 e 400 Å (Chem. Eng. News 63, 38, 1985). Estas partículas poderiam então ser utilizadas, quer em suspensão coloidal aquosa quer em pó seco, e a sua função seria a de reforçar as propriedades mecânicas de outros polímeros e/ou aumentar-lhes o volume.

A vantagem deste processo residiria no facto de as partículas obtidas serem pequenas o que conferiria propriedades homogéneas ao pó ou à solução coloidal. Resta no entanto saber se os ingredientes utilizados no fabrico original do polímero (corantes, anti-oxidantes, etc...) necessitam ou não de ser eliminados. Este aspecto tem implicações fundamentais sobre o preço de custo do polímero reciclado e sobre a credibilidade do processo. A resposta a este problema prevê-se para breve, quando forem obtidos por este processo os primeiros polímeros reciclados.

Curso de Mestrado em Engenharia dos Processos Químicos: Faculdade de Engenharia (Universidade do Porto), Departamento de Engenharia Química

Ano Lectivo: 1986/87.

Admissão: Licenciados em Engenharia Química ou áreas afins, ou Licenciados cujo currículo demonstre adequada preparação de base.

Candidaturas: Até 30 de Setembro de 1986.

Organização do Curso: Curso especializado com a duração de 2 semestres lectivos + Projecto de investigação com dissertação.

Áreas de Investigação: Reactores Químicos, Catálise, Processos de Separação, Energia e Controle, com aplicações nos domínios da biotecnologia, ambiente, novas matérias-primas, novas fontes de energia, reutilização de resíduos.

Coordenadores do Curso: Profs. A.E. Rodrigues, J.L. Figueiredo, M.A.S. Jerónimo.

Informações: Prof. J.L. Figueiredo, Faculdade de Engenharia, 4099 Porto, telefones 2 74 37, 38 28 08, telex 27323 FEUP P.

Nova molécula orgânica com uma estrutura surpreendente: a bola de futebol orgânica

Cientistas ingleses e americanos conseguiram recentemente sintetizar uma molécula de fórmula $C_{60}H_{60}$ e cuja estrutura é exactamente idêntica a uma bola de futebol oficial: poliedro de 32 faces das quais 12 são pentagonais e 20 hexagonais. Nos 60 vértices do "edifício" encontram-se os átomos de carbono estando cada um deles ligado a 3 átomos vizinhos (2 de carbono e 1 de hidrogénio) por uma ligação dupla e duas simples. Esta molécula foi obtida por irradiação com laser de um disco sólido de grafite. A sua elevada estabilidade sugere uma "estabilização por ressonância" semelhante à que se verifica por exemplo nas moléculas aromáticas. Este facto é no entanto surpreendente dado que, neste caso, os electrões deslocalizados não se encontram num dado plano.

Já foram aventadas várias soluções para baptizar a referida molécula: baleno, esfereno, e mesmo Buckminsterfulereno... (Adaptado de "La Recherche" n.º 172, Dezembro de 1985).

O sexo e a ciência nos EUA

Qual o lugar da mulher nas ciências, nos Estados Unidos? A situação neste domínio, e a sua evolução de 1976 a 1984, é apresentada num relatório da *National Science Foundation*: "Women and minorities in science and engineering", Washington, Janeiro de 1986. De acordo com o referido relatório, apenas 13% da população empregada nas áreas científica e de engenharia em 1984 é constituída por mulheres (contra 9% em 1976 e 12% em 1982). No entanto, esta percentagem de 13% encobre importantes disparidades. Por exemplo, enquanto que de cada quatro cientistas um é mulher, a relação numérica homem/mulher no domínio da engenharia é superior a 20:1. Nas ciências físicas e ambientais existem 11% de mulheres ao passo que em psicologia existem mais de 40%.

Idêntica discriminação se verifica ao nível dos salários. Em 1984 o salário das mulheres é de 71% o dos homens (75% em 1982). O salário das mulheres no domínio da ciência e da engenharia é inferior ao dos homens em todas as disciplinas e a todos os níveis.

Pelo contrário a taxa de sucesso escolar e universitário das mulheres encontra-se em forte progressão: 38% de mulheres "bachareis" em ciência e engenharia em 1984 contra 26% em 1970. Também a este nível se observam no entanto grandes disparidades entre disciplinas: 53% de mulheres diplomadas em ciências sociais contra 13% em engenharia. A mesma tendência se verifica no que diz respeito ao doutoramento.

Coca-cola: espermicida eficaz?

Datam de tempos remotos as tentativas para deter a corrida louca do espermatozóide para o óvulo. A versão moderna destas tentativa é a utilização da Coca-cola, usada em vasta escala nos países em vias de desenvolvimento sob a forma de "duches" vaginais post-coito. Esta prática, eventualmente surpreendente, parece ter acabado por encontrar uma explicação científica: a Coca-cola diminui fortemente a mobilidade dos espermatozóides numa proveta (N. Engl. J. Med. 313, 1351 (1985)). Das três variedades da "coke" é a **Diet-coke** aquela que apresenta propriedades espermicidas mais eficazes. Dado que a acidez destas diferentes variedades é semelhante, não é aí que se deve ir buscar a razão de ser destas propriedades espantosas... Quando a firma produtora revelar a sua fórmula "secreta" talvez seja possível descobrir o espermicida-milagre do futuro.

Multinacionais apostam na biotecnologia

O progresso da biotecnologia está a entrar numa nova fase. Até há pouco tempo os grandes investidores mantinham-se numa posição de observação atenta da evolução da indústria neste sector. Hoje em dia as grandes companhias multinacionais já começam a invadir a nova tecnologia quer através de acordos de cooperação com as firmas que arrancaram neste domínio, quer mesmo através da sua aquisição.

O terreno de aplicação das técnicas da engenharia genética é muito vasto mas é sobretudo no domínio da saúde que apostam a maioria das companhias. A Eastman Kodak anunciou recentemente a sua entrada neste domínio através de vários investimentos: um contrato (envolvendo algo como 30 milhões de dólares) com a Immunex Corporation para o fabrico do agente anticancerígeno interleukin-2; uma cooperação com a Cetus Corporation para o desenvolvimento de testes médicos; e ainda a criação de uma unidade de produtos farmacêuticos no seio da sua "Life Science Division". Este sector da Kodak foi criado recentemente e representa uma alteração importante da actividade tradicional desta companhia. Não é só a Eastman Kodak que aposta nos lucros potenciais da aplicação da biotecnologia à indústria farmacêutica: os gigantes Du Pont, Monsanto e ICI já haviam iniciado esse caminho.

Qual será a consequência para a saúde humana desta intensa actividade das multinacionais? Haverá certamente um rápido progresso do nosso conhecimento em áreas como a oncologia, a genética e a imunologia.

Mas por outro lado surgem algumas interrogações preocupantes como a de saber quem é que define, para cada país, os objectivos gerais dos programas de saúde. E surgem também problemas relacionados com a regulação e o custo dos cuidados de saúde. Em muitos países europeus e nos Estados Unidos a saúde pública gasta percentagens cada vez mais elevadas dos orçamentos nacionais, situação esta que tende a agravar-se com o envelhecimento gradual da população ocidental. Esta situação torna cada vez mais evidente a necessidade de investir mais na prevenção do que na cura para evitar o agravamento das dificuldades associadas à distribuição dos cuidados de saúde.

2nd ICLA International Conference on the Chemistry of the Lanthanides and Actinides)

Data: 6-10 Abril de 1987

Local: Fundação Calouste Gulbenkian

Programa Científico: A conferência será organizada

em várias secções cada uma das quais iniciar-se-á com uma conferência plenária e incluirá lições convidadas e comunicações orais e por cartazes.

1. Química de Coordenação e Organometálica
2. Teoria e Espectroscopia
3. Reactividade e Catálise
4. Química do Estado Sólido
5. Química Analítica e do Ambiente
6. Aplicações Industriais.

Informações: Dr. A. Pires de Matos
 Dep. de Química ICEN, LNETI
 Estrada Nacional 10
 2686 Sacavém Codex
 Portugal
 Telefone: 255 00 21
 Telex: 12727 NUCLAB P

CURSO SOBRE TECNOLOGIA E APLICAÇÕES DO **VACUO**

**no Laboratório de Física
 da Universidade do Minho — Braga**

25 e 26 de Setembro de 1986

Informações: Prof. M. Pereira dos Santos
 UNIVERSIDADE DO MINHO
 Laboratório de Física
 Av. João XXI
 4700 BRAGA

1.º ENCONTRO NACIONAL DE UTILIZADORES DE VACUO

BRAGA, 27 de Setembro de 1986

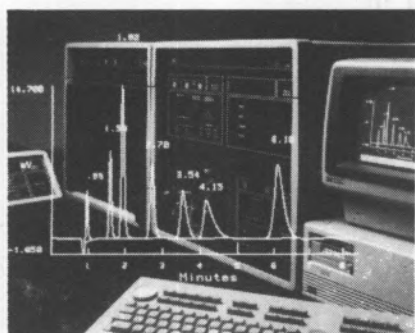
Lab. de Física — UNIVERSIDADE DO MINHO



DIAS DE SOUSA LDA

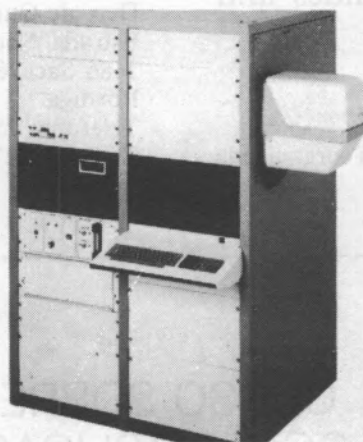
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Distribuidores exclusivos em Portugal de:



Cromatografia Iónica

DIONEX



Espectrometria de Emissão

**JOBIN
YVON**



Espectrometria de Massa

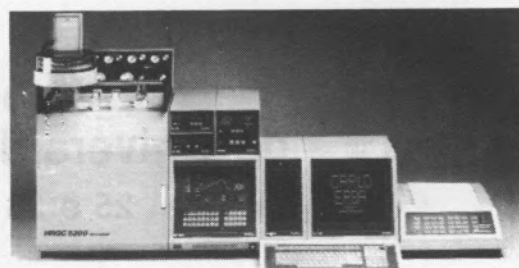
VG GAS ANALYSIS



Cromatografia HPLC

Integradores-Registadores computadorizados

Spectra-Physics



Instrumentação Científica

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

Ao vosso serviço com Seriedade, Apoio Técnico e Analítico especializado, Enquadramento laboratorial.

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12, 1.º-D. — 2625 PÓVOA DE STA. IRIA — PORTUGAL
TEL. (01) 2592316, 2592409 — TLX 43926 DISO P

Os polímeros

— Novos materiais de engenharia

A.S.D. Pouzada e J.J.C. Cruz Pinto ^a

Resumo

Enumeram-se e descrevem-se as propriedades de maior relevância na definição do campo de aplicação dos materiais poliméricos de engenharia e na otimização do seu desempenho em serviço, relacionando-as com o tipo de estruturas química e morfológica. Finalmente, apresentam-se os principais polímeros de engenharia — tecnoplásticos — na perspectiva do inter-relacionamento das propriedades com as técnicas de processamento e com os campos de aplicação.

1. Introdução

Os polímeros têm vindo, desde há cerca de 20 anos, a substituir progressivamente grande parte dos materiais tradicionais em aplicações de engenharia. Alguns dos campos de aplicação, talvez mais inesperados são a construção civil (estruturas de edifícios), a engenharia sanitária (torneiras misturadoras), a indústria automóvel (peças do compartimento do motor) e a medicina (coração artificial). De entre os polímeros — termo-plásticos, termoendurecíveis e elastómeros — é o grupo dos primeiros o que apresenta maior relevância tecnológica e comercial, e a ele nos cingiremos neste trabalho.

A progressiva generalização da aplicação dos polímeros em engenharia é uma consequência lógica de algumas propriedades genéricas destes materiais e da possibilidade que a Química trouxe de se sintetizarem novas estruturas poliméricas com propriedades mais ajustadas às aplicações. Hoje, exceptuando alguns domínios muito específicos, está-se em vias de esgotar a possibilidade de se produzirem novos polímeros com impacto comercial, mas continua aberta a via da modificação das propriedades da plêiade de polímeros já conhecidos, por meio da mistura, da aditivação e do reforçamento apropriados. Além disso, o crescente domínio das condições de processamento e a compreensão do comportamento reológico dos polímeros no estado de fusão, têm permitido melhorar ainda mais as propriedades finais dos produtos obtidos.

1.1. Estrutura Molecular dos Polímeros

Como é sabido, os materiais poliméricos são constituídos por macromoléculas (de grau de polimerização ⁽¹⁾ que pode atingir muitos milhares) obtidas por processos diversos, entre os quais se destacam os de polimerização radicalar (p. ex. LDPE, PVC), passo a passo (p. ex. poliamidas) e por coordenação (p. ex. HDPE, PP).

Ora é esta estrutura macromolecular — caracterizada por cadeias mais ou menos flexíveis de átomos (predominantemente, carbono) unidos por ligações covalentes

— que é responsável pelas propriedades específicas deste tipo de materiais, designadamente a relativa ductilidade (dependente, embora, da temperatura), a considerável resistência química, e a grande diversidade de arranjos estruturais das macromoléculas suas constituintes (graus de orientação e de cristalinidade). Como é óbvio, estas macromoléculas podem ter uma estrutura química muito diversa, como se ilustra neste trabalho com a apresentação de vários exemplos concretos.

Convém nesta introdução, no entanto, dar ainda algum destaque adicional à característica mecânica mais importante destes materiais, que é a da sua viscoelasticidade, i.e., o facto de a sua resposta a uma solitação mecânica ter sempre uma componente instantânea e outra retardada no tempo.

1.2. Viscoelasticidade

Tal como acontece com a generalidade dos compostos químicos orgânicos, as cadeias moleculares dos polímeros podem, mais ou menos livremente, rodar em torno de cada uma das ligações covalentes simples, com uma velocidade (ou frequência) que é função da temperatura e de um certo número de barreiras energéticas (energias de activação), determinadas pela estrutura química da cadeia principal e dos seus grupos substituintes. Como consequência, e desde que a temperatura não seja muito baixa ⁽²⁾, cada cadeia do polímero poderá adquirir uma infinidade de configurações que variarão constantemente ao longo do tempo (Fig. 1).



Fig. 1
Mobilidade de uma Cadeia Polimérica

A frequência destas variações, ν (Fig. 1), aumenta com a temperatura e será também tanto maior quanto menores forem as barreiras de activação, E_a , que se opõem àqueles movimentos de rotação (ou transições conformacionais). No entanto, a temperatura constante

^a Área de Eng. de Polímeros e Centro de Química Pura e Aplicada, Universidade do Minho, Largo do Paço 4719 — Braga Codex.

⁽²⁾ Cada polímero tem uma temperatura característica — temperatura de transição vítrea, T_g — abaixo da qual praticamente cessam (frequência infinitamente pequena) os movimentos da cadeia principal.

⁽¹⁾ Número de unidades estruturais da cadeia molecular do polímero.

e na ausência de solicitações mecânicas sobre o material, prova-se teoricamente e verifica-se (de forma indirecta) experimentalmente que é constante no tempo o valor médio da distância entre extremidades de cada uma das cadeias do polímero. Se a temperatura aumenta aquela distância diminui e, pelo contrário, aumenta quando a temperatura diminui, o que, embora possa não parecer, é absolutamente compatível com valores positivos do coeficiente volumétrico de dilatação térmica.

Quando se aplica uma solicitação mecânica (p. ex. uma força de tracção) sobre o material, ele deforma-se. Contudo, para além e após a deformação instantânea, resultante da elasticidade própria, Hookeana⁽³⁾, das ligações químicas e ângulos de valência, o material sofrerá ainda uma deformação progressiva, retardada, não-Hookeana, a um ritmo que é exclusivamente função da(s) frequência(s), ν , de transição conformacional acima referida(s). Analogamente, ao ser anulada a solicitação, o material sofre uma recuperação instantânea, Hookeana, idêntica à deformação inicial instantânea, seguida de uma recuperação progressiva, retardada, não-Hookeana, inferior ou igual à deformação retardada inicial (Fig. 2). É nisto, em termos simples, que consiste a viscoelasticidade dos materiais poliméricos.

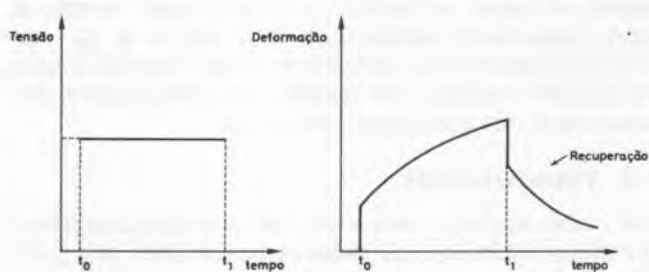


Fig. 2
Curvas Típicas de Deformação (Fluência) e Recuperação

Como é óbvio, para um dado material, a manifestação desta viscoelasticidade depende, no caso de polímeros semicristalinos, do seu grau de cristalinidade (as zonas cristalinas são mais rígidas e Hookeanas) e, no caso de polímeros reticulados (p. ex. borrachas), do seu grau de reticulação. Igualmente, o tipo de comportamento depende da velocidade de solicitação — se uma carga for aplicada com velocidade muito superior à das transições conformacionais (p. ex. no caso de um impacto), o material comporta-se de forma mais rígida (e, eventualmente, frágil), não tendo tempo de se deformar apreciavelmente.

2. Propriedades mais importantes na Aplicações dos Polímeros como Materiais de Engenharia

2.1. Rigidez (Módulo de Elasticidade, E ⁽³⁾) (Cf. Anexo 1)

Os factores que contribuem para uma maior rigidez de um material são:

a) *Fraca mobilidade (rigidez) da cadeia principal do polímero*: grupos substituintes volumosos — **PS**, **PMMA**; troços rígidos na cadeia (p. ex. anéis benzénicos) — **PET**, **PBT**, **PC**, **PPO**, **PEEK**.

b) *Forças intermoleculares fortes*: ligações dipolo-dipolo na cadeia principal ou em grupos substituintes — **PVC**.

c) *Cristalização substancial*: esta, por sua vez, requer cadeias flexíveis, de geometria simples, ou com fortes forças intermoleculares — **PP**, **POM**, **PA 6.6**.

d) *Reforço*: em regra, com fibras de vidro, conduzindo a módulos de elasticidade (5 a 10 GPa), duas a três vezes superiores ao do polímero não reforçado (p. ex. **PA 6.6**; a **PEEK** com 60% de fibras de carbono tem $E = 120$ GPa ($E_{aço} = 200$ GPa)!).

2.2. Resiliência

Esta propriedade mede a capacidade do material para dissipar energia mecânica, especialmente em situações de impacto. Uma elevada resiliência requer, em geral, uma certa ductilidade combinada com uma elevada tensão de rotura. Os principais factores favoráveis a uma elevada resiliência são:

a) *Mistura (e copolimerização parcial) com polímeros muito menos rígidos (elastómeros)*, como **SBR** (estireno *co* butadieno) ou **BR** (polibutadieno), para formar misturas difásicas — p. ex. **HIPS** (poliestireno antichoque), **ABS** (acrilonitrilo *co* estireno + **NBR**).

b) *Introdução de troços flexíveis (p. ex. de butadieno) nas cadeias*, por copolimerização — p. ex. **ABS** (acrilonitrilo *co* butadieno *co* estireno). A resiliência do **ABS** é cerca de 20 vezes superior à do **PS**.

c) *Grupos substituintes não inteiramente rígidos*, nem excessivamente móveis, capazes de dissipar alguma energia mecânica à temperatura de serviço — p. ex. grupo $-COOCH_3$ no **PMMA**. A resiliência do **PMMA** é semelhante à do **HIPS**.

d) *Cadeias principais móveis, mas com dificuldade, i.e. requerendo a acção de esforços elevados* — p. ex. rotação dos anéis aromáticos, acompanhando o movimento em bloco de cada unidade estrutural, no policarbonato (**PC**). A resiliência do **PC** é cerca de 30 vezes a do **PS**.

2.3. Resistência Química

Contribuem para uma elevada resistência química os seguintes dois factores:

a) *interacções moleculares fortes*: cadeias e/ou grupos substituintes polares — p. ex. **PMMA** (resistente a hidrocarbonetos), **SAN** (a polaridade do grupo $-CN$ confere-lhe melhor resistência química que o **PS**), **PES** (Cf. Anexo 1).

b) *Cristalinidade*: conduz à existência de agregados moleculares muito coesos, difíceis de destruir — p. ex. **HDPE** (quimicamente inerte, a não ser próximo do seu ponto de fusão, i.e., acima de 100 °C), **POM** (copolimerizado com etilenoglicol, para maior resistência à hidrólise a temperaturas elevadas).

2.4. Resistência ao Calor

Contribuem para uma elevada resistência ao calor os seguintes dois factores:

a), b) *Elevados pontos de fusão T_f (em polímeros semicristalinos) e/ou elevados valores T_g (cadeias de fraca mobilidade, Cf. Nota 2).*

⁽³⁾ Deformações relativas directamente proporcionais às tensões aplicadas (coeficiente de proporcionalidade = 1/módulo de elasticidade).

	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_{m\text{ax}}/^\circ\text{C}$
POM		181	90
PA 6.6		265	100 a 150
PC	145	—	120
PES	225	—	150 a 175
PPO	209	298	180
PTFE	145	334	250
PEEK	127	327	290

c) Reforço com fibras.

2.5. Massas Moleculares

O valor médio da massa molecular de um polímero, bem como a largura da sua distribuição, são características com reflexos importantes nas propriedades do material polimérico, em condições de utilização.

Sem entrar em excessivo detalhe, destaca-se apenas que há aqui necessidade de um compromisso entre a optimização das propriedades mecânicas (valores elevados do módulo de elasticidade, da tensão de rotura e da resiliência) e a rapidez e economia do processamento do material (só possíveis evitando valores excessivos da viscosidade do polímero no estado fundido). Na realidade, se as propriedades mecânicas finais são tanto melhores quanto mais elevada for a massa molecular média e mais estreita a distribuição de massas moleculares, o facto é que também a viscosidade do fundido aumenta no mesmo sentido, dificultando, assim, o processamento (extrusão, moldação por injeção, etc.).

3. Importância e Efeitos das condições de Processamento dos Polímeros

O desempenho dos produtos em materiais poliméricos, além de depender, como é natural, do tipo de polímero utilizado, é influenciado de modo importante pela maneira como a matéria-prima é transformada no produto final, i.e. pelas condições de processamento.

A maioria dos produtos são obtidos por processos em que o polímero é levado ao estado fundido, depois obrigado a fluir e, finalmente, arrefece. A característica macromolecular destes materiais, a tendência de as macromoléculas solidificarem em estruturas mais ou menos organizadas e a sua má condutividade térmica, determinam a grande dependência das propriedades finais em relação às condições de processamento.

Os aspectos mais relevantes desta interdependência são descritos sumariamente a seguir.

3.1. Orientação Molecular

Quando um polímero fundido, com elevada viscosidade, flui ao longo de um canal, o material a distâncias diferentes das paredes desse canal escoia-se a velocidades diferentes. Este facto faz com que as macromoléculas tendam a desenrolar-se e a alinhar-se na direcção do fluxo por acção das tensões tangenciais a que se encontram sujeitas.

Nestas condições, durante o enchimento de um molde ou durante a extrusão de um tubo por uma feira, as macromoléculas apresentam-se predominantemente alinhadas na direcção do fluxo. Quando este pára e enquanto o material tiver uma viscosidade suficientemente reduzida, as macromoléculas tenderão a organizar-se nas estruturas enoveladas características.

No entanto, se o arrefecimento for rápido, o referido alinhamento das macromoléculas vai ficar "congelado" no produto sólido. Como as forças de ligação

entre macromoléculas são muito menores que as das ligações covalentes das cadeias, resulta que o material apresenta, na direcção perpendicular ao fluxo, um resistência mecânica inferior à que se verifica na direcção do fluxo.

Isto significa que a peça apresenta anisotropia de propriedades, como se pode observar em certos baldes de plástico que partem quase sempre na direcção da altura. O efeito de orientação e consequente anisotropia pode ser reduzido se, antes da solidificação do polímero, as macromoléculas tiverem tempo de desfazer o alinhamento resultante do fluxo.

3.2. Rechupos, Chochos e Tensões Residuais

As paredes metálicas dos moldes ou dos calibradores que garantem as dimensões dos extrudidos estão a temperaturas muito mais baixas que a dos fundidos (na ordem de 100 °C, ou mais).

Assim, quando um polímero fundido entra em contacto com estas paredes, dá-se uma solidificação rápida do material adjacente. O polímero que se encontra mais afastado da parede fria fica afastado desta por uma camada de material já solidificado e de pequena condutividade térmica, e leva por isso mais tempo a arrefecer. Neste processo, a maior ou menor rigidez do polímero à temperatura a que está a ocorrer o arrefecimento vai provocar efeitos relevantes nas peças, especialmente se estas tiverem espessuras grandes (3 mm ou mais) que tendem a realçar a influência da reduzida condutividade térmica.

Seja o caso de um polímero pouco rígido, flexível, como é o do LDPE. A "casca" solidificada é naturalmente flexível, mas pouco flexível; quando o núcleo contrair devido à cristalização e ao abaixamento de temperatura, a "casca" só poderá acompanhar essa contracção se se deformar acentuadamente, formando o que se designa por chupado (Fig. 3).

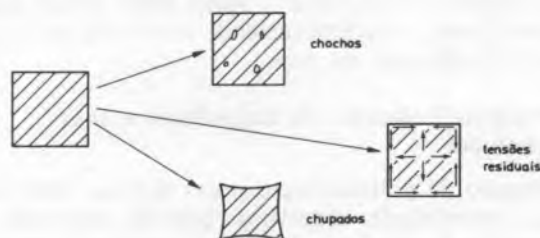


Fig. 3
Efeitos da Contracção em peças de Materiais Plásticos

No caso dos materiais rígidos, como o PS e a generalidade dos tecnoplásticos, a "casca" sólida é praticamente indeformável. Assim, a contracção do núcleo irá provocar, consoante a sua intensidade, o aparecimento de tensões residuais de tracção no interior da peça ou, mesmo, vazios resultantes da rotura do material — chochos. Tanto as tensões residuais como os chochos, na presença das tensões de serviço da peça, induzem uma diminuição apreciável da sua resistência mecânica. A incidência destes efeitos é minimizada optando, tanto quanto possível, por espessuras reduzidas e uniformes ao longo da peça, e temperaturas elevadas dos moldes.

3.3. Superfícies de Soldadura

No enchimento dos moldes e/ou no fluxo ao longo de feiras, o polímero pode ser obrigado a separar-se em

duas frentes que se voltam a unir mais adiante. As duas frentes de fundido, quando se encontram, como por exemplo no caso da moldação por injeção (Fig. 4), vão formar uma superfície em que não existe um entrosamento perfeito das macromoléculas das duas frentes. Assim, as forças de ligação ao longo dessa superfície são muito menores que na restante peça, aumentando aí a probabilidade de rotura.

Nem sempre é possível evitarem-se as superfícies de soldadura, mas pode atenuar-se o seu efeito desfavorável, por exemplo, fazendo com que os percursos das frentes de fundido sejam tão curtos quanto possível e reduzindo a velocidade de arrefecimento no local de formação da soldadura.



Fig. 4
Formação de uma Linha de Soldadura

3.4. Heterogeneidade Estrutural

A conjugação do efeito das tensões tangenciais associadas ao fluxo e do gradiente térmico que se desenvolve durante o arrefecimento faz com que os polímeros tendam a apresentar uma variação apreciável de estrutura ao longo da espessura. Este efeito é particularmente importante no caso dos materiais cristalinos em que, *grosso modo*, perto da superfície é menor a cristalinidade e a orientação molecular maior, e no núcleo é reduzida a orientação e maior a cristalinidade, com estruturas cristalinas (esferulites) mais desenvolvidas. Em condições mais severas de processamento (enchimentos rápidos, temperaturas baixas, arrefecimentos bruscos), podem mesmo formar-se camadas paralelas à superfície com tendência a separarem-se. É o que se pode observar em recipientes domésticos de plástico que começam a “descascar”. Além deste efeito, que é um caso limite, a heterogeneidade estrutural pode provocar a fragilização da peça.

4. Principais Polímeros de Engenharia e suas Aplicações

A aplicação de polímeros em peças técnicas está associada a propriedades específicas que são relevantes no desempenho do produto, como por exemplo a transparência, a resistência mecânica a cargas estáticas ou a choques, e a capacidade de poder trabalhar a temperaturas elevadas.

Estes polímeros, designados por tecnoplásticos, podem ser usados simples ou, mais frequentemente, compostos com substâncias que modifiquem as suas propriedades mecânicas ou, ainda, misturados com outros polímeros.

4.1. Polímeros Transparentes

PMMA — poli(metacrilato de metilo) — é um polímero muito rígido e duro, com alguma resistência ao impacto e, acima de tudo, transparência muito elevada. Estas propriedades, associadas a uma certa resistência à degradação ambiental, determinam a sua aplicação em anúncios luminosos, janelas de aeronaves, lentes, luzes traseiras de veículos e fibras ópticas.

PC — policarbonato — este tecnoplástico apareceu na década de 60, associado ao surto de vandalismo. Embora possuindo propriedades ópticas um pouco inferior

res às do PMMA, possui uma resistência muito elevada ao choque e à degradação por raios UV, e pode funcionar a temperaturas mais elevadas que o PMMA. De entre as suas múltiplas aplicações, destacam-se os candeeiros públicos, biberões, capacetes para motociclistas, óculos de protecção, faróis para automóveis, garrafas de água de mesa, caixas de correio para zonas rurais.

4.2. Polímeros para Aplicações Mecânicas

ABS — copolímero de acrilonitrilo, butadieno e estireno (Cf. também 2.2.a) — é amorfo, rígido, resistente aos raios UV e de boa estabilidade dimensional. É o material usado em carcaças de electrodomésticos, telefones, computadores Spectrum, peças LEGO, painéis de instrumentos de automóveis.

PA — poliamidas ou “nylons” — existem várias poliamidas com estruturas moleculares muito diferenciadas e diferentes propriedades finais. As primeiras que apareceram foram utilizadas em fibras têxteis substituintes da seda. Em engenharia, usam-se principalmente as **PA 6** e **6.6**. Apesar de possuírem excelentes propriedades de isolamento eléctrico e térmico e reduzido coeficiente de atrito, a sua resistência mecânica e estabilidade dimensional são afectadas pela humidade, por o material ser higroscópico. Este inconveniente é geralmente minimizado pela utilização generalizada de composições com percentagens de fibra de vidro até 40%. São os materiais dos fechos *éclair*, rodas dentadas, cames, carcaças de ferramentas eléctricas, ventoinhas e radiadores de automóveis.

POM — poli(óxido de metileno) ou poliacetal — é um material alternativo às **PA**, apresentando a vantagem de não ser higroscópico. Existem dois tipos de **POM** — um homopolímero (Delrin) e vários copolímeros. O primeiro tem propriedades mecânicas ligeiramente superiores mas é menos resistente à hidrólise. O homopolímero aplica-se, por exemplo, em rodas dentadas, enquanto que o copolímero é utilizado em acessórios de tubagem, cassetes vídeo e cafeteiras eléctricas.

PET — poli(tereftalato de etileno) — é um poliéster de elevada rigidez e resistência mecânica. É muito usado em filmes (p. ex. para fitas magnéticas de suporte áudio e vídeo), fibras “Terylene” e, actualmente em rápida expansão, garrafas para bebidas gaseificadas e bebidas servidas em aviões.

PPO — poli(óxido de p-fenileno) — Cf. 4.4.

4.3. Polímeros para Serviço a Temperaturas Elevadas

PBT — poli(tereftalato de butileno) — é outro poliéster facilmente moldável por injeção que, geralmente, se usa reforçado com fibras de vidro. É utilizado em peças do sistema eléctrico de automóveis, como a tampa do distribuidor, em teclas de terminais de computadores, pegas de fogões e tostadeiras, ferros de engomar, e suportes de resistência de secadores de cabelo.

PSO e **PES** — polisulfona e polietersulfona — estes tecnoplásticos são especialmente úteis pela sua inércia química e excepcional resistência térmica. Aplicam-se em componentes para televisores, contadores de água quente, berbequins cirúrgicos, gaiolas para rolamentos. **PEEK** — polieteretercetona — é um dos mais recentes polímeros resistentes ao calor. Utiliza-se em isolamento de cabos eléctricos para material militar e aeroespacial, estruturas de montagem de circuitos integrados, e apli-

cações estruturais em que aparece reforçada com fibras de carbono.

PTFE — politetrafluoroetileno — é, como o **PEEK**, o polímero de maior resistência ao calor. É notável pela sua inércia química, muito baixo coeficiente de atrito (autolubrificante) e excepcionais propriedades de isolamento elétrico. A sua maior desvantagem é a dificuldade de processamento que, em regra, é feito por sinterização. Usa-se muito em bombas resistentes a ácidos, juntas de vedação, casquilhos de chumaceiras autolubrificantes, e revestimentos não aderentes de frigideiras e çarolas.

4.4. Misturas (Ligas) de Polímeros

Este é um domínio ainda muito recente. Muito poucos polímeros são miscíveis, verificando-se mesmo que, de uma forma geral, os polímeros tendem a não ser miscíveis consigo próprios quando é excessiva a heterogeneidade das suas massas moleculares. É costume usar-se como critério de miscibilidade a existência de uma única temperatura de transição vítrea.

a) Mistura de polímeros miscíveis

PVC/NBR e **PVC/EVA** — estas misturas possuem grande resistência aos UV, ozono, solventes, fissuração

e rasgamento. São utilizados no isolamento de cabos, em vedantes, e em revestimentos.

PS/PPO — a função do **PS** nesta mistura é, fundamentalmente, tornar o **PPO** processável. Consoante o teor em **PPO**, esta mistura pode apresentar uma grande variedade de temperaturas máximas de utilização (75 a 180 °C), e tem elevada resistência mecânica e resiliência, particularmente se na mistura se utilizar **HIPS (Noryl)**. Tem também elevada resistência à chama. As utilizações principais são como alternativa ao **ABS**.

b) *Misturas de polímeros imiscíveis (mais que uma T_g)*
São deste tipo a maioria das misturas com interesse comercial.

HIPS e ABS (Cf. 2.2.a)

PVC/SAN ou **PVC/PMMA/BR** ou **PMMA/BR** — aplicações em que se pretenda uma boa resistência ao impacto.

ABS/PVC — combina a excelente resiliência do **ABS** (melhorando-a mesmo) com o bom comportamento à chama do **PVC**.

PC/ABS — combina a excelente resiliência de ambos com a maior resistência química e ambiental do **ABS**.

PP/EPDM — a mistura do **PP** com o elastómero que é o terpolímero de etileno, propileno e um dieno permite obter materiais de boa rigidez e resistência ao impacto, sendo utilizados por exemplo em parachoques de automóveis.

PET ou **PBT/PC** — estas misturas têm sido usadas em aplicações para resistir ao impacto como, por exemplo, parachoques de automóveis e capacetes de protecção.

Anexo 1

Estrutura química e Propriedades dos Principais Polímeros

Símbolo	Estrutura	Propriedades
LDPE	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\sim\sim\sim$	E = 0,1 GPa
PVC	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =87°C, E = 2,4 a 4,1 GPa
HDPE	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\sim\sim\sim$	T _f =145 °C, E = 1 GPa
PP	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$ (cadeia isotática)	T _f =170 °C, E = 1,1 a 1,6 GPa
PS	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =100 °C, E = 2,4 a 3,3 GPa
PMMA	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =105 °C, E = 2,6 GPa
PET	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =80 °C, E = 2 GPa
PBT	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =60 °C, E = 2,3 GPa
PC	$\sim\sim\sim\text{O}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix}\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =145 °C, E = 2,4 GPa
PPO	$\sim\sim\sim\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\sim\sim\sim$	T _g =209°C, T _f =298°C, E = 2,4 GPa
PEEK	$\sim\sim\sim\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \end{matrix}\text{O}\begin{matrix} \text{C} \\ \end{matrix}\text{O}\sim\sim\sim$	T _g =145°C, T _f =334°C, E = 3,4 GPa
POM	$\sim\sim\sim\text{OCH}_2\sim\sim\sim$	T _g =-82°C, T _f =181°C, E = 3,6 GPa
PA 6.6	$\sim\sim\sim\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}(\text{CH}_2)_4\text{NH}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}(\text{CH}_2)_6\text{NH}\sim\sim\sim$	T _g =50°C, T _f =265°C, E = 2,6 GPa
SAN	$\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}\begin{matrix} \text{CN} \\ \end{matrix}\sim\sim\sim$	
PES	$\sim\sim\sim\text{O}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \end{matrix}\text{O}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \end{matrix}\text{O}\sim\sim\sim$	T _g =225°C, E = 2,0 GPa
PTFE	$\sim\sim\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\sim\sim\sim$	T _g =127°C, T _f =327°C, E = 0,8 GPa
PA 6	$\sim\sim\sim\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \end{matrix}(\text{CH}_2)_5\text{NH}\sim\sim\sim$	T _g =47°C, T _f =215°C, E=2 a 3 GPa

5. Nota Final

São, como se vê, cada vez mais especializadas e numerosas as utilizações de materiais poliméricos em engenharia. No âmbito desta síntese, não foram referidos outros tipos de materiais poliméricos com potencial campo de aplicação industrial, como sejam os polímeros condutores, por constituírem um domínio de aplicação que ainda se encontra num estágio de investigação laboratorial.

Anexo 2

Nomenclatura dos Principais Polímeros de Engenharia

Símbolo	Nome
LDPE	Poliétileno de baixa densidade
PVC	Poli(cloroeto de vinilo)
HDPE	Poliétileno de alta densidade
PP	Polipropileno (isotático)
PS	Poliestireno
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PPO	Poli(óxido de p-fenileno)
PEEK	Polieteretercetona
POM	Poli(óxido de metileno), poliacetal
PA 6.6	Poli(hexametileno-adipamida), Poliamida 6.6
SAN	Poli(estireno co acrilonitrilo)
PES	Polietersulfona
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
PA 6	Poli(ε - caprolactama), poliamida 6

Considerações gerais sobre aditivação em poliolefinas *

António Costa Faria ^a

1. Introdução

O conceito de aditivo, na acepção utilizada pelas indústrias produtoras e transformadoras de plásticos, aplica-se a substâncias, de natureza orgânica ou inorgânica, que dispersas por um processo físico numa matriz polimérica, não alteram significativamente a estrutura molecular desta, contribuindo no entanto para introduzir modificações específicas nas suas propriedades físico-químicas.

Excluem-se deste conceito, os produtos que afectam consideravelmente a estrutura química do polímero, como por exemplo os compostos de reticulação, e os que apenas intervêm no seu processo de fabrico, sem que nele fiquem activamente incorporados, como é o caso dos catalizadores.

A modificação das propriedades de um polímero, conseguida à custa da utilização de um dado aditivo, reflecte-se necessariamente nas características finais dos artigos obtidos pelo seu processamento.

A necessidade de se aditivarem matrizes poliméricas, foi de há muito sentida, tomando-se como primeira notícia relevante deste facto, o processo de vulcanização, introduzido em 1839 pela Goodyear na indústria das borrachas, através do qual, e mediante a adição de pequenas quantidades de enxofre à borracha natural, se conseguia um alargamento do seu domínio de utilização.

2. Aditivos em poliolefinas

As poliolefinas constituem uma importante divisão da família dos plásticos, realçando-se, pela sua importância comercial, as obtidas pela polimerização do etileno e do propileno, ou provenientes da sua copolimerização.

Os polietilenos e o polipropileno incorporam normalmente diversos tipos de aditivos, uns presentes desde o estágio da produção, outros introduzidos mais tarde, durante as operações de transformação, com o fim de melhorarem ou inovarem algumas das suas características.

Os diversos tipos de aditivos utilizados em poliolefinas, são geralmente classificados de acordo com a sua função específica, considerando-se, nesta óptica, e na presente exposição, os seguintes grupos principais:

- Estabilizadores térmicos de processamento
- Estabilizadores anti-UV
- Modificadores de propriedades superficiais
- Agentes expansores
- Cargas
- Agentes ignífugos

Enunciam-se em seguida, os aspectos fundamentais referentes a cada um destes grupos:

2.1. Estabilizadores térmicos de processamento

A transformação de uma poliolefina num artigo útil, envolve a transferência para esta de consideráveis quantidades de energia.

Esta energia, fornecida sob as formas calorífica e mecânica, provoca na massa do polímero uma acentuada elevação de temperatura, a qual, conjugada com a presença inevitável do oxigénio, conduz, caso não devidamente contrariado, ao fenómeno da degradação.

A degradação numa poliolefina, está associada à ocorrência de um processo químico que altera a sua estrutura, de molde a provocar-lhe uma deterioração das propriedades físicas.

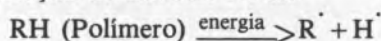
O controle da degradação motivada pelo efeito térmico, é determinante da qualidade do artigo final e do débito produtivo, já que a manifestação de uma boa estabilidade térmica num polímero, permite o seu processamento a temperaturas mais elevadas.

Outras fontes de energia, em conjugação com o oxigénio, poderão igualmente induzir mecanismos de degradação num polímero, encontrando-se neste caso a degradação originada por radiações, entre as quais, e fundamentalmente, a radiação ultravioleta.

O mecanismo de actuação dos tipos de degradação (térmica e fotoquímica), são idênticos, diferindo apenas a natureza dos agentes ignidores intervenientes em cada um dos processos:

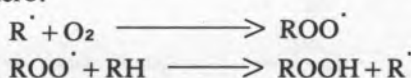
a) Fase de iniciação

Produção de radicais livres:



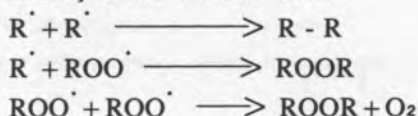
b) Fase de propagação

Interacção de radicais livres com as cadeias do polímero:



c) Fase de terminação

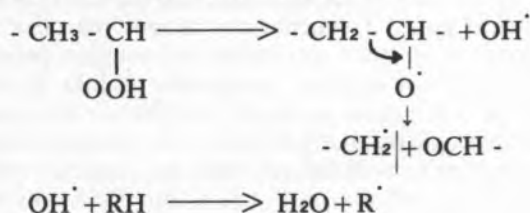
Desactivação dos radicais livres:



O efeito conjunto destas reacções, traduz-se pela combinação do oxigénio com as cadeias poliméricas, dando origem à formação de hidroperóxidos (ROOH), cuja decomposição posterior conduz ao aparecimento de

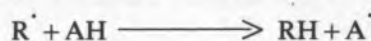
^a Companhia Nacional de Petroquímica, E.P.

compostos carbonílicos, à ruptura das cadeias, e ao característico amarelecimento do polímero:



Os estabilizadores térmicos de processamento são aditivos que interferem no mecanismo de degradação, com o objectivo de minimizarem os seus inconvenientes. A sua actuação pode assumir duas diferentes formas:

A — Interrupção das reacções de propagação, através da combinação com os radicais livres formados, originando produtos finais não reactivos:



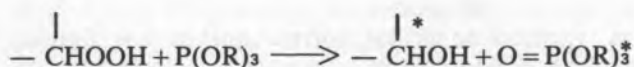
(AH:estabilizador; A \cdot : radical não activo)

Os estabilizadores que actuam deste modo, são normalmente designados por antioxidantes ou estabilizadores primários, sendo na sua maioria, constituídos por aminas aromáticas ou fenóis.

B — Captando os radicais peróxido e desactivando os hidroperóxidos à medida que se vão formando.

Os estabilizadores térmicos de processamento designam-se, neste caso, por estabilizadores secundários ou desactivadores de hidroperóxidos, e são, geralmente, constituídos por compostos sulfurados ou fosforados, tais como sulfitos, tioésteres e fosfitos terciários.

O mecanismo das suas reacções é complexo e, essencialmente, consiste na redução dos peróxidos a álcoois, provocando assim a sua desactivação:



(*: radical estável; P(OR) $_3$, RSH: estabilizadores secundários).

De notar que o mecanismo de actuação dos estabilizadores térmicos de processamento implica o consumo destes, denominando-se de período de indução o espaço de tempo durante o qual a sua protecção ao polímero é efectiva, após o que a reacção de degradação prosseguirá o seu curso.

Daqui resulta a necessidade de um perfeito doseamento destes aditivos no polímero a transformar.

De referir que os sistemas de estabilização térmica de poliolefinas recorrem por norma à acção sinérgica de estabilizadores primários e secundários, com o objectivo de se obterem maiores períodos de indução, à custa da utilização de menores teores globais destes aditivos.

2.2. Estabilizadores anti-UV

O envelhecimento das poliolefinas é um processo de degradação, de esquema geral análogo ao anteriormente descrito, resultante dos efeitos combinados da radiação solar, temperatura, oxigénio, água, microorganismos e de outros agentes atmosféricos (gases, poeiras, etc.).

De todos estes efeitos, o provocado pela radiação solar ultra-violeta é sem dúvida o mais agressivo.

Embora somente cerca de 5% da luz solar caia neste domínio (290-400 Nm), quase todos os polímeros contêm grupos químicos absorvedores desta gama de radiações, estando assim sujeitos quando a ela expostos, a que neles se iniciem mecanismos de degradação.

Conforme já citado, os mecanismos das reacções de degradação térmica e fotoquímica são idênticos, variando apenas a natureza dos agentes ignidores e a velocidade das reacções, bastante superior no caso da degradação fotoquímica, e podendo em ambos os casos ser aumentada pela presença de substâncias diversas, tais como, vapor de água salino, CO $_2$, SO $_2$ e NO $_2$.

Daqui se conclui, que os artigos em plástico sempre que utilizados em contacto com a luz solar, e nos casos em que haja necessidade de manter inalterável a sua qualidade durante um largo período de manuseamento, deverão incorporar estabilizantes anti-UV.

Estes estabilizantes terão de ser capazes de absorver a radiação UV sem sofrerem decomposição, em prioridade ao polímero em que estão introduzidos, ou deverão actuar na desactivação das espécies excitadas formadas, assim que tal formação aconteça.

