AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DE PIGMENTO PRETO DE CARVÃO VEGETAL EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE

Maurício César Ferreira Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo
2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

APLICAÇÃO DE PIGMENTO PRETO DE CARVÃO VEGETAL EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE

Maurício César Ferreira Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

À minha esposa, grande amiga e companheira, Claucilene Brito Pereira Santos, que mesmo durante as dificuldades soube compreender e estimulou-me a prosseguir.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela saúde, oportunidade e disposição concedida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pela orientação, tempo e grande paciência a mim dedicados.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN- SP), pela estrutura disponibilizada para o desenvolvimento do trabalho e especialmente ao (CTR) pela disponibilidade dos equipamentos.

À empresa Radici Plastics pela estrutura cedida e pela disposição da mão de obra de seus funcionários.

À digníssima, Sra. Jane Campos diretora geral da Radici Plastics unidade Araçariguama S.P. pela autorização para realização das análises.

Ao químico, Evaldo Benedito Tavares, coordenador técnico na Radici Plastics pelo auxilio nas caracterizações das amostras.

Ao Dr. Hélio Wiebeck pela participação no exame de capacidade e seminário de área e grande contribuição técnica.

Ao doutorando Rogério Reis e amigos que conheci aqui no IPEN os quais ficarão eternizados.

Ao IPT pelo auxílio nas caracterizações das amostras.

“Os homens são feitos de carne, mas, às vezes, precisam viver como se fossem de ferro”

Sigmund Freud

APLICAÇÃO DE PIGMENTO PRETO DE CARVÃO VEGETAL EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE

Maurício César Ferreira Santos

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o desenvolvimento de um pigmento vegetal preto que possui características semelhantes aos já existentes no mercado de transformação de termoplásticos. Atualmente o pigmento preto mais utilizado nas indústrias de transformação de termoplásticos é o negro de fumo, cujo processo de obtenção gera muitos resíduos tóxicos e quando liberados na atmosfera aumenta a poluição do ar. O pigmento em estudo possui a estrutura química formada por 97% de carbono proveniente da moagem e micronização do carvão vegetal. Os objetivos do presente trabalho foram estudar a obtenção do pigmento preto de origem do carvão vegetal, estudar o desempenho deste pigmento comparando-o com o negro de fumo usado atualmente nas indústrias, incorporação do pigmento obtido em polietileno de baixa densidade (PEBD), caracterização do produto obtido e estudo da influência da radiação ionizante no PEBD mais pigmento preto. Como matérias prima foram utilizadas o carvão vegetal (pigmento preto) e o polietileno de baixa densidade (PEBD). Posteriormente, o pigmento preto obtido foi incorporado ao PEBD pelo processo de injeção e caracterizado em relação a sua estabilidade durante processamento, dispersão, migração e cobertura pigmentar. Também foram realizados testes mecânicos com as amostras não irradiadas e as irradiadas em doses de radiação de 100, 200, 300 e 400kGy. O pigmento foi obtido por meio da moagem do carvão vegetal, sua obtenção é menos nociva ao meio ambiente, visto que o mesmo não é um subproduto do petróleo como o negro de fumo e sim um derivado da madeira que é um produto renovável. É importante salientar que é possível canalizar o descarte de maneira inadequada da madeira para uma linha produtiva, produzindo assim o carvão o qual é matéria prima para este pigmento e assim ser inserido em cadeia produtiva. Apesar da aplicação em matriz polimérica ter sido maior que a do negro de fumo 1,4%, o mesmo é de fácil obtenção, proveniente de uma fonte renovável, sendo de baixo custo além de

apresentar propriedades colorimétricas compatíveis e próximas às do negro de fumo. Em relação à incorporação do pigmento na matriz polimérica durante o processo de injeção, o mesmo foi de fácil incorporação distribuindo-se de maneira homogênea. Em relação às amostras irradiadas pode-se dizer que houve ganhos na maioria das propriedades estudadas. Dependendo do tipo de artefato a ser fabricado e de quais propriedades são mais importantes, pode-se irradiá-lo em dose mais adequada.