Deste modo, e consoante o seu processo de actuação, várias classes de estabilizantes anti-UV poderão ser considerados:

2.2.1 Absorvedores de UV

São estabilizadores de efeito "ecran", capazes de absorverem a radiação ultravioleta mais rapidamente que o polímero, e de transformá-la numa forma menos agressiva (calor).

São exemplos desta classe, os derivados da 2-hidroxi-benzofenona, os hidroxifenilbenzotriazóis e alguns pigmentos e substâncias inorgânicas, tais como o negro de fumo, dióxido de titânio e óxido de zinco.

2.2.2. "Quenchers"

Estes estabilizadores anti-UV interactuam com as moléculas fotoexcitadas do polímero, desactivando-as, pela dissipação do seu excesso de energia na forma de radiação infravermelha.

Encontram-se neste grupo os complexos de níquel, os quais possuem igualmente um acentuado efeito absorvedor UV.

2.2.3. Captadores de radicais livres

São estabilizadores capazes de capturar os radicais formados pela acção da energia UV, e de convertê-los em produtos menos activos.

As aminas esterequimicamente impedidas, são exemplo típico de estabilizadores que actuam através deste tipo de mecanismo.

2.3. Aditivos modificadores das propriedades superficiais

As propriedades superficiais das poliolefinas têm acentuada importância tecnológica, dado que delas depen-

dem alguns parâmetros a ter em conta na aplicação final do produto transformado.

Assim, fenómenos de fricção, de adesão a vários substratos, e de condutividade eléctrica, podem ser controlados através da escolha de aditivos específicos.

Os aditivos modificadores das propriedades superficiais mais utilizados em poliolefinas, são dos seguintes tipos:

- Aditivos de deslizamento (Slip agents)
- Aditivos anti-bloqueamento (anti-blocking agents)
- Aditivos anti-estáticos

2.3.1. Aditivos de deslizamento (slip agents)

Em diversas aplicações das poliolefinas, particularmente no fabrico de manga de filme, há necessidade de se obter um coeficiente de atrito reduzido, com o fim de permitir a sua fácil abertura, nomeadamente em casos de embalagem automático.

Os aditivos de deslizamento pertencem à classe geral de agentes superficiais activos, possuindo um grupo polar e um não polar em cada extremidade da sua molécula. A extremidade polar provoca a sua rejeição da massa do polímero, enquanto que a não polar o mantém ligado a essa massa.

Isto significa que os aditivos de deslizamento embora sejam extrudidos ou processados juntamente com o polímero, acabam por ser repelidos para a sua superfície, formando uma fina camada exterior.

Para além de poder migrar para a superfície do polímero, um aditivo de deslizamento deverá conferir a esta um baixo coeficiente de atrito.

Os compostos usados como agentes de deslizamento são normalmente amidas de ácidos gordos, tais como as derivadas dos ácidos oleico, esteárico e erúxico.

2.3.2. Aditivos anti-bloqueamento (anti-blocking agents)

Estes aditivos têm por função evitar que duas superfícies plásticas adiram entre si, utilizando-se geralmente no caso da extrusão tubular de filme.

A passagem pelos rolos de puxo de uma manga de filme não suficientemente arrefecida, ou fabricada a partir de um polímero com componentes moleculares de baixo ponto de fusão, pode gerar, por pressão daqueles rolos, uma colagem das duas superfícies do balão, o que, obviamente, dificulta o seu posterior manuseamento.

Os aditivos de deslizamento exercem geralmente uma acção anti-bloqueamento; no entanto, em certos casos, torna-se necessário adicionar ao polímero aditivos específicos para este fim, nomeadamente talco ou sílica, que criam uma ligeira rugosidade na superfície do balão, evitando deste modo a sua colagem.

A granulometria destes aditivos constitui factor importante a ter-se em conta, pois se for muito reduzida, poderá não produzir a rugosidade suficiente, enquanto que, caso contrário, tornará a aparência do filme demasiadamente grosseira.

2.3.3. Aditivos anti-estáticos

As poliolefinas têm grande tendência a adquirirem cargas estáticas à sua superfície, o que provoca a atracção de poeiras e inconvenientes diversos no seu manuseamento.

Este problema pode em parte ser minimizado através de tratamentos superficiais, tais como a utilização de barras anti-estáticas no fabrico de filme, ou a pulverização das superfícies plásticas com compostos de amónio quartenário.

Contudo, estes tratamentos possuem um carácter temporário, sendo a sua utilização considerada apenas como auxiliar de processamento, ou em caso de manuseamento pouco frequente dos artigos plásticos.

Quando se pretende um efeito anti-estático permanente, recorre-se a aditivos, geralmente aminas ou amidas alifáticas, derivados do ácido fosfórico, e derivados de polietileno glicol, que possuem uma compatibilidade limitada com as poliolefinas, pelo que, quando com elas misturados, migram para a sua superfície provocando o aparecimento de uma camada electricamente condutora, através da qual se dissipam as cargas estáticas geradas.

2.4. Agentes Expansores

A introdução de agentes expansores nas poliolefinas, origina a formação de espumas e de artigos celulares, podendo a sua produção ser realizada através da injeção directa de um gás, ou de um líquido volátil (pentano, heptano, triclorofluormetano), durante o processamento das resinas.

Uma outra forma de obtenção de espumas, consiste em misturar com o polímero aditivos sólidos, que se decompõem por acção do calor presente no processo de transformação, libertando gases (geralmente N₂) que provocam a expansão do polímero, e, conseqüentemente, a redução da sua densidade.

Estes aditivos são compostos orgânicos, com intervalos de decomposição bem definidos, pelo que a sua selecção deverá ser feita tomando-se em conta o tipo de poliolefina a ser expandida, dado que este facto determina a respectiva temperatura de transformação.

Como exemplos de agentes expansores, citam-se:

- Azodicarbonamida: intervalo de decomposição — 160 a 200°C
- Paratoluenosulfonil semicarbazida: intervalo de decomposição — 210 a 270°C

2.5. Aditivos ignífugos

Os plásticos, são geralmente termicamente instáveis, ou seja, quando aquecidos sofrem quebra das ligações químicas, dando origem à formação de compostos voláteis.

Se a temperatura atingir valores determinados, e na presença de oxigénio, os compostos voláteis podem-se inflamar, originando portanto o aparecimento de chama.

O material diz-se inflamável, caso o calor gerado pela sua combustão seja suficiente para manter a continuidade das reacções de decomposição e a produção de compostos voláteis. Caso contrário, denomina-se auto-extinguível. A temperatura à qual os compostos voláteis são inflamados, e a velocidade de combustão, dependem da constituição química do material, e das proporções relativas dos produtos voláteis e do oxigénio presente. A inflamação não acontece, nem a chama persistirá, se estas proporções estiverem fora de certos limites.

De uma maneira geral as poliolefinas não se podem tornar incombustíveis. No entanto, à custa de certos aditivos, elas poder-se-ão tornar auto-extinguíveis ou dificilmente inflamáveis. Os agentes capazes de reduzir a possibilidade de inflamação de um material, e a velocidade de propagação da chama, são designados por aditivos ignífugos ou retardantes de chama.

A tendência à inflamação, e a facilidade de propaga-

ção da chama, estão ligadas à velocidade de formação do radical OH.

Entre os vários processos de efectuar a retardação da chama em plásticos, o mais utilizado em poliolefinas, é aquele em que, através de um produto captador de radicais, se procede à desactivação daquele radical.

Os produtos capazes desta acção, são normalmente brometos e cloretos orgânicos.

Acções sinérgicas destes compostos são conseguidas com a junção de óxido de antimónio, o qual, ao fundir-se por acção da chama, forma sobre o plástico uma camada que o isola do oxigénio, para além de, em mistura com aqueles compostos halogéneos, originar por acção do calor produtos gasosos, tais como o cloreto de antimónio, que provocam a diluição dos gases combustíveis e o afastamento dos seus limites de inflamabilidade.

A adição de talco aos sistemas retardadores de chama halogéneo-óxido de antimónio, é também utilizada, já que este produto evita a formação e o desprendimento de gotas inflamadas, as quais poderão funcionar como fonte de propagação de fogo.

2.6. Cargas

As cargas são produtos de natureza orgânica ou inorgânica, utilizados normalmente na composição de poliolefinas, isto é, numa fase posterior à da sua produção, com o fim de reduzir os custos unitários dos artigos fabricados, ou de lhes conferir uma variação específica das suas propriedades.

De um modo geral, a incorporação de cargas promove modificações ao nível das propriedades físicas dos polímeros, e consequentemente nas dos artigos a partir destes fabricados, considerando-se que, dependentemente do tipo de carga utilizada, poder-se-ão registar basicamente as seguintes variações:

- Aumento da condutividade térmica do polímero, nomeadamente no caso de utilização de cargas inorgânicas, o que promove um mais rápido arrefecimento da peça fabricada, e, implicitamente, o aumento da cadência produtiva.
- Redução da resistência à tracção.
- Aumento do módulo de elasticidade em flexão, e consequentemente da rigidez do produto.
- Aumento da estabilidade dimensional, traduzido por uma menor contracção da peça após desmoldagem, e redução do risco de empeno.

- Aumento da temperatura de distorção sob carga (HDT), o que permite que as peças fabricadas possam ser utilizadas a temperaturas mais elevadas.

As cargas inorgânicas mais utilizadas na composição de poliolefinas são, essencialmente, o carbonato de cálcio, o talco, a mica, e o silício, e entre as orgânicas citam-se como exemplos, entre outras, as farinhas de cortiça e de madeira.

3. Conclusões

A presente exposição teve por fim tecer considerações genéricas qualitativas sobre alguns dos grupos de aditivos mais utilizados em poliolefinas, e com influência mais determinante nas suas propriedades físico-químicas.

Os pigmentos e os corantes, embora a sua utilização requiera certos cuidados quanto à compatibilidade com o polímero, e possa, quando incorrecta, provocar o aceleração de fenómenos de envelhecimento ou empenos das peças injectadas, nomeadamente no caso da injeção de polietileno de alta densidade, têm contudo um efeito basicamente estético, pelo que não foram aqui abordados.

Por outro lado, certos aditivos, tais como os fotodegradáveis, os fungicidas e os bactericidas, muito embora registem já uma tendência evolutiva, possuem no entanto um campo de aplicação ainda bastante restrito. As poliolefinas para atingirem as exigências requeridas pelas diversas aplicações, e para resistirem às acções degradativas durante um período determinado, necessitam de aditivação apropriada, presente normalmente desde as fases iniciais da sua produção, e que deverá ser mantida ou incrementada nas etapas posteriores de transformação.

Os produtores deverão assegurar a boa qualidade dos seus polímeros, aditivando-os convenientemente, tendo em vista um conjunto de exigências médias a juzante. Compete aos transformadores um conhecimento perfeito da aplicação que pretendem atribuir aos polímeros, intervindo quando necessário em complemento da sua aditivação básica.

A eficiência neste campo, do binómio produção-transformação, determinará o crescente êxito da indústria de poliolefinas e o alargamento dos seus mercados, por implementação de melhores níveis de qualidade e de versatilidade dos artigos finais fabricados.

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS**

Identificação de Polímeros

M.^a do Rosário Marvão *
C.M.A. Ribeiro **

Mostre-se a uma especialista um pedaço de um plástico qualquer e pergunte-se-lhe: o que é isto? A resposta, se a houver, será provavelmente confidencial, por deferência pessoal.

Explicando melhor: considere-se um pedaço de um material que, por não ser visivelmente metálico, cerâmico ou de outra natureza facilmente reconhecível, se admite ser polimérico. A questão agora é saber qual o polímero que constitui a base de tal material. Acontece que as propriedades directamente apreciadas pelos nossos sentidos poderão ser neste caso enganadoras. A cor, pode ser condicionada por corantes; o cheiro, só raramente será característico; a rigidez, poderá ter sido modificada por plastificantes. E para a elasticidade, uma enorme gama de valores pode ser tecnicamente realizável, até para um mesmo polímero.

E no entanto a identificação de polímeros é um dado essencial na actividade económica. É fundamental para a defesa do consumidor, para a defesa da indústria


geral de uma geração cujo modo de vida está já indissoluvelmente ligado aos materiais poliméricos e suas propriedades específicas.

Processos Simples de Identificação

Existe uma dúzia de polímeros cujas propriedades e cujos preços lhes permitem cobrir a quase totalidade do consumo nacional. É tentador olhar para eles e verificar as suas diferenças. Será uma primeira abordagem, valerá como um palpite.

Num quadro junto listam-se os polímeros mais comuns e esquematizam-se as características mais acessíveis (Quadro I). As designações correntes são o meio de comunicação coloquial. O consumo dá ideia da abundância relativa e portanto de probabilidade de encontro casual. A resistência à chama e as características de combustão são a cartilha de quem não tem um labora-

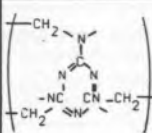
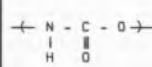
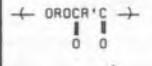
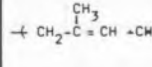
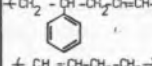
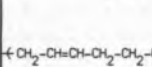

QUADRO I

POLÍMEROS	DESIGNAÇÃO COMERCIAL	PRODUÇÃO NACIONAL (Ton/ano)	IMPORTAÇÃO (Ton/ano)	RESISTENCIA A CHAMA		CARACTERÍSTICAS DA COMBUSTÃO		SOLUBILIDADE	ESTRUTURA QUÍMICA
				ARDE E NÃO SE EXTINGUE	ARDE MAS EXTINGUE-SE	COR DA CHAMA	ODOR DOS FUMOS		
Poli(etileno) de baixa densidade	PEBD	120 000	-	X		amarela com base azul	cêra, estearina	Hidrocarbonetos a quente	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$
Poli(etileno) de alta densidade	PEAD	60 000	-	X		amarela com base azul	cêra, estearina	Hidrocarbonetos a quente	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$
Poli(propileno)	PP	50 000	-	X		amarela com base azul	cêra, estearina	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados a alta temperatura	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ CH ₃
Poli(cloreto de vinilo)	PVC	60 000	-		X	amarela com base verde	fumos ácidos e picantes	Dimetilformamida, tetra-hidrofurano, ciclo-hexanona	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ Cl
Poli(estireno)	PS	-	14 000	X		amarela com base azul e muitos fumos	estireno	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ 
Terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS	-	3 500	X		amarela com base azul e muitos fumos	estireno	Cloreto de metileno	
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	-	4 000	X		amarela com base azul	frutas	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados, ésteres e cetonas	$\text{-(CH}_2\text{-C)-}$ CH ₃ COOCH ₃
Poli(acrilonitrilo)	PAN	26 000	-	X		amarela luminosa	madeira queimada	Dimetilformamida, nitrofenol.	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ CN
Resina de Ureia - formaldeído reticulada	UF	120 000	-		X	amarela pálida com contorno azul-esverdeado	formaldeído e semelhante a peixe	Benzilamina, amónia	-(N-CO-N)- CH ₂

nacional e para a salvaguarda da colecta fiscal. Mas também se tornou num dado imprescindível na cultura

* Departamento de Tecnologia de Indústrias Químicas — LNETI
** Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa.

QUADRO I (cont.)

POLÍMEROS	DESIGNAÇÃO COMERCIAL	PRODUÇÃO NACIONAL (Ton/ano)	IMPORTAÇÃO (Ton/ano)	RESISTENCIA A CHAMA ¹		CARACTERÍSTICAS DA COMBUSTÃO		SOLUBILIDADE	ESTRUTURA QUÍMICA
				ARDE E NÃO SE EXTINGUE	ARDE MAS EXTINGUE-SE	COR DA CHAMA	ODOR DOS FUMOS		
Resina de Melamina - formaldeído reticulada	MF	-	-		X	amarela pálida com contorno azul esverdeado	formaldeído e peixe queimado	Benzilamina (160°C) amónia	
Poli(uretano)	PU	12 000	-	X		amarela com base azul	picante	Tetra-hidrofurano, dimetilformamida, ácido fórmico	
Poli(éster)	-	5 000	-	X		amarela com base azul e muitos fumos	estireno	insolúveis quando curadas	
Poli(isopreno) [borracha natural]	NR	-	12 000	X		amarela com muitos fumos	borracha queimada	insolúvel quando vulcanizada	
Poli(butadieno co-estireno)	SBR	-	15 000	X		amarela com muitos fumos	estireno	insolúvel quando vulcanizada	
Poli(butadieno)	BR	-	5 000	X		amarela com base azul e muitos fumos	fraco, adocicado	insolúvel quando vulcanizada	
Poli(butadieno co-acrilonitrilo) [Borracha nitrílica]	NBR	-	5 000	X		amarela com muitos fumos	fraco, adocicado	insolúvel quando vulcanizada	

tório. A solubilidade é útil num laboratório pouco sofisticado.

Convém ainda acrescentar as principais utilizações desta dúzia de polímeros, porque, para cada utilização existe normalmente um polímero que se apresenta como mais apropriado. Uma judiciosa consulta do Quadro II pode constituir uma pista rápida de identificação, embora de modo algum segura.

Processos Sofisticados de Identificação

Se se reparar na estrutura química dos polímeros de maior consumo (Quadro I), verifica-se existirem diferenças estruturais que podem ser utilizadas para a sua identificação. Um método clássico consiste em obter-se um espectro de absorção no infra-vermelho e da sua análise inferir-se da presença desta ou daquela singularidade estrutural. Ao longo dos anos acumularam-se dados espectroscópicos sobre centenas de polímeros estando já hoje compilados em diversas publicações (1). A obtenção de um espectro de absorção no I.V. exige a preparação prévia de um filme, pastilha ou solução apropriados, o que se nalguns casos pode ser imediata, normalmente, requer extensa manipulação da amostra e consideráveis conhecimentos técnicos. Uma das dificuldades mais frequentes resulta da amostra ser composta, isto é, conter para além do polímero, aditivos tais como corantes, cargas minerais, plastificantes, estabilizantes, anti-oxidantes, etc. Nestes casos podem ser necessárias extracções múltiplas com solventes específicos para remoção dos aditivos interferentes. Outra dificuldade, de ainda mais problemática solução, surge quando o polímero a identificar não é solúvel em nenhum solvente. Usam-se, nestes casos, técnicas tais como moagem a temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do polímero (p. ex. -70 °C para

poli(isopreno)). Todas estas manipulações e muitas outras encontram-se convenientemente descritas (2, 3), recomendando-se a sua consulta no caso de utilização deste método.

Outros métodos poderiam aqui ser invocados, mas de facto em termos práticos, cada qual por sua razão tem um campo de aplicação bastante restrito.

Devido a estas dificuldades e à necessidade de as ultrapassar tem vindo a desenvolver-se um outro método — o de pirólise com cromatografia em fase gasosa —. Na pirólise os polímeros são termicamente degradados, obtendo-se produtos voláteis cuja composição depende da natureza do polímero e das condições de pirólise. A identificação e possível quantificação dos produtos de pirólise é efectuada por cromatografia em fase gasosa. Para que este método analítico seja simples e eficiente, a amostra a analisar é pirolisada na zona de injeção do cromatógrafo, sendo os produtos voláteis obtidos arrastados para a coluna onde são separados e posteriormente detectados. Os pirogramas obtidos, transformados em pirogramas relativos ao de um padrão (p. ex. PEAD), permitem obter valores reprodutíveis dos tempos de retenção dos diferentes picos característicos e conduzir a uma clara identificação dos principais produtos de decomposição pirolítica de um dado tipo de polímero. Da comparação de pirogramas relativos de amostras de vários materiais conclui-se que, de um modo geral, eles são suficientemente distintos para permitir uma identificação definitiva do tipo de polímero constituente. Entre as vantagens desta técnica conta-se a de não ser necessária a preparação prévia da amostra, podendo portanto utilizar-se o produto na sua forma original, além das quantidades de material a analisar serem mínimas (inferiores a 1 mg).

Identificar é classificar, é procurar relações de similitude, de parentesco. Dentro de uma mesma família podem contudo discernir-se diversas características. Um

Quadro II

Aplicações	Tipos de polímeros mais utilizados
Fibras sintéticas	PAN, PP, Poli(éster) linear, PA
Filmes para embalagem e para estufas	PEBD, PEAD, PP
Tubos e tubagens para águas e revestimento de cabos eléctricos	PEAD, PVC
Cordoaria, ráfias, suportes de alcatifas	PP
Embalagens para produtos alimentares, farmacêuticos, de cosmética e industriais	PEBD, PEAD, PVC PS
Tampas, cápsulas, grades para garrafas	PEAD, PP
Isolamentos térmicos	PS, PU (espuma rígida)
Napas, revestimentos vinílicos, alguns componentes de calçado	PVC
Brinquedos, caixas de rádio, televisão e computadores, cassettes, interiores de frigoríficos	PS
Componentes para a indústria automóvel	PP, ABS, PU
Estruturas de barcos, caixas de caruagens, pranchas de surf, grandes reservatórios, contentores	Poli(éster) reforçados com fibra de vidro
Vidro acrílico	PMMA
Laminados decorativos, elementos para cozinhas	Resinas de ureia-formaldeído ou de melamina-formaldeído reticuladas
Pneus	NR, SBR
O'rings	NBR, Silicone, Fluorelastómero
Tubos, tubagens hidráulicas e de alta pressão	CR, NBR, EPDM
Suportes anti-vibração e anti-choque	NR
Solas de sapatos, revestimentos de pavimento	NR
Cintas transportadoras	NBR, CR
Adesivos	NBR, BR, SBR

sistema polimérico identifica-se pela sua natureza química, como se acabou de mostrar, mas caracteriza-se pelas suas propriedades físicas e pela sua topologia molecular.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hummel, D.O., Scholl, F., "Atlas of Polymer and Plastics Analysis". Verlag Chemie. 1981.
- (2) Haslam, J., "Identification and Analysis of Plastics". London, Heyden, 1981.
- (3) Miller, R.G.J., Stace, B.C., "Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy". London, Heyden & Son Lda., 1979.

Caracterização de polímeros

Mercedes Pais ^a

INTRODUÇÃO

Se "a caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dum material, que são significativos para uma preparação particular, estudo de propriedades ou uso, e são suficientes para a reprodução do material" (definição emitida pelo "Committee on the Characterization of Materials da U.S. National Academy of Sciences") põe-se a questão de saber se existe alguma maneira de caracterizar de forma inequívoca (ou suficiente para a reprodução do material), materiais tão complexos como são os polímeros. Dir-se-á que uma caracterização absoluta implica o conhecimento da natureza de todas as moléculas presentes e da maneira como se dispõem. Na realidade, o que se faz normalmente é encontrar um material polimérico que satisfaça um determinado objectivo e determinar nele certos parâmetros estruturais e quantificar algumas propriedades relacionadas com aqueles, de modo que o fornecedor e aplicador possam sistematicamente verificar essas características.

As características intrínsecas dum polímero derivam de:

- natureza química das suas moléculas
- natureza macromolecular (cadeias longas) e elevados pesos moleculares
- distribuição dos pesos moleculares
- disposição das cadeias, umas em relação às outras (morfologia)

O conhecimento daquelas características, possível para casos simples, macromoléculas lineares, complica-se com situações de ramificações curtas e longas da cadeia, tacticidade, modo de adição de monómeros, polaridade dos monómeros e comonómeros etc.

Perante estas dificuldades a caracterização faz-se através de ensaios mais ou menos normalizados e comparação com padrões, fugindo de certo modo, às complicações da caracterização estrutural.

Postas estas considerações gerais vejamos alguns métodos fundamentais e outros de carácter prático, expeditos, de fácil aplicação em controlo industrial para a caracterização de polímeros, no campo molecular e morfológico.

1 — CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS

1.1 — Definições

Peso molecular e distribuição de pesos moleculares. Para uma cadeia composta por n unidades monoméricas A de massa molecular m_A vem:

Massa molecular $M = m_A \times n$ ($n = DP$ grau de polimerização)

Num polímero sintético (salvo raras excepções correspondentes a condições de polimerização especiais), existe uma mistura de "espécies" de massas moleculares diferentes, isto porque o comprimento das cadeias (grau de polimerização) não é constante.

Considerando **peso molecular** como um número abstracto que exprime a massa de uma molécula tomando como referência o Carbono 12, podem para os polímeros, definir-se diferentes tipos de pesos moleculares.

Assim:

$M_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$ corresponde a uma média ponderada nu-

mericamente, enquanto que $M_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$ é

uma média ponderada massicamente.

O valor \bar{M}_w/\bar{M}_n chama-se índice de heterogeneidade e dá uma medida da dispersão dos pesos moleculares. Quanto mais próximo for de 1 o seu valor, mais homogéneo será o polímero.

1.2 — Métodos de determinação de pesos moleculares médios

1.2.1 — Métodos baseados na medida da pressão osmótica

Consiste em determinar a diferença de pressão entre uma solução diluída de polímero e o solvente puro, separadas por uma membrana que só deverá ser permeável às moléculas do solvente. As complicações deste método provêm do facto das membranas serem também permeáveis às pequenas moléculas do polímero. A diferença de pressão depende somente do número de moléculas presente pelo que, este método permite obter \bar{M}_n .

Métodos baseados na medida de outras propriedades coligativas dum modo geral conduzem à determinação de \bar{M}_n e aplicam-se nos casos em que o peso molecular é relativamente elevado. Baseiam-se no abaixamento do ponto de congelação ou de pressão de vapor e na elevação do ponto de ebulição.

1.2.3 — Análise dos grupos terminais das cadeias

Os grupos terminais das cadeias podem por vezes ser analisados por métodos químicos ou físicos. Um caso clássico é a análise química dos grupos amina e carboxilo nas poliamidas. Este método conduz igualmente à determinação de \bar{M}_n .

^a Laboratório de Aplicações de Plásticos, Companhia Nacional de Petroquímica.

1.2.4 — Difusão de luz (Light Scattering)

Esta técnica consiste em medir as diferenças de difusão de luz entre soluções de polímeros de diversas concentrações e sob diferentes ângulos de difusão.

A intensidade da luz difundida é proporcional ao quadrado da massa da partícula, **donde** o peso molecular médio obtido é M_w (média ponderada massicamente ou peso molecular médio em peso). Uma das grandes dificuldades desta técnica (para além do custo do equipamento) é a remoção das partículas estranhas que igualmente difundem a luz.

1.2.5 — Viscosidade em solução

A partir de medidas de viscosidade em solução, de soluções de polímero sucessivamente diluídas, é possível determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ que corresponde ao limite da viscosidade inerente $[\eta]_{in}$ quando a concentração tende para zero.

A viscosidade intrínseca está relacionada com o peso molecular pela fórmula $[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$ (equação de Mark-Howink) em que \bar{M}_v é o peso molecular médio viscosimétrico, muito próximo de \bar{M}_w . K e α são constantes para cada par solvente/polímero.

1.2.6 — Cromatografia por permeação ou por exclusão de volume

É a técnica mais correntemente utilizada quer na determinação das diferentes médias de pesos moleculares como na sua curva de distribuição. Fundamentalmente é um processo de cromatografia líquida de alta pressão e, para alguns polímeros também de alta temperatura, que consiste em fazer passar uma solução de polímero por colunas cheias de material poroso, com poros de diversos tamanhos. As moléculas de polímero são absorvidas selectivamente, de acordo com o seu tamanho, a partir das mais pequenas para as maiores, sendo depois eluídas por ordem inversa e caracterizadas, à saída, por um qualquer método conveniente (índice de refração, transmissão no infra-vermelho num comprimento de onda fixo, etc.). Obtém-se assim uma curva de distribuição de pesos moleculares, que é sem dúvida a característica "mais" fundamental dum polímero. Do que foi dito fica bem expresso que em GPC as moléculas são separadas pelos seus tamanhos pelo que este tipo de análise é também chamado SEC (Size Exclusion Chromatography). Deste facto resulta uma das principais dificuldades da aplicação deste técnica aos diversos polímeros pois que a quantificação do cromatograma exige uma calibração prévia que normalmente é feita com padrões lineares de poliestireno. A transposição desta calibração para polímeros de natureza diferente e ramificados acarreta complicações e erro pelo que tem havido tentativas de calibração com polímeros (padrões) da mesma natureza e suficientemente caracterizados por outros processos. Mas em muitos casos, a obtenção destes padrões e respectiva caracterização é extremamente difícil.

Contudo, apesar da relatividade dos resultados obtidos, a técnica de GPC é de longe a mais prática, a mais utilizada e que proporciona informação mais relevante no que respeita a caracterização molecular dos polímeros.

1.2.7 — Medida de índice de fluidez

A medida de índice de fluidez faz-se segundo um procedimento padrão; existem diversas normas para esta determinação e para a maior parte dos termoplásticos. É um método muito expedito de caracterização dos

materiais, muito usado em controle de produção e dando boas indicações para os transformadores.

Consiste em determinar a viscosidade do fundido em condições pré-estabelecidas. Apresenta-se normalmente, no que respeita a unidades de medida, em g/10 minuto.

O índice de fluidez, como é evidente, não dá qualquer indicação sobre o valor médio do peso molecular embora o seu valor seja em grande parte, determinado por \bar{M}_w com o qual varia em relação inversa.

2 — MORFOLOGIA

2.1 — Morfologia é a ciência da forma e da estrutura. As longas cadeias dos polímeros podem dispor-se mais ou menos ordenadamente, conforme a sua natureza, donde resulta uma estrutura com diferentes graus de cristalinidade, entendendo por cristalinidade a disposição regular dos átomos e das moléculas.

Os polímeros podem ser parcialmente cristalinos como o polietileno e o politereftalato de etileno ou não cristalinos como alguns tipos comercializados de polimetilmetacrilato e poliestireno.

No caso dos polímeros cristalinos (assim chamados os parcialmente cristalinos) a obtenção de uma elevada taxa de cristalinidade obriga a que as cadeias sejam lineares ou com ramificações de pequeno volume de modo que se integrem na estrutura ordenada sem a perturbarem, e que estas ramificações se disponham numa forma regular ao longo da cadeia. Assim, na maior parte dos casos, os polímeros isotáticos e sindiotáticos cristalizam, o que não acontece (pelo menos na mesma escala) com os atáticos, com os ramificados e com os copolímeros. Verifica-se também que quanto maior é o grupo lateral menos cristalino é o polímero, muito embora haja regularidade de estrutura de cadeia molecular.

A partir de soluções diluídas de polímero, é possível obter monocristais. Estes têm sido obtidos para diversos tipos de polímeros e foi comprovado que estes cristais são formados por lamelas com uma espessura da ordem dos 100 Å e com dimensões laterais entre 1-10 μm . No entanto a maior parte das vezes o que se reconhece é a existência de cristalitos numa matriz amorfa. Nos cristalitos as moléculas encontram-se dobradas, (modelo de KELLER) enquanto, que na parte amorfa se apresentam enoveladas e emaranhadas.

A Fig. 1 corresponde a uma representação esquemática da estrutura mencionada.

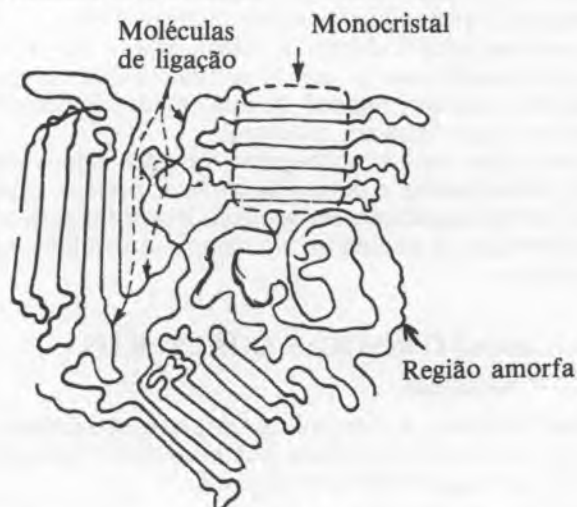


Fig. 1

Representação esquemática do modelo monocristal — região amorfa

Quando um polímero cristalizável é arrefecido a baixo da sua temperatura (ou mais propriamente gama) de fusão, a cristalização tem início a partir dum certo número de centros de nucleação, sendo de considerar neste caso, dois aspectos principais: a existência de moléculas incorporadas em mais do que um cristalito, são moléculas de ligação e contribuem fortemente para a melhoria das propriedades mecânicas e a existência dum outro tipo de organização cristalina proveniente do crescimento dos cristalitos a partir dum centro de nucleação dando lugar a uma estrutura radial, simétrica, denominada esferulito. Os esferulitos são dum tamanho considerável e podem ser observados ao microscópio, em luz polarizada, sob a forma de "Cruz de Malta". (Ver Fig. 2)

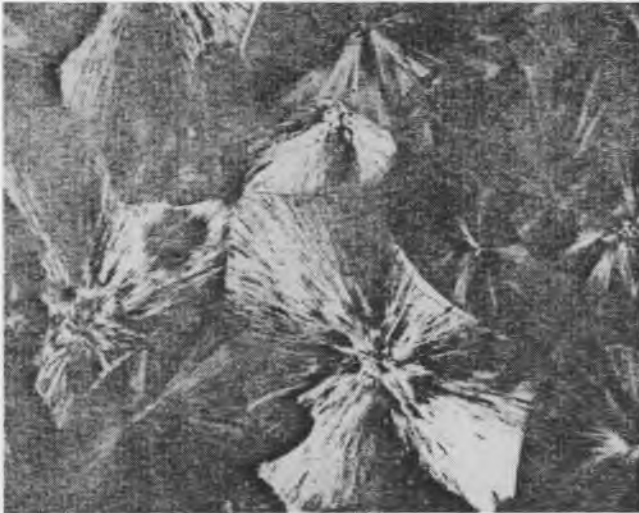


Fig. 2

Esferulitos de polipropileno isotático observados ao microscópio, com luz polarizada

A nucleação que conduz aos esferulitos pode ser originada por partículas estranhas (nucleação heterogênea, caso de aditivção especial para este fim) ou a partir de centros da própria massa do fundido (nucleação homogênea, moléculas que pelo seu tamanho ou posicionamento solidificam mais rapidamente).

O processo de cristalização envolve dois fenómenos consecutivos, a nucleação e o crescimento dos esferulitos, sendo ambos influenciados pela viscosidade do polímero fundido, temperatura (mais propriamente velocidade de arrefecimento) e pressão.

Dum modo geral, um grau de cristalinidade mais elevado conduz a valores mais elevados para o polímero, de densidade, rigidez, dureza, resistência à tracção, resistência aos solventes e impermeabilidade aos gases, provoca pelo contrário, menor resistência ao impacto e dificulta a sua dissolução.

Atendendo à influência que o maior ou menor grau de cristalinidade tem nas propriedades do polímero, é óbvio que as condições de transformação (dado envolvem sempre ciclos de temperatura e pressão) condiciona, em certa medida, as características do objecto produzido.

Daqui resulta a necessidade prática da avaliação das taxas de cristalinidade dos polímeros.

2.2 — Métodos de estudo e determinação de taxa de cristalinidade

As diferentes técnicas que podem ser utilizadas no estudo da morfologia dos polímeros são passíveis de ser reunidas em dois grupos:

1) Primárias:

Por imagem — microscopia óptica e electrónica de transmissão.

Por difracção e "Scattering" — electrões, raios X, neutrões, luz.

2) Secundárias:

— Análise térmica (DSC, ATD, análise gravimétrica), espectroscopia (Raman, infra-vermelho), análise de pesos moleculares.

Segundo o meio utilizado as dimensões mínimas observáveis são:

Electrões	— 0.1 Å
Raios X	— 1 Å
Neutrões	— 1-10 Å
Luz	— 5000 Å

As dificuldades de aplicação e de interpretação dos resultados da maior parte destas técnicas não permite desenvolvê-las minimamente num trabalho do teor deste, que se pretende, simplesmente, como um alerta para todas estas questões relacionadas com a caracterização dos polímeros.

Por esta razão vamos tentar explicar somente alguns pequenos apontamentos referentes aos resultados da aplicação de algumas destas técnicas.

Difracção de Raios X

Esta técnica é aplicável a todos os sólidos cristalinos ou amorfos e a todos os líquidos. No entanto, o poder de difracção dos raios X depende do número de electrões do átomo. Quando esta técnica se aplica a um polímero cristalino, o diagrama mostra os dois tipos de "pattern" resultantes da existência de zonas cristalinas e amorfas.

Se a técnica aplicada é do tipo de difracção de raios X de ângulo largo, a informação obtida diz respeito ao tamanho das regiões cristalinas e amorfas, à orientação e perfeição dos cristais e do arranjo das cadeias nos cristais.

No caso de ser aplicada a técnica de difracção de raios X de pequeno ângulo, a informação obtida é relativa às dimensões externas das lamelas e dos esferulitos (se estes forem pequenos), à identificação das fases amorfa e cristalina e de vazios.

Microscopia Electrónica

O princípio da microscopia electrónica de transmissão é semelhante ao da microscopia em luz visível, com a diferença óbvia de que as lentes de vidro são substituídas por lentes electrostáticas ou electromagnéticas e que o feixe não é de luz visível mas um feixe de electrões.

A preparação da amostra é, por vezes, particularmente difícil atendendo a que é necessário um provete extremamente fino. A aplicação da técnica também não é isenta de dificuldades pois, o feixe de electrões gera calor que pode alcançar temperaturas de 100-200° C às quais o polímero pode fundir e degradar, pelo que é preciso proteger a amostra e arrefecê-la.

Existem também as modalidades de microscopia electrónica de varrimento e de difracção.

Microscopia Óptica

No estudo dos polímeros cristalinos por microscopia óptica, a técnica de mais fácil aplicação é a observação dos esferulitos, em luz polarizada, melhorada se se utilizar uma platina de aquecimento. Outras modalidades

da microscopia óptica tais como interferometria, microscopia de contraste de fase e birefringência, são muito convenientes para o estudo da morfologia e orientação molecular.

Porque se trata de uma técnica que exige um equipamento relativamente mais acessível que a maior parte das outras, é bastante utilizado.

Outros Métodos

Passamos os métodos indicados como secundários, mais válidos no estudo do comportamento térmico dos polímeros, sem deixar de frizar que o comportamento térmico e a história térmica dum dado provete em observação, condicionam o seu estado de cristalinidade. Vamos dar um apontamento sobre um processo simples, prático que, para os termoplásticos fornece uma informação qualitativa com interesse — trata-se da medida da densidade. É fácil imaginar que, para um dado polímero, quanto maior for a taxa de cristalinidade maior será a sua densidade. O processo mais difundido é o que utiliza a coluna de gradiente de densidade; consiste em obter uma coluna de líquido, a partir de dois solventes completamente miscíveis, com um deter-

minado gradiente de densidade. Esse gradiente é determinado e finalmente, introduzindo um provete do polímero amostra, na coluna, a partir da sua posição de equilíbrio é possível determinar a respectiva massa volumica.

3 — CONCLUSÕES

Neste breve trabalho pretendeu-se simplesmente focar algumas questões relativas à caracterização de polímeros e às técnicas usadas para esse fim.

Dado que nenhuma delas tem um carácter absoluto, isto é, é suficiente para dar toda a informação necessária, quase sempre é preciso utilizar diversas técnicas. Por outro lado as técnicas apontadas são, dum modo geral, morosas exigindo preparação cuidada de amostras e análise detalhada dos resultados.

Os processos industriais, quer a produção de polímeros quer a transformação destes em objectos de utilização comum, não se compadecem com esta morosidade, pelo que habitualmente se determinam características mecânicas e termo-mecânicas, eléctricas e térmicas cujas correlações, com os parâmetros estruturais, foram previamente estabelecidos.



Fig. 2. Microscopia de contraste de fase de um polímero.

A microscopia de contraste de fase é uma técnica que permite estudar a morfologia de polímeros. Ela é baseada na diferença de índice de refração entre as partes cristalinas e amorfas do polímero. Esta técnica é muito sensível a pequenas variações na estrutura molecular e é frequentemente utilizada para a análise de polímeros semicristalinos.

O processo de caracterização envolve a preparação de amostras e a realização de medições de densidade. A técnica de gradiente de densidade é uma das mais utilizadas para a determinação da cristalinidade dos polímeros.

Dum modo geral, os dados de cristalinidade são correlacionados com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros. A análise de densidade é uma técnica simples e eficaz para a determinação da cristalinidade dos polímeros.

A determinação da cristalinidade dos polímeros é uma tarefa importante para a caracterização dos materiais poliméricos. A utilização de técnicas como a microscopia de contraste de fase e a medida de densidade são essenciais para este fim.

3.1 — Métodos de estudo e determinação da taxa de cristalinidade

As diferentes técnicas que podem ser utilizadas no estudo da morfologia dos polímeros são passíveis de ser classificadas em três grupos:

Aplicação do método de Monte Carlo ao estudo de polímeros

B. J. Costa Cabral *

Resumo

Discute-se a utilização do método de Monte Carlo na simulação de cadeias poliméricas. Destaca-se a importância de obtenção de informações de natureza universal aplicáveis a qualquer polímero através da simulação numérica de polímeros modelos. Estabelece-se um paralelo entre as previsões teóricas e os resultados de estudos Monte Carlo sobre polímeros em solução.

Introdução

O estudo de polímeros constitui um importante domínio de investigação no qual se incluem as fibras têxteis, os plásticos, celulose, proteínas e polinucleotídeos. O número de elementos que constituem uma cadeia de polímeros é da ordem de 10^4 . Devido ao grande número de configurações que esta pode assumir, um estudo desses materiais não pode prescindir de um tratamento estatístico [1]. Na realidade, a uma cadeia polimérica constituída por N elos (ligações entre os diversos elementos da cadeia), supondo-se que a cada elo estejam associadas f possibilidades rotacionais, corresponderão f^N possíveis conformações.

Diferentes metodologias foram estabelecidas no estudo de polímeros [2]. Por um lado privilegiou-se uma abordagem centrada sobre a constituição química dos elementos de uma cadeia e sobre a natureza covalente das ligações estabelecidas entre suas unidades. Por outro lado, a necessidade de se aplicar um tratamento estatístico impôs que propriedades globais da cadeia fossem discutidas, em particular o seu aspecto geométrico. As propriedades geométricas de uma cadeia polimérica constituem portanto o principal objectivo de estudo de um tratamento estatístico [1].

A possibilidade de se utilizar computadores e neles simular através de experiências numéricas o comportamento de um sistema está na origem da aplicação do método de Monte Carlo [3] ao estudo de um grande número de sistemas, inclusive os polímeros. Este método, desenvolvido a partir das técnicas de cálculo numérico por geração de sequências de números aleatórios, transformou-se, paralelamente ao extraordinário desenvolvimento da tecnologia computacional, num poderoso método de investigação. As primeiras aplicações do método de Monte Carlo ao estudo de polímeros foram realizadas nos anos cinquenta [4]. Embora as dimensões e complexidade dos modelos estudados sejam actualmente maiores, o objectivo fundamental continua a ser o mesmo dos estudos precursores, isto é, privilegiar-se a análise da estrutura geométrica das cadeias poliméricas, procurando-se extrair informações globais e universais aplicáveis a um grande número de polímeros. É importante salientar que a grande maioria dos

sistemas simulados são polímeros modelos nos quais podem ser omitidos detalhes sobre a estrutura química dos elementos da cadeia polimérica.

1. As propriedades geométricas das cadeias poliméricas

As propriedades geométricas de uma cadeia polimérica de N elos e $N+1$ unidades são usualmente discutidas a partir de duas grandezas: a distância quadrática média entre os extremos da cadeia $\langle R^2 \rangle$ (Figura 1) e o raio de rotação quadrática médio $\langle S^2 \rangle$, definidos respectivamente da seguinte maneira:

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \cdot \vec{R}_i \right\rangle + 2 \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j \right\rangle \quad (1)$$

$$\langle S^2 \rangle = \left\langle \left[\sum_{i \neq j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \right] / (N+1)^2 \right\rangle \quad (2)$$

O raio quadrático médio $\langle R^2 \rangle$, também chamado de momento de distribuição de segunda ordem [1], carac-

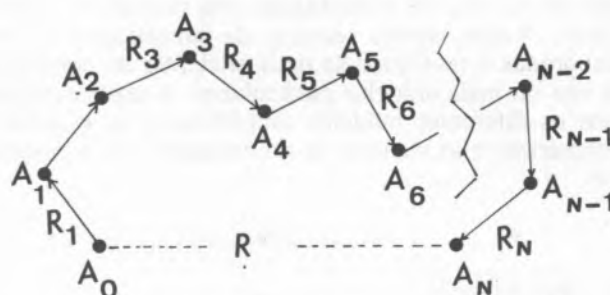


Figura 1
Representação em duas dimensões de uma cadeia polimérica livre ou cadeia polimérica aleatória

teriza a extensão da cadeia polimérica. Por sua vez, $\langle S^2 \rangle$ representa a distribuição da cadeia em torno de uma posição, definida geralmente como sendo o centro de gravidade do polímero. Essas propriedades são fundamentais para uma análise estrutural das cadeias e a sua obtenção para os diferentes modelos de estruturas poliméricas (Figura dois) constitui um dos principais objectivos.

Para uma cadeia hipotética, completamente livre, ou seja sem restrições (vínculos) aos possíveis graus de liberdade internos (cadeia polimérica aleatória), o ângulo Θ entre os elos e o ângulo diédrico ϕ podem assumir

* Departamento de Química — Faculdade de Ciências de Lisboa

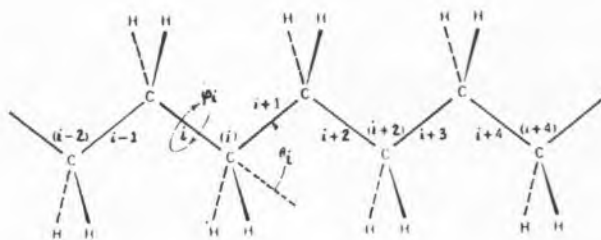


Figura 2

Representação de um segmento de uma cadeia de polimetileno (Referência 1). De maneira geral, para polímeros modelos: (a) a cadeia é chamada de cadeia de rotação livre quando o ângulo entre os elos (θ) é fixo, enquanto ϕ (ângulo entre os planos definidos pelos pares de elos (ligações) $i-1, i$ e $i, i+1$) pode assumir qualquer valor. (b) a cadeia é chamada de livre ou aleatória quando não houver restrições sobre os valores de θ e ϕ

qualquer valor. Consequentemente, a segunda contribuição do lado direito de (1) é nula e neste caso:

$$\langle R^2 \rangle = NR^2 \quad (3)$$

Define-se então uma outra propriedade geométrica, chamada de "razão característica" [1] C_N , como:

$$C_N = \langle R^2 \rangle / NR^2 \quad (4)$$

2. Simulação pelo método de Monte Carlo de polímeros modelos

Diferentes modelos simplificados para a simulação computacional de polímeros tem sido propostos [5] (Figura 3). Uma maior eficiência do processo de amostragem das possíveis configurações de um modelo particular pode ser obtida através de uma variante bem adaptada da técnica de amostragem pelo método de Monte Carlo. Assim, várias técnicas de amostragem foram elaboradas e revelaram-se mais eficientes na simulação de um ou mais modelos particulares. A seguir, discutimos os diferentes modelos simplificados de estruturas poliméricas e as técnicas de amostragem a eles associados.