APPLICATION OF PIGMENT BLACK CHARCOAL IN LOW DENSITY POLYETHYLENE AND INFLUENCE OF THE IONIZING RADIATION

Maurício César Ferreira Santos

ABSTRACT

In this work was studied the development of charcoal black pigment which has characteristics similar with those already used in the market of thermoplastics processing. Nowadays, the black pigment most used is the carbon black which generates many toxic residues that when released into the atmosphere increases air pollution. This pigment has 756t aims of this research were to study the obtainment of charcoal black pigment; the performance of this pigment by comparing it with the carbon black; the incorporating the pigment obtained in low density polyethylene (LDPE) and the characterization of the product and the influence of the ionizing radiation on. At first the black pigment obtained was incorporated into LDPE and characterized in relation at their stability during injection, dispersion, migration and color coverage. Mechanical tests were also realized with non irradiated and irradiated samples at irradiation doses of 100, 200, 300 and 400kGy. It was easy the incorporation of the pigment into the polymeric matrix during the injection process. The obtainment charcoal black pigment is less harmful to the environment, since it is not an oil product as carbon black but by incomplete combustion of wood. Thus it will be produced charcoal for the production of the pigment to be inserted in the industrial chain. Despite using 1.4% of this pigment, it is easy to obtain, from a renewable source, and low cost besides presenting colorimetric properties compatible with the carbon black. Regarding the irradiated samples can be said that there was an increase in the majority of properties studied. Depending on the intended use of the polymer can irradiate it in the most appropriate dose which had improvement in their properties.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....13
2 OBJETIVOS.....15
3 REVISÃO DA LITERATURA..... 16
3.1 Conceito de polímeros.....16
3.2 Terminologias.....18
3.3 Estrutura molecular dos polímeros.....23
3.4 Forças moleculares em polímeros.....23
3.5 Diferentes tipos de polímeros.....24
3.5.1 Polímeros de cadeia carbônica.....25
3.5.2 Polímeros de dienos.....25
3.5.3 Polímeros estirênicos.....26
3.5.4 Polímeros clorados.....26
3.5.5 Polímeros fluorados.....27
3.5.6 Polímeros acrílicos.....27
3.5.7 Polímeros ésteres.....28
3.5.8 Poli(fenol-formaldeido).....28
3.5.9 Polímeros de cadeia heterogênea.....28
3.5.10 Poliamida.....30
3.6. Polietileno de baixa densidade.....31
3.6.1 Representação esquemática das cadeias de alguns polietilenos.....33
3.6.2 Principais características do polietileno.....33
3.7 Produção de carvão vegetal no Brasil.....34
3.8 Negro de fumo e algumas classificações.....38
3.8.1 Composição do negro de fumo.....39
3.8.2 Aplicações do negro de fumo.....39
3.9 Pigmento vegetal.....40
3.10 Conceito de radiação.....40
3.10.1 Radiação não ionizante.....41
3.10.2 Radiação ionizante.....41
3.11 Aceleradores de elétrons.....42

4 MATERIAL E MÉTODOS.....44
4.1 Matéria prima utilizada 44
4.2 Preparação do pigmento.....44
4.3 Preparação da amostra.....45
4.4 Processo de injeção.....45
4.5 Estabilidade durante o processo.....46
4.6 Propriedades colorimétricas analisadas.....47
4.6.1 Teste de dispersão.....48
4.6.2 Teste de migração.....48
4.6.3 Teste de verificação do poder tintorial e cobertura.....49
4.7 Caracterização e determinação dos constituintes químicos por raios X.....49
4.8.Ensaios mecânicos.....50
4.9 Irradiação das amostras.....50
4.10 Determinação granulométrica do pigmento preto de carvão vegetal por difração de raios laser.....51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....52
5.1 Estabilidade durante o processo de injeção.....52
5.2 Propriedades colorimétricas.....52
5.2.1 Dispersão.....52
5.2.2 Teste de migração.....53
5.2.3 Verificação do poder tintorial e cobertura pigmentar.....55
5.3 Ensaios mecânicos.....58
5.3.1 Resistência ao impacto.....58
5.3.2 Resistência à tração.....59
5.3.3 Módulo de elasticidade.....60
5.4 Determinação granulométrica por difração de raios laser.....61
5.5 Caracterização e determinação dos constituintes químicos.....61
6 CONCLUSÃO.....63
7 TRABALHOS FUTUROS 64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Propriedades (T_g) versus massa molecular.....17
Figura 2 - Reação de propagação do polietileno.....33
Figura 3 - Esferulito de polietileno após reação de propagação.....33
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura do negro de fumo em matriz polimérica.....38
Figura 5 - Esquema da injetora e parâmetros de processo de injeção do PEBD.....46
Figura 6 - Injetora Batenfeld, modelo TM 1000/525-100 utilizada na injeção dos corpos de prova das amostras estudadas neste trabalho.....47
Figura 7 - Espectrofotômetro utilizado para realização das leituras colorimétricas.....48
Figura 8 – Cabine de luz utilizada para verificação da cobertura e poder tintorial 49
Figura 9 – Máquina universal de ensaios (tração e flexão) modelo-Instron-3367com dinamômetro com célula de carga de 2000 kgf 50
Figura 10 – Pêndulo de impacto modelo –Zwicck Al 03 de 0,5 a 5,0 joules.....50
Figura 11 – Tampas rosqueáveis e corpos de prova de PEBD contendo 1,4% de pigmento de carvão vegetal após injeção.....52
Figura 12 – Plaquetas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal para análises colorimétricas gerais.....53
Figura 13 – Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 15 dias 54
Figura 14 - Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 40 dias 54
Figura 15 - Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 60 dias 55
Figura 16 - Plaquetas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal para realização dos testes em cabine de luz 56
Figura 17 – Porcentagens dos aumentos da resistência ao impacto das amostras de PEBD com 1,4% do pigmento vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses.....59
Figura 18 – Porcentagens dos aumentos da resistência à tração das amostras de PEBD com 1,4% do pigmento vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses.....59
Figura 19 – Porcentagens dos aumentos no módulo de elasticidade das amostras de PEBD com 1,4% de pigmento vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses.....60
Figura 20 – Tamanho médio dos grânulos e populações encontradas.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de processo da injetora 45
Tabela 2 - Leitura colorimétrica e suas variáveis, realizadas nas plaquetas injetadas em PEBD com 1,4% do pigmento de carvão vegetal.....57
Tabela 3 - Resultados dos ensaios mecânicos e colorimétricos dos corpos de prova de PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal.....58
Tabela 4 – Resultados da caracterização e determinação dos constituintes químicos do pigmento de carvão vegetal.....62

SIGLAS

PE - Polietileno

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEAD - Polietileno de alta densidade

PER - Polietileno tereftalato

PA 6 - Poliamida 6

PA.6.6 - Poliamida 6.6

PP - Polipropileno

PC - Policarbonato

PVC - Policloreto de vinila

PS - Poliestireno

PPVC - Policloreto de vinila plastificado

EPDM - Etileno propileno

BuLi - Butil lítio

ABS - Acrilonitrila butadieno estireno

PVDC - Policloreto de vilideno

PTFE - Politetrafluoroetileno

PVF - Polifluoreto de vinila

PVA - Poliacetato de vinila

PMMA - Polimetilmetacrilato

PAN - Poliacrilonitrila

PVAI - Poliácool vinílico

PHFP - Polihexafluoropropileno

PCTFE - Policlorotrifluoroetileno

SIS - Estireno isoprenoestireno

PIRFV - Poliéster reforçado com fibra de vidro

DOP - Dioctil ftalato

MM - Massa molecular ou massa molar

TE - Termoestabilizante

1 INTRODUÇÃO

Ultimamente as indústrias vêm absorvendo cada vez mais a ideia de desenvolvimento sustentável por meio da boa aplicação dos recursos naturais, após décadas de destruição o conceito de ecologicamente correto vem ganhando cada vez mais espaço na vida do ser humano. Diante da avalanche de sintomas apresentados pelo planeta, o desenvolvimento de produtos ecologicamente correto, tornou-se uma alternativa que, poderá contribuir para a preservação do meio ambiente e suprimento das necessidades industriais. Explorar fontes de recursos renováveis é o caminho a ser trilhado pelas indústrias que pretendam manter volume produtivo e clientela sem agredir o meio ambiente. Neste trabalho foi estudado o desenvolvimento de um pigmento preto o qual possui características semelhantes ao negro de fumo usado nas indústrias de transformação de termoplásticos, também possui outros diferenciais que poderão conferir a este uma fatia no consumo no mercado brasileiro. É importante saber que o pigmento preto utilizado nas indústrias de transformação de termoplásticos no mundo é conhecido como negro de fumo, também conhecido como negro de carbono, o qual é constituído por partículas finamente divididas, que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. Dentre os processos de obtenção deste produto está a pirólise do piche (refugo do petróleo) onde este é convertido a gasolina, de cujo processo muitos resíduos tóxicos são liberados na atmosfera aumentando assim o índice de poluição no planeta. A pirólise do piche também dá origem à fuligem, que é usada como pigmento preto (negro de fumo tóxico). A fuligem contém teores de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), que podem chegar a 30% de concentração e são comprovadamente carcinogênicos, enquanto no negro de fumo os teores de PAH são menores [1].

O pigmento em estudo possui a estrutura química formada por 97% de carbono proveniente da moagem e micronização do carvão vegetal isento de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O processo de mistura deste com o polímero foi o termomecânico, isto é, homogeneizados e submetidos ao processo de injeção onde os percentuais foram 1,4% de pigmento vegetal (percentual que mais aproximou do desempenho do negro de fumo) e 98,6% de PEBD e suas respectivas temperaturas de processo. Outra característica que deve ser levada em consideração é a resistência térmica que este pigmento possui, pois o mesmo é produto de uma matéria prima que sofreu combustão em temperaturas superiores aos pontos de fusão das resinas (PE, PP, PA6, PA66), este não sofrerá degradação térmica em sua estrutura durante o

processamento com tais resinas. Pretende-se avaliar a produção deste pigmento vegetal para aplicações industriais no mercado de transformação de termoplástico mediante os resultados favoráveis das análises e caracterizações já obtidos. Outro ponto que foi considerado foi o fato de ser industrial e economicamente viável, dois pontos intrínsecos, pois é de fácil obtenção e de baixo custo. A resina utilizada neste estudo foi o polietileno de baixa densidade e o processo de transformação foi o de injeção.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