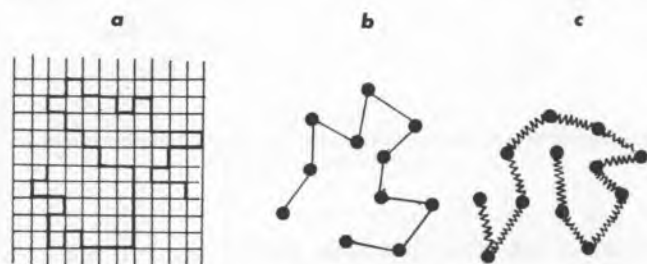


Figura 3

Modelos simplificados de cadeias poliméricas utilizados em simulações numéricas. (a) modelo de rede; (b) modelo de "linhas-e-botões" ou modelo do "colar de pérolas"; (c) modelo de "molas-e-botões". Extraída da referência [5]

O primeiro modelo (modelo de rede), proposto por F. T. Wall e colaboradores [6] consistia simplesmente de uma rede (em duas ou três dimensões) percorrida de maneira aleatória e única, isto é, nenhum sítio da rede pode ser visitado mais do que uma vez. Esta restrição visa satisfazer a condição de exclusão de volume existente num polímero real em consequência da forte interação repulsiva a curta distância entre os vários ele-

mentos da cadeia. Essa restrição ilustra a importância de recorrer-se ao método de Monte Carlo, já que a trajetória aleatória em duas dimensões (Polya walk [3]) tinha uma solução analítica, mas a condição de exclusão de volume complicava enormemente uma abordagem deste tipo.

O modelo de rede é extremamente simples e permite simular através da geração de uma trajetória aleatória numa rede regular, o comportamento de uma cadeia polimérica flexível. Desta maneira, podem ser construídas diferentes configurações, cada configuração correspondendo a uma trajetória aleatória através da rede. As quantidades médias de interesse, características geométricas, são então determinadas. Apesar de sua simplicidade, este método não é eficaz para modelos de cadeias poliméricas maiores do que um certo número de elementos ($N \geq 20$). A razão essencial é a condição de exclusão de volume que obriga a interrupção da trajetória aleatória quando um mesmo sítio da rede for revisitado [6,7].

Um outro modelo frequentemente utilizado é o modelo de "linha-e-botão" [8, 9, 10] ou modelo do "colar de pérolas": constituído por N elos ou kinhas de ligação e por $N+1$ "pérolas", associadas às junções entre os diferentes elos. Cada "pérola" pode ser representada por um potencial repulsivo $V(r)$, o que permite satisfazer a condição de exclusão de volume. Uma das técnicas de amostragem estatística usualmente empregada para simular-se este modelo é chamada de "reptação" [11]. É uma técnica de amostragem considerada eficiente e pode ser aplicada a qualquer modelo de cadeia polimérica. Inicialmente, pode ser construída uma configuração arbitrária. Por exemplo, uma cadeia gerada aleatoriamente, mas que satisfaça as restrições para os valores de θ (ângulo entre elos) e ϕ (ângulo diédrico). Um dos extremos da cadeia é seleccionado de maneira aleatória, removido de sua posição inicial e transferido ao extremo oposto da cadeia ("reptação"). A orientação do elo na nova posição é também determinada de maneira aleatória e uma nova configuração é considerada como sendo gerada caso satisfaça a condição de exclusão de volume.

Uma técnica de amostragem usualmente utilizada pode ser chamada de técnica de perturbações locais ("kink jump") [10]. Consiste na geração aleatória de perturbações locais ao longo da cadeia polimérica. Por exemplo, um segmento da cadeia é seleccionado aleatoriamente e perturbado também de maneira aleatória pela aplicação de uma rotação num intervalo $[-\Delta\phi, +\Delta\phi]$. $\Delta\phi$ deve ser determinado "empiricamente" ao longo da experiência numérica de maneira que aproximadamente 50% das novas configurações geradas, sejam aceites. Uma configuração "teste" pode ser recusada caso não satisfaça a condição de exclusão de volume. Um outro modelo de cadeias poliméricas é chamado de modelo de "molas-e-botões" [22]. É constituído por N molas e $N+1$ "botões". Cada mola é representada por um potencial harmônico do tipo:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 \ln[1 - (r/r_0)^2] & ; r_0 \geq r \\ 0 & ; r_0 < r \end{cases} \quad (5)$$

onde V_0 e r_0 são constantes. A condição de exclusão de volume é satisfeita associando-se a cada "botão" um potencial repulsivo. Este modelo foi simulado pela técnica de amostragem de reptação [11], mas informações

sobre propriedades dinâmicas da cadeia polimérica podem ser obtidas através do método de dinâmica Browniana [13,14].

3. Previsões teóricas e experimentais versus simulações Monte Carlo

Um dos principais objectivos das experiências numéricas consiste na verificação de previsões teóricas, algumas de difícil comprovação experimental. Por outro lado, os modelos teóricos são algumas vezes extremamente simplificados e a comparação com os resultados de uma experiência clássica real, é de validade limitada. Na realidade, uma característica importante das "experiências numéricas" é que elas permitem que se discuta um modelo teórico bem preciso. Neste espírito, apresentamos a seguir um resumo dos resultados mais significativos de experiências numéricas de modelos simplificados de polímeros através do método de Monte Carlo. Essas simulações permitiram elucidar algumas questões sobre o comportamento de cadeias poliméricas.

Simulação de uma cadeia polimérica a diluição infinita

Uma das previsões da teoria de Flory [1] e de outras abordagens analíticas, verificada pela simulação de polímeros modelos, é relativa à distância quadrática média entre os extremos de uma cadeia polimérica no limite de $N \rightarrow \infty$; limite assintótico que parece ser atingido numa experiência numérica para $N \cong 100$ [12]:

$$\langle R^2 \rangle = AN^{2\mu} \quad (6)$$

onde A é uma constante, função da temperatura e das propriedades do solvente. O valor do expoente μ é universal e aplica-se a qualquer cadeia polimérica. Depende da dimensionalidade do sistema. $\mu=0.6$ em três dimensões e $\mu=0.7$ em duas dimensões. É importante observar que para um polímero a diluição infinita, onde as interações entre elementos de diferentes cadeias podem ser ignoradas, a diferença entre os dois expoentes relaciona-se unicamente com o "efeito de exclusão de volume" que é evidentemente mais importante a duas dimensões. A relação (6) foi verificada por várias simulações Monte Carlo de polímeros modelos [6,10,15,16].

Simulação do efeito de solvente sobre a estrutura de uma cadeia polimérica

Um fenómeno de importância e que permitiu comparar as previsões teóricas de Flory [1,2] com resultados de experiências numéricas, relaciona-se com o comportamento de um polímero em solução na qual a interação com o solvente pode exercer um papel importante sobre a estruturação da cadeia polimérica. Apesar do papel desempenhado pelo efeito de exclusão de volume (interações intramoleculares), as interações entre elementos da cadeia polimérica e o solvente (intermoleculares) podem contribuir para que o polímero se contraia (solvente pobre) ou se expanda (solvente super-perfeito). A alteração da estrutura do polímero é relativa à forma que assume a diluição infinita num solvente perfeito no qual somente o efeito de exclusão de volume é considerado.

Essas influências (solvente pobre e solvente super-perfeito) podem ser modeladas numa simulação de Monte Carlo através da introdução de um potencial efectivo entre os diversos elementos da cadeia polimérica [17,18,19]. O potencial efectivo é constituído por uma

parte repulsiva e por outra atractiva. Sabe-se que a parte atractiva de um potencial de interacção é mais importante em temperaturas mais baixas e que a parte repulsiva é mais importante a temperaturas mais altas. Assim, através da variação de temperatura pode-se simular um solvente super-perfeito (alta temperatura) e um solvente pobre (baixa temperatura). A simulação deste feito de solvente pela introdução de um potencial efectivo permitiu verificar a validade da teoria de Flory [1,2] no regime de exclusão de volume onde as interações intramoleculares exercem o papel mais importante. Um fenómeno interessante, reproduzido por simulações numéricas, [19] é a situação chamada de "colapso" da cadeia polimérica: as interações fortemente repulsivas da cadeia com o solvente transformam o polímero numa estrutura globular compacta (Figura 4).

Simulação de cadeias poliméricas múltiplas

A importância que assume a utilização do método de Monte Carlo no estudo de sistemas poliméricos é parti-

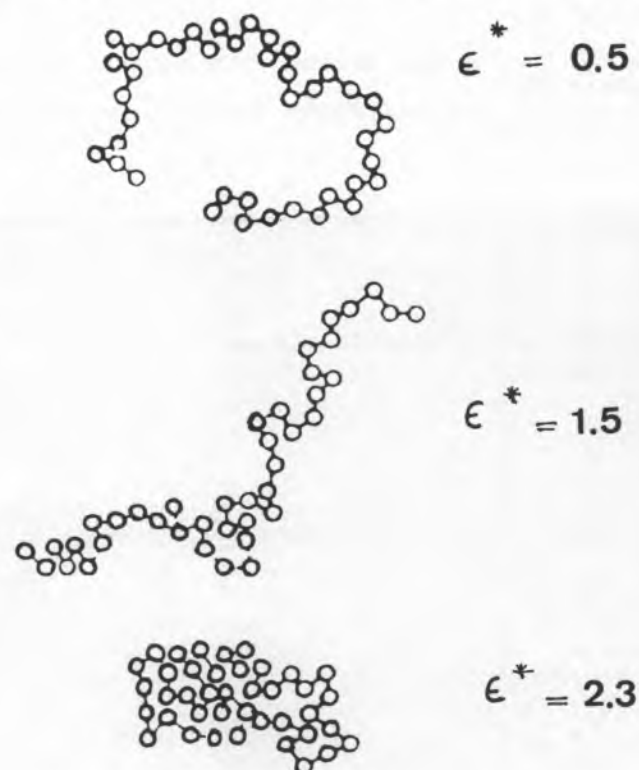


Figura 4
Resultados da simulação da referência [19] mostrando um instante de uma cadeia polimérica em solução para três valores da temperatura: $\epsilon^* = \epsilon/kT$; para $\epsilon^* = 2.3$ verifica-se a situação chamada de colapso da cadeia polimérica

cularmente bem ilustrada na simulação de cadeias poliméricas múltiplas [20,21]. Esses estudos permitem discutir o efeito da densidade e das interações intramoleculares e intermoleculares sobre a estruturação de uma cadeia polimérica. O estudo de cadeias poliméricas múltiplas é muito mais complexo que o de uma cadeia isolada. Diferentes teorias analíticas para cadeias poliméricas múltiplas foram propostas: Flory e Huggins [2] propuseram um modelo de rede, Fixman [22] um modelo de potencial efectivo dependente apenas da distância entre os centros de massa de uma cadeia polimérica. Prigogine e colaboradores [23] propuseram um modelo chamado de celular. Nesse contexto, as simulações numéricas representaram também uma verificação do

fundamento dessas teorias e das aproximações que lhe são inerentes. Um resultado interessante de simulações numéricas de cadeias poliméricas múltiplas pelo método de Monte Carlo [20] foi a verificação da existência de uma situação chamada de ponto Θ (theta), previsto por Flory [1,2]. Neste ponto, as forças intramoleculares e intermoleculares contrabalançam-se e a cadeia polimérica comporta-se como uma cadeia polimérica completamente aleatória ou cadeia polimérica livre.

Conclusões

A realização de experiências numéricas em computadores pelo método de Monte Carlo contribuiu de maneira significativa para a compreensão da estrutura de cadeias poliméricas e permitiu verificar o fundamento de teorias analíticas. Os métodos de simulação numérica representam actualmente um instrumento de investigação importante, fornecendo informações complementares às abordagens teóricas e experimental.

REFERÊNCIAS

- [1] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. (John Wiley — 1969).
 [2] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. (Cornell University Press — 1953).

- [3] Hammersley e Handscomb, *Monte Carlo Methods*. (Chapman and Hall — 1979).
 [4] F. T. Wall, *J. Chem. Phys.*, 21, 1914 (1953). E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.*, 18, 734 (1950). F. T. Wall, R. J. Rubin e L. M. Isaacson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1036 (1955).
 [5] A. Baumgärtner, *Topics in Current Physics*, vol. 36, Capítulo 5.
 [6] F. T. Wall e J. J. Erpenbeck, *J. Chem. Phys.*, 30, 634 (1959).
 [7] M. N. Rosenbluth e A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.*, 23, 356 (1955).
 [8] R. Grishman, *J. Chem. Phys.*, 58, 220 (1973).
 [9] W. Bruns, *J. Phys. A10*, 1963 (1977).
 [10] A. Baumgärtner e K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 71, 2541 (1979).
 [11] F. T. Wall e F. Mandel, *J. Chem. Phys.*, 63, 4592 (1975).
 [12] M. Bishop, D. Ceperley, M. H. Kalos e H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 70, 1299 (1979).
 [13] D. Ceperley, M. H. Kalos e J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 313 (1978).
 [14] R. C. Armstrong, *J. Chem. Phys.*, 63, 4592 (1975).
 [15] M. Bishop e J. P. J. Michels, *J. Chem. Phys.*, 82, 1059 (1985).
 [16] M. Bishop e J. P. J. Michels, *J. Chem. Phys.*, 83, 4791 (1985).
 [17] M. E. Fisher e B. J. Hiley, *J. Chem. Phys.*, 39, 1253 (1961).
 [18] P. H. Verdier e W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 36, 227 (1962).
 [19] J. Tobochnik, I. Webman, J. L. Lebowitz e M. H. Kalos, *Macromolecules*, 15, 549 (1982).
 [20] J. G. Curro, *J. Chem. Phys.*, 61, 1203 (1974).
 [21] M. Bishop, D. Ceperley, H. L. Frisch e M. H. Kalos, *J. Chem. Phys.*, 72, 3228 (1980).
 [22] M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 33, 370 (1960). M. Fixman e J. M. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 3524 (1964).
 [23] I. Prigogine, A. Bellemans e V. Mathot, *The Molecular Theory of Solutions* (Interscience, New York-1957).

AD HOC

A reunião extraordinária da SCRATCH

O Tac responsável pela coordenação da SCRATCH (Sociedade Cooperativa e Regional de Apoio aos Tacs com Curricula Hinquietantes) marcou o início dos trabalhos com um olhar cansado mas firme sobre a ainda turbulenta assembleia dos Tacs, expressamente convocada para deliberar sobre as atitudes a tomar face a uma exigência de discussão pública das actividades dos seus membros no último quinquénio.

— Começo por afirmar a minha abstenção com respeito a esta imposição da Lei. As razões são óbvias: Não quero que alguém pense, em particular os Saps e os Xuas, que nós recusamos porque nada fizemos. Pela minha parte, tenho a consciência bem tranquila. Sete dos oito Xuas e Saps do meu grupo foram, por minha influência directa, para o estrangeiro, tendo obtido pieisdís. O oitavo é hoje Sap graças à inestimável colaboração que me tem dado, nos últimos 23 anos, na formação de Gnes. Maugrado tudo isto, tenho consciência que alguns dos presentes

poderão estar em situação hinquietante.

Pedi então a palavra um Tac bastante mais novo, que, coíando a barba e limpando os óculos embaçados, disse:

— Trabalhei duramente para, no período de 4 meses e meio após ter adquirido um pieisdi, obter o grau de incorporado. Saibam V. Exas. que apresentei 6 comunicações ao Congresso Anual dos Gnes, quatro das quais foram publicadas nos "Procedimentos". Além disso, fui co-autor de 2 artigos, publicados num semanário de grande expansão, sob o título global "Da constituição de Júris de Pieisdi e de Incorporação — Como Bem Implementar a Hierarquia da Competência e Vice-Versa", os quais serviram de base à lei que hoje vigora. Nos últimos cinco anos, caros confrades, desenvolvi um projecto de colaboração com a Companhia Distribuidora de Leite com vista a uma racionalização da forma e materiais da embalagem. Esta investigação, cujo financiamento foi incondicionalmente apoiado pelas entidades oficiais e pela própria empresa, em regime de "ventura junta", dado o seu carácter puro e, simultaneamente, aplicado, viu recentemente, e uma vez mais, o

reconhecimento público, ao mais alto nível, na recepção oferecida (Vossas Excelências sabem por quem) em Outubro passado. Por tudo isto, venho manifestar a minha concordância com o colega Tac Coordenador: Abstenho-me porque, sem ter "glass roofs", alguns dos presentes poderão estar em situação hinquietante.

— Após duas intervenções onde a posição foi de abstenção, parece-me que podemos poupar o nosso precioso tempo perguntando se há aqui algum colega que esteja hinquieto. A estas palavras sintéticas do Tac Coordenador seguiu-se um leve burburinho na sala. Trocas de olhares, acenos, abanar de cabeças. Ninguém se sentia hinquieto. Todos os Tacs se abstinham. Com a gravidade que o assunto lhe impunha e a solenidade que o momento clamava, retomou então a palavra o Tac Coordenador:

— Fica assim decidido que vamos mostrar à evidência quem somos. Todos temos consciência do inestimável valor da nossa actividade. Não há razão para hinquietações. Estava terminada a reunião extraordinária da SCRATCH.

Reportagem de José de Sousa

Termoplásticos e termoendurecíveis

João Carlos M. Bordado *

Analisa-se de forma esquemática a classificação convencional dos Polímeros e descrevem-se as aplicações industriais dos de maior importância em cada classe. Referem-se de forma breve novos tipos de estruturas poliméricas cuja classificação em qualquer das classes tradicionais tem suscitado polémica.

Introdução

A classificação dos Polímeros em duas grandes classes tipológicas designadamente Termoplásticos e Termoendurecíveis pode ser feita de forma esquemática com base no tipo de estrutura química do polímero e processo de transformação que lhe é aplicável:

QUADRO 1

	ESTRUTURA MOLECULAR	PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO
Termoplásticos	Predominantemente Linear	FÍSICO (De forma geral por amolecimento)
Termoendurecíveis	Ramificada	QUÍMICO (A partir de monómeros ou prepolímeros)

A designação Termoendurecíveis, se bem que mais correcta que designações como Termoendurecidos ou Termorígidos não exprime o aspecto de a transformação se dar com reacção química, nem o facto essencial de a estrutura química do polímero se alterar significativamente durante a transformação.

É nestas circunstâncias que surge a designação de Polímeros Reactivos, que tem vindo a ganhar aceitação.

Aplicações Actuais e Futuras

Para alguns polímeros com importância industrial são indicados no QUADRO 2, a sigla geralmente utilizada, aplicações típicas e potencialidades de utilização (área em desenvolvimento).

QUADRO 2

Polímero	Símbolo	Aplicações
Poliétileno	PE	Filme, tubos, isolamentos de cabos
Polipropileno	PP	Componentes injectados, fibras, tecidos
Policloreto de vinilo	PVC	Isolamento, tubos, peças injectadas, tapas
Poliésteres insaturados	UP	Plásticos reforçados, tintas, botões
Poliuretanos	PU	Espumas, tintas, colas, revestimentos têxteis
Poliacrilonitrilo	PAN	Fibras têxteis
Ureia Formaldeído	UF	Colas, electrotécnica

Polímeros auto-reforçados e polímeros "IPN"

Recentemente surgiram polímeros com novos tipos de estrutura, difíceis de classificar quer como termoplásticos quer como termoendurecíveis.

A designação de "auto-reforçados" surgiu por analogia com os materiais compostos com fibras, e tem sido predominantemente usada para designar polímeros (Termoplásticos e Termoendurecíveis) com macro cristaltos de orientação preferencial de que resulte um efeito macroscópico de reforço mecânico.

A designação "IPN" (INTERPENETRATING POLYMER NETWORK) que poderá traduzir-se por "Polímero de estruturas entrecruzadas", é normalmente aplicada a polímeros com dois ou mais tipos de redes estruturais, em fases não segregadas, e de que resulta em muitos casos um sinergismo de propriedades.

Inicialmente a designação IPN foi aplicada a misturas de polímeros termoendurecíveis reagindo em simultâneo numa mesma fase, no entanto recentemente tem sido aplicada por extensão a termoplásticos em que são induzidas na transformação um número significativo de ligações cruzadas, normalmente por processo radiocalar.

Conclusões

A grande fiabilidade dos processos de transformação de termoplásticos e a versatilidade de propriedades dos termoendurecíveis, fazem prever a expansão das Indústrias associadas a um e outro tipo de polímeros.

A utilização de polímeros tem crescido em praticamente todos os tipos de aplicações e notoriamente na substituição de materiais tradicionais.

* Assistente Convocado do I.S.T.-U.T.L.
Coordenador de Estudos e Desenvolvimento — Quimigal, Divisão de Plásticos e Especialidades Químicas.

O plástico na agricultura

A plasticultura acelera o desenvolvimento agrícola *

José Miguel Costa Reis ^a

O uso de plásticos na agricultura (Plasticultura) teve o seu início nos anos quarenta mas foi nas últimas duas décadas que conheceu um desenvolvimento tão notável que não será exagerado classificá-lo de espectacular. Em França, por exemplo, entre 1957 e 1975, a tonelagem anual de plásticos utilizados na agricultura cresceu 600 vezes para a plasticultura propriamente dita e 800 vezes para a plasticultura alargada. O consumo atingiu, respectivamente, 60 000 e 150 000 toneladas no último ano desse período (1).

Em Portugal, não conhecemos dados estatísticos oficiais que nos permitam traçar um paralelo com a situação francesa, mas, graças a trabalhos executados a nível da CNP (2) podemos apresentar valores relativos às épocas de 76/77 e 79/80, os quais confirmamos contra números registados pela APPA (3) — QUADRO I — e comparamos com os valores correspondentes em França e no Mundo (4) — QUADRO II. Finalmente apresentamos a evolução da situação em França entre 1975 e 1977 — QUADRO III.

AS DIVERSAS TÉCNICAS

Os valores observados indicam ser ainda bastante reduzido o consumo de plásticos na agricultura em Portugal, relativamente a países estrangeiros, embora não tenhamos dados relativos a 1981. Mas, para além do atraso com que se costumam, no nosso país, adoptar as novas tecnologias, há talvez outros factores limitativos do desenvolvimento de algumas técnicas de plasticultura.

QUADRO I
EVOLUÇÃO DA PLASTICULTURA EM PORTUGAL
ENTRE 1976-77 E 1979-80

TÉCNICAS	76-77*		79-80*		1980**	
	ha	Ton	ha	Ton	ha	Ton
Estufas	400	1000	798	1995	900	—
Túneis	50	30	236	142	370	
Cobertura de solo	360	117	2081	1040	2100	
TOTAL	810	1147	3115	3177	3370	

* Valores da CNP; ** Valor da APPA (1).

QUADRO II
PLASTICULTURA EM 1976

TÉCNICAS	PORTUGAL*		FRANÇA**		MUNDIAL**	
	ha	Ton	ha	Ton	ha	Ton
Estufas	400	1000	2 000	5 000	48 000	140 000
Túneis	50	30	12 500	8 000	82 000	87 000
Cobertura de solo	360	117	33 000	8 000	260 000	63 000
TOTAL	810	1114	47 500	21 000	390 000	290 000

* Valores da CNP (2); ** Valores da CdF Chimie (1).

QUADRO III
EVOLUÇÃO DA PLASTICULTURA EM FRANÇA
ENTRE 1975 E 1977

TÉCNICAS	1975*		1977**	
	ha	Ton	ha	Ton
Estufas	2 000	5 000	2 600	5 700
Túneis	12 500	8 000	11 000	10 350
Cobertura de solo	33 000	8 000	35 000	10 000
TOTAIS	47 500	21 000	48 600	25 000

* Valores da CdF Chimie (1); ** Valores da CdF Chimie (4).

Estufas

Assim (por exemplo), falando nas estufas na zona algarvia, estima-se a área coberta em 400 ha ou seja aproximadamente metade da área de estufas em todo o País. Até 1976, nessa região, a área correspondente era apenas de 150 ha e o desenvolvimento registou-se desde essa altura até 1979. Daí para cá a área coberta por estufas não aumentou. Apenas o poderá fazer e atingir um valor possível de 1500 ha, com a construção e entrada em funcionamento de novas barragens e sistemas de irrigação.

De acordo com o que nos foi possível averiguar, esse facto, consequência da estagnação da própria horticultura na região, é devido a três tipos de razões:

- 1.º — Ao aumento excessivo da salinidade das águas de rega;
- 2.º — À utilização generalizada de sistemas de rega pouco evoluídos;
- 3.º — A erros de concepção de algumas explorações, com os consequentes insucessos económicos, que terão desmotivado e desmoralizado outros agricultores interessados.



Mas nas regiões onde o problema da salinidade das águas de rega não se põe, ou se põe com menor acuidade, e onde esta técnica não está ainda suficientemente divulgada é razoável esperar um grande incremento nas culturas sob estufa.

Coberturas de solos

No tocante à cobertura de solos, parece-nos que esta técnica, que de acordo com o QUADRO I registou um enorme acréscimo entre 76 e 80, continua a aumentar espectacularmente. Embora recorra a filmes muito menos espessos do que os utilizados nas estufas é natural que não só conserve o 1.º lugar em área abrangida mas também venha a corresponder ao maior consumo de materiais plásticos (no caso polietileno de baixa densidade).

As suas principais vantagens consistem na diminuição do período de germinação das plantas, com a consequente antecipação na data das colheitas, na grande economia em água de rega, pois o plástico retém a humidade dos solos, na maior facilidade de combate à infestação de terrenos. Finalmente possibilita a recuperação de solos não produtivos. Com a sua utilização a plasticultura deixou de estar «encerrada» em espaços limitados e invadiu os campos. Tanto se aplica a pequenas plantas como a árvores de fruto. As técnicas de cobertura de solos com plásticos e bem assim as técnicas de semeio com ela relacionadas podem ser, em muitos casos, facilmente mecanizáveis. O seu alastramento às grandes áreas é tal que constitui uma verdadeira e importantíssima revolução na produção agrícola.

Túneis

Por último falemos dos túneis, pequenos abrigos ou estufins, os quais registaram também um grande aumento de 1976 a 1980 (QUADRO I).

É possível que a sua utilização futura venha a registar

acréscimos mais moderados devido às elevadas exigências em mão-de-obra que lhe estão associadas.

Em França, nomeadamente entre 1973 e 1977 registou-se um decréscimo de 15% na área destinada a esta técnica (4) a favor do aumento substancial registado nas restantes semiforçagens.

É importante referir que as várias técnicas, isto é, os diversos tipos de aplicação de plástico na construção de abrigos, de que temos vindo a falar, não são mutuamente exclusivas. Com efeito, sob uma grande estufa, podem-se ainda proteger as culturas por meio de túneis ou de coberturas de solo durante parte do ano. Este procedimento é habitualmente designado por “duplo abrigo” ou “abrigo temporário”.

OS DIVERSOS TIPOS DE FILMES AGRÍCOLAS

Como é natural os filmes plásticos a utilizar terão características diferentes consoante o fim a que se destinem.

Assim, nas estufas ou grandes abrigos deseja-se que os filmes durem o mais possível, principalmente se esse aumento de duração tiver apenas uma reduzida contrapartida nos custos. Temos então os filmes de “longa duração”. Paralelamente há casos em que, para além da duração do filme, se deseja aumentar o valor das temperaturas mínimas e evitar o fenómeno conhecido por “inversão de temperatura”, associado às geadas de inverno. Usam-se nestes casos filmes “térmicos” ou “infravermelhos”.



Por outro lado, nas coberturas de solos, será normal pretender que o filme, uma vez cumprida a sua tarefa, desapareça, evitando não só a laboriosa e dispendiosa recolha mas também o aspecto degradado que os plásticos, após a sua utilização correcta, transmitem aos campos. Repare-se que, a não ser em muito pequenas áreas, não é viável a recuperação, lavagem e desinfestação destes filmes para novas aplicações. Daí o interesse de filmes “fotodegradáveis” que após um período pré-estabelecido de 30, 60 ou 100 dias, se desfazem em pequenas partículas que se misturam nos terrenos sem qualquer dano para estes.

A ACÇÃO DA CNP

A Companhia Nacional de Petroquímica vem procedendo, desde há cerca de três anos, a estudos que permitam determinar as melhores soluções para os problemas que, de um modo muito breve, temos vindo a expor. Com estes objectivos tem-se procedido tanto a ensaios de campo, como a experiências em laboratório. Esta tarefa é tanto mais importante, quanto é certo que a Plasticultura já não é uma técnica ou conjunto de técnicas destinadas simplesmente a ajudar o agricultor a melhorar as suas produções. De facto, essas produções aumentaram de tal forma nas zonas onde o uso correcto de plásticos se tornou habitual, que o seu hipotético abandono, ou mesmo simples regressão, teria consequências dramáticas e mesmo catastróficas sobre o custo de vida e o normal abastecimento das populações.

Na verdade a Plasticultura, desde que tecnicamente bem aplicada e apoiada, é porventura uma das mais importantes contribuições para o combate ao problema da fome.

No nosso caso particular, dado que o grande problema que aflige a economia portuguesa tem sido precisamente a incapacidade de atingir a desejada auto-suficiência em produtos alimentares, torna-se evidente a razão do nosso interesse e a medida do nosso empenhamento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CdF Chimie, Information n.º 2.
- (2) A. Santos Costa, "A Utilização de Plásticos na Agricultura" CNP — Boletim Informativo. Suplemento.
- (3) APPA, Relatório e Contas 1980.
- (4) "La Plasticulture", CdF Chimie, 2.ª Edição 1978.



...na realidade, o problema da segurança da produção de alimentos não se põe com menor acuidade, desde que esta técnica não está ainda suficientemente difundida e não há espaço para grandes investimentos nas culturas sob estufa.

...o tempo é oportuno de se fazer, portanto, um balanço, que de acordo com o QUADRO I, se pode fazer o seguinte balanço: Em termos de produção, a plasticultura tem permitido, nos últimos anos, um aumento da produção de alimentos, o que não só contribui para a segurança da alimentação, como também contribui para a melhoria da qualidade da vida. Este aumento de produção é devido, em grande medida, ao aumento da produtividade das culturas sob estufa, o que se deve ao aumento da temperatura e à redução da perda de água por evaporação. Além disso, a plasticultura permite a produção de alimentos durante o inverno, o que é muito importante para a segurança da alimentação. No entanto, a plasticultura também apresenta alguns problemas, como o aumento do custo de produção e a necessidade de mão-de-obra especializada. Portanto, é necessário avaliar os benefícios e os custos da plasticultura para determinar se ela é uma técnica viável e sustentável para a agricultura portuguesa.

...a plasticultura é uma técnica que tem permitido, nos últimos anos, um aumento da produção de alimentos, o que não só contribui para a segurança da alimentação, como também contribui para a melhoria da qualidade da vida. Este aumento de produção é devido, em grande medida, ao aumento da produtividade das culturas sob estufa, o que se deve ao aumento da temperatura e à redução da perda de água por evaporação. Além disso, a plasticultura permite a produção de alimentos durante o inverno, o que é muito importante para a segurança da alimentação. No entanto, a plasticultura também apresenta alguns problemas, como o aumento do custo de produção e a necessidade de mão-de-obra especializada. Portanto, é necessário avaliar os benefícios e os custos da plasticultura para determinar se ela é uma técnica viável e sustentável para a agricultura portuguesa.

Os materiais plásticos no acondicionamento dos géneros alimentícios

Lopes Costa ^a

O acondicionamento dos géneros alimentícios tem conhecido, nas últimas décadas, um enorme desenvolvimento de forma a satisfazer as necessidades alimentares de populações cada vez mais numerosas, com um intenso ritmo de vida e concentradas em cidades cada vez maiores.

Assegurar que os géneros alimentícios cheguem ao consumidor em perfeitas condições higiénicas, tenham uma duração tão longa quanto possível, permitam uma rápida e pronta aquisição em embalagens leves, fáceis de transportar e armazenar, são imperativos aos quais as indústrias ligadas ao sector têm dedicado o melhor dos seus esforços.

As embalagens destinadas ao contacto directo com géneros alimentícios, para além das qualidades exigidas a uma boa embalagem, deverão revelar-se inócuas em relação ao produto acondicionado e não lhes alterar as características organolépticas.

1. As matérias plásticas e a embalagem

No acondicionamento dos géneros alimentícios, aos materiais tradicionais vieram, nas últimas décadas, juntar-se os materiais plásticos. Não se pode dizer, na verdadeira acepção, que estes materiais os tenham vindo substituir, pois todos eles têm características próprias e aplicações específicas. Todavia o aparecimento dos materiais plásticos, fruto da contínua inovação científica e tecnológica, veio originar uma profunda transformação no acondicionamento, armazenagem e distribuição dos géneros alimentícios. A grande diversidade de polímeros que é possível fabricar com distintas propriedades, permite escolher o mais adequado acondicionamento face às diferentes utilizações. Podem-se obter materiais dos mais rígidos aos mais flexíveis, e conseguir que sejam tão leves como o papel, e de grande impermeabilidade aos gases, vapor de água e oxigénio.

De entre as várias propriedades dos materiais plásticos convém destacar algumas das que interessam ao sector do acondicionamento de géneros alimentícios:

- grande inércia química;
- densidade bastante baixa, obtendo-se embalagens leves, e em geral, pouco frágeis;
- facilidade de fecho por soldadura electrónica, termo-soldadura ou outro sistema;
- barreira ao ar, humidade e luz, adequada a cada género alimentício, e que varia consoante o material plástico utilizado;
- alguns materiais suportam temperaturas requeridas para pasteurização ou esterilização, ou resistem a temperaturas muito baixas;
- boa apresentação da embalagem pela facilidade de impressão, coloração e decoração;

- possibilidade de obter as variadas formas normalmente requeridas pelos departamentos de marketing. Conforme as exigências do género alimentício algumas das características pedidas ao material de acondicionamento variam. Está neste caso a noção de impermeabilidade. É evidente que em relação a qualquer género alimentício o material deve ser impermeável aos microorganismos. Contudo, relativamente aos gases, vapor de água, luz e radiações ultravioletas, observam-se diferentes exigências, como se exemplifica:

- carnes frescas, frutos e legumes frescos: necessitam de películas impermeáveis ao vapor de água de forma a evitar a desidratação, mas ligeiramente permeáveis aos gases para permitir trocas gasosas;
- matérias gordas: exigem películas impermeáveis ao oxigénio e aos raios ultravioletas para não favorecer a oxidação que conduziria à rancidez.

Frequentemente, por imperativos técnicos ou comerciais, recorre-se à conjugação de materiais de diferentes origens. As matérias plásticas são muito utilizadas como vernizes de protecção das embalagens metálicas, e na forma de película, combinam-se com outros materiais flexíveis, formando os denominados complexos, nos quais se adicionam as qualidades e se procuram eliminar os defeitos específicos de cada um.

2. Compatibilidade com os géneros alimentícios

Quando um género alimentício entra em contacto com um material de qualquer natureza, e exceptuando casos, como por exemplo de alimentos sólidos e secos, verifica-se uma interacção entre eles. Tem lugar uma absorção de constituintes do género alimentício pelo material e, fundamentalmente, uma migração dos constituintes do material para o género alimentício, o que pode originar problemas de ordem toxicológica ou organoléptica.

A inércia química total não existe. Todavia, em muitos casos ela é mínima e desprezável.

A possibilidade da migração causar ou não perigo para a saúde pública, modificar inaceitavelmente a composição dos géneros alimentícios, ou lhes alterar as características organolépticas, depende essencialmente da quantidade e do tipo de constituintes que migram para o género alimentício.

No caso concreto dos materiais plásticos, a sua compatibilidade com os géneros alimentícios assume uma enorme e complexa importância, dada a grande diversidade das resinas base e dos numerosos aditivos que, em geral, se adicionam a essas resinas. Assim, procurar-se-à observar um pouco mais detalhadamente os as-

^a Instituto de Qualidade Alimentar (IQA)

pectos relacionados com a migração e a alteração dos caracteres organolépticos.

2.1. Migração

A resina base de uma matéria plástica é constituída por um polímero, em geral insolúvel, e que quando puro é quimicamente inerte. Quando a polimerização é bem conduzida as quantidades de monómero que ficam livres, e portanto susceptíveis de migrar, são extremamente diminutas. Obter uma boa polimerização deve ser uma preocupação constante dos industriais de forma a evitar a migração do monómero livre para o alimento com as resultantes possíveis modificações organolépticas e, essencialmente, pelos seus prováveis efeitos toxicológicos. Está neste caso a presença do monómero cloreto de vinilo (VCM) no PVC, já objecto de restrições, quer a nível de muitos países, quer da própria Comunidade Europeia. Encontram-se publicadas algumas directivas da CEE visando em particular este monómero.

Geralmente à resina base adicionam-se determinados aditivos com o objectivo de que a matéria plástica adquira as características pretendidas. Estes aditivos que pertencem a diversas categorias (lubrificantes, estabilizantes, plastificantes...), são em geral substâncias de pequeno peso molecular que se podem deslocar no interior da matéria plástica, e dado que são muito reactivas, poderão causar interacções com o género alimentício ou solubilizar-se. Estas substâncias são, portanto, muito susceptíveis de migrar. Muitos países têm elaborado listas dos aditivos (e dos monómeros) autorizados na composição destinada ao contacto com géneros alimentícios (listas positivas), bem como limitam a migração (migração específica) de algumas dessas substâncias.

Também se tem procurado definir a quantidade máxima, do conjunto de todos os constituintes da matéria plástica, que podem migrar para o género alimentício (limite de migração global). Este valor, de carácter quantitativo, é de grande importância. Embora o material deva ser constituído somente por substâncias não tóxicas ou de pequena toxicidade, as quais nem sempre são, na totalidade, do conhecimento do fabricante da embalagem, nem de quem acondiciona o género alimentício, torna-se muito difícil detectar pequenas quantidades de constituintes específicos que migram. A migração global permite conhecer a quantidade de constituintes da embalagem que se podem encontrar presentes no género alimentício. O valor do limite de migração global não reúne ainda o consenso de todos os países da CEE. Numa proposta do Conselho da Europa (documento PSG/78 — 26 de Agosto de 1978 — Estrasburgo) é indicado para esse limite o valor de 60 mg/kg de alimento.

Além da composição da matéria plástica numerosos factores podem influenciar a migração: características dos géneros alimentícios, duração do contacto, temperatura, luz, relação entre o volume do género alimentício e a área de contacto, etc.

Apesar do que se referiu, e exceptuando um caso ou outro que entretanto possa surgir, não parecem importantes os problemas toxicológicos que se deparam neste sector. Têm-se realizado numerosos estudos e avaliado os riscos toxicológicos das diversas substâncias. Pode-se mesmo referir que os materiais plásticos se encontram melhor controlados do que outros materiais utilizados no acondicionamento de géneros alimentícios.

2.2. Aspecto organoléptico

Sendo evidente que o problema toxicológico predomina em relação aos materiais que são susceptíveis de entrar em contacto com géneros alimentícios, a preservação das qualidades destes, os quais se destinam a ser consumidos, assume também uma grande importância.

Na apreciação dos géneros alimentícios, o cheiro e o gosto são factores primordiais, os quais, conjuntamente com o aspecto, cor e consistência, constituem os caracteres organolépticos. Estes são fenómenos complexos e nem sempre susceptíveis de serem determinados objectivamente.

As eventuais modificações dos caracteres organolépticos dos géneros alimentícios acondicionados podem ser de natureza fisico-química ou química.

As alterações de natureza fisico-química estão intimamente relacionadas com a permeabilidade do material. Esta propriedade, que já foi referida, tem uma grande importância no acondicionamento dos géneros alimentícios. No caso das matérias plásticas, dada a grande diversidade de graus de permeabilidade aos vários factores (gases, aromas, vapores, luz...), e das diferentes exigências dos géneros alimentícios, ela deverá ser conscienciosamente aplicada, para não alterar de maneira inaceitável os respectivos caracteres organolépticos.

A natureza química das possíveis modificações organolépticas dos géneros alimentícios acondicionados, está relacionada com as interacções entre a embalagem e o conteúdo.

Pode-se referir que um polímero puro e bem estabilizado, é geralmente inodoro. Contudo pequenas quantidades de monómeros livres podem comunicar gostos e sabores estranhos.

Também alguns aditivos utilizados no fabrico da matéria plástica, principalmente quando é requerida uma temperatura elevada, poderão contribuir para a modificação dos caracteres organolépticos.

Determinados géneros alimentícios, em particular substâncias gordas e bebidas alcoólicas, são muito susceptíveis de adquirir gostos e cheiros, por solubilizarem alguns tipos de aditivos e monómeros livres.

3. Conclusão

Os plásticos constituem no presente cerca dum terço do total dos materiais de embalagem.

As suas características permitem utilizá-los em variadas situações, correspondendo a exigências específicas dos diferentes géneros alimentícios. Podem-se obter materiais extremamente flexíveis ou muito rígidos, opacos ou transparentes, com diferentes graus de permeabilidade a vapores, gases, aromas..., retrácteis ou estáveis termicamente, etc. Quando necessário, associam-se a outras matérias-primas ou entre si, conjugando diferentes propriedades.

Os materiais plásticos geralmente apresentam uma grande inércia química. Os estudos toxicológicos tentam acompanhar o desenvolvimento tecnológico, pelo que, por parte dos consumidores, não haverá que recear o aparecimento de situações que possam fazer perigar a sua saúde.

Igualmente se encontram salvaguardados os caracteres organolépticos dos géneros alimentícios se o material que os acondiciona for adequado às suas características e se a migração for controlada, reduzindo-se ao mínimo o teor do monómero residual.

4. Referências bibliográficas

- Brun Suzanne [editor] — Les matériaux en contact avec les aliments — Colloque National, Paris les 9, 10, 11 Février 1983. Ed. Technique et Documentation (Lavoisier).

- Lefaux, R. — Emballages et conditionnements d'aujourd'hui (Compagnie Française d'Éditions, Paris 1967).
- Directiva 76/893/CEE de 23.11.76 — J.O. n.º 1340 de 9.12.76.

AND
A&D Company, Limited

ER-180A
●180g×0.1mg

ER-120A
●120g×0.1mg

Analytical Balances
ER-A Series



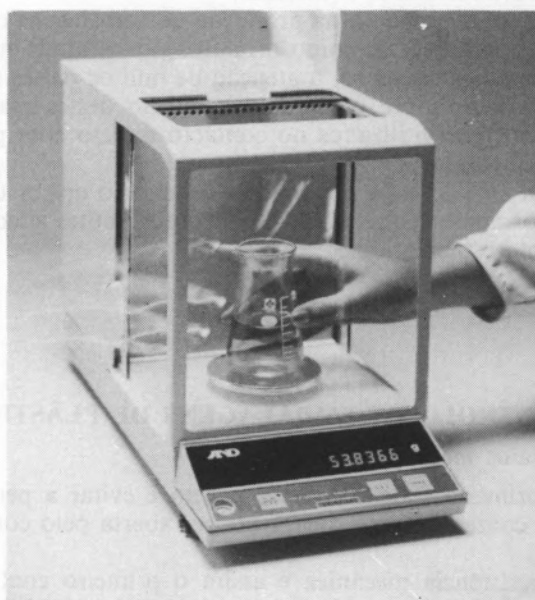
ER-60A
●60g×0.1mg

**UMA GAMA COMPLETA DE
BALANÇAS ELECTRONICAS
JAPONESAS:**

- * Analíticas
- * De precisão (escala simples e dupla)
- * De contagem
- * Para pesagem de animais (até 2.000 g)
- * Para medição do teor de humidade
- * Impressoras / Tratamento de dados

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

VIARA COMERCIAL (MAQUINAS), LDA
SEDE: R.Delfim Ferreira, 509-4100 Porto
Tel. 683763 - 671351/2 - tlx 26602
FILIAL: Lisboa - tel. 804551/2



A embalagem de plástico na indústria alimentar

Alguns aspectos do seu controlo

Isilda Andrade ^a

Introdução

O prolongamento da vida dum produto alimentar depende da optimização de três parâmetros:

Estado inicial do produtos sob o aspecto bioquímico e microbiológico

Técnica de conservação

Características da embalagem

O acondicionamento que, até há pouco tempo tinha uma função acessória e temporária de protecção dos alimentos, tem actualmente uma importância considerável relacionada com a evolução que se deu na sociedade:

Modificação nos hábitos de consumo, utilizando-se alimentos pré-embalados, nomeadamente congelados, pré-cozinhados e conservas.

Desenvolvimento de novos materiais, em particular no domínio dos materiais plásticos.

Aparecimento de formas alimentares diferentes graças à embalagem, que proporciona condições de distribuição e armazenamento inovadoras.

Os factores implicados na embalagem alimentar são muitos, dado o leque de materiais de base, a diversidade dos materiais compostos e ainda a variedade de produtos alimentares a embalar.

Face ao incremento na produção de embalagens de materiais plásticos e, como produtos novos ainda não totalmente conhecidos, a atenção de muitos países tem-se debruçado sobre o estudo e controlo destes materiais quando são utilizados no contacto directo com produtos alimentares.

Para avaliação da qualidade é necessário dispor de métodos analíticos sensíveis e de valores limites adequadamente estabelecidos.

CONTROLO DE EMBALAGENS DE PLÁSTICO

Ensaio mecânicos

A primeira função da embalagem é evitar a perda do seu conteúdo, pelo menos até ser aberta pelo consumidor.

A resistência mecânica é assim o primeiro controlo a fazer ao material plástico ou à embalagem, incluindo ensaios de resistência ao choque, resistência à queda, resistência à rotura, ensaios de vibração, tracção e alongamento.

Esta resistência depende das propriedades do material plástico, do sistema de fecho e da forma geométrica da embalagem.

Ensaio de permeabilidade aos gases e vapor de água

A diversidade de materiais plásticos utilizados no acondicionamento de produtos alimentares permite obter embalagens com comportamento muito diferente relativamente à permeabilidade aos gases e ao vapor de água. Por outro lado, a permeabilidade é inversamente proporcional à espessura do material e directamente proporcional à área e ao tempo de exposição. Para evitar reacções químicas, bioquímicas e biológicas indesejáveis durante o armazenamento do produto, devem fazer-se ensaios de permeabilidade para que a embalagem seja a mais adequada para o produto em causa.

A presença ou ausência de oxigénio dentro da embalagem é importante porque ela afecta a maioria dessas reacções. Os microrganismos aeróbios desenvolvem-se na presença de oxigénio e são muitas vezes responsáveis pela deterioração do produto. Podem dar-se reacções de oxidação-redução que levam à descoloração do alimento assim como à oxidação dos ácidos gordos insaturados produzindo peróxidos que provocam a rancidez.

Também as propriedades físicas podem ser alteradas como resultado da hidratação ou desidratação em consequência da permeabilidade ao vapor de água.

Para a determinação da permeabilidade aos gases usam-se vários métodos. Os mais comuns consistem na medida de diferenças de pressão e de diferenças de concentração.

A permeabilidade ao vapor de água depende da pressão do vapor de água na atmosfera e da temperatura. Como é difícil prever as condições de temperatura e humidade a que a embalagem pode vir a estar sujeita, adoptam-se condições empíricas normalizadas que se simulam nos ensaios.

As condições climáticas normalmente consideradas são 90% de humidade relativa e temperatura de 25°C ou 38°C.

Para além destas propriedades, impõe-se aos materiais plásticos a ausência de toxicidade dos constituintes da embalagem e a inércia do material.

Relativamente ao primeiro requisito existe normalização sob a forma de lista positiva de resinas e aditivos com critérios de pureza e utilização.

A apreciação da inércia de um material pressupõe a análise sensorial e a análise química.

Análise sensorial

Se é muitas vezes possível afirmar a inocuidade de uma embalagem, é mais difícil garantir, "a priori", a esta-

^a Assistente de investigação do Departamento de Tecnologia das Indústrias Alimentares do LNETI.

bilidade dos caracteres organolépticos do alimento a acondicionar.

Estes podem ser mais ou menos modificados por quantidades por vezes ínfimas de certos constituintes do material. É o caso de traços de elementos metálicos que afectam o sabor, a cor e, muitas vezes, até o valor nutritivo, assim como os resíduos de solventes e diluentes utilizados em colas, vernizes e tintas para a impressão das embalagens.

Não existe ainda nenhum critério que estabeleça a aceitação da embalagem do ponto de vista sensorial, dado o carácter subjectivo dos testes organolépticos.

No entanto, algumas tentativas têm sido feitas no sentido de uniformizar a metodologia neste campo. O teste triangular tem tido algum êxito. Consiste na comparação das características organolépticas entre o material de embalagem e o material de referência depois de sujeitos às mesmas condições de ensaio.

A avaliação é feita por um grupo de pessoas preparadas para o efeito. Cada membro do grupo recebe três amostras das quais duas são idênticas.

A finalidade é determinar qual das três amostras é diferente, e, se possível, qualificar essa diferença.

Análise química

O controlo da migração é, sem dúvida, um ensaio importante no aspecto toxicológico. A sua determinação deve ser feita baseando-se nas condições reais de utilização das embalagens de plástico.

Devido à complexidade da composição dos alimentos e às pequenas quantidades de contaminação, usam-se líquidos simuladores cujo comportamento é semelhante ao da maioria dos tipos mais importantes de alimentos.

- Água destilada para produtos aquosos.
- Ácido acético a 3% para produtos com pH igual ou inferior a 5.
- Alcool etílico a 15% ou concentração igual ao teor alcoólico do alimento a simular.
- Heptano normal para produtos gordos ou oleosos.

Para que possa haver comparação de resultados entre os diversos materiais plásticos e os diferentes laboratórios, as condições de duração de contacto e de temperatura estão normalizadas em muitos países e também em Portugal.

Se os ensaios de extracção revelam resíduos praticamente nulos de migração global, é supérfluo proceder à determinação da migração específica. Se, pelo contrário, há uma certa solubilidade do material plástico em causa, dever-se-á investigar a natureza dos compostos extraídos, tendo especial importância, pela sua toxicidade, os elementos metálicos como o cádmio e o chumbo, e o monómero residual.

Relativamente à coloração dos materiais plásticos que se destinam a contactar directamente com alimentos também a normalização está definida: o princípio da não migração do pigmento ou corante para o alimento ou líquido simulador e ainda o critério de pureza dos corantes utilizados.

CONCLUSÕES

Com os meios analíticos e tecnológicos actuais não deve haver improvisação, devendo a relação de compatibilidade entre **produto alimentar — embalagem de plástico** ser uma constante na procura da qualidade, para que a segurança alimentar seja cada vez mais efectiva.

Sendo assim, a manutenção da qualidade dos alimentos pode ser assegurada por um acondicionamento apropriado.

BIBLIOGRAFIA

- LEFAUX, René — Emballages et Conditionnements Modernes. Paris. Compagnie Française d'Éditions.
- FLORÊNCIO, M. Inês — Os Materiais e a Embalagem. Lisboa. LNETI, 1982, N.º 8.
- MARTIN, L. — Emballage et Suremballage Plastiques: Une Alternance qui Progresse. La Surgelation. Paris (236), 1985.
- NP 1393 — Materiais Plásticos para Contacto com Géneros Alimentícios. Determinação da migração global.

Métodos de ensaio e avaliação de desempenho de tubagens em termoplásticos

Aplicação de conceitos de mecânica da fractura

António Assunção *

Resumo

Um significativo número de falhas ocorreu em canalizações feitas em tubos de materiais plásticos, tais como PE e PVC rígidos.

Verifica-se que as fracturas se dão frequentemente dum modo frágil e a níveis de tensão muito mais baixos do que os verificados no caso de solicitações estáticas.

Por outro lado, todos esses tubos haviam satisfeito os testes das normas que procuram avaliar a sua qualidade.

Conclui-se que:

- os testes das normas que procuram avaliar a qualidade dos tubos termoplásticos não se revelam representativos das condições de serviço;
- os tubos “passaram” no critério errado.

Consequentemente, nos últimos anos têm sido levados a cabo numerosos estudos sobre a fragilização e propagação de fissuras utilizando as técnicas da MECÂNICA DA FRACTURA. Deste modo procura-se uma melhor compreensão da rotura de canalizações plásticas em serviço, com vista a melhorar os processos de avaliação de tubagens.

1. Introdução

1.1. Resistência de materiais

Convencionalmente os projectistas usam a tensão de cedência do material para definirem a resistência. A esta tensão é aplicado um factor de segurança.

Contudo o PE (POLIETILENO) não apresenta um comportamento Hookeano e um importante estiramento a frio ocorre uma vez atingida a cedência, indicando que o PE é muito dúctil e tenaz (fig. 1).

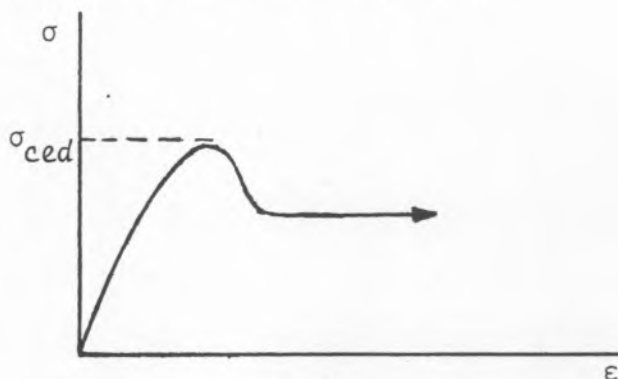


Fig. 1

Diagrama tensão/deformação típica do Polietileno

O valor da tensão de cedência do PE é simultaneamente dependente da temperatura e do tempo (fig. 2).

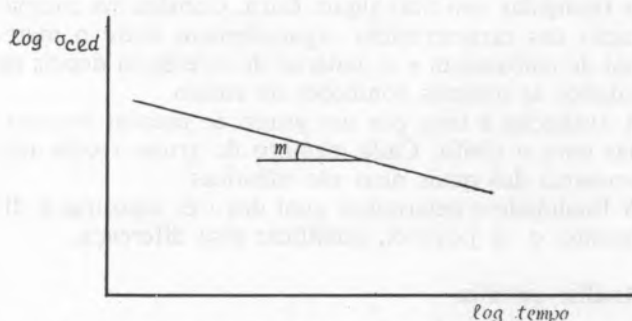


Fig. 2

Dependência no tempo da tensão de cedência do PE

$$\sigma_{ced} = \sigma_0 t^{-m}$$

onde

- σ_{ced} — tensão de cedência ao fim do tempo t
- σ_0 — » » » no momento inicial
- m — constante que, para cada material, é determinada pelos ensaios convencionais de fluência (e que é um dado frequente em literatura da especialidade).

1.2. Fadiga

Todas as canalizações estão sujeitas a variações de pressão do fluido que conduzem, que se vão traduzir em solicitações cíclicas das tubagens e que inevitavelmente originam fadiga.

Fadiga:

- é um processo de degradação progressiva
- que ocorre nos materiais sujeitos a solicitações (tensões ou deformações) cíclicas
- conduzindo ao aparecimento de fendas
- que se podem propagar até à fractura completa após um certo número de ciclos.

A fractura verifica-se a níveis de tensão muito mais baixos do que nos verificados no caso de solicitações estáticas.

Convencionalmente a fadiga é estudada em curvas SN ou de Wöhler, onde as 3 etapas do processo (iniciação da fenda, propagação e rotura final) se confundem.

Com os materiais plásticos, na generalidade dos casos, já existem defeitos quando o equipamento é colocado em serviço, pelo que as condições de partida diferem substancialmente dos ensaios clássicos de fadiga. É devido à fadiga que esses defeitos vão crescendo até que a fenda atinge dimensões críticas que conduzem à rotura final.

* Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia do Porto, R. S. Tomé — 4200 PORTO.

A principal questão é como determinar o tamanho crítico de fenda, a partir do qual cessa a propagação estável e se dá a rotura final. Ora isto só é possível recorrendo ao factor intensidade de tensão K , básico nos estudos de MECÂNICA DA FRACTURA.

2. Mecânica da fractura

Quando existem fendas, verifica-se uma redistribuição de tensões na sua proximidade (fig. 3) e a concentração

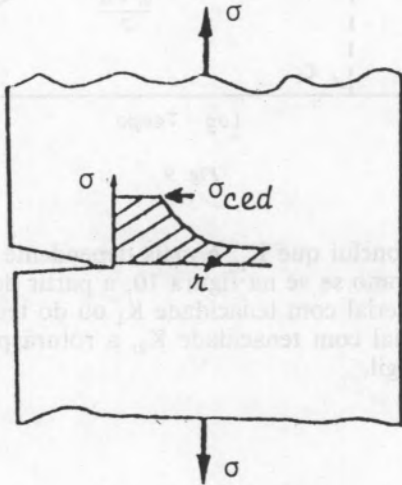


Fig. 3

Redistribuição de tensões na extremidade da fenda

de tensões inevitavelmente conduzirá à rotura do material a uma tensão inferior à tensão de cedência (fig. 4).

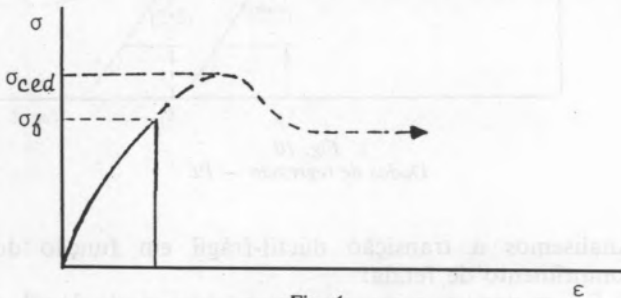


Fig. 4

Rotura antes da cedência, na presença de defeitos

A tensão σ_r à qual a rotura se verifica, é controlada pelo factor intensidade de tensão.

O factor intensidade de tensão K , caracteriza o estado mecânico na vizinhança duma fissura (ref. 1,2).

Consoante o modo de solitação, K toma as designações K_I , K_{II} e K_{III} (fig. 5). Ocupar-nos-emos do modo

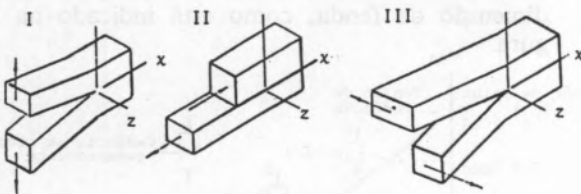


Fig. 5

Modos I, II e III de crescimento da fenda

de maior importância prática, o modo I, K_I , correspondente à abertura de fendas de modo que as suas faces se afastem uma da outra.

O estado de tensão elástica na vizinhança r, θ da extremidade de uma fenda é dado por (fig. 6)

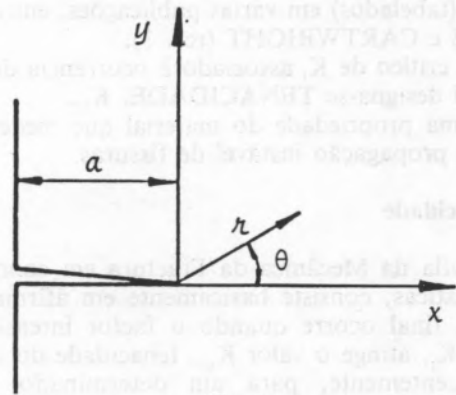


Fig. 6

Referencial para o estudo do campo de tensão na vizinhança da extremidade duma fenda

$$\sigma = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f(\theta)$$

O factor intensidade de tensão K_I (ref. 2) varia com:

- configuração (geometria) da fenda
- dimensão
- carga aplicada

é independente de r e θ , logo controla a intensidade dos campos de tensão, mas não controla a distribuição

As tensões num meio perfeitamente elástico são dadas por (fig. 7):

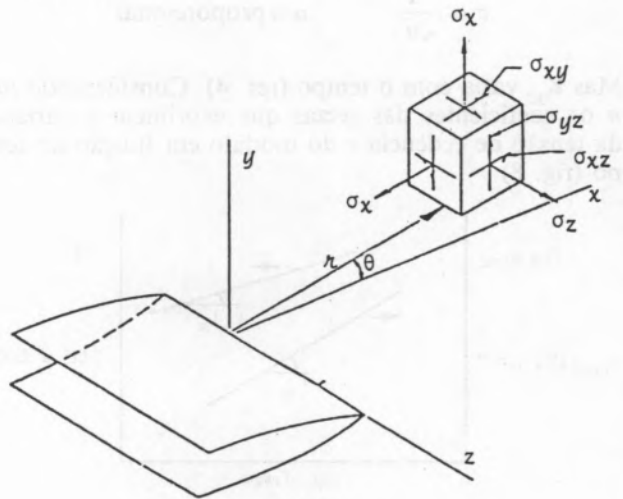


Fig. 7

Sistema de coordenadas associado à extremidade de uma fenda

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$$

No caso geral

$$K_I = Y \sigma \sqrt{\pi a}$$

onde Y é um "factor de correcção" função da geometria da peça. Os valores de Y, ou por outras palavras, os valores de K_1 para as diversas geometrias estão compilados (tabelados) em várias publicações, entre elas no ROOKE e CARTWRIGHT (ref. 3).

O valor crítico de K_1 associado à ocorrência de fractura frágil designa-se TENACIDADE, K_{IC} . K_{IC} é uma propriedade do material que mede a resistência à propagação instável de fissuras.

3. Tenacidade

A filosofia da Mecânica da Fractura em condições linear elásticas, consiste basicamente em afirmar que a fractura final ocorre quando o factor intensidade de tensão, K_I , atinge o valor K_{IC} , tenacidade do material. Consequentemente, para um determinado material (K_{IC}):

- conhecida a tensão de serviço é possível determinar o comprimento máximo da fissura, ou
- conhecido o comprimento da fenda é possível determinar a tensão de trabalho crítica.

Como vimos, a tensão à qual a rotura se dá (σ_f - Tensão de falha) é controlada pela TENACIDADE DO MATERIAL

$$K_{IC} = Y \sigma_f \sqrt{\pi a}$$

onde a é o tamanho da fenda, donde se infere que σ_f diminui com o crescimento do tamanho da fenda de acordo com a lei

$$\sigma_f \propto \frac{1}{\sqrt{a}} \quad \alpha \equiv \text{proporcional}$$

Mas K_{IC} varia com o tempo (ref. 4). Considerando m e n os coeficientes das rectas que exprimem a variação da tensão de cedência e do módulo em função do tempo (fig. 8)

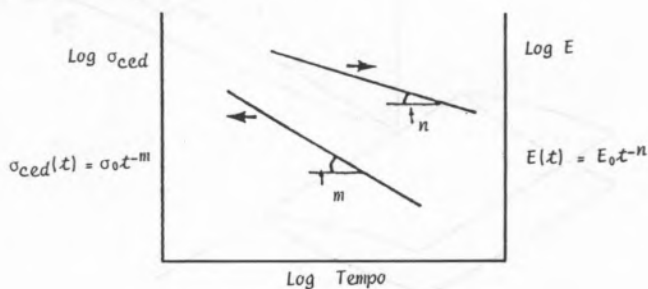


Fig. 8 Dependência no tempo de σ_{ced} e E

$$\sigma_{ced}(t) = \sigma_0 t^{-m}$$

$$E(t) = E_0 t^{-n}$$

verifica-se que (fig. 9)

$$K_{IC}(t) = K_0 t^{-\frac{(m+n)}{2}}$$

No caso do PE o valor da constante n é muito maior que m, pelo que

$$\frac{m+n}{2} > m$$

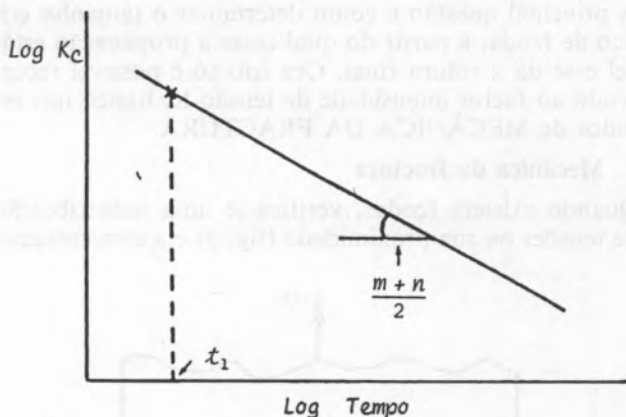


Fig. 9

donde se conclui que K_{IC} é mais dependente do tempo que σ_{ced} . Como se vê na figura 10, a partir do tempo t_1 para o material com tenacidade K_1 ou do tempo t_2 para o material com tenacidade K_2 , a rotura passa a ser do tipo frágil.

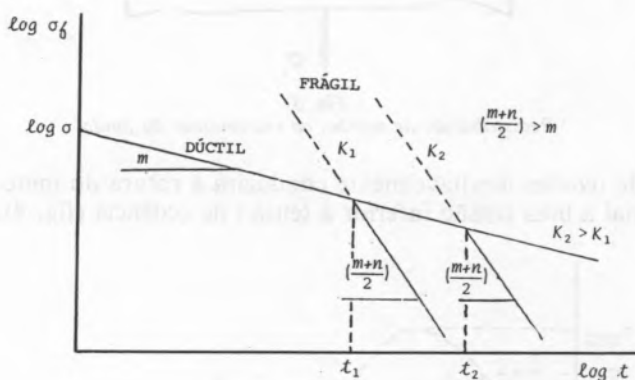


Fig. 10 Dados de regressão - PE

Analisemos a transição dúctil-frágil em função do comprimento de fenda:

a) Se um provete rompesse sempre dum modo dúctil, a variação da tensão de falha (nominal - considerando toda a área, como se não conhecessemos a existência de fendas) com a dimensão da fenda será do seguinte modo (fig. 11):

- se não existir fenda, a tensão de falha coincide com a tensão de cedência
- se a fenda atravessar toda a secção ($a/t=1$) a tensão de falha será nula
- para todas as outras dimensões de fenda, a tensão de falha será inversamente proporcional à dimensão da fenda, como está indicado na figura.

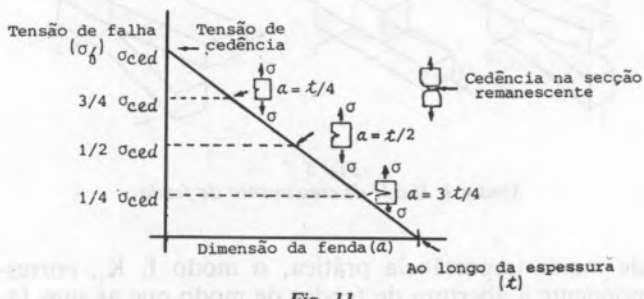


Fig. 11 Critério de rotura de cedência da secção remanescente

b) Por sua vez, para um dado material que rompa de modo frágil a relação existente entre a tensão de falha e a dimensão da fenda

$$f = K \frac{1}{\sqrt{a}}$$

exprime uma curva das do tipo da figura 12.

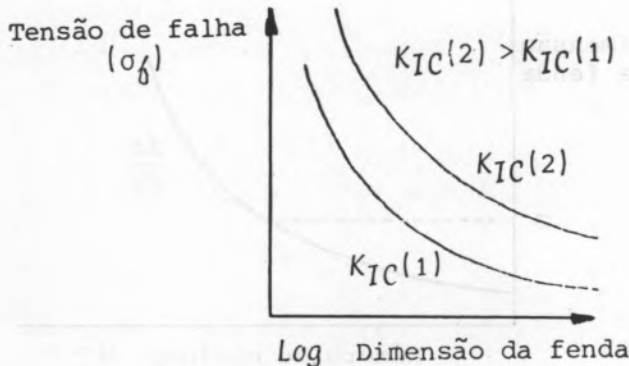


Fig. 12

Tensão aplicada em função da dimensão da fenda

Quando se verifica a rotura frágil num provete entalhado, seja ela provocada por um defeito deliberadamente introduzido ou por uma fissura do próprio material, verifica-se que a tensão de falha varia com a dimensão da fissura do modo indicado na figura 13. De salientar que a rotura frágil dá-se para fendas da dimensão superior a a_0 , isto é, para fendas maiores que a_0 a tensão correspondente à rotura frágil é inferior à tensão de rotura dúctil, pelo que a rotura frágil prevalece.

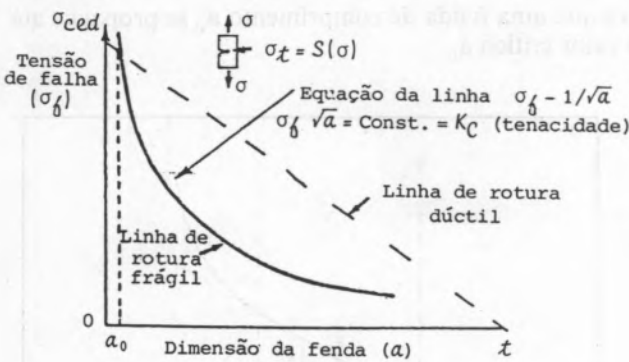


Fig. 13

Rotura frágil características de testes de provetes com entalhe

No caso do PE, o material sujeito a teste pode inicialmente sofrer rotura dum modo dúctil porque a curva que traduz a rotura frágil está acima da recta que traduz a rotura dúctil (figura 14).

Contudo, com o passar do tempo, a curva que traduz a rotura frágil desloca-se para baixo mais rapidamente que a recta de rotura dúctil, conduzindo eventualmente, a longo prazo, à passagem de rotura dúctil para frágil, uma vez que passamos a estar na situação da figura 13.

4. Crescimento de fendas sob cargas constantes

Resultados experimentais mostram que (ref. 4), em muitos polímeros submetidos a carga constante, o

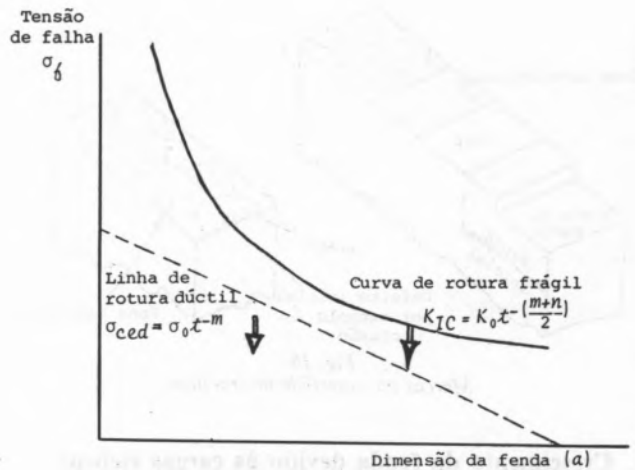


Fig. 14

Rotura dúctil ou frágil

comprimento da fenda a aumenta. A velocidade de propagação

$$\dot{a} = \frac{da}{dt}$$

está relacionada com o valor de K_I ao fim do tempo t por

$$\dot{a} = C_1 K_I^n$$

onde C_1 e n são constantes função do material e condições do teste.

Uma vez que $K_I = Y \sigma \sqrt{\pi a}$, verifica-se que as fendas compridas crescem mais rapidamente que as fendas pequenas. O crescimento da fenda pode ser, em muitos polímeros dividido em 3 zonas de crescimento (fig. 15).

- Lento — zona da superfície de fractura lisa
- Intermédio — zona da superfície de fractura com linhas que apontam a fonte (origem) de crescimento da fractura
- Rápido — zona da superfície de fractura muito rugosa

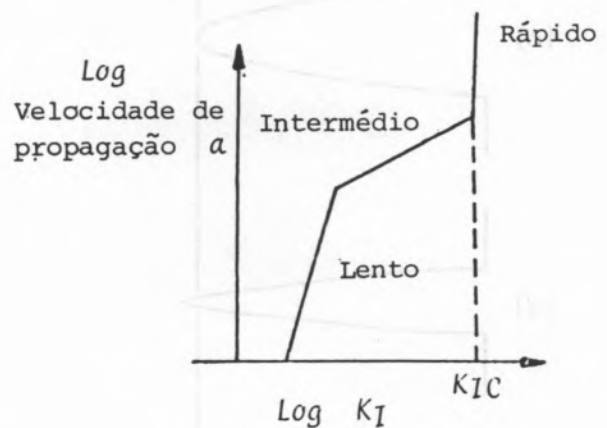


Fig. 15

Propagação da fenda sob carga constante

A figura 16 mostra o aspecto da superfície de fractura de 2 provetes.

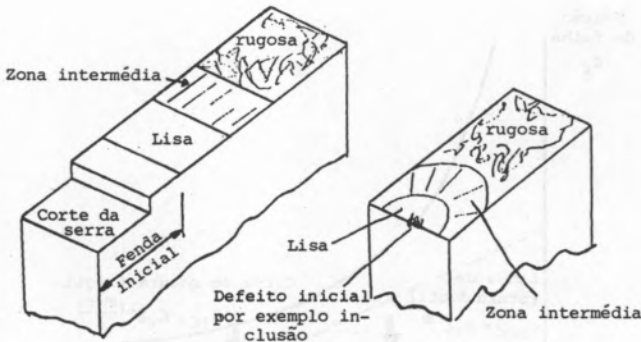


Fig. 16
Marcas na superfície de fractura

5. Crescimento da fenda devido às cargas cíclicas

Entre as muitas causas de cargas cíclicas em canalizações pode-se citar o choque hidráulico e a bombagem e transferência do fluido (ref. 5).

O crescimento da fenda por fadiga poderá ser muito mais rápido do que o verificado sob carga constante. A figura 17 mostra a sequência de abertura e fecho da fenda que se repete em cada ciclo de carga, quando a tensão varia de 0 a σ .

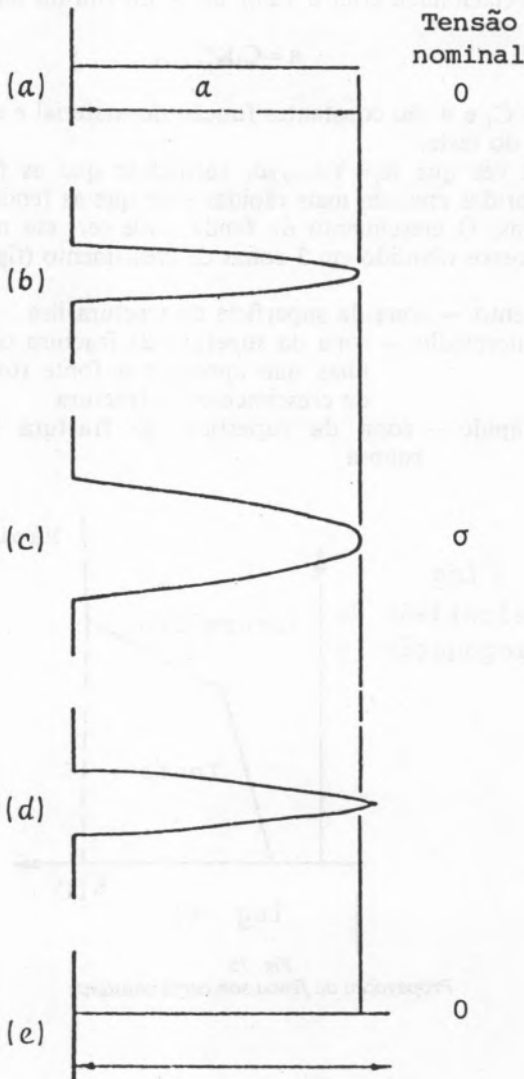


Fig. 17
A sequência (a) a (e) é repetida para cada ciclo de aplicação da carga, de 0 a σ

Como se verifica na figura 18, à medida que a fenda cresce, a velocidade de propagação também aumenta. Paul Paris (1970) concluiu que a velocidade de crescimento estável da fissura

$$\dot{a} = \frac{da}{dN} = C(\Delta K_I)^n$$

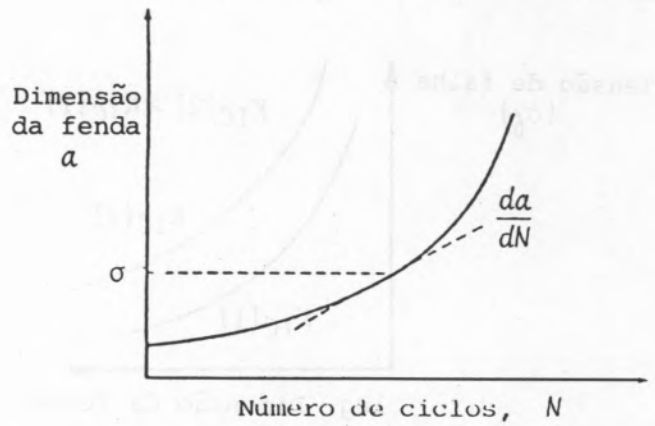


Fig. 18
Variação da dimensão da fenda com o número de ciclos

onde N é o número de ciclos, n e C são constantes a determinar experimentalmente e $\Delta K = Y \Delta \sigma \sqrt{\pi a} = Y(\sigma_{max} - \sigma_{min}) \times \sqrt{\pi a} = K_{max} - K_{min}$. Quando $\sigma_{min} < 0$, considera-se $\sigma_{min} = 0$ pois uma tensão de compressão não contribui para a abertura de fendas. Consequentemente $K_{min} = 0$, logo $\Delta K = K_{max}$. A representação desta equação em coordenadas logarítmicas é uma recta — zona B da figura 19. Determina-se deste modo a velocidade de propagação estável de fendas de fadiga sendo possível, por integração da lei de Paris, determinar o número de ciclos necessários para que uma fenda de comprimento a_0 se propague até ao valor crítico a_c .

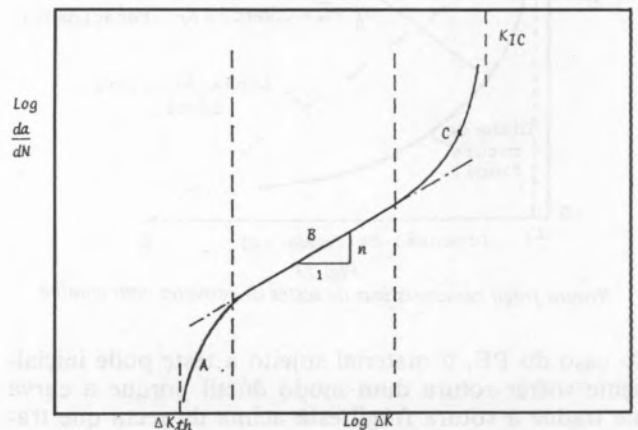


Fig. 19
A velocidade de propagação de fendas de fadiga em função de ΔK

Se associado à fadiga houver alta frequência, a situação é muito mais gravosa devido à elevação de temperatura que se gera, mas tal não é o caso das canalizações.

Conclusões

Descreveu-se uma técnica de caracterização do comportamento de tubagens de materiais polímeros muito mais

realista que técnicas convencionalmente usadas nas normas ainda em vigor. Muito foi feito nesta área nos últimos dez anos, mas muito ainda há a fazer até que essas técnicas e métodos de análise possam ser utilizadas para quantificar com sucesso o comportamento crítico de tubagem plástica até que se possa garantir a sua fiabilidade. Sugere-se que a Mecânica da Fractura desempenhará papel progressivamente mais importante nestes estudos.

REFERÊNCIAS

[1] BROEK, D, "Elementary Engineering Fracture Mechanics" Sij-troff and Noordhof, 1978.

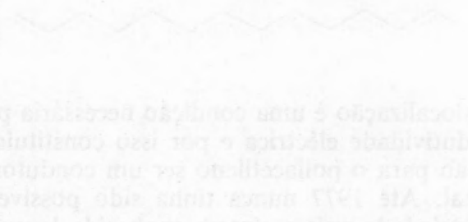
[2] CASTRO, P.T. Notasdo Curso de Mecânica de Materiais do Curso de Mestrado em Materiais e Processos de Fabrico, FEUP, 1984/1985. [3] ROOKE, D.P. e CARTWRIGHT, D.J. "Compendium of Stress Intensity Factors" H.M.S.O., LONDON, 1976. [4] MARSHALL, G.P. "Design for Toughness in Polymers 1 — Fracture Mechanics" Plastics and Rubber Processing and Applications 2 (1982) pp. 169-182. [5] POWELL, P.C. "The how and why of crack growth in Polymers" Imperial College of Science and Technology. [6] WILLIAMS, J.G. "The use of Fracture Mechanics in Design with Polymers" Platicon 81 — Engineering Design with Plastics.

destruição dos materiais poliméricos. A análise de fractura é uma disciplina que se desenvolveu nos últimos anos e que se tornou essencial para a compreensão dos mecanismos de falha em materiais poliméricos. Este trabalho apresenta uma revisão dos conceitos básicos da mecânica da fractura, com ênfase na aplicação a materiais poliméricos. São discutidos os tipos de fractura (elástica e dúctil) e os fatores que influenciam a resistência à fractura, como a velocidade de carregamento, a temperatura e a presença de defeitos. Também são abordados os métodos de análise de fractura, como o método dos fatores de intensidade de tensão e o método dos fatores de carga.



destruição dos materiais poliméricos. A análise de fractura é uma disciplina que se desenvolveu nos últimos anos e que se tornou essencial para a compreensão dos mecanismos de falha em materiais poliméricos. Este trabalho apresenta uma revisão dos conceitos básicos da mecânica da fractura, com ênfase na aplicação a materiais poliméricos. São discutidos os tipos de fractura (elástica e dúctil) e os fatores que influenciam a resistência à fractura, como a velocidade de carregamento, a temperatura e a presença de defeitos. Também são abordados os métodos de análise de fractura, como o método dos fatores de intensidade de tensão e o método dos fatores de carga.

destruição dos materiais poliméricos. A análise de fractura é uma disciplina que se desenvolveu nos últimos anos e que se tornou essencial para a compreensão dos mecanismos de falha em materiais poliméricos. Este trabalho apresenta uma revisão dos conceitos básicos da mecânica da fractura, com ênfase na aplicação a materiais poliméricos. São discutidos os tipos de fractura (elástica e dúctil) e os fatores que influenciam a resistência à fractura, como a velocidade de carregamento, a temperatura e a presença de defeitos. Também são abordados os métodos de análise de fractura, como o método dos fatores de intensidade de tensão e o método dos fatores de carga.



destruição dos materiais poliméricos. A análise de fractura é uma disciplina que se desenvolveu nos últimos anos e que se tornou essencial para a compreensão dos mecanismos de falha em materiais poliméricos. Este trabalho apresenta uma revisão dos conceitos básicos da mecânica da fractura, com ênfase na aplicação a materiais poliméricos. São discutidos os tipos de fractura (elástica e dúctil) e os fatores que influenciam a resistência à fractura, como a velocidade de carregamento, a temperatura e a presença de defeitos. Também são abordados os métodos de análise de fractura, como o método dos fatores de intensidade de tensão e o método dos fatores de carga.



Polímeros condutores

Vera Sá da Costa, Ana M. Freire
e J. Lopes da Silva ^a

Desde há muito que nos habituámos a associar a condutibilidade eléctrica aos metais bem como o comportamento isolante aos polímeros. No entanto, esta última associação é cada vez menos universal dada a descoberta de materiais poliméricos exibindo surpreendentes propriedades condutoras.

Tudo aconteceu, como tantas vezes em descobertas científicas por um simples "acidente". De facto, em 1977 um estudante de Shirakawa ao repetir uma síntese de poliacetileno num trabalho rotineiro enganou-se. Como consequência obteve um filme flexível com brilho metálico em vez da forma pulverizada habitual. Foi este brilho que despertou a curiosidade de Hegger e Mac Diarmid da Universidade de Filadélfia e os levou a lançar um trabalho de investigação sobre poliacetileno que veio a provocar um enorme interesse em laboratórios de todo o mundo, universitários e industriais. Um polímero com reduzido interesse tornou-se, deste modo, num dos produtos mais estudados nos últimos anos (senão o mais estudado). Explica-se deste modo que ao falarmos sobre polímeros condutores acabemos por dar uma maior ênfase a este material deixando para o final uma referência a outros que revelam igualmente interessantes propriedades eléctricas.

1 — Estrutura do poliacetileno

O poliacetileno é um polímero de cadeia linear com alternância de ligações simples e duplas podendo apresentar-se sob a forma cis e trans. A primeira é a que se obtém quando a polimerização se realiza a baixa temperatura (195 K) enquanto que a segunda é produzida a temperaturas mais elevadas (433 K). À temperatura ambiente o poliacetileno é constituído por uma mistura dos dois isómeros como se pode verificar por espectroscopia de infravermelho ou de NMR.

A forma cis pode ainda apresentar duas conformações, energeticamente não equivalentes, a cis-transoide



e a transcisoide



sendo a primeira a termodinamicamente mais estável e por isso aquela referida quando citamos a forma cis.

As duas conformações possíveis do isómero trans são degeneradas sendo indiferente representar



ou



A configuração trans é termodinamicamente a mais estável o que explica a tendência do cis-(CH)_x para se isomerizar passando portanto a trans-(CH)_x.

2 — Estrutura e propriedades eléctricas

Tendo presente o carácter conjugado das ligações na molécula do poliacetileno é de prever a possibilidade de deslocalização dos electrões π ao longo da cadeia



Esta deslocalização é uma condição necessária para haver condutividade eléctrica e por isso constituiria uma explicação para o poliacetileno ser um condutor unidimensional. Até 1977 nunca tinha sido possível testar esta propriedade pois a síntese conhecida levava à obtenção de um pó. Daí a importância do "acidente" a que nos referimos.

Na realidade o poliacetileno não apresenta uma condutividade metálica ($\approx 10^{-9}$ (ohm cm)⁻¹ para o cis e $\approx 10^{-5}$ (ohm cm)⁻¹ para o trans) mas sim valores mais próximos dos semicondutores como o silício. Tal facto foi explicado por Peierls que demonstrou que uma cadeia unidimensional infinita com ligações de igual comprimento é termodinamicamente instável. Uma deformação da rede provocando um abaixamento da energia cinética dos electrões, torna-os mais localizados e conduz a ligações duplas e simples de diferente comprimento. A distorção da cadeia explica o aparecimento de um Gap entre as bandas π do poliacetileno característico dos semicondutores. A largura do Gap no cis-(CH)_x situa-se entre 1,9 e 2,2 eV enquanto que no trans-(CH)_x é ligeiramente inferior, 1,4 a 1,6 eV.

As medidas de condutividade que têm sido efectuadas não permitem classificar as amostras como semicondu-

tores intrínsecos pois a energia de activação do processo, à volta de 0,4 eV, é bem menor do que a largura da banda interdita. Este facto tem sido atribuído à existência de defeitos da cadeia bem como à presença de impurezas.

3 — Dopagem do poliacetileno

Dadas as suas características semicondutoras foram realizados ensaios de dopagem do poliacetileno. Os resultados foram notáveis pois, em certas condições observou-se um aumento de condutividade de um factor 10^{12} levando-o para valores que excedem os dos semicondutores dopados usuais, atingindo níveis de condutividade metálica. Por outro lado, a variação da condutividade em função da temperatura exhibe um comportamento metálico. A figura 1 resume alguns valores de condutividade do poliacetileno dopado em comparação com o de outros materiais.

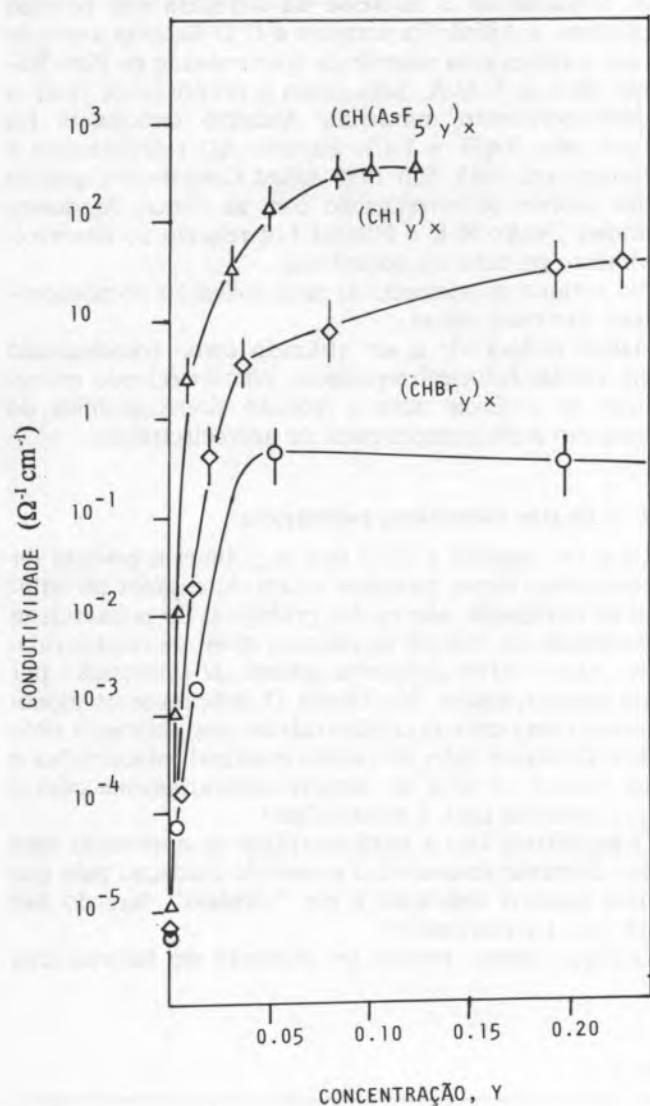


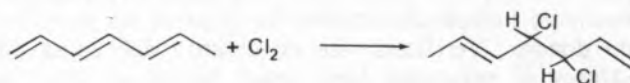
Figura 1

Varição da condutividade com a concentração de dopante

A dopagem do poliacetileno consiste numa oxidação ou redução dos carbonos da cadeia provocada pela introdução de impurezas apropriadas. Estas podem ser substâncias aceitadoras de electrões (halogéneos, AsF_5 , etc.) ou doadoras de electrões (metais alcalinos) originando deste modo poliacetileno do tipo p e n respectivamente.

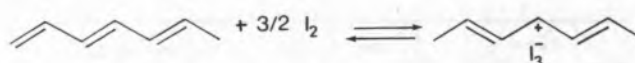
Em princípio são possíveis três tipos de reacções da cadeia polimérica com moléculas:

1) Formação de ligações covalentes acompanhada de destruição do sistema π do polímero como por exemplo a reacção



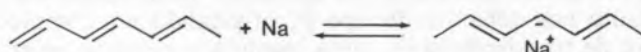
que transforma o polímero semicondutor num isolante.

2) Oxidação do polímero, isto é, transferência de um electrão do sistema π do polímero para a molécula



A transferência de carga não envolve um simples despovoamento das orbitais ligantes π mas, mais do que isso, leva à formação de uma entidade carregada positiva o que confere o carácter p ao semicondutor.

3) Redução do polímero, isto é, transferência de um electrão de uma espécie doadora para o sistema π do polímero



criando, para além do povoamento de orbitais π^* antiligantes, uma entidade carregada negativamente e conferindo portanto um carácter n ao semicondutor.

O processo de dopagem pode ser químico ou electroquímico. Na dopagem química o polímero é exposto a uma atmosfera de vapor ou mergulhado numa solução do dopante. No processo electroquímico constitui-se uma célula em que os eléctrodos podem ser duas tiras de poliacetileno ligadas a uma bateria e mergulhadas num electrólito contendo o dopante. Por exemplo no caso de um electrólito contendo tetrabutylammina, o filme de poliacetileno que serve de ânodo é oxidado e fica dopado com o anião percloro enquanto que o cátodo é reduzido e dopado com o catião tetrabutylamónio.