- estudar a obtenção do pigmento de origem vegetal;
- estudar o desempenho deste pigmento comparando-o com o negro de fumo usado atualmente nas indústrias;
- realizar a incorporação do pigmento obtido no polietileno de baixa densidade;
- estudar a caracterização do produto obtido;
- estudar o comportamento do (PEBD) com o pigmento já incorporado frente à radiação ionizante.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A reciclagem desperta a importância da preservação dos recursos naturais, evitando o desperdício dos mesmos e a poluição dos rios, ou seja, toda alteração das propriedades naturais do meio ambiente que seja prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos efeitos da poluição causada por agentes de qualquer espécie. A reciclagem é a recuperação de resíduos mediante uma série de operações, que permitem, em alguns casos, que materiais processados sejam reaproveitados como matéria prima para beneficiar ou para diminuir a quantidade dela virgem quando comercializada, podendo baratear o seu custo [2,3].

O negro de fumo é o pigmento mais usado no mundo, entretanto, ainda não foi encontrado um substituto ou com aplicações semelhantes, pois a capacidade de melhorar inúmeras propriedades dos polímeros fazem com que este continue prevalecendo como uma carga ainda muito utilizada nas indústrias em geral, fazendo-se necessário a busca incansável por produtos provenientes de fontes renováveis que possam oferecer um pigmento para competir com o negro de fumo [3].

O plano siderúrgico nacional estabeleceu áreas de remanejamento florestal que chegam a quase 116.000 hectares sendo a maior parte destas áreas no estado de Minas Gerais, onde é plantado o eucalipto para produção de carvão com objetivo de atender a indústria siderúrgica nacional, o replantio dessas área de maneira sistemática demonstra o cunho ambiental amadurecido que o pais vem alcançando nos últimos anos [4].

3.1 Conceito de polímeros

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição [5,6]. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, de sua massa molar. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar é de se esperar grande variação em suas propriedades.

Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. No decorrer deste trabalho será apresentada, de forma esquemática, a variação de uma propriedade física geral (por ex., T_g) com o aumento da massa molar. A variação é assintótica (crescente, como apresentado, ou decrescente), tendendo para um valor que normalmente é o usado para referenciar (FIG.1) [7] .

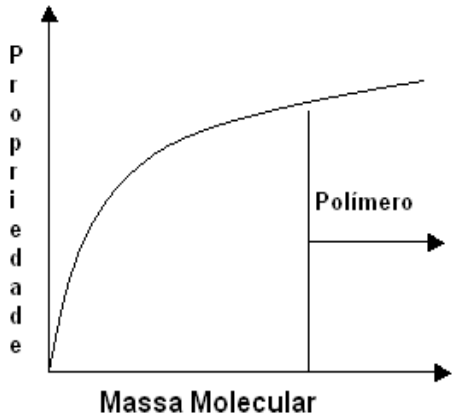


FIGURA 1 – Propriedade (T_g) versus massa molecular

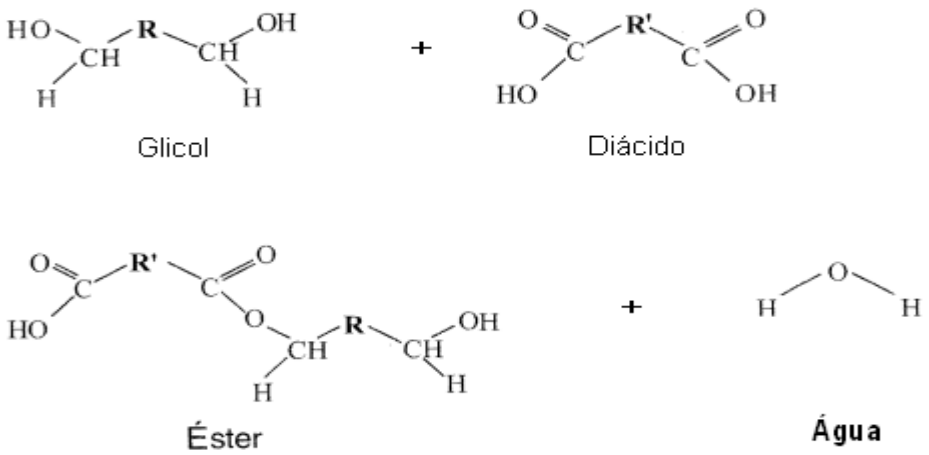
Várias propriedades apresentadas pelos polímeros variam de forma característica.

Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2. A bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas [7].

a) Grupos funcionais reativos

Moléculas com dois ou mais grupos funcionais reativos podem, em condições propícias, reagir entre si muitas vezes, produzindo uma macromolécula isto é, um polímero.

Ex.: Glicol + Diácido ➔ Poliéster + Água



A molécula de éster formada ainda contém dois grupos funcionais reativos, que podem reagir levando à extensão da cadeia polimérica.

b) Duplas ligações reativas

Moléculas com duplas ligações reativas podem ter a ligação instabilizada, dissociada com a formação de duas ligações simples [7].