É interessante notar que a dopagem do poliacetileno é grandemente facilitada pelo facto da área exposta ao electrólito ser muito superior à sugerida por uma simples observação a olho nu. Na verdade, visto ao microscópio, o poliacetileno apresenta-se como um emaranhado de fibrilas entre as quais existe espaço vazio, o qual é acessível ao electrólito. O grande volume de espaços vazios traduz-se numa densidade da ordem de 0,4 contrariamente ao que acontece com outros filmes poliméricos.

4 — Propriedades eléctricas de filmes dopados

Como dissemos a condutividade eléctrica dos isómeros cis e trans do poliacetileno aumenta de muitas ordens de grandeza quando é dopado com espécies aceitadoras ou doadoras de electrões. Este aumento é mais pronunciado no cis- $(\text{CH})_x$ dopado no que no trans- $(\text{CH})_x$ o que levou a supor que a dopagem da forma cis induz uma isomerização permitindo obter um trans de melhor qualidade do que o obtido por via térmica e posteriormente dopado.

A condutividade dos filmes de poliacetileno pode va-

riar de valores típicos de um isolante ($\sigma \sim 10^{19}$ (ohm cm) $^{-1}$), passar por um comportamento semiconductor até exibir valores típicos de metais ($\sigma \sim 10^3$ (ohm cm) $^{-1}$). O comportamento típico da condutividade em função da concentração do dopante está representado na fig. 2 para três dopantes diferentes. O andamento geral é semelhante independentemente do dopante ser aceitador ou doador. Verificaram-se no entanto diferenças nos valores de saturação bem como do valor crítico da concentração para o qual ocorre a inflexão da curva.

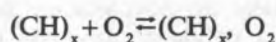


Figura 2

Escala de condutividades

5 — Efeito do oxigénio nas amostras de $(CH)_x$

O inconveniente mais importante do poliacetileno é a sua grande instabilidade quando exposto à atmosfera. Se a exposição não fôr muito longa, o oxigénio do ar pode actuar como dopante aceitador, incluindo-se portanto nos dopantes do tipo P, originando um complexo de transferência de carga segundo o processo reversível



No entanto uma exposição prolongada torna a reacção irreversível e conduz à degradação completa do polímero.

Esta elevada reactividade ao oxigénio obriga a trabalhar em condições de atmosfera inerte o que efectivamente dificulta o manuseamento do poliacetileno e portanto a sua aplicação. Daí as várias tentativas que têm sido feitas para obstar este inconveniente, nomeadamente, as que procuram usar poliacetileno em materiais compositivos.

Recentemente Mac Diarmid afirmou que o poliacetileno pode ser dopado e estabilizado fazendo borbulhar oxigénio em meio aquoso desde que a dopagem seja feita nas condições apropriadas.

6 — Aplicações

O interesse da indústria não se fez esperar. Tinham-lhe acenado com um material condutor extremamente leve que pode ser dopado com electrões ou com lacunas.

Era o material há tanto tempo esperado para revolucionar a tecnologia das baterias e acumuladores.

Na verdade se pode ser dopado por via electroquímica o poliacetileno também deverá poder ser desdopado pela mesma via. Durante o processo de dopagem formam-se dois eléctrodos de poliacetileno com estados de oxidação iguais mas de sentido oposto. Se estes dois eléctrodos forem ligados entre si haverá um fluxo de electrões do menos oxidado para o mais oxidado até que o estado de oxidação seja o mesmo, ou seja, até que o poliacetileno volte ao estado inicial, não dopado. Vários tipos de baterias foram testados na Universidade de Pensilvânia (Tabela I). Os valores de corrente são bastante elevados atendendo à quantidade da amostra ou seja a densidade de energia (watt-por Kg) poderá vir a exceder a das baterias convencionais. Sendo tão leves seriam assim as baterias ideais para os veículos eléctricos.

A testemunhar o interesse da indústria nas baterias plásticas a Allied Corporation e C D Baterias anunciaram a compra da patente da Universidade de Pensilvânia para os E.U.A. bem como o propósito de fazer o desenvolvimento industrial. Anúncio semelhante foi feito pela BASF e Varle Batterie AG relativamente à Europa em 1983. Em 1984 Allied Corporation assinou um acordo de investigação com as firmas Japonesas Showe Deuko K-K e Hitachi Ltd relativo ao desenvolvimento de baterias poliméricas.

No entanto as perspectivas para aplicação do poliacetileno são mais vastas.

Assim poderá vir a ser utilizado como fotoelectrodo em células fotoelectroquímicas, como eléctrodo em células de potência para a redução electrocatalítica do oxigénio e em componentes de microelectrónica.

7 — Outros condutores poliméricos

Uma vez lançada a ideia que os polímeros podiam ser condutores vários produtos foram sintetizados no intuito de ultrapassar alguns dos problemas do poliacetileno mantendo no entanto os mesmos níveis de condutividade. Assim vários polímeros podem ser sintetizados por via electroquímica. Na Tabela II indicam-se os monómeros bem como as condutividades dos polímeros obtidos. Qualquer deles têm como principal característica o ser estável ao ar e ser amorfo contrariamente com o que acontece com o poliacetileno.


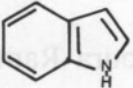
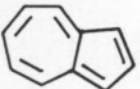


O polipirrole tem a particularidade de apresentar uma cor diferente consoante o estado de oxidação pelo que uma possível aplicação é em "displays" fazendo uso do seu electrocromismo.

Qualquer destes poderá ser utilizado em baterias mas

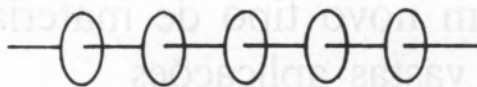
Tabela I
Baterias orgânicas

	Anodo	Catodo	Valores Experimentais	Voltagem	Corrente
Tipo I a < b	$(CH^{+a})_x$	$(CH^{+b})_x$	a = 0,02 b = 0,05	0,5	0,3 mA
Tipo II	$(CH^{-c})_x$	$(CH^{+d})_x$	c = 0,024 d = 0,024	2,5	11,1 mA
Tipo III e > f	$(CH^{-e})_x$	$(CH^{+f})_x$	e = 0,07 f = 0,02	0,66	1,9 mA

Tabela II
Conductividade dos polímeros obtidos por via electroquímica dos monómeros indicados

Monómeros	Conductividade σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 Pirrole	30 - 100
 Índole	5×10^{-5} - 10^{-2}
 Azuleno	10^{-2} - 10^{-1}
 Tiofeno	10 - 100
 Furano	80 - 100

nenhum, ou qualquer outro polímero condutor, tem uma área específica comparável à do poliacetileno. Recentemente foi focado o interesse de polímeros em forma de “espetada”



em que os elementos “espetados” são compostos com ligações conjugadas como por exemplo ftalocianinas mantidas através de um “espeto” à distância correcta para permitir a transferência de carga.

Que futuro?

Além de todas as aplicações que se antevêm já num futuro mais ou menos próximo, a existência de polímeros orgânicos condutores permite-nos começar a acreditar naquilo que hoje ainda é quase ficção científica — o computador molecular.



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO

ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

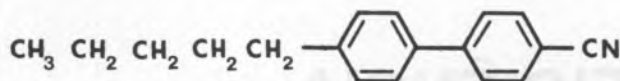
Polímeros líquidos cristalinos

— um novo tipo de material com vastas aplicações potenciais

J. J. Moura Ramos ^a

Os cristais líquidos orgânicos são hoje em dia familiares devido à sua utilização generalizada nos mostradores digitais de relógios, calculadoras electrónicas e outros dispositivos. Num futuro muito próximo os cristais líquidos serão os constituintes essenciais dos ecrãs de televisão introduzindo neste domínio alterações tecnológicas radicais.

O que é um cristal líquido? Trata-se de uma substância que exhibe um estado de agregação particular, intermédio entre o estado líquido (isótropo) e o sólido cristalino (anisótropo). É este carácter intermédio que justifica a designação de **mesofase** dada às fases líquidas cristalinas. Está hoje claramente estabelecido (tanto do ponto de vista experimental como do ponto de vista teórico) que a existência de uma mesofase é determinada por características específicas do material à escala molecular. Em particular um cristal líquido tem que ser anisométrico nas suas dimensões moleculares: moléculas em forma cilíndrica alongada ou em forma de disco são necessárias para que o material exhiba fases líquidas cristalinas. Essas moléculas (ou grupos de átomos) responsáveis pela existência de uma mesofase são ditas **mesogénicas**. O ciano bifenilo é um exemplo de grupo mesogénico. O 4-ciano-4'-n-pentilbifenilo (ver estrutura molecular abaixo) é uma substância largamente utilizada na construção de mostradores de cristais líquidos.

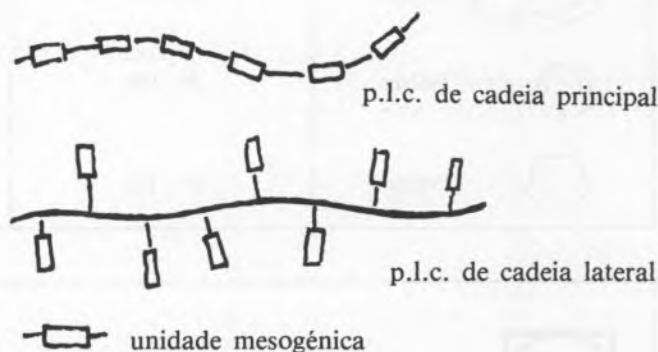


Os materiais poliméricos que exibem um comportamento líquido cristalino foram alvo, nas últimas décadas, de um interesse acentuado. Este interesse justifica-se pelas aplicações tecnológicas potenciais deste tipo de materiais que reúnem as propriedades visco-elásticas características dos polímeros com as propriedades electro-ópticas características dos cristais líquidos de baixo peso molecular.

Existem essencialmente dois tipos de polímeros líquidos cristalinos (p.l.c.) (ver figura):

- 1) **polímeros líquidos cristalinos de cadeia principal**, em que as moléculas mesogénicas são ligadas topo a topo constituindo assim a cadeia macromolecular.
- 2) **polímeros líquidos cristalinos de cadeia lateral**, em que as moléculas mesogénicas são ligadas como grupos laterais a uma cadeia polimérica principal (poliacrílica, polisiloxânica, por exemplo).

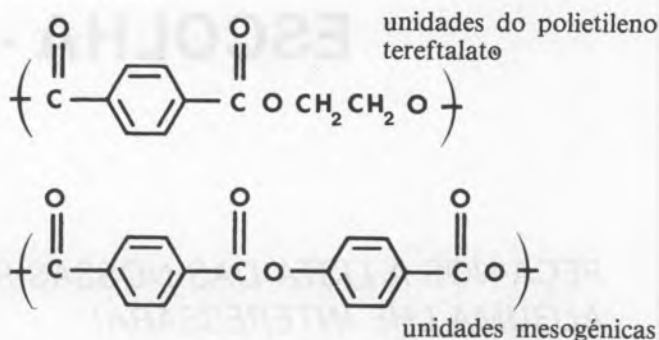
A síntese e o estudo sistemático de p.l.c. de cadeia principal iniciou-se nos anos sessenta e atraiu o inte-



Figura

Representação esquemática da estrutura molecular de p.l.c. de cadeia principal e de cadeia lateral.

resse de firmas como a ICI, a Du Pont e a Tennessee Eastman Co. As aplicações que daí resultaram consistem essencialmente numa melhoria das propriedades mecânicas de determinados materiais: as fibras de poliamida comercializadas pela Du Pont sob a designação de Kevlar e os chamados plásticos auto-reforçados são alguns dos resultados práticos. Um exemplo concreto é o trabalho desenvolvido na Tennessee Eastman Co. em que o polietileno tereftalato (utilizado em fibras, filmes, garrafas, etc...) foi modificado através da introdução, na cadeia principal, de grupos mesogénicos de oxibenzoato.



O resultado é um copolímero que apresenta propriedades líquidas cristalinas a partir de uma certa concentração de unidades mesogénicas. Verificou-se que o material plástico moldado a partir do estado líquido cristalino apresenta uma resistência cinco vezes superior à do polietileno tereftalato normal. Esta melhoria das propriedades mecânicas explica-se, à escala microscópica, pelo elevado grau de ordenação molecular existente no copolímero líquido cristalino.

^a Dep. Eng. Química, Instituto Superior Técnico.

O interesse pelos p.l.c. de cadeia lateral é extremamente recente mas este tipo de material já surge como muito promissor no que diz respeito a aplicações práticas. Uma característica interessante destes polímeros é que não cristalizam: arrefecendo a mesofase observa-se uma transição vítrea a uma temperatura característica T_v . Esta temperatura depende acentuadamente da natureza química dos grupos laterais e da mobilidade da cadeia principal, o que constitui uma vantagem dado que permite com facilidade sintetizar o material com uma temperatura T_v adequada para a aplicação que se pretende. Dado que os grupos mesogénicos laterais podem ser orientados pela acção de um campo eléctrico ou magnético, é possível com estes materiais produzir vidros anisótropos com uma ordem molecular à escala macroscópica. As aplicações possíveis no domínio da óptica são evidentes. Outra propriedade importante destes materiais é que, uma vez que os grupos laterais sejam alinhados pela acção de um campo eléctrico ou magnético, o alinhamento persiste após eliminação do campo mesmo a temperaturas superiores a T_v , só sendo destruído se o material for levado à fase isotrópica. Este comportamento pode dar origem a importantes aplicações no domínio da armazenagem de informação: um filme deste material pode ser localmente alinhado ou desalinhado, sem alteração das dimensões da amostra, pelo efeito de uma combinação de tratamentos térmicos e eléctricos. Como por outro

lado as propriedades dieléctricas do material alinhado são muito diferentes das do material desalinhado o problema da leitura da informação não levanta grandes dificuldades. Outra característica dos p.l.c. de cadeia lateral é que eles assumem frequentemente um tipo particular de mesofase, chamada colestérica, que apresenta propriedades ópticas pouco usuais no que diz respeito à reflexão e transmissão da luz. Daqui também resulta uma vasta gama de aplicações potenciais destes materiais (filtros, redes ópticas).

O estudo dos p.l.c. de cadeia lateral está apenas a dar os primeiros passos, mas as aplicações que se começam a descortinar já fazem deste domínio um dos mais fascinantes no contexto da química dos polímeros.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C.K. OBER, J. JIN, R.W. LENZ, Adv. Polym. Sci., **59**, 103 (1984).
- 2) M.G. DOBB, J.E. Mc INTYRE, Adv. Polym. Sci., **60/61**, 61 (1984).
- 3) H. FINKELMANN, G. REHAGE, Adv. Polym. Sci., **60/61**, 99 (1984).
- 4) V.P. SHIBAEV, N.A. PLATÉ, Adv. Polym. Sci., **60/61**, 173 (1984).

Todas as referências bibliográficas são artigos de revisão. 1) e 2) referem-se aos p.l.c. de cadeia principal. 3) e 4) aos p.l.c. de cadeia lateral.

Os polímeros como biomateriais

Vera Sá da Costa ^a

1 — Introdução

É do conhecimento geral o grande desenvolvimento da medicina nos últimos anos, quer no que respeita a prevenção de doenças quer, de um modo mais sensacionalista, do ponto de vista cirúrgico, pela própria propaganda de que é rodeado. Neste último caso têm especial relevo as transplantações (recordemos recentemente, a primeira transplantação cardíaca em Portugal). Na realidade hoje em dia é possível transplantar qualquer órgão ou qualquer tipo de tecido (os suecos estudam já a cura de certas doenças neurológicas através de transplantações de tecido cerebral), desde que se verifiquem certas condições de compatibilidade fisiológica.

Se do ponto de vista técnico o processo é possível, do ponto de vista humano torna-se bastante mais complexo, pois por vezes é necessário um órgão vital que não pode ser retirado a uma pessoa para ser dado a outra. Por outro lado vários problemas psicológicos e religiosos levam poucas pessoas a declarar quererem ser doadores depois da morte. Este aspecto pode levantar problemas jurídicos aquando da utilização de órgãos sem a autorização prévia dos familiares do indivíduo que morreu. Há ainda a hipótese do doador ser um animal, mas, também aqui, problemas de ordem psicológica impedem que o processo se verifique frequentemente. Resta então procurar órgãos e materiais não biológicos — **biomateriais** — (naturais ou sintéticos) que desempenhem as funções daqueles que é necessário substituir. Embora dito pareça extremamente fácil, uma vez que nos habituámos a ver o homem substituir por materiais sintéticos um grande número de produtos naturais (fibras, cabedal, madeira, etc.) torna-se muito complicado substituir a natureza num sistema tão complexo como o corpo humano.

Dissemos que quando há um doador se têm que verificar certas condições de compatibilidade fisiológica para evitar a rejeição do tecido transplantado. O facto de estas condições não se porem entre o receptor e um tecido sintético poderia levar a pensar que os problemas de rejeição biológica por reacções imunológicas seriam diminuídos. No entanto verificou-se que os materiais não eram inertes mas “reagem” com o meio biológico. É assim necessário considerar o problema global e complexo da interacção entre o receptor e o material se se pretende que este seja bem recebido.

2 — Biomateriais

Por incrível que pareça a história dos biomateriais perde-se no tempo pois já em papiros “datados” de 4000 a.C. se descrevem suturas e outros dispositivos para fechar feridas. De 2000 a.C. data, talvez, o primeiro registo do uso de metais para reparar ossos partidos. Já no passado mais recente data de 1550 a descrição do uso de suturas de ouro assim como de um palato de

ouro. Em 1800 era já vulgar o uso de placas e parafusos metálicos em ortopedia.

No século XX com o desenvolvimento da ciência dos materiais, e da indústria dos polímeros em particular, surge uma imensidade de novos materiais que começam a ser utilizados, acompanhando o desenvolvimento das técnicas cirúrgicas.

No entanto, apesar da necessidade premente de Biomateriais, marcos importantes da sua história têm surgido sempre com uma consequência do desenvolvimento de polímeros industriais. Assim, por exemplo, embora com várias contribuições anteriores o primeiro rim artificial (aparelho de hemodiálise) utilizável, apresentado pelo Dr. Kolf em 1944 só foi possível depois do desenvolvimento de tubos de celofane para enchidos, e a hemodiálise só se implementou como rotina depois do aparecimento da polisiloxana e do politetrafluor-etileno, que permitiram fazer ligações A/V.

Vemos, assim, que a evolução dos Biomateriais tem dependido em grande parte da evolução da ciência dos materiais. Hoje em dia são usados como biomateriais metais, cerâmicos e polímeros. No entanto, dada a possibilidade de serem sintetizados com características estabelecidas a priori, os polímeros são, sem dúvida, os que têm uma utilização mais variada.

3 — Polímeros com biomateriais

O uso de polímeros como biomateriais vai desde aplicações temporárias como suturas, balões aórticos, a aplicações de carácter mais permanente como enxertos vasculares, em cirurgia plástica e reconstrutiva, válvulas cardíacas, articulações, etc. São inclusivamente usados em “aparelhos” mais complexos que se pretende que desempenhem certas funções fisiológicas — os órgãos artificiais — (coração, pulmão, rim, pâncreas). No entanto, qualquer que seja a sua aplicação, há que atender a certos requisitos dos quais se destacam:

- Compatibilidade
- Não toxicidade
- Estabilidade no ambiente biológico
- Propriedades físicas apropriadas
- Possibilidade de ser esterilizado
- Possibilidade de ser fabricado

Dos vários aspectos mencionados os dois últimos pontos são os mais facilmente ultrapassáveis pois não estão directamente relacionados com o facto do polímero ir ser implantado no complexo ambiente biológico.

Por outro lado, é também difícil separar de modo absoluto os 3 primeiros pontos. Na verdade, um polímero que seja compatível não será em princípio “atacado” pelo meio biológico alterando-o. Por outro lado a

^a Prof. Auxiliar do IST

toxicidade de um polímero é muitas vezes resultado da sua degradação no ambiente biológico que leva à libertação de produtos tóxicos. Estes produtos mesmo quando não tóxicos, podem dar origem a reacções de rejeição levando a que o polímero seja considerado como não compatível.

A complexidade do fenómeno é agravado pelo facto de até recentemente poucos polímeros terem sido desenvolvidos para utilizações médicas. Na verdade, tal como foi dito, dado o grande desenvolvimento da indústria dos polímeros e a grande variedade de polímeros industriais existentes, foi sempre procurado entre estes um que satisfizesse as necessidades médicas. No entanto os polímeros industriais são sempre fabricados com uma série de aditivos que podem mascarar todo o problema de compatibilidade. Uma vez que os aditivos são mais facilmente extractáveis poderão provocar ou mascarar uma reacção de rejeição. Vejamos alguns exemplos.

Quando Leib (1959) implantou em coelhos, para avaliar a sua compatibilidade, amostras de polimetilmetacrilato os resultados foram diferentes consoante a marca comercial: assim, enquanto amostras de Lucite[®] produziram muito pouca reacção nos tecidos adjacentes, amostras de Plexiglas[®] produziram inflamações agudas e crónicas. Uma vez que todas as amostras eram basicamente o mesmo polímero a diferença na compatibilidade era devida aos aditivos usados.

Por volta de 1960 desenvolveu-se a técnica ao "entubar" doentes. Eram usados tubos de PVC comercial. O PVC é um plástico que é normalmente fabricado com vários aditivos o que poderia levar a reacções diferentes dos tecidos adjacentes. Na verdade verificou-se que alguns destes tubos provocavam uma rejeição simultaneamente com efeitos tóxicos. Investigado o assunto provou-se que os tubos em que se verificavam reacções adversas tinham sido todos estabilizados com compostos organometálicos de estanho, o mesmo não acontecendo com os restantes.

A própria forma do implante condiciona a reacção dos tecidos. Assim, está provado que a existência de arestas vivas a aumenta.

Dada a grande aplicabilidade dos polímeros como biomateriais e a grande complexidade do processo de interacção dos materiais com o ambiente biológico não é possível definir em absoluto se determinado polímero é ou não compatível. A compatibilidade dependerá do fim para que for usado. Assim, enquanto que o politetrafluoretileno é dos materiais que provocam menos reacção quando implantado intramuscularmente é um material extremamente trombogénico, ou seja, provoca uma reacção violenta por parte do sangue quando em contacto com este tecido.

Vejamos então a aplicabilidade dos polímeros em várias situações.

3.1 — Polímeros em ortopedia

A maior parte dos materiais sintéticos usados em ortopedia são, ainda hoje, os metais. Há no entanto alguns casos em que a utilização de polímeros está já consagrada. É por exemplo o caso da componente acetabular numa prótese total de anca em que é usado polietileno UHMW (peso molecular de ordem 2×10^6 e densidade 0.93). A componente femural da prótese é normalmente metálica, sendo introduzida no compartimento medular do fémur. As componentes da prótese são fixadas usando um cimento polimérico: polimetilmetacrilato, polimerizável in situ.

Embora de utilização corrente este cimento traz vários problemas: a libertação de vapores do monómero pode interferir com a função sistémica, diminuindo a tensão arterial; o facto da polimerização ser altamente exotérmica pode causar um aumento da temperatura local que pode levar a necrose celular; por outro lado a extensa preparação da cavidade medular que é necessário fazer pode bloquear as sinusóides ósseas provocando necrose dos tecidos.

Estes factos levam a que estejam em estudo outros tipos de cimentos e outros tipos de próteses, nomeadamente metálicas cobertas de feltros poliméricos, que possam ser usadas sem cimento.

Polímeros são também usados em articulações mais "pequenas", como por exemplo, as articulações dos dedos que são, na grande maioria, de Polietileno UHMW ou polipropileno.

Polímeros — (fibra de carbono ou compósitos de fibra de carbono) começam também a substituir as placas metálicas usadas para reparar fracturas em ossos longos. A sua vantagem reside no facto de que o módulo de elasticidade dos materiais utilizados, possibilitando o movimento, estimula a formação de calo, logo a recuperação do osso.

3.2 — Polímeros em odontologia

Neste caso os polímeros são principalmente usados em dentaduras e em dentes artificiais que cobrem "pivots" metálicos. Na escola do polímero há que ter em atenção o ambiente agreste que a boca representa: alteração constante de pH, de composição química, de temperatura, fácil desenvolvimento de bactérias, além das tensões de compressão e deslizamento a que ficarão sujeitos durante a mastigação.

Entre os vários polímeros utilizados mencionam-se compósitos de politetrafluoretileno e polimetilmetacrilato.

3.3 — Polímeros para substituir tecidos maleáveis

É aqui sem dúvida que os polímeros tem um maior campo de aplicabilidade.

Pode-se dizer que para substituir em tecido maleável, um material sintético deverá duplicar razoavelmente a textura do tecido que se propõe substituir, por tempo indefinido, causando o mínimo incómodo ao doente.

Vemos assim que um material que se altere uma vez implantado, quer perdendo constituintes, quer por ataque enzimático, quer ainda por absorção de fluidos biológicos não pode ser utilizado como substituinte de tecido maleável.

Pelo mesmo princípio a reacção nos tecidos adjacentes ao implante deve ser mínima. Assim, a formação de tecido fibroso pode provocar um endurecimento, de tal modo que se perde a maleabilidade inicial.

Podemos considerar várias aplicações específicas.

3.3.1 — Suturas

As suturas sintéticas têm vindo a substituir as naturais (catgut, algodão e seda) uma vez que causam menos infecção que estas.

As suturas são os "fios" com que normalmente os cirurgiões "cosem". Estes fios podem ser monofilamentos ou polifilamentos.

Podem ainda distinguir-se suturas absorvíveis e não absorvíveis. As suturas absorvíveis (nylon, ácido poliglicólico) causam reacção nos tecidos, a qual diminui à medida que o material vai sendo degradado.

Como materiais para suturas não absorvíveis são usados poliéster, poliácridonitrilo, e polipropileno.

3.3.2 — Implantes percutâneos

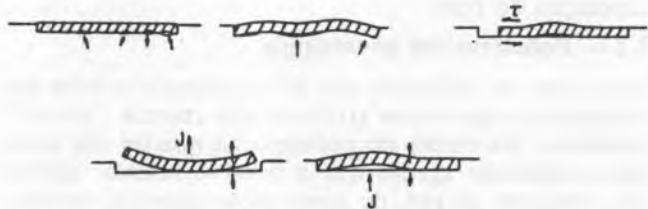
Este tipo de implantes têm vários problemas e não é fácil conseguir que obedeçam à condição focada anteriormente... "por tempo ilimitado". Na verdade, o implante atravessa a pele e, a região de contacto pele-implante é extremamente crítica, pois qualquer abertura que permita a passagem de bactérias irá originar uma infecção. Por outro lado a pele é um tecido dinâmico pelo que é difícil manter um "selo" entre a pele e o implante.

Vários modelos têm sido propostos consoante, entre outros aspectos, a finalidade do implante. No entanto um dos polímeros mais utilizados independentemente do "design" é o poliuretano.

3.3.3 — Pele artificial

Os problemas neste caso são semelhantes aos anteriores embora em maior escala. É necessário encontrar um material que adira a uma extensa área de modo a evitar a perda de fluidos biológicos.

A figura seguinte esquematiza alguns dos problemas que podem surgir.



Assim, se a aderência não for suficiente surgem bolsas de ar, donde a infecção; o mesmo acontece se o material usado não for suficientemente flexível para acompanhar o tecido vivo. Uma tensão de deslizamento pode ocasionar um "engelhar" do material e assim a formação de bolsas de ar. Um fluxo de humidade demasiado grande através do implante pode provocar uma desidratação, ao mesmo tempo que leva a que o material seque e se separe da ferida; por outro lado um fluxo demasiado pequeno pode levar a uma acumulação de fluido entre a ferida e o material.

Vários polímeros têm sido usados para isolar queimaduras, entre os quais copolímeros de cloreto e acetato de vinilo, esponjas de álcool polivinílico e tecidos de nylon e silicone. No entanto, a pele artificial mais promissora é a desenvolvida por Yannas e Bruke a partir de colagénio e polisacarídeos.

3.3.4 — Cirurgia plástica e reconstrutiva

Vários polímeros têm sido usados consoante o fim que se pretende. Assim, no caso de reconstrução de mandíbulas apenas silicone e Teflon[®] em blocos têm sido usados. Ambos são facilmente fabricados na forma desejada.

A borracha de silicone tem ainda sido utilizada para corrigir queixos, narizes e cavidades orbitais. Por vezes a prótese é envolvida por um tecido poroso (feltro, malha, etc. em Dacron[®], por exemplo) para facilitar a sua fixação através de crescimento do tecido natural nos interstícios.

O Teflon[®] tem aplicações semelhantes às da borracha de silicone podendo inclusivamente ser tecido quando há a necessidade de um tecido poroso.

De entre outros polímeros usados neste tipo de cirurgia é de destacar o tecido de politeraftalato de etileno (Da-

cron[®]) impregnado em polieteruretano e um material composto de Teflon[®] e fibras de carbono (Proplast[®]). O polímero mais utilizado como material de enchimento de cavidades é a borracha de silicone. Surge como uma consequência de relativa compatibilidade e estabilidade do polímero alheado à possibilidade de, através de um controlo de peso molecular, mimar a maleabilidade dos tecidos.

Assim, por exemplo, depois de uma mastectomia total quando se pretende substituir a mama utiliza-se um gel de silicone envolvido por um saco de filme de silicone que por sua vez está envolvido em gaze de poliéster para permitir a sua fixação através do crescimento dos tecidos adjacentes.

Convém referir que este crescimento dos tecidos adjacentes é no fundo uma reacção ao implante, que neste caso, no entanto, é desejável. Nos primeiros tempos da cirurgia plástica da mama eram utilizadas esponjas de álcool polivinílico; no entanto, com o tempo, dava-se a calcificação dos tecidos que se tinham formado nos interstícios da esponja perdendo o implante a flexibilidade desejada.

O pénis, testículos e vaginas artificiais englobam-se na mesma classificação de enchimento de cavidades, sendo utilizados processos equivalentes.

3.3.5 — Implantes no ouvido e nos olhos

No caso dos ouvidos os implantes poliméricos são usados para substituir ossículos que por alguma razão impedem a audição. Entre os polímeros usados salienta-se o polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno, Teflon[®], Proplast[®], polietileno poroso (Plastipore[®]) e borracha de silicone.

Nos olhos os implantes pretendem restituir a funcionalidade da córnea e da lente intraocular. Têm assim de ser polímeros transparentes, sendo o PMMA o mais utilizado. No caso de implantes na córnea surgem grandes dificuldades de fixação como bem se compreende.



O problema não é tão grave no caso das lentes intraoculares, que começam a estar bastante divulgadas no caso de cirurgia às cataratas. A "lente" de PMMA é fixada através de "molas" de polietileno



3.3.6 — Polímeros em contacto com o sangue

Quando se pretende que uma prótese esteja em contacto com o sangue todo o problema de compatibilidade se agudiza, pois enquanto que com implantes noutros tecidos se pode tolerar uma certa incompatibilidade e reacções inflamatórias, uma vez que são localizadas, no caso de contacto com o sangue a primeira prova de incompatibilidade pode ser o início de coagulação, que pode comprometer não só o funcionamento do implante; pode haver paragem do fluxo de sangue ou o trombo sanguíneo ser arrastado para algum órgão vital.

Para melhor compreender o problema é necessário dizer alguma coisa acerca do sangue. O sangue é um sis-

tema heterogéneo constituído por plasma e elementos celulares em suspensão. O plasma é a parte líquida do sangue, constitui aproximadamente 5% do peso do corpo humano e contém um grande número de iões e proteínas. Os elementos celulares são os glóbulos vermelhos, com a forma de lente biconvexa, os glóbulos brancos e as plaquetas, que são os elementos celulares de menores dimensões. A viscosidade do sangue é aproximadamente cinco vezes a da água, mas depende da concentração em elementos celulares.

Uma superfície para ser compatível com um sistema tão complexo como o sangue tem de obedecer a vários requisitos, como não causar

- trombose
- destruição dos elementos celulares
- alteração das proteínas do plasma tais como albumina, globulinas e fibrinogéneo
- destruição de enzimas
- desequilíbrio electrolítico,

além de não provocar reacções alérgicas, não ser tóxico ou carcinogéneo, o que aliás se tem que verificar em contacto com qualquer outro tecido.

O sangue circula nos vasos sanguíneos de maiores dimensões em regime laminar. Para uma velocidade crítica o regime torna-se turbulento. Quanto maior o número de Reynolds maior a probabilidade de surgir este regime. A possibilidade de destruição de elementos celulares do sangue por uma superfície artificial depende do regime de escoamento. Uma superfície pode ser totalmente destruidora num regime e absolutamente inofensiva noutro. Este facto levou a que se desenvolvesse um grande esforço no "design" de peças em contacto com o sangue. É o caso das válvulas cardíacas em que o sucesso obtido se baseia em grande parte num "design" cuidadoso.

Muito resumidamente, quando o sangue entra em contacto com uma superfície artificial dá-se a coagulação do sangue, em que, por um processo em cascata o fibrinogéneo se transforma em fibrina ao mesmo tempo que há adesão de plaquetas à superfície com a consequente agregação daquelas umas às outras. Dependendo do regime assim se forma um trombus branco, principalmente constituído por plaquetas e fibrina (regiões de grandes gradientes de velocidade) ou um trombus vermelho, principalmente constituído por glóbulos vermelhos e fibrina (regiões de pequenos gradientes de velocidade). A importância relativa da coagulação do plasma e da adesão de plaquetas, além de depender do regime de escoamento do sangue, depende da superfície. Sabe-se hoje em dia que é mais difícil evitar a adesão de plaquetas que a coagulação do plasma.

Põe-se então a questão: quais as características que uma superfície deve ter para ser compatível com o sangue? Depois de tantos anos esta pergunta continua sem resposta devido à complexidade do sangue (o qual difere inclusivamente de pessoa para pessoa) e ao facto de não ser ainda completamente conhecida a sequência de acontecimentos depois do contacto do sangue com um material sintético.

Enquanto a verdadeira questão fica por resolver vários polímeros têm sido utilizados consoante a estratégia para minimizar os "danos".

Assim, por exemplo para vasos sanguíneos de grandes dimensões polímeros tecidos de nylon, poliácridonitrilo, politereftalato de etileno dada a facilidade de manuseamento. Neste caso a estratégia é provocar a formação de fibrina e tecido fibroso que mais tarde se transforma em neointima.

Esta estratégia não pode no entanto ser seguida no caso de vasos sanguíneos de pequenas dimensões uma vez que o coágulo de fibrina obstruiria completamente o mesmo. Há assim que utilizar outras estratégias evitando a formação de trombus.

Uma outra estratégia tem sido alterar a superfície dos polímeros como que "enxertando" moléculas anticoagulantes na esperança que assim se evitaria a coagulação. Dentro da mesma estratégia de tornar o implante anticoagulante está a ser desenvolvida em França um polímero que partindo do anticoagulante natural heparina possa ser fabricado na forma de tubo.

A observação de que o tempo de coagulação do sangue aumenta quando um recipiente de vidro é revestido com parafina, levou a pensar-se que os polímeros a utilizar em contacto com o sangue deveriam ser hidrofóbicos. Hoje em dia esta teoria está posta de parte pois a superfície de um polímero ao entrar em contacto com o sangue é imediatamente coberta com proteínas do sangue alterando a hidrofobicidade. A sua compatibilidade é assim em última análise função deste primeiro acontecimento — quais as proteínas adsorvidas preferencialmente, desnaturação ou não destas proteínas, equilíbrio de adsorção desorção que se estabelece, etc. De entre os polímeros "neutros" utilizáveis hoje em dia são de salientar polisiloxano, Teflon[®] e polieteruretano.

As borrachas de silicone no entanto não podem ser utilizadas em implantes de longa duração pois adsorvem os lípidos do sangue alterando as características mecânicas do implante.

O Teflon[®], embora como vimos, seja compatível com tecidos biológicos é pouco compatível com o sangue, pelo que embora, muito utilizado, é-o apenas em regiões em que o fluxo sanguíneo é elevado como é o caso das válvulas cardíacas. As suas propriedades mecânicas não são alteradas.

Os polieteruretanos (Biomer[®] e Avcothane[®]) são sem dúvida os polímeros mais utilizados em enxertos vasculares de pequeno diâmetro dada a sua compatibilidade e propriedades mecânicas.

Outros polímeros utilizados em válvulas cardíacas são o polipropileno, o polioximetileno, e o policlorotrifluoretileno.

3.3.7 — Polímeros em órgãos artificiais

A aplicação de polímeros em órgãos artificiais é um caso particular do que foi dito anteriormente.

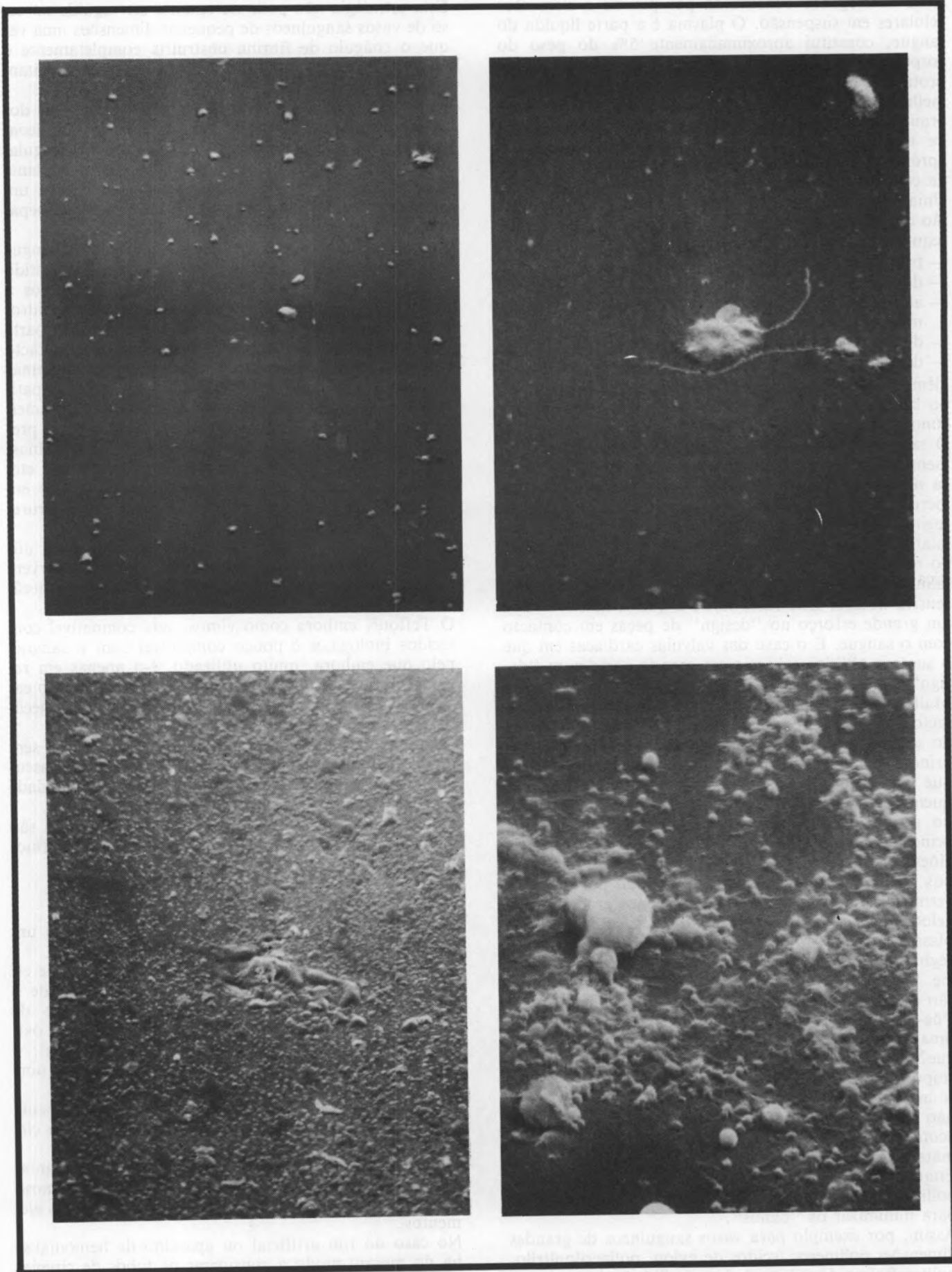
Assim, na máquina coração-pulmão usada, durante cirurgia cardíaca, há a consolidar os tubos por onde o sangue circula extracorporealmente, normalmente de borracha de silicone (Silastic[®]), e a membrana do oxigenador do sangue onde se dão as trocas gasosas: o sangue recebe O₂ e perde CO₂. Esta membrana é normalmente de borracha de silicone ou Teflon[®].

Por vezes utilizam-se bombas de balão normalmente feitas de poliuretano (Avcothane[®]), para ajudar a circulação cardíaca.

No caso dos corações artificiais recentemente implantados nos Estados Unidos, nomeadamente no famoso Jarvik 7 foi utilizado um polieteruretano em vários elementos.

No caso do rim artificial ou aparelho de hemodiálise há do mesmo modo a considerar os tubos de circulação extracorporeal e a membrana de diálise que deverá permitir a passagem de ureia, sódio, cloretos, bicarbonatos, glucose, e ácido úrico.

À membrana é pedido que seja compatível com o san-



Duas superfícies de politeruretano de diferentes composições, obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM), depois de contacto com o sangue. A superfície b é bastante mais trombogénica

gue para evitar a necessidade de administrar anticoagulantes, que seja suficientemente resistente quando molhada para permitir a ultrafiltração, que permita a passagem dos elementos nocivos de baixo peso molecular evitando a passagem de proteínas do sangue.

A grande maioria das membranas usadas são feitas de celofane, derivado da celulose, que é um polímero natural.

Outros polímeros têm também sido usados em membranas de diálise como por exemplo copolímeros de polietilenoglicol e politereftalato de etileno.

Um outro aspecto na utilização de aparelhos de diálise é a necessidade de um implante percutâneo com os problemas já focados.

Apesar de serem já largamente utilizados como biomateriais, várias questões estão ainda por solucionar e bastante mais investigação é necessária no domínio dos polímeros.

É fundamental continuar o esforço de desenvolver polímeros especificamente para aplicações biomédicas abandonando a atitude cómoda de utilizar o que está disponível industrialmente.

O problema é muito complexo e a razão da grande per-

centagem de fracassos durante os primeiros tempos da utilização de polímeros foi devida ao facto dos polímeros utilizados serem polímeros industriais, fabricados sem cuidados especiais para o fim a que estavam a ser utilizados.

Para minimizar os problemas que podem surgir e comprometer os processos envolvidos torna-se necessário uma muito estreita colaboração entre químicos, especialistas em ciências dos materiais, biólogos e médicos, para que materiais especialmente concebidos e rigorosamente puros sejam sintetizados e testados da maneira mais apropriada.

Bibliografia

- R. Leininger — Polymers as surgical implants CRC, Critical Reviews in Bioengineering, 333, Outubro 1972.
 D. J. Lyman — Polymers in Medicine Angew Chem. Int. Ed. 13 108 (1974).
 E. Chiellini, P. Giusti, ed., Polymers in medicine — Biomedical and pharmacological application, Plenum Press (1983).
 Polymers in Medicine — 2nd International Conference Abstracts — Capri 1985.
 J. B. Park, Biomaterial Science and Engineering, Plenum Press, 1984.



TEMOS PARA DAR: QUALIDADE — SERVIÇO COMPETÊNCIA
APRESENTAMOS EM PORTUGAL OS MAIS CONCEITUADOS
INSTRUMENTOS ANALÍTICOS PARA A INDÚSTRIA
E A INVESTIGAÇÃO

IZASA PORTUGAL

DIVISÃO ANALÍTICA



Electroforese vertical e horizontal, Focagem isoeléctrica, Cromatografia líquida
H. P. L. C. — CALORIMETRIA



Contadores Gama, Contadores Beta, Luminómetros



Analisadores de Aminoácidos e Péptidos, Espectrofotómetros UV/visível



Picnómetros, Porosímetros, Analisadores de áreas superficiais, Contadores de partículas



SHIMADZU CORPORATION

Espectrofotómetros IR, Espectrofluorímetros, Absorção Atómica



IR-FT, NMR, Difracção Raios-X



Análise de águas



Centrifugas



Espectrofotómetros infravermelho próximo, colorímetros



Aparelhos de Kjeldahl, Soxhlet, Fibertecs e análises por FIA



Estufas, Muflas, Fornos, PH-meter e outros

AGUARDAMOS A VOSSA SOLICITAÇÃO.

ESTAMOS EM LISBOA:

Av. Ventura Terra, 15, retaguarda, 1.º — Telef. 7 58 77 28 - 7 58 07 40 - Telex 42536 -1600 LISBOA

E NO PORTO: Largo Soares dos Reis, 50 — Telef. 30 66 71 — Telex 26799 — 4400 VILA NOVA DE GAIA

Polímeros para a indústria têxtil

Wladimiro Spohr ^a

Introdução

Todas as fibras, quer sejam naturais ou artificiais, são constituídas por uma estrutura molecular representada por uma cadeia linear mais ou menos comprida e disposta sensivelmente segundo o seu eixo. É esta disposição que lhe confere as suas características particulares, nomeadamente a tenacidade, pois permite às moléculas suportarem axialmente os esforços de tracção a que as fibras são submetidas. Durante a fabricação das fibras artificiais, pela estiragem a que são submetidas, as moléculas reajustam o seu posicionamento, paralelizando-se, endireitando-se e aproximando-se umas das outras, ao mesmo tempo que melhoram a sua orientação axial. De certo modo, podemos dizer que se passa a nível molecular, um fenómeno semelhante ao que acontece durante o fabrico dum fio constituído por fibras têxteis, por acção das estiragens aplicadas pelas diferentes máquinas. Esta maior orientação molecular corresponde a uma aumento do grau de cristalinidade da fibra, como se pode observar pelas imagens de difracção com Raios X, ou pelo aumento do índice de refracção transversal (birrefringência).

Para um polímero poder ser transformado em fibras é necessário primeiramente que as suas moléculas sejam separadas e desembaraçadas umas das outras o que se consegue quer por dissolução, mediante um solvente apropriado, que mais tarde será eliminado, quer por amolecimento e fusão conseguidos pela aplicação de calor. A substância viscosa obtida por qualquer dos métodos é seguidamente passada por meio de pressão através dos orifícios das fieiras e seguidamente solidificada ou coagulada em forma de filamentos, o que se consegue por arrefecimento no caso das substâncias fundidas, por eliminação do solvente ou por neutralização do banho. Pelo primeiro processo apontam-se como exemplos os fabricos de algumas fibras acrílicas, enquanto que o fabrico das fibras de celulose regenerada (viscose) se baseia na coagulação dos filamentos por neutralização do solvente (soda cáustica) por meio de ácido sulfúrico.