3.2 Terminologias

Na área técnico-científica de polímeros, é usada uma extensa série de termos técnicos cujos conceitos são internacionalmente aceitos, seguem a continuação os mais importantes:

Polímero - material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molar (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros). Macromolécula formada pela união de moléculas simples, ligadas por ligação covalente.

Macromolécula - uma molécula de alta massa molar, mas que não tem necessariamente em sua estrutura uma unidade de repetição.

Monômero - molécula simples que dá origem ao polímero. Deve ter funcionalidade de no mínimo 2 (ou seja, ser pelo menos bifuncional).

Mero - unidade de repetição da cadeia polimérica.

Grau de polimerização (GP) - número de unidades de repetição da cadeia

polimérica. Normalmente o grau de polimerização é acima de 750.

Massa molar do polímero (MM)➔MM = $GP \times MM_{mero}$ - polímeros de interesse comercial apresentam geralmente MM > 10.000.

Massa molecular média (MM) - durante a reação de polimerização há a formação de cadeias poliméricas com tamanhos diferentes (umas crescem mais que outras, de maneira estatística). Pode-se estimar a massa molar média da amostra conhecendo-se o grau de polimerização médio, i.e., MM = $GP.MM_{mero.}$

Oligômero - polímero de massa molar baixa (normalmente para MM < 10.000).

Homopolímero - polímero cuja cadeia principal é formada por um único mero (ou polímero formado a partir de um único monômero). Ex.: PE, PP, PVC.

Copolímero - polímero onde a cadeia principal é formada por dois meros diferentes. Ex.: SBR (borracha sintética de estireno-butadieno).

Terpolímero - polímero onde a cadeia principal é formada por três meros diferentes. Ex.: ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno). No meio industrial, terpolímeros são usualmente referenciados como copolímeros.

Polimerização ou síntese de polímeros - conjunto de reações químicas que provocam a união de pequenas moléculas por ligação covalente, com a formação de um polímero.

Polímeros de cadeia carbônica - polímeros que apresentam somente átomos de carbono na cadeia principal. (Obs.: Heteroátomos podem estar presentes em grupos laterais da cadeia).

Polímeros de cadeia heterogênea - polímeros que apresentam, além de carbono, outros átomos (heteroátomo) na cadeia principal (formando um heteropolímero).

Polímeros naturais orgânicos - polímeros sintetizados pela natureza. Ex.: borracha natural, celulose, etc.

Polímeros artificiais - polímeros naturais orgânicos modificados pelo homem por meio de reações químicas. Ex.: acetato de celulose, nitrato de celulose, etc.

Polímeros sintéticos - polímeros sintetizados pelo homem. Ex.: PE, PS, PVC, etc. [7].

Polímeros naturais inorgânicos - ex.: diamante, grafite, etc. Polímeros sintéticos inorgânicos - ex.: ácido polifosfórico, etc. Polímeros semi-inorgânicos sintéticos - ex.: silicone.

Biopolímeros - esta terminologia pode assumir dois significados: Polímeros biologicamente ativos, como por exemplo, proteínas, ou polímeros sintéticos utilizados em aplicações biológicas ou biomédicas, como por exemplo, o silicone, Teflon [5].

Plásticos - material polimérico de massa molar elevada, sólido como produto acabado.

Os plásticos podem ser subdivididos em: termoplásticos e termofixos

Termoplástico - plástico com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeito a um aumento de temperatura e pressão. Quando é retirado desse processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Essa alteração é uma transformação física, reversível. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. São fusíveis, solúveis e recicláveis. Ex. polietileno (PE), poliestireno (PS), poliamida (Nylon), etc.

Termofixo (ou Termorrígido) - plástico que com o aquecimento amolece uma vez, sofre o processo de cura (transformação química irreversível), tornando-se rígido. Posteriores aquecimentos não alteram mais seu estado físico (não amolece mais). Após a cura, ele é infusível e insolúvel. Ex.: baquelite, resina epóxi.

Cura - mudança das propriedades físicas de uma resina por reação química, pela ação de um catalisador e/ou calor e um agente de cura. A cura gera a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional. Antes da cura, o termorrígido é um oligômero (MM < 10.000) na forma de um líquido viscoso ou em pó. Este termo é preferencialmente utilizado para termofixos [7].

Fibra - termoplástico orientado com a direção principal das cadeias poliméricas posicionadas paralelas ao sentido longitudinal (eixo maior). Deve satisfazer a condição geométrica do comprimento de ser no mínimo cem vezes maior que o diâmetro (L/D > 100).

Elastômero - polímero que à temperatura ambiente pode ser deformado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço,

deve voltar rapidamente ao tamanho original.

Borracha - um elastômero natural ou sintético.

Borracha crua - borracha que ainda não sofreu o processo de vulcanização; sem nenhum aditivo. Nesta fase ela é um termoplástico.

Vulcanização - processo químico de fundamental importância às borrachas introduzindo a elasticidade e melhorando a resistência mecânica. Esta se dá por meio da formação de ligações cruzadas entre duas cadeias. O enxofre é o principal agente de vulcanização.

Borracha vulcanizada - borracha após passar pelo processo de vulcanização.

Borracha regenerada - borracha vulcanizada, que por processos químicos pode ser novamente processada e reaproveitada. Processo químico que visa à destruição da rede tridimensional formada durante a vulcanização. Esse processo nem sempre é econômico.

Aditivo - todo e qualquer material adicionado a um polímero visando uma aplicação específica. A característica dos polímeros aceitarem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente importante, não só para melhorar suas propriedades físico-químicas, mas também, para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações, tanto novas quanto para substituição de materiais tradicionais.

Carga - usada como enchimento, principalmente visando à redução de custo. Ex.: talco, caulim, serragem, outros polímeros reciclados [7].

Carga reforçante - sua adição confere ao composto melhores propriedades mecânicas, principalmente aumentando o módulo de elasticidade (em tração e em flexão) e a resistência mecânica. São subdivididas em fibrosas e particuladas. Ex.: Fibra de vidro, cargas cerâmicas (tratadas ou não).

Plastificante - normalmente são líquidos utilizados para aumentar a flexibilidade e a distensão do composto, na temperatura de utilização da peça pronta. Ex.: dioctil ftalato (DOP) para PVC, produzindo o PVC plastificado (PPVC).

Lubrificante - aditivo utilizado para reduzir a viscosidade durante o processamento pela lubrificação das cadeias. Este efeito só deve acontecer na temperatura de processamento, e não alterar as propriedades do composto na temperatura de aplicação da peça. Ex.: Ceras parafínicas.

Estabilizante - os polímeros, por serem orgânicos, são sensíveis à temperatura e cisalhamento, degradando-se principalmente por oxidação (que por sua vez pode

gerar cisão de cadeia ou geleficação, isto é, formação de ligações cruzadas). A adição de estabilizantes térmicos de atuação, em curto e longo prazo, em alguns casos é fundamental.

Estabilizante térmico (por ex., à base de estanho, cádmio e zinco) para PVC.

Pigmento - material orgânico ou inorgânico usado para colorir. Os polímeros aceitam uma extensa gama de cores, sendo isto muito utilizado pelos "desigers" para aumentar o apelo visual e de comercialização.

Composto - a mistura do polímero com aditivos. A escolha dos aditivos e quantidades certas para a confecção de um composto balanceado e economicamente viável é de fundamental importância, sendo o item mais cobiçado e bem guardado na indústria de compostagem [7,8].

Plásticos reforçados - uma matriz polimérica com uma carga reforçante dispersa. Para maior desempenho mecânico, são normalmente fibrosos. Ex.: Poliéster insaturado reforçado com fibra de vidro (PIRFV).

Espumas - plásticos feitos na forma celular por meios térmicos, químicos ou mecânicos. São utilizados principalmente para isolamento térmico e acústico, com densidade entre 0,03 a 0,3g/cm^3. Ex.: Isopor - espuma de poliestireno. Podem ser de célula aberta ou fechada, termoplásticos ou termofixos, rígidos ou flexíveis, etc.

Adesivo - substância (normalmente polimérica) capaz de manter materiais unidos (colados) por adesão superficial. Podem ser tanto rígidos quanto flexíveis.

Placa (chapa) - forma na qual a espessura é muito menor que as outras duas dimensões (largura e comprimento).

Filme - termo usado para placas com espessura inferior a 0,254mm (um centésimo de polegada).

Mistura mecânica ou blenda polimérica - mistura física de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes. A interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (intermolecular). Assim, a separação dos polímeros integrantes da blenda polimérica por ser feita por meio de processos físicos (por ex., solubilização e precipitação fracionadas).

Degradação - qualquer fenômeno que provoca uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e consequentemente diminuição das propriedades físico-mecânicas. Modificação química destrutiva, com

a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Ex.: Oxidação, hidrólise, cisão de cadeia, etc. [7,8].

3.3 Estrutura molecular dos polímeros

Para haver uma melhor compreensão relacionadas à estrutura molecular dos polímeros, é necessário o conhecimento de termos rotineiramente utilizados na produção, pesquisa e desenvolvimento de materiais poliméricos. O conhecimento desses conceitos básicos é de fundamental importância para o entendimento das características particulares de cada polímero, sua seleção adequada e sua aplicação comercial [7,8].