Existem outros processos mais sofisticados capazes de produzir fibras a partir de massas viscosas, mas em regra o seu interesse é apenas laboratorial (caso do crescimento de cristais lineares).

À saída da fieira os filamentos ainda não completamente solidificados ou coagulados, são puxados com uma velocidade constante o que vem favorecer a reorientação das moléculas que têm tendência a ficar mais direitas e paralelas ao eixo das fibras. Mais tarde essa orientação molecular poderá ainda ser melhorada por novas estiragens dos filamentos a temperaturas inferiores aos seus pontos de amolecimento.

Propriedades dos polímeros têxteis

Para uma matéria plástica poder ser transformada em filamentos, é fundamental que a sua estrutura química tenha a seguinte constituição:

1. Ser constituída por polímeros lineares, sem ligações laterais entre si.
 2. Ter um comprimento molecular adequado.
- Além destas características fundamentais, e para efeitos práticos de aplicação, é conveniente que as matérias plásticas destinadas ao fabrico de fibras obedeam igualmente às seguintes condições:
3. Poderem ser facilmente transformadas numa massa viscosa.
 4. Terem um ponto de fusão ou amolecimento suficientemente elevado.
 5. Serem resistentes aos agentes químicos comuns, nomeadamente ao oxigénio do ar e à luz solar.
 6. Serem incolores, inodoros, não tóxicos nem alergénicos.
 7. Serem de possível tingimento pelos meios ao dispor da indústria têxtil.
 8. Poderem ser produzidas a partir de matérias-primas de preço acessível.

Linearidade molecular

Todas as fibras artificiais, a exemplo das fibras naturais, são constituídas por polímeros lineares sem ligações laterais. A lã constitui uma excepção pois as suas cadeias moleculares de aminoácidos estão ligadas entre si por átomos de enxofre (-S-S-). A fibra de lã só poderia ser dissolvida se previamente essas ligações de cistina fossem quebradas. Com efeito, a formação de fibras exige uma movimentação das moléculas, só possível se não existirem ligações intermoleculares que tal impeçam. Excluídas as moléculas produtoras de estruturas tridimensionais, a linearidade das moléculas é um elemento fundamental. Com efeito, e não havendo ligações químicas intermoleculares, a estabilidade da fibra só pode ser conseguida se as moléculas lineares se puderem aproximar de tal modo que as forças de Van der Waals e covalências se possam exercer com valores significativos. Isso por outro lado pressupõe duas coisas: que não existam cadeias laterais excessivamente volumosas e que o polímero tenha uma elevada capacidade de se orientar segundo o eixo da fibra, ou por outras palavras, de aumentar o índice de cristalinidade. Para que isso se verifique, importa que as moléculas criadoras dos polímeros tenham os seus grupos reactivos dispostos em oposição. R. Hill e E. Walker dão,

^a Fincisa — Fibras Sintéticas, SARL — Portalegre.

como exemplo, o que sucede com diferentes combinações de poliéster a partir do etilenoglicol e diferentes ácidos dicarboxílicos:

Cristalinidade dos Poliésteres de Etileno Glicol com Ácidos Aromáticos Dicarboxílicos

Estrutura do ácido	Cristalinidade	P.F. °C	Capacidade p/ a formação de fibra
	nula	63	nula
	nula	108	nula
	alta	256	alta

De notar que o aumento da cristalinidade, vem acompanhado por um aumento do ponto de fusão, como resultado dum melhor "empacotamento" molecular só possível com moléculas lineares. Na prática, as fibras são constituídas por zonas alternantes com diferentes graus de cristalinidade, pois nunca se consegue um paralelismo absoluto das moléculas lineares. Ao aplicarmos um esforço de tração a uma fibra ela acabará por romper, por separação ou escorregamento, no seu ponto mais fraco, ou seja numa zona amorfa. Com efeito a ruptura das cadeias moleculares exigiria um esforço consideravelmente maior. Teoricamente, uma fibra totalmente cristalina deveria atingir uma tenacidade de 5 a 6 vezes superior às que se conseguem na prática. Recentes progressos com fibras polietilénicas e polipropilénicas vêm demonstrar a razão do exposto. Com efeito, foi possível, mediante o emprego de novas técnicas de extrusão (gel spinning), obter fibras com grau extremamente elevado de orientação molecular. O resultado foram fibras com 5 a 6 vezes mais tenacidade que fibras de poliéster de alta tenacidade correntemente utilizadas*. Para estes resultados, foi decisiva a possibilidade de obter fibras constituídas por moléculas de peso molecular muito elevado, graças ao novo sistema de extrusão que atrás mencionámos.

Comprimento molecular

Para o fabrico de fibras, as cadeias moleculares necessitam de ter um peso molecular adequado, caso contrário o comprimento das moléculas não é suficiente para durante uma estiragem serem arrastadas e ficarem paralelas e direitas. Pelo contrário, se o seu comprimento for muito exagerado existe grande dificuldade nessa estiragem pois o emaranhamento seria excessivo e o escorregamento intermolecular difícil. Em contrapartida, a um peso molecular elevado correspondem fibras mais resistentes. Segundo R. Hill (2) a capacidade para formar fibras, com o polietileno tereftalato, inicia-se com um P.M. de 13 000. Quanto ao nylon seria de 15 000 e do Orlon 35 500. Como comparação assinala-se que as fibras polietilénicas de muito alta tenaci-

dade, obtidas pela nova técnica de "gel spinning" possuem um P.M. superior a 1 000 000 (3).

Staudinger demonstrou a relação existente entre o peso molecular e a viscosidade das soluções de polímero ou do polímero fundido. É essa medição que geralmente se utiliza na indústria para avaliar o grau de polimerização dos polímeros lineares, sendo essa viscosidade expressa em viscosidade intrínseca. Assim por exemplo, o polietileno tereftalato usado no fabrico de fibras tem em regra uma viscosidade intrínseca entre 0,70 (mais alta) e 0,48 (mais baixa). Para o fabrico de películas ou garrafas (PET) a viscosidade costuma ser maior, podendo atingir mais de 1,0 de viscosidade intrínseca.

Outras condições

A celulose foi o primeiro polímero a ser utilizado no fabrico de fibras. A grande dificuldade a resolver consistiu na descoberta dum processo de solubilização que permitisse a utilização da fieira e a sua transformação em filamentos. A sua transformação primeiro em derivado nitrado, (nitrato de celulose) e mais tarde em acetato (acetato e triacetato de celulose) permitiu tornar essa dificuldade uma vez que esses derivados da celulose são solúveis em solventes orgânicos comuns. Por evaporação do solvente obtinham-se os filamentos sólidos. Mais difícil foi encontrar um processo de dissolver a celulose sem alterar a sua composição química (viscose, celulose regenerada). Nesse caso, o xantato de celulose e a coagulação dos filamentos é obtida por neutralização da solução com ácido sulfúrico. No final obtêm-se filamentos constituídos por celulose cuja estrutura molecular é igual à original (obtida da polpa da madeira), salvo possuir um comprimento molecular inferior como resultado da degradação que as moléculas sofreram durante os tratamentos químicos.

A temperatura a que uma fibra tem de resistir sem perder propriedades, depende, como é evidente, das suas futuras aplicações. Em princípio, admite-se que para a confecção de tecidos deve poder suportar a passagem a ferro o que significa um ponto de amolecimento de pelo menos 180-200° C. Para outras aplicações, como por exemplo fabrico de cordas, podem-se admitir temperaturas bastante mais baixas, desde que haja cuidado com a fricção.

A resistência ao calor dos polímeros, resulta da sua própria estrutura química. Com os polímeros, o ponto de fusão ou amolecimento situa-se num intervalo definido de temperaturas e não numa temperatura determinada como acontece com os monómeros. Isso deve-se ao facto de polímeros totalmente cristalinos não existirem. A temperatura de fusão pode-se considerar como uma medida da sua estrutura cristalina. Isto é, à temperatura de fusão as forças que mantêm em posição as moléculas encontram-se em equilíbrio com o movimento térmico, o que significa que quanto mais elevado for esse ponto, maior será a coesão intermolecular. Outro facto importante a assinalar é que o ponto de amolecimento de polímeros com moléculas lineares suficientemente compridas é praticamente independente do seu peso molecular, uma vez que a molécula, em regra, passa por várias zonas mais amorfas e é aí que a separação molecular por efeitos do calor se inicia. Por esse motivo se poderá dizer que o arrumo das micromoléculas, quanto mais perfeito fôr, mais elevado tornará o ponto de amolecimento. No exemplo já apontado, das novas fibras altamente cristalinas de polietileno, o seu ponto de fusão aumentou de 100-110 para

* A nova fibra polietilénica Spectra 1000, da Allied Corp. atinge 55 gp decitex contra os 6-7 usuais das fibras poliéster de alta tenacidade. A firma holandesa DSM/Stanicarbon produz fibra semelhante a que dá o nome de Dyneema.

150° apenas por um aumento de cristalinidade. A introdução de núcleos aromáticos ocasiona um aumento acentuado do ponto de amolecimento, uma vez que os anéis benzênicos aumentam a rigidez da cadeia molecular. Praticamente todas as fibras modernas caracterizadas por alta resistência ao calor são produzidas a partir de polímeros contendo vários anéis benzênicos na sua cadeia. Como exemplos mais flagrantes apontam-se a fibra PBI (American Celanese), obtida a partir do polybenzimidazole, capaz de resistir por curtos períodos a temperaturas de 500-800°. Outras ainda como Nomex, Aramid, Twaron, apresentam-se igualmente com capacidade de resistir a temperaturas de 300-400°C por períodos mais ou menos longos.

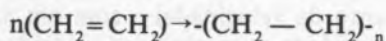
A presença de átomos de halogénios, nomeadamente o fluor, igualmente provoca uma alta resistência ao calor nos polímeros.

Quanto às restantes características exigidas aos polímeros têxteis, elas são suficientemente evidentes para tornar desnecessária uma explicação adicional. Esclareça-se contudo, que a sua importância depende muito da aplicação final. Assim por exemplo, o facto das fibras Aramid terem uma cor dourada não impede a sua utilização em vestuários protectores.

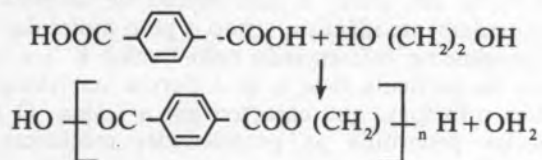
Preparação dos polímeros lineares

Excluindo o caso dos polímeros lineares naturais (caso da celulose por exemplo), todos os restantes polímeros lineares são produzidos a partir de compostos de baixo peso molecular (monómeros) que se fazem reagir de modo a constituir longas cadeias.

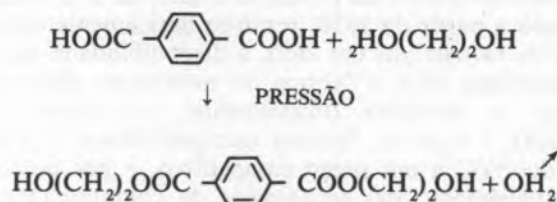
Basicamente a polimerização pode-se fazer por a) adição b) condensação c) copolimerização. Na polimerização por adição, o polímero final obtem-se pela combinação dum certo número de monómeros, sem eliminação de qualquer substância. Para que isso seja possível, os monómeros contêm sempre pelo menos uma ligação dupla. O exemplo mais conhecido de polimerização por adição é certamente o do etileno para produzir o polietileno:



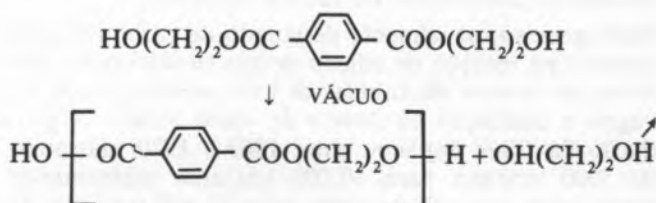
Na polimerização por condensação, a policondensação produz-se pela interacção dum ou mais compostos, com eliminação duma substância simples como por exemplo a água. É por este processo que se fabricam as poliamidas e os poliésteres. Assim por exemplo o polietileno de tereftalato, a matéria-prima para o fabrico das fibras poliéster (Terylene, Dacron, Trevira, Tergal, etc.) é obtida pela combinação do ácido tereftálico com o etilenglicol):



Inicialmente, em vez do ácido tereftálico empregou-se o dimetiltereftalato, uma vez que o ácido tereftálico era bastante difícil de conseguir com a pureza necessária, ao contrário do outro produto que é destilável. Mais recentemente, novos processos de fabrico permitiram obter o ácido tereftálico suficientemente puro passando então a ser preferido pela indústria por ser mais rentável. Na prática, o fabrico do polietileno de tereftalato é efectuado em duas fases, pois só assim se consegue alcançar o alto grau de polimerização necessário. Na primeira fase, a mistura de ácido tereftálico e etilenglicol é aquecida a cerca de 240/250° em recipiente fechado. É a fase da esterificação que produz o monómero, com eliminação de água que é destilada:



A segunda fase, a policondensação, é efectuada sob um vácuo intenso, na presença de sais metálicos catalisadores (Sb, Ge, Co etc.), a cerca de 290/300°C. Esta reacção é favorecida pela eliminação de etilenglicol que é destilado e mais tarde purificado para futura utilização:



O grau exacto de polimerização requerido, é medido mediante análise laboratorial ou mais simplesmente pela determinação da viscosidade da massa fundida a partir do esforço exercido pelo motor acoplado ao agitador mecânico.

Finalmente, a copolimerização consiste em partir simultaneamente de dois ou mais monómeros que acabariam por polimerizar em conjunto, incorporados nas mesmas moléculas, alternadamente ou em blocos. Algumas fibras acrílicas são produzidas por copolimerização. A copolimerização é igualmente empregada por exemplo nos poliésteres para modificar algumas das suas propriedades, como seja facilitar o tingimento.

(1) J. Polymer Science 3, 609 (1948).

(2) R. Hill-Chem. and Ind. 36, 1083 (1954).

(3) High Performance Textiles 6.4 Outubro 1985.

(4) Polyesters — V. Korshak e S. Vinogradova — pg. 308.

O PVC matéria-prima para a indústria de plásticos

Luís Montelobo ^a

O desenvolvimento da produção industrial de PVC, verificado a partir de 1930, resultou basicamente de dois tipos de razões: por um lado, a disponibilidade de matérias-primas para o fabrico do monómero cloreto de vinilo: o acetileno (inicialmente), o etileno (em seguida), e o cloro, factores que permitiram a produção do PVC a um preço competitivo, e por outro, o desenvolvimento das tecnologias de composição e de processamento (extrusão, injeção e calandragem principalmente) que vieram resolver os iniciais problemas derivados da alta viscosidade do polímero e da sua fraca estabilidade térmica.

Em Portugal o fabrico de resinas de PVC iniciou-se em 1963 na fábrica da Cires em Estarreja; paralelamente foi instalada uma unidade de síntese de cloreto de vinilo a partir do acetileno (também aí produzido) e do gás clorídrico (proveniente de fábrica vizinha).

Este processo, usualmente designado de carboquímico, consiste na reacção de adição de gás clorídrico ao acetileno em reactor multitubular de leito catalítico, e na lavagem e destilação do cloreto de vinilo obtido. A produção da Cires duplicou entre 1963 e 1970, passando de 5000 ton/ano para 10 000 ton/ano, mantendo-se desde então em valores entre 10 e 12 mil ton/ano. O interesse industrial deste processo de fabrico está relacionado com o preço do acetileno — obtido a partir do carboneto de cálcio e este por sua vez a partir do carbonato de cálcio — e em particular com a relação deste preço, com o preço do etileno.

A polimerização do cloreto de vinilo é realizada em reactores tipo autoclave por mecanismos de radicais livres num processo designado de suspensão — para obter o PVC-S — ou de emulsão — para o PVC-E —, ambos (suspensão e emulsão) em água, que através de agentes adequados, sustêm as gotículas de monómero e promove a transferência de calor; finalizada a polimerização, o PVC-S formado é separado da água por centrifugação e seco em secador de leito fluidizado, e o PVC-E é directamente seco em secador tipo spray. A diferença fundamental das resinas obtidas por estes dois processos é no diâmetro das partículas: entre 75 e 250 μm para o suspensão e cerca de 1 μm para o emulsão; o tipo de aplicações é em consequência completamente distinto.

A produção de resinas de suspensão — com o nome comercial de VICIR-S — que foi no primeiro ano de fabrico, em 1963, de 1100 ton., era em 1970 de 11 500 ton., em 80 de cerca de 40 000 ton. e foi em 85 de aproximadamente de 48 000 ton. A produção de resinas de emulsão — VICIR E — cujo fabrico se iniciou em finais de 82, é de cerca de 5000 ton/ano.

Qualquer que seja o processo de fabrico, as resinas de PVC necessitam, para a subsequente transformação, de

serem aditivadas num processo que se designa por composição; basicamente podem distinguir-se os materiais ou os artigos de base PVC, em flexíveis e rígidos, consoante na composição foi ou não incorporado um plastificante; o efeito do plastificante — em geral um ftalato — é o de baixar a temperatura de transição vítrea permitindo obter um artigo maleável à temperatura ambiente.

As resinas de PVC-E com o diâmetro referido, são sempre processadas com plastificante, constituindo dispersões do PVC no plastificante; estas dispersões são sistemas líquidos à temperatura ambiente, pelo que são especialmente indicadas para processamentos por endução (coating) ou por outros processos de revestimento, já que se “espalham” com muita facilidade. Em Portugal a principal aplicação é o fabrico de napas vinílicas (o couro artificial) podendo no entanto referir-se que na Europa uma importante aplicação é a alcatifa vinílica.

O comportamento reológico das dispersões de PVC, usualmente designadas como plastisols ou simplesmente pastas de PVC, é — em termos de qualidade — a característica mais importante; cite-se como exemplo o fabrico de papel de parede vinílico, cuja velocidade de produção é frequentemente superior a 100 m/minuto, sendo portanto necessária uma pasta com comportamento pseudoplástico (isto é diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade) e com um muito baixo valor de viscosidade para elevadas velocidades de corte.

O diâmetro das partículas do PVC, e em particular a distribuição dos diâmetros, em simultâneo com o nível de viscosidade do plastificante e o modo de interacção deste com a resina, são os parâmetros que determinam o comportamento reológico do plastisol. As resinas VICIR-E são em geral pseudoplásticas e possibilitam uma apreciável variação de níveis de viscosidade de acordo com o requerido para o tipo de processamento.

No PVC-S, em geral, a distribuição de tamanhos é aproximadamente idêntica, sendo o peso molecular médio, usualmente referenciado pelo “valor K”, e a estrutura da partícula (isto é, se é porosa ou vítrea), os factores principais que caracterizam a resina. O peso molecular determina as propriedades mecânicas do produto final e a temperatura de processamento necessária para completa fusão do polímero; a porosidade determina a facilidade com que a resina absorve o plastificante. Em geral as resinas mais porosas têm mais elevado peso molecular, sendo apenas utilizadas para fabrico de materiais plastificados.

Como matéria-prima para a indústria dos plásticos, o

^a Quimigal

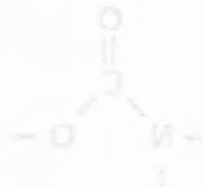
policloreto de vinilo é o polímero mais versátil e com a mais variada gama de aplicações que actualmente se fabrica; mediante a utilização de aditivos específicos e utilizando tecnologias apropriadas, podem obter-se das resinas de PVC produtos cujo comportamento e características são extremamente diferenciadas; assim, do tubo de mangueira para rega ao tubo rígido de pressão, à garrafa de óleo ou de água mineral, aos discos, às réguas de estore, ao revestimento de cabos eléctricos, às napas, etc. encontra-se uma diversidade de produtos cujo constituinte básico é o PVC. Em Portugal o tipo de aplicações é caracterizado no quadro seguinte:

	1979		1985	
	Kton*	%	Kton*	%
PVC rígido	25	57	36,5	65
Tubagem	9.8	22	20,5	37
Garrafas	5.8	13	9,5	17
Perfis	6.8	15	4,8	8
Outros	2.3	6	1,7	3
PVC flexível	19	43	19,5	35
Cabos eléctricos	4.1	9	4,3	8
Calçado	4.0	9	3,7	7
Tubagem e Perfis	2.0	5	2,5	4
Filme	2.5	6	2,0	4
Napas e Outros	6.2	14	7,0	12
TOTAL GERAL	44	—	56	—

* Kilotoneladas.

À semelhança de outros materiais plásticos, o PVC tem um vasto campo de aplicações ligado ao sector da construção civil; em média pode dizer-se que 20% das aplicações das matérias plásticas se destinam a este sector; contudo no PVC tal percentagem atinge cotas de 60% ou mesmo 70%; daqui resulta uma efectiva sensibilidade às perturbações do sector, mas por outro lado um potencial e quase inexgotável campo de aplicações. E cabe lembrar que em Portugal não foi ainda explorado convenientemente o campo dos perfis rígidos para janelas, área de aplicação que pelas características inerentes ao PVC — baixa condutividade térmica, resistência à corrosão e ausência de apodrecimento — e pelo volume do mercado, é particularmente relevante em termos de aplicações potenciais.

O PVC cuja produção industrial se desenvolveu como se referiu a partir de 1930, é, mercê da sua versatilidade funcional e da sua particular e única característica relativamente a outros termoplásticos de grande consumo, de permitir o escoamento de excedentes em etileno e em cloro, uma matéria-prima indispensável, prevenindo-se que em Portugal o consumo atinja as 90 mil toneladas no final da década, e estimando-se o aumento do consumo global na Europa entre 1980 e 1990 em 1% o que corresponde a um total no final da década de cerca de 4 milhões de toneladas, colocando o PVC, como aliás já acontece desde 1981, o termoplástico de maior consumo, quando isoladamente comparado com qualquer dos polietilenos, com o polipropileno ou com o poliestireno.



O que são os poliuretanos

M. Natália da Clara, Clara Santos,
João C. Bordado^a

A descoberta da ligação uretano remonta ao ano 1849 quando Wurtz e Hoffmann estudaram a reacção entre um isocianato e um composto com grupos funcionais álcool.

A produção industrial destes compostos só se iniciou a partir de 1937, ano em que foram descobertas aplicações para os uretanos.

A partir deste momento estavam criadas as condições para que os poliuretanos fossem dos segmentos de indústria dos polímeros que tem vindo a sofrer maior desenvolvimento.

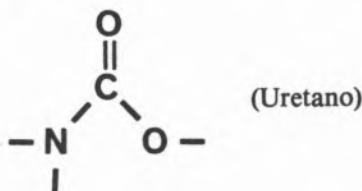
Dado o grande desenvolvimento verificado e a versatilidade dos produtos com ligação uretano a gama de poliuretano é tão vasta que se torna complexa a sua classificação fisico-química.

Os poliuretanos podem-se agrupar na seguinte classificação topológica:

- Espumas (flexíveis, semi-rígidas e rígidas)
- Elastómeros microcelulares
- Elastómeros sólidos, os quais incluem tintas, vernizes, colas e os poliuretanos termoplásticos

tendo cada um destes tipos um grande número de variantes específicas de acordo com a forma de aplicação ou transformação.

Quimicamente os poliuretanos são caracterizados pela ligação uretano



a qual aparece repetida várias vezes, mas não necessariamente de uma forma regular. Para além do grupo uretano, outros grupos podem fazer parte da molécula do polímero, tais como os grupos éster, éter, alofanato, ureia, amida, etc.

Os dois reagentes necessários para a reacção de formação de um grupo uretano são um isocianato e um composto com uma função álcool. Os isocianatos podem no entanto reagir com outros compostos que contenham hidrogénios móveis: água, aminas primárias e secundárias, ácidos carboxílicos, amidas.

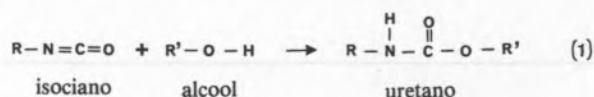
O processo mais usado na produção dos poliuretanos é o que envolve a reacção de um composto com dois ou mais grupos funcionais álcool, tal como um poliálcool ou poliálcool poliéster, com um isocianato di ou poli-funcional.

FORMAÇÃO DOS POLIURETANOS

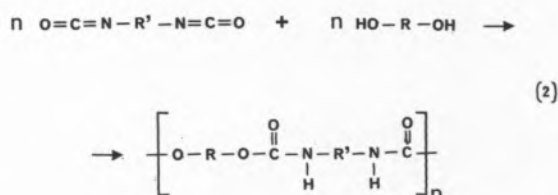
De entre os processos que têm lugar durante a reacção destacam-se dois fundamentais:

- Formação de matriz sólida de poliuretano
- Expansão que conduz à formação de uma espuma (no caso da produção de espumas ou elastómeros microcelulares).

A formação da matriz sólida resulta da reacção química, a qual é por vezes designada de gelificação, entre um álcool polifuncional ou poliálcool e um poli isocianato por forma a dar origem a um poliuretano ramificado. A reacção base (1) entre um isocianato e um álcool pode ser representada do seguinte modo:



Se em vez de um mono álcool e um isocianato se usarem reagentes difuncionais, produz-se-á um poliuretano de cadeia linear (2)



O que esquematicamente se representa na fig. (1)

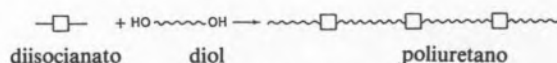


Fig. (1)

Para se conseguirem produzir poliuretanos com estrutura tridimensional ter-se-ão que usar pelo menos um dos componentes, o isocianato ou o poliálcool com uma funcionalidade 3 ou superior. Será por exemplo o caso da reacção entre um diisocianato e um poliéter triálcool (fig. (2)).

^a QUIMIGAL — DIVISÃO DE PLÁSTICOS
E ESPECIALIDADES QUÍMICAS
Direcção Industrial — Estudos e Desenvolvimento
2830 BARREIRO

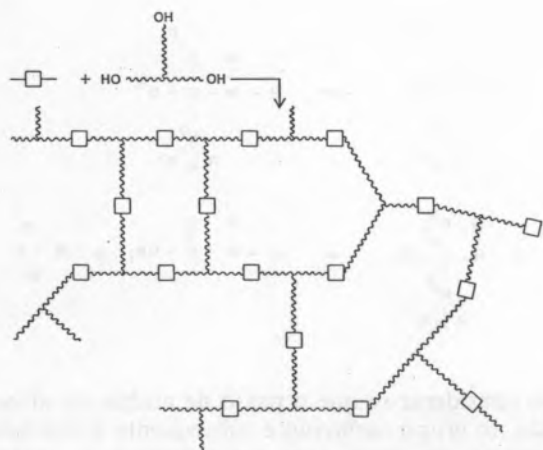
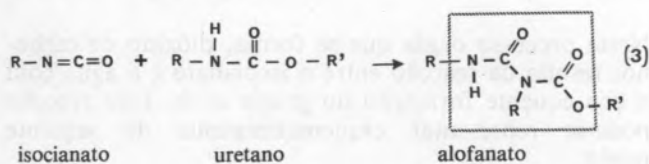


Fig. 2

Para além da funcionalidade dos monómeros existem também algumas reacções secundárias que podem contribuir para o grau de reticulação do polímero, sendo as principais as seguintes:

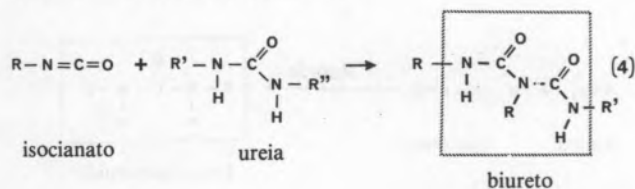
Formação do Grupo Alofanato

A temperaturas elevadas (>100°C) ou a temperaturas inferiores na presença de alguns catalizadores os grupos uretano reagem com o excesso de isocianato dando origem a ligações alofanato (3).



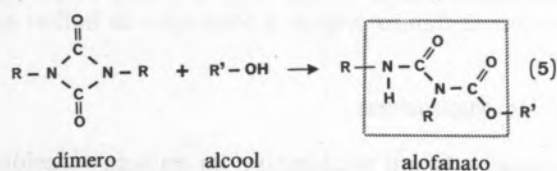
Formação do Grupo Biureto

De modo análogo ao anterior, os grupos ureia reagem com os grupos isocianato para dar origem a grupos funcionais biureto (4).

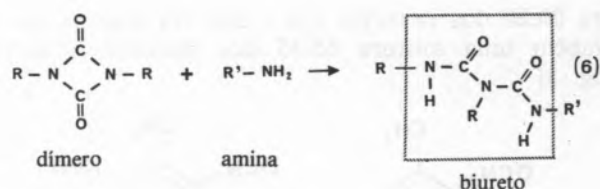


Dimerização e Trimerização dos Isocianatos

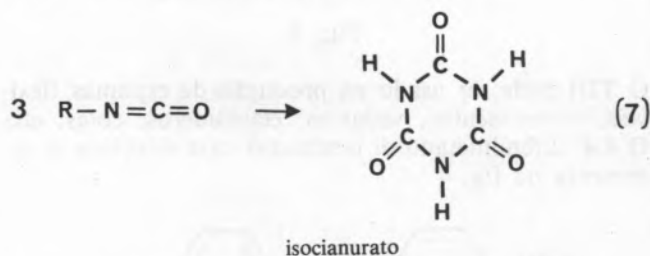
Em certas condições reaccionais de temperatura, e na presença de catalizadores, os isocianatos podem dimerizar e trimerizar. Os dímeros, menos reactivos, podem, no entanto reagir com os álcoois dando origem a alofanatos (5)



ou com os grupos aminas dando origem a biuretos (6):



Na reacção de trimerização forma-se o anel isocianurato o qual pode contribuir de forma significativa para o grau de ramificação do poliuretano (7):



Como consequência das reacções anteriormente esquematizadas (1 a 7) verificam-se as seguintes alterações na mistura reaccional:

- Aumento de temperatura de mistura reaccional (passos elementares exotérmicos)
- Aumento de viscosidade da mistura líquida até que se obtém o que macroscopicamente se pode designar por sólido

Na mistura reaccional não existe somente o poliálcool e poliisocianato mas outros componentes necessários à formação do poliuretano com as características requeridas.

Uma mistura reaccional típica tem na sua constituição os seguintes componentes: poliálcool, catalizadores, agente expansão, agente nucleador ou tensoactivo, poliisocianato, outros aditivos específicos.

Resumidamente as características essenciais de cada uma destas matérias-primas podem ser enumeradas:

Polióis

Os dois principais tipos de polióis usados na produção de poliuretano são poliéster polióis e poliéter polióis. Os poliéter são normalmente usados na fabricação de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis e vedantes enquanto que os poliéster são usados sobretudo para a produção de elastómeros, revestimentos e fibras têxteis.

A estrutura dos polióis envolvidos na formação de um poliuretano é um factor determinante na estrutura molecular que o polímero apresentará a qual por sua vez condiciona as propriedades macroscópicas do poliuretano nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, alongamento, etc.

Poliisocianatos

Os isocianatos mais usados industrialmente são o 4,4' diisocianato do difenil metano (MDI), o diisocianato de tolueno (mistura de isómeros) (TDI) e modificações destes produtos.

O tolueno diisocianato é geralmente usado como mis-

tura 80:20 dos isómeros 2,4 e 2,6. Na Europa usa-se também uma mistura 65:35 dos mesmos isómeros. (Fig. 3)

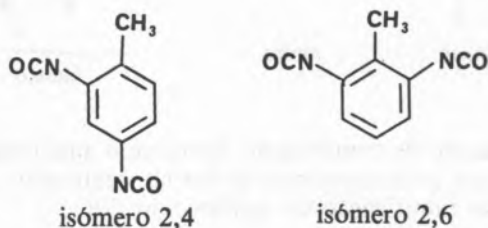


Fig. 3

O TDI pode ser usado na produção de espumas flexíveis, revestimentos, vedantes, elastómeros, colas, etc. O 4,4' difenilmetano diisocianato cuja estrutura se representa na fig. 4

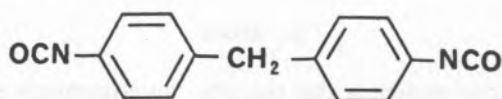
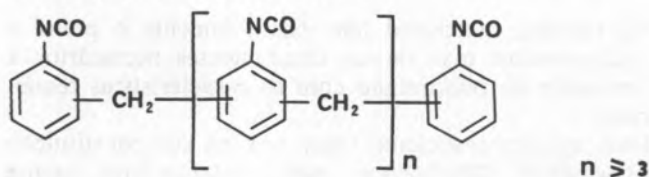


Fig. 4

é usado geralmente na produção de espumas rígidas, elastómeros, alguns revestimentos e fibras têxtil de poliuretano. Podendo também usar-se um MDI modificado por mistura com formas poliméricas de funcionalidade 3 ou superior que podem ser representadas abreviadamente da seguinte forma



Catalizadores

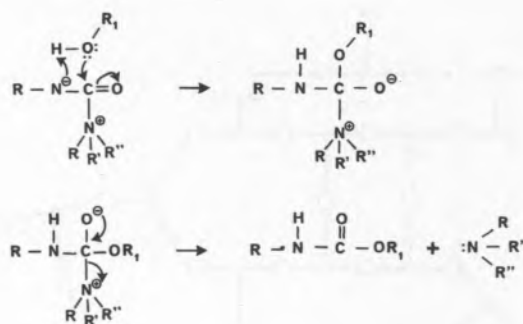
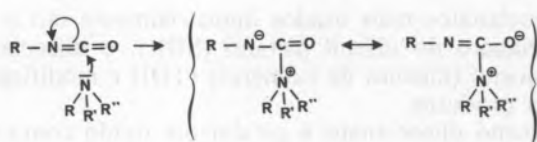
A catálise é de importância vital na produção dos poliuretanos, porque afecta não só a velocidade das reacções químicas responsáveis pela propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, como também interfere no grau de conversão final que se consegue a baixas mobilidades moleculares, designado na gíria por grau de "Cura".

A eficiência de "cura" tem, como é fácil compreender, bastante influência nas propriedades finais do polímero obtido.

Os catalizadores mais activos são as bases de Lewis e certos compostos organometálicos. Estes são mais específicos para a reacção do isocianato com o poliols sendo os de estanho os mais usados (por exemplo o octoato estanoso).

As bases normalmente usadas são aminas terciárias que catalisam tanto a reacção do isocianato com o poliols como com a água.

O mecanismo de catálise por uma amina terciária pode representar-se esquematicamente do seguinte modo:



Deve considerar-se que o passo de ataque do álcool activado ao grupo carboxilo é subsequente à coordenação do próton ao azoto com carga formal \ominus , porque o mecanismo concertado de 4 centros é entropicamente pouco provável.

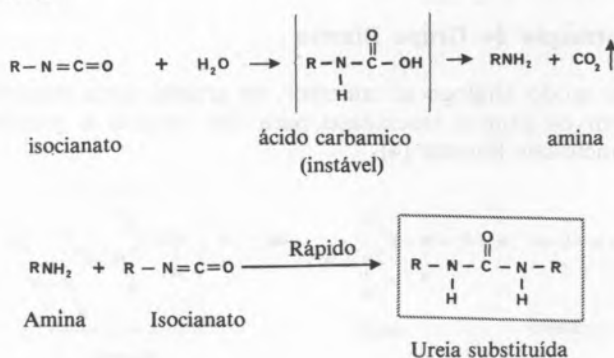
Agente Expansor

A expansão resulta essencialmente da formação de um gás no seio da mistura reaccional, conduzindo assim ao aumento do volume global com paragem de crescimento quando a pressão interior nas células iguala a tensão resistente das paredes da célula da espuma ou do elastómero microcelular.

A produção das bolhas gasosas pode fazer-se por dois processos:

Processo químico

Neste processo o gás que se forma, dióxido de carbono, resulta da reacção entre o isocianato e a água com a consequente formação do grupo ureia. Esta reacção pode-se representar esquematicamente do seguinte modo:



Processo físico

Neste processo o gás obtém-se por vaporização de um líquido de baixo ponto de ebulição adicionado à mistura reaccional, que não interfira nas reacções.

O líquido normalmente usado é o triclorofluorometano mais conhecido industrialmente por Freon 11 cujo ponto de ebulição é de 24°C. Como o passo principal da reacção é exotérmica, quando a temperatura da mistura reaccional atinge aquele valor o Freon 11 começa a vaporizar-se dando origem à formação de bolhas gasosas.

Agentes Nucleadores

A presença de um tensoactivo na mistura reaccional é essencial para o controlo do processo de expansão. Este componente tem três funções:

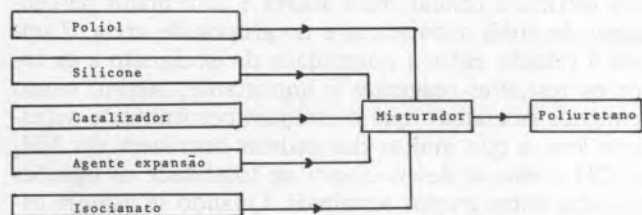
- Obtenção de uma mistura homogênea de todos os componentes.
- Nucleação mais rápida e fácil das bolhas.
- Estabilização das bolhas durante a expansão, evitando a coalescência e o conseqüente colapso da espuma antes de se atingir um grau de polimerização adequado. A estabilização é conseguida quer através da diminuição do conteúdo energético das grandes interfaces quer por uniformidade da pressão no seio das diversas bolhas.

Os tensioactivos geralmente usados são óleos de silicone específicos para esta aplicação.

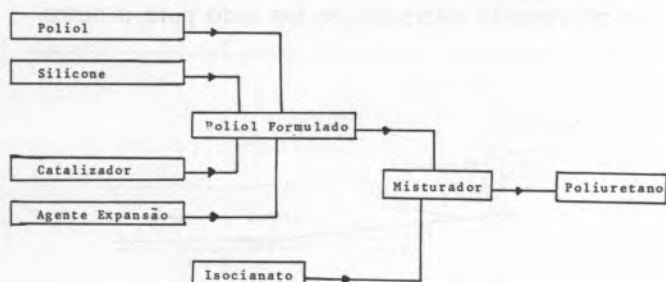
PROCESSOS INDUSTRIAIS DA PRODUÇÃO DE POLIURETANUS

Os componentes da mistura reaccional podem ser fornecidos individualmente ou como sistema de dois componentes, os quais dão origem ao poliuretano quando são misturados nas proporções estequiométricamente correctas.

No caso em que se parte dos componentes individualizados o processo de produção designa-se normalmente por "ONE-SHOT" o qual se pode representar esquematicamente do seguinte modo:

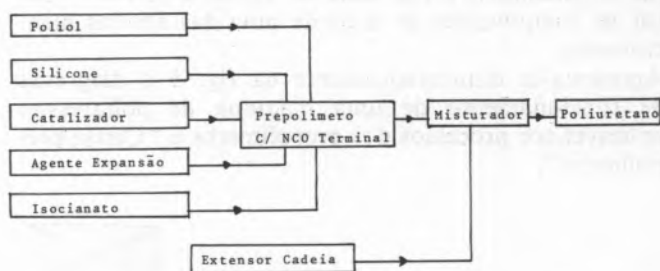


Numa versão prática deste processo todos os componentes com excepção do isocianato são misturados previamente pelo fabricante de matérias-primas. Neste caso o utilizador só necessita de misturar dois componentes o que torna mais rigorosa a sua homogeneização e simplifica a máquina de mistura a usar. Este processo tem como desvantagem a impossibilidade de se poder alterar a formulação durante o processo de fabrico do poliuretano



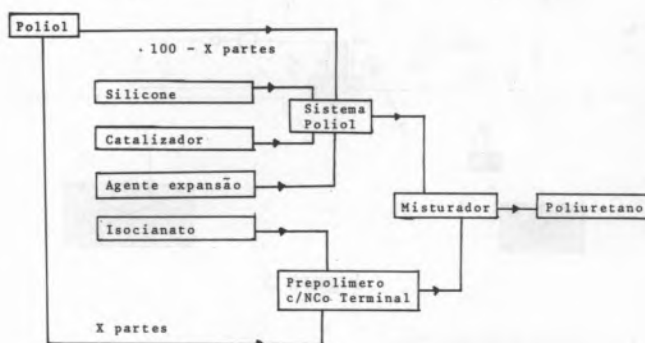
Para além do processo de três componentes referido anteriormente existem mais três alternativas as quais se podem representar esquematicamente da seguinte forma:

Sistema Prepolímero



Neste caso todos os componentes são misturados, pelo fabricante de matérias-primas, fazendo-se reagir o poli-ol com o isocianato em excesso obtendo-se um prepolímero de peso molecular médio com grupos terminais isocianato. Este prepolímero e um extensor de cadeia de baixo peso molecular são posteriormente misturados pelo utilizador. Os extensores de cadeia normalmente usados são dióis que reagem com os grupos isocianatos terminais do prepolímero dando origem ao poliuretano.

Sistema "Quasi-Prepolímero"



Neste caso o produtor de matérias-primas faz reagir previamente parte do polioli com o isocianato obtendo-se um prepolímero com grupos isocianatos terminais e mistura o resto do polioli com todos os outros componentes formando um sistema.

Estes dois componentes são posteriormente misturados pelo utilizador reagindo o polioli do sistema com os grupos terminais do prepolímero dando origem ao poliuretano.

Sistema "FROTH"



Neste sistema a variante é utilizar dois agentes expansão, sendo um deles o Freon 11 e o outro o Freon 12 que tem um ponto de ebulição mais baixo (-28°C) ou mesmo ar comprimido.

As máquinas utilizadas na produção de poliuretanos são normalmente projectadas de forma a permitir aplicar os componentes de mais de uma das formas mencionadas.

Apresenta-se esquematicamente na fig. 5 o diagrama de funcionamento de uma máquina de poliuretano aplicável aos processos dos prepolímeros e "Quase-prepolímero".

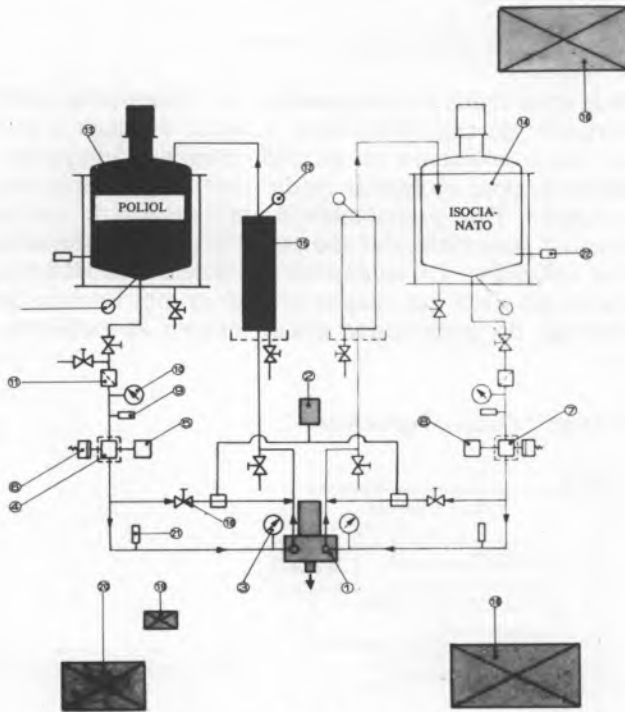


Figura 5

- 1 — Cabeça misturadora
- 2 — Selector de alta-baixa pressão
- 3 — Indicador de pressão
- 4 — Bomba doseadora de poliol
- 5 — Motor da bomba doseadora de poliol
- 6 — Válvula de segurança
- 7 — Bomba doseadora do isocianato
- 8 — Motor da bomba doseadora de isocianato
- 9 — Alarme para pressões muito baixas
- 10 — Indicador de pressão
- 11 — Filtro
- 12 — Termómetro
- 13 — Tanque de poliol
- 14 — Tanque de isocianato
- 15 — Permutador de calor
- 16 — Válvula de agulha (Regulação)
- 17 — Circuito hidráulico
- 18 — Controlador automático da temperatura dos reagentes
- 19 — Painel secundário de controle
- 20 — Painel principal de controle
- 21 — Alarme para pressões muito altas
- 22 — Alarme de nível baixo para os reagentes

A obtenção de um poliuretano com uma estrutura adequada a determinado fim depende de se conseguir um equilíbrio delicado entre um conjunto de variáveis de natureza física e química como por exemplo a viscosidade da mistura reaccional e a forma como varia ao longo do tempo a sua tensão superficial, a actividade do catalizador na reacção, o tipo de agente de expansão, a eventual existência de gases dissolvidos, a concentração e tipo do agente nucleador, temperatura reaccional etc.

Todos estes factores vão influenciar as condições em que se vão dar as reacções de formação do poliuretano bem como a sua estabilidade, o que em última análise

determina a estrutura celular do polímero. Dado o grande número de variantes que podem aparecer na estrutura dos poliuretanos estes podem ser considerados entre os polímeros mais versáteis nas suas aplicações. Os poliuretanos podem dividir-se em grandes grupos cada um deles apresentando uma grande diversidade de características.

ESPUMAS FLEXÍVEIS

Estas espumas são obtidas a partir de poliois de baixa funcionalidade (2 ou 3) e de peso molecular entre 2000 e 7000 (poliéter ou poliéster). Deste modo obtém-se um pequeno número de ligações cruzadas e uma estrutura molecular bastante flexível.

Para estas espumas a baixa reactividade do poliol e também o facto de se usar nomeadamente como isocianato o "TDI" que tem baixa reactividade leva à necessidade de usar catalizadores de estanho para impedir a fuga de gás da espuma e um fenómeno que é designado vulgarmente por "colapso". Nestas espumas pretende-se obter uma estrutura celular de células abertas o que obriga a um controle delicado das quantidades de reagentes, catalizadores e outros aditivos como os tensoactivos.