3.4 Forças moleculares em polímeros

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula formada a partir de unidades de repetição (meros), ligadas por ligações primárias fortes. Essas ligações são chamadas intramoleculares, pois dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente sendo do tipo covalente. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas ou segmentos de uma mesma cadeia se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares, ligações moleculares primárias ou intramoleculares, os átomos de uma molécula estão ligados entre si por ligações primárias fortes, podendo ser de vários tipos:

Iônica ou eletrovalente: Neste caso; um átomo com apenas um elétron na camada de valência cede este elétron para outro átomo com sete elétrons em sua última camada, para que ambos satisfaçam a "regra dos octetos". Essas ligações iônicas ocorrem nos ionômeros, que são termoplásticos contendo grupos carboxílicos ionizáveis, que podem criar ligações iônicas entre as cadeias.

Coordenada: Nesta ligação, um átomo contribui com um par de elétrons para a formação da ligação, ocorrendo em polímeros inorgânicos ou semi orgânicos [7].

Metálica: Pouco comum em polímeros. Ocorre quando íons metálicos são incorporados ao polímero.

Covalente: A ligação covalente consiste no compartilhamento de dois elétrons entre os átomos, sendo a mais comum em polímeros determinando as forças intramoleculares. Ligações covalentes normalmente envolvem curtas distâncias e altas energias, algumas ligações covalentes, sua distância média de ligação e sua

energia de ligação. Esses se encontram em uma faixa próxima de 1,5 Angstrons e 100 k/mol. Comumente ordena-se o tipo de ligação covalente com relação à sua energia de ligação. A ligação simples C-C é a ligação covalente mais comum, presente na maioria dos polímeros. O polietileno tem sua cadeia principal formada exclusivamente por esse tipo de ligação. Tomando-a como referência, pode-se prever a estabilidade de qualquer polímero com relação ao PE, analisando as demais ligações presentes e comparando-as com a ligação C-C. Menores valores de energia indicam ligações mais instáveis e vice-versa. Quando a ligação mais instável está posicionada em grupos laterais, sua quebra pode gerar a perda de parte do grupo lateral, ocasionando a degradação do polímero. Isso ocorre na degradação do PVC, onde, durante o aquecimento, é retirado o átomo lateral de cloro, formando-se ácido clorídrico e deixando na cadeia polimérica uma dupla ligação C=C. Muito mais sério se torna quando a ligação mais instável está inserida na cadeia principal. Sua ruptura quebra a cadeia polimérica em duas partes, reduzindo a massa molecular média e, por conseguinte as propriedades mecânicas. As pontes de enxofre presentes em borrachas vulcanizadas com S são ligações instáveis, que podem ser atacadas gerando o envelhecimento da borracha, como também pode ser usada para a sua reciclagem, na obtenção da borracha regenerada. A alta instabilidade das ligações O-O presentes em peróxidos os tornam excelentes iniciadores, que por decomposição térmica são usados comercialmente na iniciação de reações de polimerização ou de formação de ligações cruzadas, sempre via radicais livres [7,8] .

3.5 Diferentes tipos de polímeros

O desenvolvimento científico gerou até o momento um grande número de polímeros para atender às mais diversas áreas de aplicações. Muitos desses são variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas. Assim é possível listar uma série deles, agrupados de acordo com uma determinada classificação. Nesta subunidade abordam-se quatro diferentes classificações usualmente empregadas, isto é, quanto à estrutura química, seu método de preparação, suas características tecnológicas e quanto ao seu desempenho mecânico.

Dentro desta classificação analisa-se o polímero por meio da estrutura química do seu mero. Duas subdivisões em princípio são possíveis: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea [8].

3.5.1 Polímeros de cadeia carbônica

Poliolefinas são polímeros originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Dentro desta classificação, tem-se: polietileno (de baixa e alta densidade), polipropileno (PP), poli-4-metil-penteno-1 (TPX), polibuteno ou polibutileno, e poliisobutileno. Os dois primeiros são comumente utilizados, representando pelo menos metade de todo o polímero produzido no mundo. O elastômero mais importante desta classe é o copolímero de etileno propileno dieno (EPDM), com uma cadeia principal olefínica saturada. Para permitir a vulcanização com enxofre, usa-se monômero de dieno em baixa concentração (- 2%). Normalmente usa-se o Norbornadieno, que é uma molécula cíclica com duas insaturações. Isso deixa a dupla ligação residual como grupo lateral da cadeia principal. Se houver ataque às duplas ligações restantes, após a vulcanização a cadeia principal não será atingida. Excelente estabilidade térmica ao ozônio e solventes. Usados em: pneus, revestimento de fios e cabos elétricos, sola de sapatos [7,8].