A relação dos reagentes afecta decisivamente a estrutura e as propriedades da espuma. Assim, para a obtenção de espumas de menor densidade usa-se uma maior quantidade de água e de isocianato por forma a obter uma estrutura celular mais aberta e com maior percentagem de anéis aromáticos e de grupos de ureia. Também a relação entre a quantidade de isocianato e de todos os restantes reagentes é importante. Assim, o uso de menos isocianato que o estequiometricamente necessário leva a que muitas das cadeias terminem em NH_2 ou OH e não se desenvolvam na totalidade as ligações cruzadas entre grupos terminais. Quando se usa um excesso de isocianato os grupos terminais são principalmente isocianato o que leva a formação das ligações cruzadas alofanatos e biuretos.

Processo de produção de espumas flexíveis

Esta espuma é normalmente produzida em contínuo pelo processo "ONE SHOT" o que quer dizer como vimos que os diferentes componentes são introduzidos em separado mas simultaneamente na câmara misturadora por meio de bomba doseadora. A mistura (fig. 6) vai sendo despejada num tapete deslizante que está coberto com papel. Para obter uma distribuição uniforme do líquido em reacção, a cabeça misturadora tem um movimento alternado de um lado para o outro.



fig. 6

Alguns segundos após cair no tapete o líquido começa a expandir-se e uma camada de 2 cm de espessura transforma-se em cerca de 1-2 minutos numa espuma com 2 cm de espessura.

Aplicações

As espumas flexíveis constituem cerca de metade da produção de espumas de poliuretano. Entre as principais aplicações contam-se: mobiliário, colchões e assentos para automóveis.

Como aplicações de menor dimensão podem mencionar-se: filtros, brinquedos, esponjas, usos medicinais, etc.

ESPUMAS RÍGIDAS

Para espumas rígidas em que é necessário obter grande número de ligações cruzadas usam-se poliois de alta funcionalidade e baixo peso molecular. O baixo peso molecular garante um pequeno comprimento de cadeia entre ligações cruzadas.

As ligações de ureia substituída presente no polímero, geralmente em grandes quantidades, tem a sua origem nas reacções do isocianato com a água. Esta reacção é fundamental pois dá origem à formação de anidrido carbónico e, como já foi mencionado, para a obtenção

da estrutura celular característica de uma espuma é necessário a formação de um gás no seio da mistura reaccional.

O facto de se usar na produção de espuma rígida poliois de alta funcionalidade tem ainda a vantagem de fazer com que a reacção de polimerização seja muito rápida dada a grande quantidade de grupos hidroxilo presentes. Além disso o uso de um isocianato muito reactivo na produção de espumas rígidas, normalmente o MDI, torna a reacção de polimerização ainda mais rápida.

Deste modo é possível um rápido aumento de viscosidade que impede que o gás formado na reacção com a água se liberte da mistura.

O facto de o aumento de viscosidade ser muito rápido leva ainda a que a estrutura celular seja de células fechadas, o que tem uma aplicação tecnológica importante. De facto se se usar como agente expansor o triclorofluormetano a baixa condutividade térmica deste quando no estado gasoso leva a que estas espumas sejam excelentes isolantes térmicos como se pode ver pelos valores apresentados na tab. 1.

TABELA 1

Material	K Tip. (Tem. Amb.)		Peso Especif. Típico (Kg/m ²)	Gama de Temperaturas de Trabalho (°C)	Igual Isolamento		
	W/m°C	Kcal/hm°C			Espessura Equivalente	Peso Equival.	Custos Relativ.
Espuma rígida de PU	0,023	0,020	35	— 180 a 110	1	1,0	1
Poliestireno expandido	0,033	0,028	15	— 150 a 70	1,4	0,6	1,1
Resina Fenólica	0,033	0,028	30	— 200 a 130	1,4	1,2	—
Fibra de vidro	0,034	0,029	65	— 180 a 315	1,5	2,8	4,0
Lã mineral	0,041	0,035	100	— 100 a 980	1,8	5,1	2,0
Cortiça	0,045	0,039	100	— 180 a 94	2,0	5,7	3,0
Amianto (Fibra)	0,052	0,044	160	— 100 a 450	2,2	10,1	9,3
Espuma de vidro	0,054	0,047	144	— 220 a 430	2,4	9,9	16,6
Betão celular	0,139	0,120	550	—	6,0	94,3	1,7

Processo de produção de espumas rígidas

Podem ser usadas quatro técnicas para a produção destas espumas:

- “One shot”
- Quasi-prepolímero
- Dois componentes
- O sistema “Froth”

Aplicações

A mais importante aplicação da espuma rígida de poliuretano é em isolamento térmico.

Trata-se de facto de um dos melhores isolantes térmicos conhecidos como se pode ver na tabela 1, e a aplicação em isolamento térmico inicialmente dirigida para a armazenagem criogénica/Painéis “Sandwich” e para a indústria química, tem-se progressivamente alargado à construção civil.

ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS

As espumas semi-rígidas são normalmente utilizadas para a produção de espumas de pele integral. A produção deste tipo de espumas baseia-se principalmente na influência da temperatura na estrutura da espuma.

A espuma de pele integral é produzida no interior de um molde frio (aproximadamente à temperatura am-

biente), usando como agente de expansão um líquido de baixo ponto de ebulição. Como a reacção é exotérmica dá-se um aumento de temperatura da mistura reaccional. Este aquecimento provoca a vaporização do agente expansão, o que facilita a formação das bolhas dado o aumento de temperatura diminuir as forças intermoleculares nas camadas intercelulares fragilizandossas. No entanto, junto à superfície a temperatura atingida é menor uma vez que o molde está frio, pelo que a vaporização do agente de expansão é menor, provocando uma menor expansão e consequentemente uma maior densidade.

Deste modo obtém-se uma espessura com uma densidade superior junto à superfície e menor no interior devido apenas a uma diferença de temperatura da mistura reaccional.

Processos de produção

Os processos de produção utilizados são baseados num sistema de 2 componentes utilizando máquinas de injeção.

Aplicações

Estes produtos têm conhecido um enorme desenvolvimento sobretudo em aplicações na indústria automóvel.

ELASTÓMEROS MICROCELULARES

Os elastómeros microcelulares de poliuretano são preparados normalmente a partir de um polieter diol ou polieter diol de cadeia longa e linear de peso molecular 1000 a 2000. Além deste diol e do diisocianato linear pode estar também presente na mistura uma pequena molécula como um glicol ou uma amina que é costume designar-se por extensor de cadeia, os quais reagem com o isocianato.

Os elastómeros microcelulares podem ser classificados quanto à estrutura que apresentam em homogêneos e de pele integral, de acordo com o aspecto visual de uma secção cortada no elastómero.

A pele integral de 1 a 2 mm de espessura, com um conteúdo muito baixo em células, obtém-se geralmente quando se usa como agente de expansão o Freon 11. O princípio de formação de pele integral é idêntico ao descrito para os sistemas semi-rígidos.

Quanto aos sistemas homogêneos usam água como agente de expansão, dando-se a formação do gás (anidrido carbónico) pela reacção entre a água e o isocianato.

Processos de produção

De todos os processos apresentados anteriormente o mais usado para este tipo de aplicação é o sistema quasi-prepolímero. Este processo possui a combinação ótima de estabilidade na armazenagem, características de processamento e propriedades mecânicas do produto final.

Aplicações

A principal aplicação é em solas de sapatos nomeadamente sapatos desportivos.

Com os sistemas de poliester produzem-se solas homogêneas.

Quanto aos sistemas de polieter usam-se normalmente para produzir solas de pele integral embora seja possível obter-se solas homogêneas de polieter uretano.

Quanto às propriedades mecânicas das solas de polieter e poliester comparam-se na tabela 2 alguns valores típicos.

TABELA 2

Propriedades	Polieter uretano	Poliester uretano
Densidade da sola (g/cm ³) DIN 53 479	0,6	0,6
Dureza (Shore A) BS 903 A 26	65±5	70±5
Tensão de rotura à tracção (Kg/cm ²) DIN 53 504	43	75
Alongamento à rotura (%) DIN 53 504	400	450
Tensão de rasgamento (Kg/cm)	22	30

As solas de poliester uretano apresentam normalmente uma maior resistência mecânica, mesmo com durezas superiores.

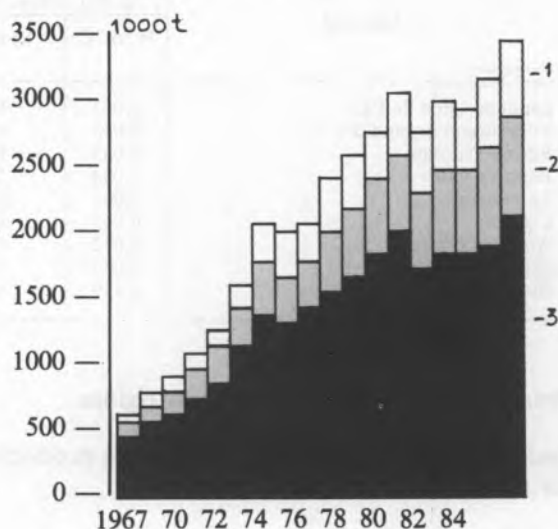
Os sistemas de poliester uretano são usados na produção de solas de alta resistência, por exemplo para calçado industrial, desportivo e do dia a dia, especialmente para homem e criança.

Os sistemas de polieter uretano de pele integral podem ser usados no fabrico de solas de sapatos de senhora de utilização mais curta condicionada pelas flutuações da moda.

CONSUMO MUNDIAL DE POLIURETANO

Como já foi referido a grande versatilidade dos poliuretanos e a gama de aplicações existentes faz com que o consumo mundial de poliuretano quintuplicasse desde 1967 tal como se pode ver na Fig. 6. As espumas flexíveis e semi-rígidas são as mais consumidas em 1984 com cerca de 60% do total. As espumas rígidas representam cerca de 25% e a percentagem restante corresponde a poliuretanos microcelulares e não microcelulares usados para revestimentos, colas, etc.

Consumo Mundial de Poliuretano
(1967-1984)



- 1 — Elastómeros (microcelulares e não microcelulares)
- 2 — Espumas rígidas de alta e baixa densidade
- 3 — Espumas flexíveis e semi-rígidas

BIBLIOGRAFIA

- 1) Saunders, J.H.; Frisch, K.C. "Polyurethanes-Chemistry and Technology". Part I Interscience Publishers, 1962.
- 2) Silva, António Gonçalves da; "A estrutura celular da espuma de poliuretanos". Divisão de plásticos e especialidades químicas — Poliois e Resinas — Quimigal, 1980.
- 3) Silva, António Gonçalves da; "Química reaccional e estrutura molecular dos poliuretanos". Divisão de plásticos e especialidades químicas — Poliois e Resinas — Quimigal, 1980.
- 4) Silva, António Gonçalves da; Capelo, António J.C. "A espuma rígida de poliuretano como material isolante". Seminário sobre isolamentos térmicos LNEC — Dezembro de 1980.
- 5) "Flexible slabstock Polyurethane foam", Dow Chemical Company, 1984.
- 6) "Rigid polyurethane foam". Dow Chemical Company, 1984.
- 7) "Le Journal des plastiques", Ed. 1985.
- 8) "Model Meg-ACMA Polyurethane high pressure machine". Maruka Kokoukico, Ltd, 1986.

O fabrico das poliolefinas em Portugal

C. Pires Martins/Carvalho Duarte ^a

Introdução

O mundo à nossa volta sempre conteve polímeros. Contudo antes da Segunda Guerra Mundial a maior parte dos produtos poliméricos ocorriam na natureza. Actualmente coexistem as duas fontes: a natural e a artificial.

Os plásticos, compostos de alto peso molecular, podem ser classificados em termoplásticos e termo-endurecíveis. Os primeiros, são produzidos na EPSI. Quando sujeitos ao calor fundem e podem ser moldados, quando reaquecidos, podem ser novamente moldados. Os outros sofrem transformações químicas que não permitem essa operação dupla.

Em 1933 Gibson e Fawcett começaram a estudar os processos de polimerização do etileno a alta pressão nos laboratórios da ICI em Inglaterra. A produção industrial começou em 1942. Posteriormente, em 1953,

nova técnica a baixa pressão foi desenvolvida por Ziegler, seguindo-se a da Philips e Standard Oil. A produção industrial deste outro tipo de polietileno, chamado linear começou em 1956. Em 1954 o prof. Natta descobriu que o catalisador desenvolvido por Ziegler, tinha um efeito estereoespecífico durante a polimerização do polipropileno formando-se uma elevada percentagem de polipropileno cristalino-isotático. Com base nessa descoberta, começou a sua produção industrial em 1959.

O polietileno continua a ser o polímero de maior consumo no mundo. Actualmente ele é disponível numa grande variedade de formas estruturais, como homopolímero, copolímero e em misturas de polímeros. Pode-se dizer que as suas propriedades podem ser ajustadas à medida desejada.

O polipropileno, menor em produção que o PE, está tendo grande sucesso em rápido crescimento.

1. Produção e consumo de polietileno + polipropileno

PRODUÇÃO MUNDIAL

	x 10 ³ Ton				
	1950	1960	1976	1980	1984
EUA	25	364	5 204	6 950	8 280
Europa Ocidental	5	260	6 135	7 413	8 641
Japão	—	120	1 600	2 787	3 237
Mundo	—	—	14 420*	19 876	—

* Excepto países do Leste Europeu.

PRODUÇÃO, CAPACIDADE E CONSUMO NA EUROPA OCIDENTAL

	x 10 ³ Ton					
	1976	1980	1982	1983	1984	1985
Produção	6 135	7 413	7 090	7 747	8 641	—
Capacidade	8 585	10 999	10 486	10 894	—	10 768
Consumo	5 130	6 542	6 513	6 955	7 159	—

PRODUÇÃO E CONSUMO NALGUNS PAÍSES DA EUROPA OCIDENTAL

	x 10 ³ Ton					
	1978		1980		1982	
	Produção	Consumo	Produção	Consumo	Produção	Consumo
Alemanha Ocidental	1 715	1 363	1 615	1 485	1 378	1 445
França	1 100	860	1 285	955	1 205	905
Itália	1 030	930	990	1 170	875	1 078
Benelux	1 095	450	1 625	565	1 815	534
Espanha	410	460	543	450	537	441
Portugal	0	120	0	110	65	123

^a EPSI, Empresa de Polímeros de Sines, SARL.

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO POR TIPOS DAS MAIORES COMPANHIAS EUROPEIAS NO ANO DE 1985

x 10 ³ Ton					
PEBD+LLDPE		PEAD		PP	
Enichemie	690	Hoechst	425	Himont	565
Dow	563	Solvay	225	Hoechst	310
Empetrol	638	Enichemie	210	ICI	290
Essochemie	480	Petrochem	230	Shell	375

CAPACIDADE DE PRODUÇÃO MUNDIAL DE PE+PP

x 10 ³ Ton				
1980	1982	1983	1984	1988 (previsão)
27 420	31 145	29 666	34 597	37 924

2. Processos de fabrico usados na EPSI, em Portugal

PEBD (polietileno de baixa densidade, ramificado)

O processo usado no PEBD da EPSI é o "ethylene plastique". Trata-se dum processo de fabricação de polietileno ramificado obtido por polimerização do etileno com $P \approx 2000$ bares e $T \approx 250$ °C.

O etileno com grau de pureza $> 99.9\%$ é comprimido em duas etapas antes de entrar no reactor. Neste, são introduzidos também os iniciadores da reacção (peróxidos orgânicos) e, para certas qualidades, outros comónómeros e agentes de transferência. À saída do reactor, a mistura de polietileno separa-se do etileno não polimerizado, num separador em duas fases, uma gasosa contendo etileno e polímero de baixo peso molecular, que é reciclado e uma fase líquida contendo polietileno em etileno dissolvido que se deposita no fundo do separador. O etileno após arrefecimento é recomprimido a elevada pressão e reenviado ao reactor. O polietileno depositado no fundo do separador alimenta uma extrusora que serve para granular o polímero misturando-o com aditivos cujas composição e teor variam consoante as aplicações. O polímero depois de sair da extrusora é seco, classificado e transportado pneumáticamente para silos de controle, antes da homogeneização. Destes, após análise de controle de qualidade, passa à ensacagem onde é medido em sacos de 25 kg em lotes de cerca de 200 ton.

PEAD (polietileno de alta densidade)

O processo usado na EPSI é o processo "CX da MPC" (Mitsui Petrochemical Industries). É um tipo "Ziegler" usando catalisador de alta actividade (2.^a geração), em suspensão de hexano, a baixa pressão. Usa um ou dois reactores, em série ou paralelo, conforme os tipos pretendidos.

No reactor entra o etileno com grau de pureza 99.9% e outros comónómeros, o catalisador e o hidrogénio. Controlando a pressão (2 — 10 kg/cm²), a temperatura a cerca de 80 °C e a concentração dos catalisadores, obtém-se uma suspensão de polímero em hexano. O gás de reciclagem (etileno não reagido), previamente separado do hexano e do polímero é introduzido novamente no reactor. A pasta de polímero formada é centrifugada, separando-se do hexano contendo baixo polímero dissolvido. Depois de seco, em secador rotativo em contracorrente de azoto quente, o pó é aditivado para estabilização passando da tremonha para a extrusora, onde é fundido e granulado, depois do corte em água. Os granulados depois de secos são homogeneizados, procedendo-se ao controle de qualidade e poste-

rior ensacamento em sacos de 25 kg e lotes de cerca de 200 ton.

PP (polipropileno)

O processo de fabrico usado na EPSI é um processo em suspensão, de Ziegler/Natta, modificado, usando catalisador de fraca actividade (1.^a geração). É um processo com custos mais elevados, com vários reactores em série e diversas etapas de polimerização, desactivação do catalisador, lavagem e purificação do polímero.

O propileno no estado líquido, e por vezes o comónómero etileno, o heptano, o catalisador e hidrogénio alimentam continuamente os reactores. As condições de polimerização variam ao longo dos reactores e em conformidade com os graus pretendidos com pressão 1 a 10 bares e temperatura cerca de 70 °C. No final há que desactivar os restos do catalisador com metanol e por elevação da temperatura. A suspensão do polímero passa depois a uma coluna de lavagem para remoção dos restos do catalisador. Segue-se o tanque de extracção, onde lhe é retirado, por dissolução em heptano aquecido, o polipropileno atático. O produto de primeira qualidade, polipropileno isotático, após centrifugação para separação do heptano com atático dissolvido, vai para os secadores onde é seco por contracorrente de azoto quente. O pó de PP é misturado com aditivos passando para a tremonha e, desta, para a extrusora para ser fundido e granulado, após homogeneização e controle de qualidade é ensacado em sacos de 25 kg e lotes de cerca de 60 ton.

3. Custos de fabrico em percentagem relativa (%)

	PEBD	PEAD	PP
Matérias-primas	77	74,5	64
Energia + Utilidades	10,5	12	18
Mão-de-obra	10	8,5	12
Diversos*	2,5	5	6

* Aditivos + solventes + catalisadores.

4. Características básicas e sua influência nas propriedades gerais

PEBD

- Índice de fluidez (MI) que está relacionado com o peso molecular médio influencia a processabilidade e propriedades mecânicas.
- Densidade (d) que está relacionada com a cristalinidade.

As características gerais desta resina são:

- baixa densidade.

- boa processabilidade.
- alta resistência ao impacto.
- excelente resistência química aos ácidos e bases.
- macio e flexível mesmo a baixas temperaturas.
- boas propriedades dielétricas.

PEAD

Índice de fluidez (MI). Quando este diminui, aumenta o peso molecular médio e com ele o alongamento e as propriedades mecânicas: resistência ao impacto, ao rasgamento, a fissuração. Por outro lado, diminui a processabilidade.

Densidade (d). Esta aumenta com a cristalinidade que, por sua vez, reflecte certas propriedades importantes neste polímero:

- Maior rigidez e dureza.
- Pior resistência ao choque e ao aparecimento de fendas (fissuração).

As características gerais desta resina são:

- elevada cristalinidade com densidade entre 0.94 e 0.97.
- boa processabilidade (melhor que a do PP).
- boa resistência a baixas temperaturas.
- maior rigidez e melhores propriedades mecânicas que o PEBD.

- pouco transparente.

PP

Existem dois tipos de polipropilenos — homopolímero e copolímero (bloco e estatístico — caso da EPSI). As características básicas são o índice de fluidez (MI) que dá uma ideia do peso molecular médio e o II (índice de isotaticidade) que é a percentagem de isotático. Com estas duas características se avalia a extrudabilidade e injectabilidade da resina.

Características gerais:

- as melhores propriedades mecânicas das três poliolefinas.
- boa resistência ao calor, podendo sofrer esterilização.
- excelente resistência mecânica na estabilidade dimensional dos objectos acabados.
- boa resistência química especialmente aos ácidos.
- muito transparente quando usado em filme.
- elevada resistência a fissuração.
- boa resistência a deformação sob carga.

5. Características globais das três poliolefinas (Ver quadro anexo)

6. Vantagens e desvantagens comparativas do PEBD, PEAD e PP

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PEBD	<ul style="list-style-type: none"> • Boa Processabilidade • Boa resistência ao choque • Inércia química • Leve 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidade à fissuração em meio tenso activo • Fraca resistência mecânica • Permeabilidade aos gases
PEAD	<ul style="list-style-type: none"> • Maior rigidez que a do PEBD, mas inferior ao PP • Pouco permeável à água • Boa resistência ao frio e ao calor • Boa resistência às radiações • Mais resistente à fissuração que o PEBD 	<ul style="list-style-type: none"> • Propriedades mecânicas entre as do PEBD e PP
PP	<ul style="list-style-type: none"> • Muito leve • Boa resistência mecânica (tensão ruptura e abrasão) • Excelente resistência à flexão • Boa resistência a temperaturas elevadas • Boa resistência química e ausência de fissuração • Bom aspecto. Dificilmente riscável 	<ul style="list-style-type: none"> • Fragilidade a baixas temperaturas • Facilmente degradável, sem aditivação

7. Aplicações**PEBD**

Embalagem sob forma de manga ou filme:

Sacos para produtos alimentares. Sacos para compras "shopping bag" (roupa, calçado, etc.), sacos de grande capacidade (adubo, farinha, sal, etc.).

Filme retráctil para enfardamento ou paletização. Filme para construção civil. Filme para estufas agrícolas e "paillages".

Cápsulas de rolhagem.

Produtos domésticos (pás, caixotes do lixo, etc.).

Tubos de creme leve.

Tubos de rega ou irrigação.

Revestimento de cabos telefónicos e eléctricos.

PEAD

Vasilhame para garrafas e caixas de manutenção.

Monofilamento e ráfias para cordas, redes e sacaria.

Frascos de detergentes, produtos de limpeza e cosméticos.

Grandes tambores para 150 e 200 litros.

Artigos domésticos em geral, brinquedos, peças eléctricas e industriais.

Filmes finos para embalagens alimentares.

Tubos para água ou esgotos de grande diâmetro, para regiões frias.

Garrafas de leite esterilizado.

PP

Filme para Ráfia e monofilamentos em sacaria média e grandes dimensões.

Filme para base de carpetes.

Peças técnicas e industriais para trabalharem a temperaturas elevadas (máquinas de lavar, secadores de cabelo, aspiradores, etc.).

Peças para automóveis e carcaças de bateria (copolímero).

Tubos para água quente.

Acessórios para casas de banho.

Aparelhos cirúrgicos necessitando de esterilização.

Corpos ocios para sumos de fruta, óleos.

BIBLIOGRAFIA

- PCX Training Test-Book, MPC.
 Modern Plastics/International
 Chem Systems International, PPE C. Thermoplastics.
 Principles of Polymer Systems
 Experiments in Polymer Science, Fred W. Billmeyer, J.R.
 Modern Plastics Encyclopedia, 83/84.
 Plastics the Next Ten Years Interplas, London 1978.
 ECN/European Chemical News.

QUADRO

Propriedades	Materiais	Polietileno e copolímeros de etileno										Polipropileno	
		Polietileno de baixa densidade			Polietileno de alta densidade							Homopoli- mero	Copolí- meros
		Baixa densidade	Média densidade	Métodos ASTM	Copolímeros			Ultra-alto peso molecular					
Propriedade e Características de Processamento		Métodos ASTM	Homopoli- meros	Médio e baixo peso molecular	Alto peso molecular	Ultra-alto peso molecular	Homopoli- mero	Copolí- meros					
Processamento	1. Temperatura fusão °C	95-130	120-140	130-137	125-132	125-133	125-135	168	160-168				
	Tm (crist.) Tg (amorf.)												
Propriedades	2. Temperatura Processamento °F (C - Compressão; E - Extrusão; I - Injeção)	I 300-450 E 325-475	I 300-450 E 325-475	I 350-500 E 350-525	I 375-500 E 300-500	I 375-500 E 375-475	C 400-500	I 400-550 E 400-500	I 400-550 E 400-500				
	3. Pressão moldagem, 10 ³ p.s.i.	5-10	5-15	12-15	5-20	5-20	5-20	10-20	10-20				
	4. Razão de compressão	1.8-3.6	1.8-2.2	2	2	2	2	2.0-2.4	2.0-2.4				
	5. Encolhimento linear do moldado	0.015-0.050	0.015-0.050	0.015-0.040	0.012-0.040	0.015-0.040	0.015-0.040	0.010-0.025	0.020-0.025				
	6. Tensão de rotura p.s.i.	600-2300	1200-3500	3200-4500	3000-6500	2500-4300	5600	4500-6000	4000-5500				
	7. Alongamento à rotura %	90-800	50-600	10-1200	10-1300	170-800	420-525	100-600	200-700				
	8. Tensão de cedência p.s.i.	800-1200	1000-2200	3800-4800	2600-4200	2800-3900	3100-4000	4500-5400	3500-4300				
	9. Resistência à compressão (rot. ou ced.) p.s.i.			2700-3600	2700-3600			5500-8000	3500-8000				
	10. Resistência à flexão (rot. ou ced.) p.s.i.							6000-8000	5000-7000				
	11. Módulo de tensão, 10 ³ p.s.i.	14-38	25-55	155-158	90-130	136		165-225	100-170				
Mecânicas	12. Módulo de compressão, 10 ³ p.s.i.							150-300					
	13. Módulo de flexão, 73 °F 10 ³ p.s.i.	8-60	60-115	145-225	120-180	125-175	130-140	170-250	130-200				
	200 °F							50	40				
	250 °F							35	30				
	300 °F												
	14. Resistência ao impacto (izod c/ entalhe)	Não quebra	0.5-1.6	0.4-4.0	0.35-6.0	3.2-4.5	Não quebra	0.4-1.0	1.0-20.0				
Térmicas	15. Dureza Rockwell	D40-51	D50-60	D66-73	D58-70	D63-65	R50	R80-102	R50-96				
	Shore												
	16. Coef. de dilat. térmica, 10 ⁶ (n./in./°C)	100-220	140-160	59-110	70-110	70-110	130	81-100	68-95				
	17. Temp. de deflexão sob cargas 264 p.s.i.	90-105	105-120	175-196	149-176	154-158	110-120	120-140	115-140				
	66 p.s.i.	100-121	120-165	11-12	10	2.8	155-180	225-250	185-220				
	18. Cond. térmica, 10 ⁻⁴ cal. cm/s. cm ² . °C	8	8-10	0.952-0.965	0.939-0.960	0.947-0.955	0.94	0.900-0.910	0.890-0.905				
	19. Massa volum. (23 °C) g/cm ²	0.910-0.925	0.926-0.940	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01-0.03	0.03				
	20. Absorção de água, % saturação	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01				
	21. Resistência dielétrica temp. curto, (placa 1/8"), v/mil	450-1000	450-1000	450-500	450-500	450-500	710	600	600				

Léxico de termos da indústria de plásticos

José Costa Reis ^a

1. PRINCIPAIS TIPOS DE MATÉRIA-PRIMA DA INDÚSTRIA TRANSFORMADORA DE PLÁSTICOS

1.1 Polímeros — Compostos macromoleculares. As macromoléculas são constituídas por longas sequências de unidades estruturais mais pequenas (monómeros), ligadas entre si por ligações covalentes, resultantes de reacções ditas “de polimerização”.

1.2 Homopolímeros — Polímeros resultantes da reacção de polimerização de moléculas iguais (um só monómero).

1.3 Copolímeros — Polímeros resultantes da reacção de polimerização a partir de moléculas diferentes (dois ou mais monómeros).

1.4 Misturas de polímeros — Matérias-primas resultantes da mistura de dois ou mais polímeros.

1.5 Resinas — Nome habitualmente dado aos polímeros enquanto matérias-primas da indústria transformadora.

1.6 Plásticos — Por vezes sinónimo de polímeros ou resinas. Normalmente significa polímeros já aditivados.

1.7 Termoplásticos — Polímeros que podem ser “fundidos” e “solidificados” sucessivas vezes sem perda muito significativa das suas propriedades fundamentais. A sua transformação é, pois, reversível.

1.8 Termoendurecíveis — Polímeros que, uma vez aquecidos ou produzidos em molde, adquirem uma forma permanente. A sua transformação é não reversível.

1.9 Elastómeros — Polímeros que sob a acção de uma tensão, se deformam significativamente, mas em que esta deformação é reversível.

1.10 Aditivos — Substâncias que se incorporam nos polímeros a fim de lhes conferir propriedades específicas.

1.11 Pigmentos e corantes — Aditivos destinados a conferir cor aos produtos plásticos.

1.12 Cargas — Aditivos destinados especificamente a aumentar a resistência mecânica dos produtos ou peças fabricadas.

1.13 Master-batch — Polímeros com uma aditivação superconcentrada, destinados a ser misturados com polímeros sem aditivação, por forma a obter misturas com a concentração desejável de aditivos.

1.14 Compound — Polímeros contendo já a incorporação de todos os aditivos, pigmentos e cargas desejados nos produtos transformados.

1.15 Grãos ou “Pellets” — Forma sob a qual são habitualmente apresentados os polímeros. Estes tomam o aspecto de grânulos tipo bago de arroz e são obtidos por extrusão a partir de pó.

1.16 Pó — É a forma em que geralmente se apresentam os polímeros, como resultado directo das reacções de polimerização. Por vezes são comercializados sob esta forma.

2. TECNOLOGIAS DE TRANSFORMAÇÃO — “Transformação” ou “processamento” dos polímeros consiste na obtenção de artigos ou peças plásticas, a partir das respectivas matérias-primas.

2.1 Extrusão — É o processo de transformação mais utilizado. Transforma a matéria-prima, em grãos (“pellets”) ou em pó, fundindo-a e fazendo-a passar através de uma fiação com a configuração adequada. Efectua-se em máquinas designadas por “extrusoras”. A plastificação ou “fusão” do polímero é feita pela acção conjugada da compressão por um parafuso sem fim e do aquecimento por uma camisa circundante. Em certos casos este aquecimento usa-se apenas para iniciar o processo, pois a energia necessária para o continuar provém unicamente da pressão exercida pelo sem fim. Estas extrusoras designam-se por “adiabáticas”.

2.1.1 Extrusão de filme plano — Extrusão em que a fiação tem uma forma rectangular com uma das dimensões muito pequena, não só em valor absoluto (p. ex. 1 mm) mas também quando comparada com a outra (alguns centímetros a vários metros). O extrudido é estirado na direcção da extrusão com a consequente redução de espessura.

2.1.2 Extrusão de filme tubular — Extrusão em que a fiação é também filiforme, mas em forma de circunferência. O plástico sai da fiação com a forma de tubo, no eixo do qual é soprado ar. Origina-se assim um novo tubo de parede muito mais fina (designado por “balão”) e de diâmetro consideravelmente superior. O balão é planificado e estirado no sentido da extrusão. O balão corre sempre verticalmente tanto no sentido ascendente como descendente e é, normalmente, arrefecido pelo ar da sala ou nave em que a extrusora está instalada. Para se obterem filmes de polipropileno (PP) de alta transparência usa-se uma extrusão descendente em que o balão é arrefecido por anel de água fria.

2.1.2.1 Extrusão de rafia — É uma extrusão cuja 1.ª parte é igual à do filme plano ou do filme tubular, mas em que o filme é cortado por uma série de lâminas em

^a Companhia Nacional de Petroquímica.

tiras muito finas e posteriormente sujeitas a um novo estiramento em banho de ar (estufa) ou de água. Após este estiramento fazem-se novelos. Por tecelagem obtêm-se produtos diversos (sacos para cereais, etc...).

2.1.2.2 **Extrusão de monofilamento** — É uma extrusão em que se utiliza uma multifieira.

2.1.3 **Extrusão placa** — Extrusão idêntica à do filme plano, mas com uma maior espessura do extrudido, em que a força de "puxo" (tracção) não provoca estiramento sensível. O extrudido mantém, assim, aproximadamente a mesma espessura que à saída da fieira (em geral 1 mm a 1 cm).

2.1.4 **Extrusão tubo** — Extrusão semelhante à extrusão placa quanto à espessura do extrudido, mas em forma de circunferência.

2.1.5 **Extrusão perfil** — Semelhante à extrusão placa ou tubo mas com outra qualquer forma.

2.1.6 **Co-extrusão** — Termo habitualmente aplicado à extrusão concêntrica de vários filmes tubulares (dois ou três), em geral de matérias-primas diferentes, que após a saída das respectivas fieiras são soldados uns aos outros quando da formação do balão.

2.2 **Extrusão sopro** — Parte de uma extrusão semelhante à extrusão tubo, na posição vertical descendente, mas em que um molde móvel, dividido em duas partes, vem envolver o tubo. Dá-se então uma insuflação de ar, em posição axial, que expande o material contra o molde. Também já se pratica co-extrusão sopro.

2.3 **Laminagem** — Contracolagem de filmes planos ou placas.

2.4 **Compressão ou prensagem** — Prensagem do material entre os pratos aquecidos de uma prensa.

2.5 **Injecção** — Processo de transformação em que o material é "fundido" ou plastificado como numa extrusora, mas posteriormente injectado para dentro de um molde, tomando a forma deste. A injecção é provocada não pela compressão do sem fim, mas pela força resultante da deslocação longitudinal deste.

2.6 **Termo-formação** — Trata-se de um processo em que após uma extrusão placa, antes da solidificação esta é comprimida contra um molde (por vácuo ou ar comprimido), tomando a respectiva forma.

2.7 **R.I.M.** — Esta tecnologia de transformação (Reaction Internal Molding), que significa "reação no interior do molde", aplica-se quando o processo de polimerização ocorre dentro do próprio molde. Por exemplo no caso do poliuretano, os seus dois componentes principais (poliol e poliisocianato), líquidos à temperatura ambiente, são misturados no exterior do molde e "vazados" para o seu interior, antes de ocorrer a polimerização.

3. ENSAIOS DE IDENTIFICAÇÃO DE POLÍMEROS E PLÁSTICOS — Os ensaios a seguir referidos não são, regra geral, normalizados.

3.1 **Espectrofotometria no infra-vermelho** — O espectro de absorção no I.V. é típico de cada variedade de polímeros. No entanto não permite distinguir entre polímeros da mesma família (por exemplo dois polietileno de baixa densidade diferentes), nem entre uma mistura de dois ou mais polímeros e um copolímero dos mesmos polímeros, nem entre um copolímero aleatório (random) ou bloco (block).

3.2 **N.M.R. (espectrometria de ressonância magnética nuclear)** — Esta técnica analítica permite diferenciar um copolímero aleatório de um copolímero bloco.

3.3 **G.P.C. e S.E.C. (cromatografia por permeação de gel e cromatografia por exclusão de tamanhos)** — Técnicas cromatográficas variantes da cromatografia líquida de alta pressão e de alta temperatura (HTHPLC), que permitem determinar a distribuição de pesos moleculares de um polímero e daí deduzir os seus pesos moleculares médios típicos (p. ex. em número M_n e em peso M_w) e o respectivo índice de heterogeneidade

$$\alpha = \frac{M_n}{M_w}$$

3.4 **Outras técnicas** — Não já para identificar os polímeros propriamente ditos, mas todos os outros componentes, voluntários ou involuntários dos plásticos (aditivos, corantes, cargas, restos de monómero, restos de catalizador, etc.), usam-se todas as técnicas habituais de análise, como sejam cromatografia líquida, gasosa, ou em camada fina, espectrofotometria visível e ultra-violeta, de absorção atômica, de fluorescência de Raios X, etc., muitas vezes sobre extractos do plástico em solventes adequados.

4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS POLIMÉRICAS OU PLÁSTICAS —

Trata-se da medida de certas propriedades físicas das matérias-primas utilizadas na indústria transformadora para obtenção de objectos plásticos. Estas propriedades ditam o comportamento dos polímeros durante e após a transformação e portanto a sua adequação a cada fim particular.

Alguns ensaios de caracterização dos polímeros são feitos directamente sobre o conteúdo dos respectivos contentores (isto é sobre o pó ou grãos). Outros executam-se sobre provetes obtidos destes por um dos processos de transformação já referidos. Este ponto é particularmente importante, dado que o tipo de transformação utilizado confere propriedades específicas ao provete. Assim, os resultados obtidos para a mesma matéria-prima podem ser bastante diversos, consoante os provetes se obtiveram por prensagem a quente, extrusão ou injecção.

Estes ensaios são, regra geral, normalizados e constam dos manuais A.S.T.M., B.S., AFNOR, D.I.N., J.S.I.S.O., N.P., etc. Também é frequente constarem de manuais dos próprios produtores, com as mesmas ou outras designações e com descrições por vezes iguais ou semelhantes.

As definições que a seguir se apresentam não pretendem ter rigor científico, mas apenas dar um esclarecimento ou informação sobre cada ensaio.

4.1 **Índice de fluidez (Melt Index)** — É a propriedade mais importante dos termoplásticos, que condiciona o tipo de transformação que lhe é adequada. Consiste numa espécie de medida de viscosidade, com a diferença de que o produto "fundido" a uma certa temperatura numa câmara, é obrigado a sair por um orifício situado na sua parte inferior, por pressão de um êmbolo sujeito a uma carga constante. É medida pela quantidade de produto extrudido em dez minutos, nas condições do ensaio. O seu valor obtém-se por extrapolação. O ensaio dura habitualmente entre alguns segundos e seis minutos, mas a sua preparação exige meia a uma hora.

4.2 **Densidade** — É uma propriedade de extrema importância para alguns polímeros, nomeadamente polie-

tilenos de baixa e alta densidades (PEBD e PEAD). Pode-se medir pelos métodos clássicos, mas os mais habituais na indústria produtora são o da suspensão num líquido homogéneo cuja densidade se vai fazendo variar e o da suspensão na coluna de gradiente de densidades. Este método, extremamente simples é também extremamente preciso, permitindo obter densidades com quatro algarismos significativos.

A densidade de um plástico é muito influenciada pela respectiva aditivação. Também é muito influenciada pela história térmica do polímero, pelo que a sua determinação correcta pressupõe um recozimento prévio em condições padronizadas.

4.3 N.N.I. (Índice não Newtoniano-non Newtonian Index) — Trata-se da medida do modo como o comportamento de um polímero fundido se afasta do de um líquido Newtoniano. O procedimento é algo semelhante ao do índice de fluidez, com a diferença de que, aqui, a velocidade do embolo é constante. O N.N.I. deduz-se a partir da relação velocidade de extrusão-resistência à extrusão para duas velocidades diferentes do embolo.

Esta medida apresenta interesse prático, p. ex. no caso do PEAD em que é possível correlacionar o seu valor com o tipo de distribuição dos pesos moleculares (largo, médio, estreito).

4.4 Resistência à fissuração — Destina-se a medir a resistência dos plásticos à agressão por determinados meios, principalmente tensio-activos. Existem vários ensaios padrão para efectuar esta determinação, das quais o mais habitual é o ESCR (Environmental Stress Cracking Resistance).

4.5 Ponto Vicat — Mede a temperatura à qual se dá uma penetração determinada, num provete colocado num banho cuja temperatura se faz subir regularmente (0,5 a 1°C/minuto), por um cone que suporta uma determinada carga.

4.6 Ponto H.D.T. (Heat Distortion Temperature) — Ensaio realizado em condições experimentais análogas às do ponto Vicat (normalmente utiliza-se um banho comum), mas em que, em vez de penetração, se provoca uma flexão de uma barra duplamente apoiada, causada por uma carga determinada.

4.7 Tracção, flexão, compressão — Conjunto de parâmetros medidos com uma máquina de tracção universal, sobre provetes normalizados. No caso da tracção, dois dos parâmetros com mais relevância são a tensão limite de cedência e a tensão de rotura.

Os ensaios que cabem nestas designações são de enorme importância na caracterização dos polímeros.

4.8 Impacto por queda de dardo — Esta designação envolve vários ensaios, realizados em condições experimentais e com equipamentos diferentes, mas que se destinam sempre a avaliar a energia necessária (resultante da massa do dardo que cai) para provocar a rotura dos provetes da matéria plástica em estudo. Os ensaios podem também permitir estudar a forma e o tipo de rotura, não só pela observação do aspecto da factura, mas também pelo registo de diversos parâmetros obtidos no momento da rotura, quando se utilizam dardos instrumentados (portadores de diversos tipos de sensores), ligados a equipamento de registo e medida).

4.9 Impacto por pêndulo — Esta designação, tal como a anterior, envolve vários ensaios realizados com uma

máquina designada por "Pêndulo Universal". Uma massa (martelo), suportado na extremidade de um braço fixo, cai por rotação em torno de um eixo, provocando um impacto sobre um provete. O que se determina é igualmente a energia necessária para provocar a rotura dos provetes. O ensaio tem nomes variados consoante a forma e tipo de suporte do provete (p. ex. Charpy e Izod). Os provetes podem ou não ter uma indentação prévia consoante se pretende determinar a energia de iniciação ou de propagação da fractura. Tal como se referiu no ensaio anterior, para além do valor da energia de rotura, muitas outras conclusões se podem tirar do seu aspecto, bem como do registo de diversos parâmetros obtidos no momento da fractura, quando se utilizam martelos instrumentados (ver 4.9).

4.10 Dureza — Esta designação envolve vários ensaios, na essência de penetração de provetes por diversos tipos de peças (esferas, cones) sujeitas a variadas cargas. Os ensaios efectuam-se a uma temperatura normalizada, mas próxima da temperatura ambiente (21°C). Consoante a forma das peças e o procedimento da medida o ensaio toma variados nomes (Vickers, Rockwell, etc.).

4.11 Propagação do rasgamento — A designação cobre variados ensaios realizados sobre filmes produzidos a partir da matéria-prima em estudo. O mais conhecido é o teste de Elmenderf.

4.12 Propriedades eléctricas — A determinação das propriedades eléctricas dos polímeros é extremamente importante dada a sua extensiva aplicação, não apenas em muito equipamento eléctrico mas também porque p. ex. o PEBD tende a constituir, na prática, o único revestimento de cabos eléctricos. Os ensaios neste campo destinam-se pois a medir as características isolantes dos materiais plásticos. Compreendem, p. ex. a determinação das constantes dielectricas (rigidez dielectrica) e das resistividades volúmica e superficial.

4.13 Microscopia — Referimo-nos, principalmente, ao exame, com o microscópio de transmissão, de finas lamelas do material, obtidas com o microtomo, ou filmes finos, obtidos por prensagem a quente. O recurso a estas técnicas torna-se obviamente desnecessário quando a amostra se apresenta sob a forma de filme transparente. Este exame, quando em luz natural, permite detectar e/ou identificar defeitos ou inclusões de objectos estranhos, bem como, avaliar p. ex., a uniformidade e concentração dos pigmentos. Quando se utiliza a luz polarizada podem-se aperceber zonas de natureza predominantemente cristalinas ou maior paralelismo das macromoléculas que constituem o polímero.

5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS ACABADOS — Utilizamos aqui o termo "produtos acabados" para significar peças ou artigos de plástico produzidas pela indústria transformadora.

Nesta categoria podem entrar muitos dos ensaios já referidos em 4. para as matérias-primas plásticas, bem como muitos outros, tanto normalizados como desenvolvidos especificamente para testar determinadas peças. Os tipos de ensaios a seguir referidos não são, igualmente, exclusivos para produtos acabados, sendo frequente a sua realização sobre provetes, tal como os anteriormente descritos.

É muito importante referir a dificuldade de prever o comportamento dos produtos transformados reais a partir de provetes laboratoriais. Quer isto dizer que, embora se possa prever que uma certa matéria-prima é

adequada para produzir uma determinada peça, apenas ensaios realizados sobre as peças acabadas permitem comprovar essa predição teórica.

Tais ensaios dividem-se fundamentalmente, em duas categorias.

5.1 Ensaios de curta duração — Na maioria dos casos são ensaios de tracção, impacto, resistência à abrasão e outros que medem fenómenos instantâneos ou de curta duração.

Nesta categoria, para além de ensaios idênticos a muitos dos descritos em 4., cabe uma variedade ilimitada

de ensaios imaginados para verificar determinados aspectos específicos do comportamento de cada peça.

5.2 Ensaios de longa duração — Dividem-se fundamentalmente em duas categorias.

5.2.1 Ensaios de fluência — Ensaios em que se registam as deformações provocadas por cargas constantes actuando por períodos de tempo longos.

5.2.2 Ensaios de relaxação — Ensaios em que se registam as forças necessárias para manter determinadas deformações previamente exercidas sobre o objecto em apreciação.

4-10 Impacto — Este ensaio tem por objectivo verificar a resistência do material a choques de curta duração. É realizado com o auxílio de um martelo que atinge a peça a ser ensaiada através de um braço articulado. O resultado é medido em termos de energia absorvida durante o impacto.

4-11 Fluência — Este ensaio consiste em aplicar uma carga constante a uma amostra de material durante um período prolongado de tempo. O objectivo é medir a deformação que ocorre ao longo do tempo sob a acção da carga.

4-12 Relaxação — Este ensaio consiste em aplicar uma carga constante a uma amostra de material durante um período prolongado de tempo. O objectivo é medir a diminuição da força necessária para manter a mesma deformação ao longo do tempo.

4-13 Micrografia — Este ensaio consiste em observar a estrutura microscópica de um material sob a acção de uma carga. O objectivo é verificar a forma como o material responde a diferentes níveis de tensão e como a sua estrutura interna se altera durante o processo de deformação.

5. EXPERIÊNCIAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS ACABADOS — O objectivo principal destas experiências é verificar a qualidade dos produtos acabados em termos de resistência mecânica e de durabilidade. Para isso, são realizados ensaios de tracção, impacto, fadiga e outros que permitem avaliar o comportamento dos produtos sob condições reais de utilização.

4-14 Resistência à tração — Este ensaio consiste em aplicar uma carga crescente a uma amostra de material até à sua ruptura. O objectivo é medir a tensão máxima suportada pelo material e a deformação correspondente.

4-15 Resistência à compressão — Este ensaio consiste em aplicar uma carga crescente a uma amostra de material até à sua ruptura. O objectivo é medir a tensão máxima suportada pelo material e a deformação correspondente.

4-16 Ponto Víscero — Este ensaio consiste em medir a temperatura na qual um material passa de um estado sólido para um estado líquido. O objectivo é determinar a temperatura de transição de fase do material.

4-17 Ponto H.D.T. (Heat Distortion Temperature) — Este ensaio consiste em medir a temperatura na qual um material sofre uma deformação permanente sob a acção de uma carga constante.

4-18 Tracção, flexão, compressão — Este ensaio consiste em aplicar uma carga constante a uma amostra de material durante um período prolongado de tempo. O objectivo é medir a deformação que ocorre ao longo do tempo sob a acção da carga.

4-19 Impacto por queda de corpo — Este ensaio consiste em medir a energia absorvida por uma amostra de material durante o impacto de um corpo pesado. O objectivo é avaliar a resistência do material a choques de curta duração.

A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal

IV — A Análise Química *

A. M. Amorim da Costa ^a

Tomando como ponto de referência as Comunicações que no domínio da Química foram apresentadas no I Colóquio Sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal, realizado na Academia das Ciências de Lisboa, de 15 a 19 de Abril de 1985, aqui nos referimos já à iatroquímica em Portugal, à actividade química na Universidade de Coimbra ao tempo da revolução química de Lavoisier, e à inestimável acção de químicos portugueses no campo da química dos alcalóides e polímeros. Para que se complete a nossa referência ao que naquele Colóquio se versou sobre a Química em Portugal, falaremos agora da Análise Química, tomando como referência a Comunicação do Professor da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Dr. João Oliveira Cabral (ref. 1).

No prefácio da segunda edição da obra *Précis d'Analyse chimique Qualitative* escrevia Chancel, Professor da Faculdade de Ciências de Montpellier, em 1862: "os métodos analíticos atingiram a sua actual perfeição apenas há muito poucos anos; praticamente desconhecidos há um século, eles formam, hoje, um ramo especial da química" (ref. 2, pp. 3-4). Este ramo especial da química, como ramo sistematizado e autónomo, é a Química Analítica que se considera habitualmente ter nascido com Fresenius, entre 1841 e 1842 (ref. 1). Todavia, os esforços conducentes à sua sistematização vinham já de muito longe; são seus predecessores os processos de *docimasia* ligados a ensaios por via seca de minerais, conhecidos e praticados de há longa data. Porém, como o nota o mesmo Chancel, "a análise propriamente dita só se tornou verdadeiramente séria a partir do momento em que Lavoisier tendo formulado o seu grande princípio de que *na natureza nada se perde, nada se cria* deu aos químicos a lei da precisão que deve marcar seus trabalhos" (ref. 2, pp. 4).

Em 1843, Barreswill e Sobrero publicavam o seu *Appendice à Tous les Traités d'Analyse Chimique* (ref. 3) que se propunha como objectivo primeiro ser uma recolha de todas as observações sobre análise qualitativa e quantitativa depois da publicação, em 1832, do *Traité Pratique d'Analyse Chimique* da autoria de Henri Rosé. Este Apêndice aos Tratados de Análise Química abre com uma lista das principais obras publicadas em França, Inglaterra e Alemanha sobre o assunto. Elenco dos primeiros passos no domínio da análise química, as três mais antigas obras que nele se referem são as *Prakt. Anleitung zur prüfenden und zerlegenden chemie* de Götting (1802); *Chemisches Laboratorium oder*

Anweisung zur Chemischen Analyse der Naturalien de John (1808); e *Théorie des Atomes et des Équivalents Chimiques* de Choron (1809). Desse elenco constam o tratado de Berzelius dedicado à *análise dos corpos inorgânicos* (1827), o *Manual* de Liebig para a análise das substâncias orgânicas (1838), e as considerações gerais sobre a análise orgânica e suas aplicações de Chevreul (1824).

Em Portugal, em 1814, o então Director do Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra, Thomé Rodrigues Sobral escrevia longamente *Sobre as dificuldades de uma boa Análise* (ref. 4), interessado na análise das "pedras e das terras, dos saes, dos metaes e suas minas, e das ágoas mineraes". Neste escrito se pode ler: "uma analyse qualquer, e muito especialmente uma analyse vegetal ou animal, he o trabalho mais difficil de toda a chimica"; ela "he como a pedra de toque que distingue o chimico profundo, d'aquelle que o não he. A parte analytica da chimica he a que exige conhecimentos mais extensos e mais profundos na Sciencia; applicações mais prontas e felizes d'estes conhecimentos; he a que requer uma atenção mais escrupulosa a todos os phenómenos ainda os menos significantes em apparencia, sendo todos muito importantes, quando são vistos a manejados por um chimico hábil e profundo" (ref. 4, pg. 252).

E de imediato define o objectivo de uma tal ciência: "a analyse chimica tem sempre este único problema que resolver: quantos e quaes são os princípios ou elementos, sejam próximos, sejam remotos, que compõem o corpo que se-analyza? Quaes são as proporções respectivas d'estes princípios, seja dos immediatos e ainda compostos; seja dos elementares, e so* os quaes os meios d'analyse actuaes ja nada podem?" (ref. 4, pg. 252).

É reconhecida a relativa facilidade da análise dos minerais no domínio da qual confessa a sagacidade e exactidão dos trabalhos analíticos de Bergmann, e também a relativa facilidade da análise dos saes com "corpos constando pela maior parte somente de três princípios, a saber: um ácido, uma base e mais ou menos ágoa", que apesar de tudo se via a braços com situações de grande disparidade, com casos em que a discrepância nos resultados da análise de um mesmo sal por diferentes cientistas ir, algumas vezes, além do duplo a respeito da proporção de alguns princípios.

No Laboratório Químico se procedia então a grande número de análises de metais e suas minas (ref. 5) e à análise simultânea e comparada de algumas espécies vegetais, nomeadamente certas quininas provenientes do

* Part. I — A iatroquímica Portuguesa, Bol. Soc. Port. Quím., n.º 21 (Série II), Set. 1985, pp. 61-63; Part. II — A Universidade de Coimbra e a Revolução Química de Lavoisier, idem, n.º 22 (Série II), Dez. 1985, pp. 47-50; Part. III — Alcalóides e Polímeros, idem, n.º 23 (Série II), Março 1986, pp. 37-39.

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra 3000 Coimbra.

Brasil e do Peru (ref. 6), não sem que aqueles que nelas trabalhavam estivessem bem cientes de "quanto uma boa análise vegetal he árdua e difficil", e certos de que a análise vegetal estava ainda bem longe do ponto de perfeição que se desejava (ref. 4, pp. 262-263). Os ensaios analíticos que então levariam o Dr. Bernardino António Gomes ao isolamento do cinchonino, no Laboratório Chimico da Casa da Moeda, em Lisboa, são disso prova clara, e a polémica que se gerou à volta da sua descoberta com o grupo de Coimbra, baseada fundamentalmente numa diferente interpretação dos resultados analíticos, testemunho vivo da reserva com que os resultados de muitas análises químicas efectuadas neste domínio eram recebidos (ref. 7). Praticamente no ponto-zero se encontravam então, na química portuguesa, as análises de águas e as análises toxicológicas. Numa referência às primeiras, diz o mesmo Rodrigues Sobral: "eu não conheço senão duas análises das nossas águas mineraes sulphureas ou thermaes, e outras duas d'águas marciaes. As duas primeiras, visto serem ambas relativas às Caldas da Rainha, me-offerecem quando as comparo a prova do que me propunha demonstrar — a difficuldade d'estas análises pella differença de resultados —: a primeira que he do Dr. José Martins da Cunha Pessoa tem o inseparável merecimento de offerecer como o primeiro fructo da Sciencia Philosophica plantada na Universidade; e a extensão dos conhecimentos d'aquelle Sábio Clínico adquiridos no estudo da chimica Stahliana nos primeiros annos da Reforma da mesma Universidade; mas ella offerece necessariamente aquelles defeitos e imperfeições, que o estado da Sciencia, a imperfeição ou a falta absoluta dos apparatus, os poucos meios d'análise que um chimico, ainda que hábil, tinha então, e que a mesma difficuldade da materia não permitião evitar. A segunda análise he do Cel. White-ring, Philósofo Inglez cujo trabalho analytico sobre estas aliás tão frequentadas Caldas, mandado fazer, ao que parece, pelo Ministério Inglez, he uma tática reprehensão à nossa indifferença. A sua análise differe em muito da que dera o Dr. Martins: mas elle mesmo reconhecendo as difficuldades de uma tal análise, a importância do objecto, e a impossibilidade em que elle se-achava de o-desempenhar pela falta de instrumentos, convidou com a mais louvável candura os Philósofos Nacionaes a repetilla. A respeito das águas marciaes, de que abundamos, temos a Análise das Águas Férreas de Torres-Novas Pátria do mesmo Sábio Médico Martins, e a que em Coimbra se-imprimio debaixo do nome de D. Francisco de Almeida (nota 8). Estes dois Escritos, posto que diffirão muito um do outro a alguns respeito, não são contudo comparáveis por terem por objecto Águas Mineraes differentes.

"Tudo o que escreveram sobre Águas Mineraes um Fr. Christovão Boticário dos Padres Mariannos, e o Dr. Gago, Médico de Lisboa, não offerece mais do que os bons desejos de seus AA. e as louváveis intenções que tinham de serem úteis" (ref. 4., pp. 258-259).

Fruto inegável da "Sciencia plantada na Universidade", a actividade mais significativa no domínio da análise química em Portugal, no âmbito do século XIX, desenvolve-se, em particular, por acção dos já referidos trabalhos que levaram Bernardino António Gomes (1768-1823) ao isolamento do cinchonino, e dos trabalhos de Luís da Silva Mousinho de Albuquerque (1792-1846), António Luís Ferreira Girão (1826-1876), Júlio Máximo de Oliveira Pimentel (1810-1885), Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893), Joa-

quim dos Santos e Silva (1842-1906) e António Joaquim Ferreira da Silva (1853-1923), entre outros.

"Estadista inteligente e de notável accção, escritor brilhante e consagrado", L. S. Mousinho de Albuquerque, na sua curta passagem pela Casa da Moeda de 1823 a 1826, distinguuiu-se também como homem de ciência pela distincção com que seguiu, em Paris, os cursos de agricultura e de química de Vauglin e Dubois e, sobretudo, pela publicação do seu *Curso Elementar de Física e de Química* (ref. 9), e ainda pelo estudo que fez das águas de S. Miguel de que publicou um excelente relatório nas suas *Observações sobre a Ilha de S. Miguel* (ref. 10, pp. 19-20).

A. L. Ferreira Girão, Professor da Academia Politécnica do Porto desde 1859, e nela proprietário da Cadeira de Química entre 1872 e 1876, "soube tirar proveito dos recursos que então tinha o laboratório de que era director para estudar e submeter à prova da experiência os melhores processos para determinar a existência do cobre, chumbo e zinco na água e nas bebidas fermentadas, e fazer o doseamento d'esses metaes nos mesmos liquidos" (ref. 11). Sobre o assunto redigiu elucidativa monografia com o título: *Ensaio Chimico applicados à procura e doseamento dos compostos de chumbo, de cobre e de zinco nas águas potáveis e bebidas fermentadas; seguidos de várias experiências e análises*.

J. M. Oliveira Pimentel (Conde de Vila Maior), primeiro Professor de química na Escola Politécnica de Lisboa, a quem se deve o primeiro tratado completo, em português, para a difusão dos estudos químicos, sob o título *Lições de Química Geral e Suas Principais Applicações* (Lisboa, 1852), procedeu a cuidada análise das águas do Gerez, Aljustrel, Moura e Caldas da Rainha, e também das águas potáveis de Lisboa. Seu successor na regência da cadeira de Química Orgânica e analítica, Agostinho Lourenço de quem já aqui falamos (ref. 7), elaborou com Schiappa Monteiro e Tomás de Carvalho, pormenorizado relatório sobre *Trabalhos Preparatórios sobre as Águas Minerais do Reino* e, também na sequência dos trabalhos do seu antecessor, empenhou-se na análise completa das águas das termas de Chaves, Caldas de Vizela, Caldas da Rainha e outras.

Entretanto, nos princípios do ano lectivo de 1868/69 chegava a Coimbra, contratado pela Faculdade de Filosofia, o Dr. Bernard Tollens afim de dirigir os trabalhos práticos do Laboratório Chimico da Universidade. Chamado pouco depois para reger uma cadeira na Universidade de Göttingen, o Dr. Tollens não se demorou muito tempo no Laboratório de Coimbra. Mas tanto bastou para deixar atrás de si, profundamente apaixonado pelos trabalhos práticos do Laboratório, Joaquim dos Santos e Silva, a quem fora concedido trabalhar e receber instrucções do ilustre químico alemão, na qualidade de simples tirocinante. Pelas qualidades e pelo interesse que então mostrou para dirigir ele próprio os trabalhos práticos do Laboratório após a partida de Tollens, foi Santos e Silva, mandado pela Universidade em Viagem de estudos à Alemanha, onde seguiu, no Laboratório da Universidade de Göttingen, de Outubro de 1871 a Agosto de 1872, os Cursos de química mineral, orgânica e applicada dirigidos respectivamente, por Wöhler, Hübner e Tollens. De lá seguiu para Bona, onde trabalhou com Kékulé e Wallach. Regressado a Portugal em Agosto de 1873, foi investido no lugar de Chefe dos trabalhos práticos do Laboratório Químico, no qual viria ser provido definitivamente.

Dedicou-se então ao *estudo químico de alguns derivados da cânfora* (ref. 12) e realizou vários *ensaios químicos sobre a essência da pimenteira falsa* (ref. 13). No domínio da química hidrológica “são-lhe devidas as análises químicas de muitas das principais nascentes minerais do paiz. Começou esses estudos em 1876 por umas águas férreas da Estrada da Beira, junto a Coimbra; depois analisou sucessivamente as águas minerais das Caldas da Rainha (1876), as de Bem-Saúde (1880), as de Vidago, fonte de Campilho (1884), as da Amieira (1885), as de Piedade ou Fervença (1889 e 1894), as de Caldellas, em colaboração com o Dr. Sousa Gomes (1890), as de Marvão (1891), as de Cucos (1892), as de Alcanhões (1893), as das Murtas, em Amarante (1894), as de Santo António de Tavira (1899), etc.”.

“Occupou-se também bastante de *química toxicológica*, tendo durante 22 anos (28-2-1878 a 1899), em colaboração com alguns lentes da faculdade de Medicina (Drs. Saccadura, Lopes Vieira e Raymondo Motta) procedido às análises toxicológicas ou químico-legaes ordenadas pelos juizes da comarca de Coimbra. Escreveu uma nota sobre o movimento d’essas análises nos laboratórios de Coimbra (*Coimbra Médica*, de 1900, p. 178-182) e um artigo referente ao hidrogénio sulfurado nas investigações químico-legaes.

“Em 1877, por solicitação do snr. Dr. Júlio Henriques, fez a análise qualitativa e quantitativa dos alcalóides d’algumas quininas cultivadas em S. Thomé, da espécie *succirubra*, fixando o quantum de quinina em 47,56 g por kilogr. de quina.

“Quando, pela lei de 17 de Agosto de 1899, regulamentada pelo decreto de 16 de Novembro do mesmo anno, foram reformados os serviços médico-legaes entre nós, e creados os logares de químicos analysts dos conselhos médico-legaes, foi indicado o nome do Snr. Santos e Silva para desempenhar o cargo de químico analysta na circumscrição de Coimbra” (ref. 15).

Em 1874, publicou os seus *Elementos de Análise Química Qualitativa* com o objectivo de “apresentar aos alunos que frequentam o Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, um quadro resumido das reacções principais dos corpos que mais frequentemente se encontram, e da marcha systemática que convém seguir quando se tracta de chegar ao conhecimento da presença ou da ausência d’um qualquer d’estes corpos.

“Convencidos de que os tratados completos de análise química são menos próprios para guiar os alumnos, que apenas começam neste laborioso estudo, coordenamos os apontamentos que tínhamos colligido para nosso uso particular; e, crendo prestar com elles alguns serviços ao ensino prático da análise química, ahí os apresentamos aos alumnos para os guiar nos seus primeiros estudos” (ref. 14).

Santos e Silva, “com este seu bom livro nacionalizou, digamos assim, o ensino da química analytica entre nós, escrevendo o primeiro guia de análise química, urdido sob a base segura da experiência e da prática de laboratório” (ref. 15).

Toda esta vasta obra de Santos e Silva no domínio da análise química encontraria, entrados já no século XX, em Sousa Gomes, Álvaro Basto e demais Professores do Laboratório Químico da Unidade de Coimbra que se lhe seguiram, dignos continuadores. E, como o próprio o testemunha, foi com Santos e Silva que “aprendeu praticamente a análise química” (ref. 16) esse outro grande analysta químico português, nos fins do séc. XIX, que foi A. J. Ferreira da Silva, figura central da *História da Análise Química no Porto*. Tudo quanto

neste domínio “foi realizado antes dele, no Porto, não é significativo. Mesmo os seus colaboradores e os seus sucessores imediatos se apagam perante (ele)” (ref. 1). Para além do muito mais, fundador da *Sociedade de Química Portuguesa* e da *Revista de Química Pura e Aplicada*, a obra de Ferreira da Silva não se esgota de modo algum no quanto fez como químico analysta. Todavia, porque esta foi a faceta da sua actividade que serviu de base à Comunicação do Prof. Dr. João Oliveira Cabral no Colóquio a que se reporta a presente nota, apenas a ela nos referiremos agora.

Ferreira da Silva sucedeu, em 1877, a Ferreira Girão na regência da cadeira de Química da Academia Politécnica do Porto. Logo em 1879, propôs e conseguiu ver aprovado um curso gratuito de química prática, na realidade um curso de análise química. No ano seguinte, é-lhe confiado pela Câmara Municipal do Porto o estudo químico das águas do rio Sousa que ultima em 1881 com um notável *Relatório sobre a água do Rio Sousa e os mananciais e fontes da cidade do Porto* (Porto, 1881). Neste Relatório refere as análises qualitativas e quantitativas de amostras de água daquele rio, colhidas em locais onde já não chegavam as marés, comparando os resultados com os de trinta e sete fontes do Porto, particularmente quanto à dureza. De notar que alguns dos métodos qualitativos e quantitativos que o Relatório menciona ainda hoje são empregados, embora a terminologia actual seja bastante diferente (ref. 1).

Em 1882, é encarregado da instalação do Laboratório Municipal de Química, criado pela iniciativa do então presidente do Município, Dr. Correia de Barros, sendo nomeado seu Director, no ano seguinte. Foi neste Laboratório que preparou e realizou todos os seus numerosos e importantes trabalhos de análise química bromatológica, sanitária, hidrológica, toxicológica, comercial e agrícola.

A reorganização dos estudos da Academia Politécnica do Porto, em 1885, com a criação de uma cadeira de Química Orgânica e Analítica, confiada a Ferreira da Silva, e a criação de um curso de Análise Química Comercial destinado aos alumnos que seguiam o Curso Superior de Comércio, daria novos incentivos a todo aquele trabalho, sendo ponto de partida dos tratados que neste domínio publicaria, alguns anos depois: *Rudimentos de Química Analítica* (Porto, 1893); *Primeiros Elementos de Química Analítica, 1.º Vol.: — Análise Qualitativa* (Porto, 1895); e *Primeiros Elementos de Análise Química Quantitativa* (Porto, 1897). De qualquer destes tratados se fizeram várias edições, corrigidas, revistas e ampliadas, por vezes com alteração dos próprios títulos.

No domínio hidrológico, Ferreira da Silva apresenta, em 1896, a sua Memória e estudo químico sobre as águas minerais e potáveis de Moledo, à qual se seguiria uma intensa pesquisa química hidromineral com a análise completa das águas de Entre-os-Rios (Torre), Monção, Caldas da Saúde, Vidago, Marco de Canavezes, Valadares, Moura, Sabroso, Unhais da Serra e outras. No domínio toxicológico, são particularmente célebres as suas longas, minuciosas e perseverantes pesquisas para identificar com segurança a morfina, a narceína e a delfina que o levaram à descoberta de reacções novas para a eserina e a cocaína, e ainda a preciosa contribuição para a detecção e caracterização de alcalóides. Desenvolveu-se todo este trabalho no desenrolar do caso médico-legal Urbino de Freitas, um caso que envolvia fortes suspeitas de envenenamento, cujo esclareci-

mento requeria métodos analíticos de verdadeira 'micro-análise'.

A chamada *reacção Ferreira da Silva para a cocaína* é descrita pelo autor no vol. I dos seus Primeiros Elementos de Química Analítica nestes termos: evapora-se uma solução que contenha cocaína, á secura, em presença de ácido nítrico fumante ($d = 1,4$); "aquecido o resíduo com KOH em sol. alcoólico, ou somente submetido a este último tratamento, emite cheiro privado, que lembra o da hortelã-pimenta, e é devido ao benzoato de ethylo ou de éter benzóico (BÉHAL)". Por sua vez, a *reacção Ferreira da Silva para a eserina* é descrita em estoutros termos: "dissolvendo um pequeno crystal de eserina, em cápsula de porcellana, com uma gota de AZO³H concentrado, obtem-se solução amarello-desmaiado que, pelo aquecimento a b/m, passa sucessivamente a amarello mais carregado, e depois a alaranjado; evaporando até á secura, agitando sempre a mistura com vareta de vidro até á eliminação do líquido, observa-se, um ou dois minutos depois da exsiccção, a mudança de cor do resíduo, que era amarello, para verde puro".

Na detecção e caracterização de alcalóides, usou ele selênio de amónio dissolvido em ácido sulfúrico concentrado, numa mistura que o Catálogo da E. Merck *Produits Chimiques* designa, desde 1896, por *reagente Ferreira da Silva* e que o próprio autor designou por *reagente de Lafon e Ferreira da Silva* por dele se ter servido com base nos trabalhos de Lafon sobre alcalóides. Finalmente, no domínio comercial e agrícola, foram notáveis os trabalhos de Ferreira da Silva relacionados, sob o ponto de vista da respectiva composição química, com a fiscalização de leite, cervejas saliciladas e, sobretudo, vinhos de pasto, com destaque para um lúcido relatório sobre a composição enológica regional. Nos finais do século XIX, começou a ser prática corrente adicionar-se ácido salicílico ao vinho, particularmente no caso de exportação para certos países, com o objectivo de evitar a sua deterioração durante o tempo necessário para o transporte. Não tardou, porém, que essa prática fosse condenada por se considerar que o ácido salicílico era nocivo para a saúde. O teor em ácido salicílico dos vinhos começou então a ser rigorosamente controlado, quer para evitar, quer para punir adições fraudulentas.

Ao dobrar do século, a grande maioria dos vinhos portugueses exportados para o Brasil analisados no *Laboratório Central de Análises do Rio de Janeiro*, foi considerada pelo seu Director, Dr. Borges da Costa, como vinhos adulterados por aquele ácido, tendo a sua rejeição sido ordenada de imediato. Alarmado perante o labéu que esta atitude envolvia, o comércio exportador de vinhos portugueses consultou o Professor Ferreira da Silva, enviando-lhe algumas amostras para análise. Em numerosos ensaios e estudos com esses vinhos e vinhos de procedência autêntica e garantida das mesmas regiões, demonstrou ele que a pequeníssima quantidade de ácido salicílico encontrada nos vinhos exportados era natural e não havia sido adicionada fraudulentamente. Na sua análise, fez um estudo comparativo entre os métodos de análise de vinhos salicilados propostos por Yvon (1877) e por Pellet, Grobert e Baudrimont (1881), distinguindo cuidadosamente entre sensibilidade e exactidão de uns e outros, apercebendo-se de que a primeira pode muitas vezes ser alcançada á custa da segunda e de que a sensibilidade excessiva de um método de identificação poderá induzir em erro.

Comunicados os seus resultados á *Sociedade Química*

de França e á Academia de Ciências de Paris, as conclusões que deles tirava seriam reconhecidas como inteiramente válidas. O método de análise usado no Laboratório de Análises do Rio de Janeiro era o método proposto por Pellet, modificado no sentido de exagerar a sua sensibilidade, donde resultava considerarem-se como levemente salicilados vinhos naturais que tinham vestígios do respectivo ácido. O próprio Henri Pellet, responsável pelo método de análise usado naquele Laboratório, reconheceria publicamente a validade das conclusões de Ferreira da Silva sobre o assunto e, em particular, no tocante ás críticas que fazia ao método de análise em causa.

A análise efectuada por Ferreira da Silva e a interpretação exacta dos resultados que obtivera, evitaram grave desdouro ao comércio exportador dos vinhos portugueses, defendendo seus legítimos interesses, seu crédito e a pureza de seus produtos. E foram o ponto de partida de muitos outros estudos analíticos sobre vinhos portugueses a que então se procedeu no Laboratório Municipal de Química, na cidade do Porto.

A grande actividade no domínio da análise química, em Portugal, no século XIX, particularmente aquela que no último quartel do século se desenvolveu no Laboratório Químico da Universidade de Coimbra com Joaquim dos Santos e Silva, e no Laboratório Municipal de Química do Porto com António Joaquim Ferreira da Silva continuou-se a acção igualmente notável pelo nosso século adentro, com a particularidade de grande parte do serviço analítico que comporta ter sido desviada, em 1915, para Lisboa, e centralizada no Instituto Superior Técnico, em detrimento daqueles Laboratórios de Coimbra e Porto. Este é já, todavia, acontecimento do âmbito da História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal no século XX. O Colóquio realizado na Academia de Ciências de Lisboa em Abril de 1985 a que nos temos vindo a referir, rotulado de I Colóquio, impôs-se programaticamente, como limite a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal até ao século XX. Em conformidade com essa imposição programática aqui nos detemos.

E aqui mesmo deixamos expresso o desiderato de muito em breve podermos assistir á realização de outros Colóquios que continuem a obra por aquele com muito mérito começada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — J. Oliveira Cabral, *História da Análise Química no Porto*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 2 — C. Gerhardt et G. Chancel, *Précis d'Analyse Chimique Qualitative*, Victor Masson et Fils, Paris, 1862, 2.^a Edição.
- 3 — C. Barreswill et A. Sobrero, *Appendice à Tous les Traités d'Analyse Chimique*, Fortin, Masson et Cie, Lib., Paris, 1843.
- 4 — Thomé Rodrigues Sobral, *Reflexões Geraes sobre as Dificuldades de uma boa Análise*, Jornal de Coimbra, vol. VII (1814), Part. I, pp. 251-266.
- 5 — Thomé Rodrigues Sobral, *Notícias de Diferentes Minas Metálicas e Salinas*, Jornal de Coimbra, vol. VII (1814), Part. I, pp. 91-96; idem, vol. IX (1816), Part. I, pp. 221-240.
- 6 — Thomé Rodrigues Sobral, *Ensaio Chimico da planta chamada no Brasil Mil-Homens*, Jornal de Coimbra, vol. VII (1814), part. I, pp. 149-198.
- 7 — A.M. Amorim da Costa, *A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal — Parte III: Alcalóides e Polímeros*, Bol. Soc. Quím., n.º 23 (Série II), Março 1986, pp. 37-39.
- 8 — Refere-se o autor á obra *Analyse das Agoas Hepathizadas Marciaes do Lugar de Falla* da autoria de D. Francisco de Almedia Beja e Noronha, editada pela Real Offic. da Universidade, Coimbra, 1789.
- 9 — L.S.M. de Albuquerque, *Curso Elementar de Physica e de Chymica*, Typ. Antonio Rodrigues Galhardo, Lisboa, 1824. Esta

obra é composta por três volumes; os dois primeiros são dedicados à Física; o terceiro, à química.

10 — Alberto de Aguiar, *Notícia Histórica da Química Portuense*, Empresa Ind. Grafica, Porto, 1925.

11 — A.J. Ferreira da Silva, *Breve Notícia sobre o Ensino da Química na Academia Polytechnica do Porto*, Porto, 1893.

12 — Joaquim dos Santos e Silva, *Berichte*, Tom. VI (1873), pg. 1092; *Instituto*, 2.^a Série, Tom. XVIII (1873), pg. 220.

13 — Joaquim dos Santos e Silva, *Instituto*, 2.^o Série, Tom. XIX (1874), pp. 209 e 246.

14 — Joaquim dos Santos e Silva, *Elementos de Analyse Chimica Qualitativa*, Imprensa da Universidade, Coimbra, 1874, Prefácio.

15 — A.J. Ferreira da Silva, *Rev. Chim. Pur. Appl.*, vol. II (1906), pg. 119.

16 — A.J. Ferreira da Silva, *Rev. Chim. Pur. Appl.*, vol. VIII (1912), pg. 261.

Correspondência *

Os professores do Ensino Secundário não escrevem para o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

No editorial do Boletim n.º 23 (Série II)/Março 86, é mencionado que a participação dos professores do Ensino Secundário ainda não atingiu níveis desejáveis.

Efectivamente, assim tem acontecido, não porque não haja motivos, assuntos, informações ou actividades de teor pedagógico-didáctico dignos de melhor nota.

Há, efectivamente, um mundo imenso de esforços, experiências novas, planificações inovadoras, nos diversos níveis e áreas do Ensino Secundário. Há o dia a dia da prática pedagógica onde se vai, aqui e ali, “aprendendo a aprender” Química, para se gostar de ensinar Química.

Mas tudo isto se dilui e o processo ensino-aprendizagem da Química, no nosso País, continua vivendo apático ou, de onde em onde, eufórico, consoante aparece ou não “o agitador” que remove montanhas, incute o gosto pela Química aos alunos, realiza trabalhos e exposições — “O Mundo e as energias”, “O átomo e a vida”, “A fazer também se aprende”, etc., etc.

Os alunos gostam da Química, o “agitador” sai e o ritmo morno regressa!

O Estatuto da Carreira Docente para quando?

E depois..., uma escola a rebentar pelas costuras a cem quilómetros da residência, idas e vindas em permanente correria, as boleias conjuntas, o dinheiro contado dia a dia, a estabilidade familiar em desalinho, o filho que mal vê a

mãe ou o pai, as reuniões de grupo, o Conselho Pedagógico, o inventário do Laboratório, o Conselho de Turma, o ofício que chega, os inquéritos (e agora são tantos...), as competições internas, os ditos, os compadrios nos horários, os concursos... “as estruturas burocratizadas que burocratizam ainda mais as estruturas cada vez mais burocratizadas das aulas burocraticamente dadas”.

E assim..., como é possível inovar na instabilidade, criar na burocracia, recriar, estruturar, escrever artigos?

E lá vem o absentismo, o insucesso escolar, o ruído tagarela dos jovens “transpirando” Química, Física e Matemática nas próprias aulas ou ao longo dos corredores apinhados.

E a inserção no meio? Perde-se definitivamente de vista o aluno, famílias, comunidades.

Sabem que mais, Químicos deste País? A culpa do professor do Ensino Secundário não participar na revista, não é de ninguém! É do Sistema. Logo, ninguém tem culpa, só o Sistema.

Querem ver!... No boletim que fez desencadear as minhas “musas” são apresentados diversos estudos, tais como: “a linguagem em Química — o estudo de um caso” e “Identificação de versões privadas de conceitos de Química no Ensino Secundário” e, este ano, só eu, já respondi a mais de meia dúzia de inquéritos que vão dar origem a outros tantos estudos nas diversas Universidades e departamentos do Ministério.

Será que esses inquéritos/investigação servem apenas para testemunhar um mestrado, um doutoramento ou uma nota de estágio? Quem retira conclusões? Quem tem a coragem de “ir ao fundo”

do processo investigação/acção em Ciências da Educação?

É por não haver resposta para tantas perguntas que o professor do Ensino Secundário escreve pouco para o boletim!

Escrevia o meu amigo António Ferra, também professor do Ensino Secundário e colaborador assíduo do Jornal da Educação: “Muito do resto, são gabinetes, grupos de trabalho, estudos, projectos, técnicos, administradores..., um mundo hierárquico, um submundo, um acumular de serviços, de divisões, de conjecturas sobre a educação, sobre o Sistema de Ensino, sobre o ensino, sobre os programas, sobre as aulas, sobre as áreas, sobre os currículos, sobre as estatísticas, sobre os orçamentos, sobre as dotações, sobre a computadorização, sobre o perfil, sobre os objectivos, sobre a família e sobre a alimentação..., a macrocefalia, as intenções, a alegria e a tristeza, a formação, as acções respectivas, o Conselho da Europa, a UNESCO, as inúmeras (e úteis?) publicações que ninguém lê”..., os mestrados, as investigações, papéis a rodo, o País dos papéis e aos papéis.

Que sei eu?!

O Sistema é um elefante poderoso — não é pessoa. Não sendo pessoa, muito memos pode englobar pessoas.

É assim uma coisa parecida com o ensino da Química... o culpado é o Sistema e os valores mais baixos das incógnitas do Sistema.

António Inácio
Professor do Ensino Secundário

* Uma secção com cartas dos leitores poderia ser elemento importante da comunicação de que o Boletim pretende ser o veículo. Temas e situações não faltam para alimentar tal secção. Faltarão a iniciativa das pessoas? Esperamos sinceramente que não.

Congressos e Conferências

JULHO

- 6-13**
Berlim (RFA)
33rd International field Emission Symposium
- 7-10**
Praga (Checosl.)
Synthetic Polymeric Membranes
29th Microsymposium on Macromolecules
1986 IUPAC Prague Meetings on Macromolecules
- 1-11**
Canterbury (G-B)
4th International Conference on Mechanisms of Reactions in Solution
- 7-11**
Kingston (Can.)
International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams
- 8-11**
Birmingham (G-B)
International Conference on Molecules, Clusters and Networks in the Solid State
- 11-12**
Canterbury (G-B)
Reactivity and Mechanism in the Organic Chemistry of Non-Metallic Elements
- 14-17**
Nottingham (G-B)
2nd International Symposium on Progress in Natural Product Chemistry
- 14-17**
Praga (Checosl.)
9th Discussion Conference Crosslinked Epoxies
- 14-17**
Otava (Can.)
10th International Codata Conference
- 14-18**
Lisboa (P)
9th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics
- 20-25**
Lancaster (G-B)
5th International Symposium on Inclusion Phenomena
- 20-26**
Bristol (G-B)
Sac 86/3rd Bnass
An International Conference on Analytical Chemistry and Atomic Spectroscopy
- 21-25**
Muenster (RFA)
4th International Symposium on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science
- 27-31**
Kitakjushu (J)
The 6th Uoeh International Symposium and the 3rd Comtox on Bio — and Toxicokinetics
- 27-1/8**
Lisboa (P)
11th IUPAC Symposium on Photochemistry

AGOSTO

- 10-15**
Moscovo (URSS)
6th International Conference on Organic Synthesis (IUPAC)
- 10-17**
Otava (Can.)
6th International Congress of Pesticide Chemistry
- 12-15**
Newark (USA)
Second International Symposium on Solubility Phenomena
- 17-21**
Leuven (B)
10th International Conference on Non-Aqueous Solutions
- 17-22**
Tóquio (J)
7th International Zeolite Conference
- 17-22**
Haia (H)
15th IUPAC International Symposium on the Chemistry of Natural Products
- 17-23**
Praga (Checosl.)
4th European Bioenergetics Conference
- 19-22**
Lahiti (Finl.)
Euchem Conference on the Synthesis of Polymers and Polymer Liquid Crystals
- 24-29**
Tóquio (J)
8th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry

- 21-29**
Muniqu (RFA)
International Solvent Extraction Conferences (ISEC)
- 24-29**
Atenas (G)
24th International Conference on Coordination Chemistry
- 24-29**
Berlim (RFA)
17th Febs Meeting Berlin (West)
- 24-29**
Geiranger (N)
Euchem Conference on Molten Salts 1986
- 25-29**
Antuérpia (B)
10th International Symposium on Microchemical
- 31-3/9**
Ghent (B)
6th International Symposium on Mass Spectrometry in Life Sciences
- 31-5/9**
Eugene (EUA)
10th International Conference on Raman Spectroscopy
- 31-6/9**
Bona (RFA)
10th International Conference on Phosphorus Chemistry

SETEMBRO

- 1-4**
Louvain-la-Neuve (B)
4th International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts
- 1-5**
Frankfurt (RFA)
Corrosion Inhibitors — An Intensive Course in Theory and Practice
- 2-5**
Berlim (RFA)
Structure and Dynamics of Solid/Electrolyte Interfaces
- 3-5**
Clermont-Ferrand (F)
22es Rencontres Internationales de Chimie Therapeutique
- 5-6**
Pádua (I)
The 3rd International Symposium on the Effect of Tin Upon Malignant Cell Growth
- 7-12**
Grenoble (F)
1st European Photobiology Congress
- 1-12**
Jaca (E)
Euchem Conference on Industrial Applications of Immobilized Biocatalysts and Heterogenized Metallic Complexes
- 8-12**
Pádua (I)
The 5th International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead
- 8-12**
Todtmoos (RFA)
12th International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems
- 8-12**
Paris (F)
SFC 86 — Congres de la Societe Française de Chimie
- 10-12**
Amsterdam (H)
Symposium on Hydrogen Sulphide Induced Environment Sensitive Fracture of Steels
- 10-13**
Oslo (N)
27th International Congress on the Biochemistry of Lipids
- 14-17**
Sussex (G-B)
2nd International Symposium on Models of Enzyme Action
- 14-17**
Toulon (F)
Euchem Conference on Applications of Organo-Transition Metal Complexes in Organic Synthesis
- 14-18**
Berlim (RFA)
9th International Symposium on Medicinal Chemistry
- 15-17**
Bristol (G-B)
Dynamics of Molecular Photofragmentation

- 15-19**
Pequim (China) Molecular Structure: Chemical Reactivity and Biological Activity
- 15-19**
Oxford (G-B) Conf. Intern. "Macromolecules 86": Chemical Reactivity and Biological Activity
- 15-19**
Reading (G-B) Pyrolysis 86
7th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis
- 15-20**
Xangai (China) China Lightech 86
Intern. Exhibition of Light Ind. Machinery
- 16-18**
Guildford (G-B) Gas Cleaning at High Temperatures
- 16-18**
Leeds (G-B) 4th Boc Priestley Conf. on Membranes in Gas Separation and Enrichment
- 18-19**
Salford (G-B) 1st Intern. Symp. on Chemistry and Applications of Bromine Compounds
- 21-25**
Tóquio (J) World Congress 3th Chemical Engineering
- 21-26**
Paris (F) 16th International Symposium on Chromatography
- 21-27**
Veneza (I) 18th Fatipecc Congress
- 21-26**
Balatonszeplak (H) 6th "Tihany"
Symposium on Radiation Chemistry
- 22-24**
Le Bischben.-Obernai (F) Euchem Conference on Silica From Preparation to Applications
- 22-26**
Heidelberg (RFA) IUPAC — Conf. Chemrawn V Current and Future Contrib. of Chem. to Health — The New Frontiers
- 22-26**
Luxemburgo (L) Intern. Symp. Workplace Air Monitoring Diffusive Sampling — an Altern. Approach
- 22-26**
Berlim (RFA) Internationaler Kongress fuer Humangenetik
- 22-26**
Sant. Compostela (E) XXI Reunion Bienal de La Real Sociedad Espanola de Quimica
- 22-26**
Assisi (I) 6th Euchem Conference on Organic Free Radicals
- 23-25**
Amsterdam (H) 2nd International Conference on Environmental Contamination
- 23-25**
Bath (G-B) Promotion in Heterogeneous Catalysis
- 29-2/10**
Ste-Odile/Estrasb. (F) 11th European Symposium on Hormones and Cell Regulation
- 29-3/10**
Liblice (Checosl.) International Conference on the Chemistry by IR Lasers
- 30-?**
Sevilha (E) 3rd African, Mediterranean and Near East Congress of Clinical Chemistry
- 30-3/10**
Nancy (F) 2e Symp. sur les "Technologies de Purification des Proteines"
- OUTUBRO**
- 7-9**
Muelheim (RFA) 2nd European Postgraduate Symposium on Photochemistry
- 13-17**
Keszthely (H) The Development of Science and Technology in Central Europe Between
- 14-16**
Eger (H) Conf. on Additive of Motor Fuels, Fuel Oils and of Special Petroleum Products
- 16-17**
Londres (G-B) 3rd Eur. Seminar and Exhibition on Computer — Aided Molecular Design
- 16-19**
Osaka (J) International New Materials Conference & Exhibition
- 19-26**
Schloss Elmau (RFA) Intern. Symp. Computational Methods in Chemical Design — Molecular Modelling and Computer Graphics
- 20-22**
Baden-Baden (RFA) 6th Inter. Symp. on HPLC of Proteins, Peptides and Polynucleotides
- 22-24**
Amsterdão (H) 5th NCI EORTC Symposium on New Drugs in Cancer Therapy
- 22-25**
Florença (I) 9th International Symposium on Drugs Affecting Lipid Metabolism
- NOVEMBRO**
- 10-12**
Kyoto (J) New Sensors and Methods for Environmental Characterization (SMEC)
- 10-14**
Frankfurt (RFA) Basis of Electrochemical Engineering — An Intens. Course in Theory and Practice
- 11-15**
Jakarta (Indonésia) The 2nd Inter. Chem., Process Engineer., Contracting and Instrumentat. Exhibition
- 17-23**
Pequim (China) Chemtech China 86
International Exhibition on Chemical Engineering and Specialty Chemicals
- 18-20**
Teddington (G-B) 4th Inter. Conf. on Quantitative Surface Analysis — Techniques and Applications
- DEZEMBRO**
- 9-13**
Geneva (S) Parasitis 86
Intern. Exhibit. of Industries and Technol. for Industrial Pest Control — Agricult. — Plant Protection—Industry—Public Health
- 10-11**
Cambridge (G-B) Interaction — Induced Spectra in Dense Fluids and Disordered Solids
- ?**
Paris (F) Interchimie Congress "L'informatique et La Chimie"
- ?**
Paris (F) 4e Congres de Chimie Analytique — 36e Congres du Gams
- JANEIRO 1987**
- 1-?**
Nanquim (China) IUPAC: 25th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC)
- FEVEREIRO**
- 4-6**
Nice (F) Fórmula — 1st Inter. Forum on Physico Chem. of Interfaces and Formulation of Chemical Specialities
- 8-12**
Melburne (Austrália) 16th Australian Polymer Symposium
- ABRIL**
- 6-9**
Bilthoven (H) Euchem Conf. on Mass Spectrometric of High Molecular Weight Compounds
- 7-9**
Cambridge (G-B) Brownian Motion
- MAIO**
- 1-?**
Ghet (B) 2nd Inter. Symp. on Quatitative Luminescence Spectrometry in Biomedical Sciences
- 10-15**
Aussois (F) Euchem Symp. on Unusual Methodologies in Organic Synthesis: Sonochemistry, Piezochemistry, High Temperature Chemistry
- 11-13**
Baden-Baden (RFA) Anakon 87
- 17-22**
Tóquio (J) Chemrawn VI— World Conf. on Advanced Materials Needed for Innovations — Energy, Transportation and Communic.
- JUNHO**
- 1-?**
Perúgia ou Assis (I) Euchem Conf. on Microaggregates in Homogeneous Solution: Structure an Reactiv.
- 29-3/7**
Seoul (Coreia) Asian Chemical Congress 87 Seoul (Aschem Seoul) — Challenge in Chemistry for Asian Development
- JULHO**
- 7-10**
Roma (I) World Conference on Chemical Accidents
- 7-10**
Manchester (G-B) "Hydrometallurgy 87"
- 13-16**
Praga (Checosl.) Polymer-Supported Organic Reagents and Catalysts
30th Symposium on Macromolecules
- 13-17**
Darmstad (RFA) Symposium on Carbohydrates Chemistry, Biochemistry, Technology

13-18 Sófia (Bulgária)	IUPAC 87 31st International Congress of Pure and Applied Chemistry	OUTUBRO	
21-26 Pequim (China)	25th International Conference on Coordination Chemistry	1-?	Euchem Conf. Biotechnology in Chem. — Bio — Catalysis and Bioprocess Engin.
26-31 S. Paulo (Brasil)	9th International Conference on Chemical Education — IX. ICCE	7-9 Frankf.-Hoechst (RFA)	Organische Elektrochemie
AGOSTO		19-23 Stuttgart (RFA)	Ecasia 87 European Conf. on Application of Surface and Interface Analysis
16-21 Heidelberg (RFA)	11th International Congress of Heterocyclic Chemistry	1988 MARÇO	
24-28 Munique (RFA)	8th Inter. Symp. on Cationic Polymerizat. and Related Processes	28-30 Durham (G-B)	Solvation
24-28 Viena (Áustria)	6th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy	JUNHO	
25-30 Pequim (China)	8th Inter. Conference on Computers in Chemical Research and Education	5-11 Frankfurt (RFA)	Inter. Meeting of Chem. Engineering and Achema — Chem. Engin. Exhibition Cong.
30-4/9 Praga (Checosl.)	9th Inter. Cong. of Chem. Engin., Chem. Equipment Design and Autom. — Chisa 87	26-1/7 Calgary (Can.)	9th Congress on Catalysis
SETEMBRO		SETEMBRO	
6-11 Hamburgo (RFA)	3rd International Congress on Hormones and Cancer	1-? Aachen (RFA)	19. Fatipec-Kongress
7-11 Paris (F)	Euroanalysis VI European Conf. on Analytical Chem.	18-23 Viena (Áustria)	17th International Symposium on Chromatography
14-16 Birmingham (G-B)	Dynamics of Elementary Gas Phase Reactions	1989 AGOSTO	
21-25 Castle Becl. (Checosl.)	10th Symp. on Industrial Crystallization	31-? Wiesbaden (RFA)	11th International Symposium on Microchemical Techniques

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º 1000 LISBOA, ou telefone para 57 26 16 ext 266 (Eng.ª Matilde Marques)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00

Capa 4 (a duas cores)	35 000\$00
------------------------------------	-------------------