3.5.2 Polímeros de dienos

Polímeros derivados de monômeros com dienos, duas duplas ligações carbono-carbono reativas geram cadeias poliméricas flexíveis, com uma dupla ligação residual passível de reação posterior. Esses polímeros são borrachas que podem ser vulcanizadas com enxofre, fazendo-se uso da dupla ligação residual presente no mero. Por outro lado, essa alta reatividade conduz à reação com o oxigênio ou ozônio do ar, catalisado pela temperatura, determinando uma relativa baixa estabilidade térmica devido à oxidação. Como exemplos têm-se:

Polibutadieno (BR). Durante a polimerização há a formação de isômeros, que se catalisados com n-BuLi, apresentam em média isômeros de cis=35%, trans=55% e vinil = 1 0%. Normalmente é usado em conjunto ou com borracha natural ou com SBR, em níveis inferiores a 50%, quando se requer maior elasticidade. Aplicações: pneus (sempre em conjunto com NR ou SBR).

Policloropreno (Neoprene, CR) Polimerização em emulsão com a formação de isômeros cis=85% e trans=15%. Melhor resistência a óleos, ozônio e ao calor que a borracha natural. Aplicações: artigos expostos ao intemperismo, ozônio, água do mar, etc.

Borracha Nitrílica (NBR). Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila com 18% a 40% de acrilonitrila. Boa resistência a gasolina. Aplicações: mangueiras e demais itens em contato

com gasolina em automóveis.

Borracha poli(-cis-isopreno) é um produto natural obtido do coágulo do látex da seringueira. Como sua massa molar é muito alta, torna-se necessário sua redução prévia por meio da malaxagem com a ajuda de agentes peptizantes. A seguir, usando misturadores internos do tipo bambury, são misturados os demais componentes da formulação, que podem ser: Agente de vulcanização (enxofre, peróxidos, etc.), ativadores e aceleradores da vulcanização, cargas de reforço (negro-de-fumo, fibras, etc.), cargas inertes (minerais, tais como, argilas, barita, talco, carbonato de magnésio, etc.), óleos lubrificantes (plastificantes ou de extensão, tais como, óleos minerais, vegetais, etc.), antioxidantes, antiozonante, etc. Suas principais aplicações são artigos flexíveis: pneus, mangueiras, correias, etc. [8].

3.5.3 Polímeros estirênicos

Dentre os polímeros derivados do estireno o mais importante é o poliestireno (PS), polímero bastante empregado pelo seu custo baixo, facilidade de processamento e propriedades mecânicas boas. Copolímeros envolvendo o estireno também são comuns e os principais são: copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), copolímero aleatório de butadieno-estireno (SBR, borracha sintética), copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) e copolímero em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS). O poliestireno homopolímero na forma expandida produz uma espuma muito comum, conhecida por isopor.

A Borracha sintética de SBR é um copolímero de estireno-butadieno, originalmente desenvolvido para substituir a borracha natural, com concentrações de estireno de 18% a 30% e de fácil processabilidade. Pode ser de três tipos: SBR a quente, polimerizado por emulsão a 50°C, SBR a frio, polimerizado por emulsão a 5^0C, e SBR solução, polimerizado em solução. Aplicações em artefatos flexíveis de baixo custo: pneus, artefatos em geral, etc. [7,8,9].

3.5.4 Polímeros clorados

Monômeros clorados (com um ou mais átomos de cloro) definem uma outra importante classe de polímeros, com boas propriedades mecânicas geradas pelas altas forças intermoleculares devido à polaridade do átomo de cloro. O mais importante

polímero desta classe é o policloreto de vinila (PVC), provavelmente o polímero de maior produção e consumo no mundo. O aumento de um para dois átomos de cloro no mero caso do policloreto de vinilideno (PVDC), aumenta ainda mais as forças intermoleculares, tornando-se uma excelente barreira para gases e vapores. Uma outra maneira de aumentar o número de átomos de cloro é por meio da copolimerização do cloreto de vinila (VC) com o dicloroetileno, para a produção do PVC clorado. Outros copolímeros também são muito utilizados, caso dos copolímeros de cloreto de vinila - cloreto de vinilideno (VC/VDC), usado em embalagens, cloreto de vinila - acetato de vinila (VC/VA), usado para a confecção de discos e cloreto de vinila-acrilonitrila (VC/ AN), para fibras, todos fazendo uso de uma característica específica do segundo comonômero para uma dada aplicação. Assim, o VDC é usado devido às suas boas características de barreira; VA, boa propriedade de fluxo e AN, excelente habilidade da molécula em se orientar durante deformação [7,8].

3.5.5 Polímeros fluorados

Politetrafluoroetileno (PTFE) é o polímero fluorado mais conhecido e empregado devido às suas características de alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e inércia química. Todas essas características vêm das altas forças intermoleculares geradas pela presença de grandes átomos de flúor, que também dão rigidez à macromolecular dificultando mudanças de conformação. Variações dessa estrutura básica geram uma série de outros polímeros com características próprias, como por exemplo: policlorotrifluoroetileno (PCTFE), polifluoreto de vinila (PVF), polifluoreto de vinilideno (PVDF),poli-hexafluoropropileno (PHFP) ou copolímeros do tipo VF/VDF e VDF /HFP (borracha fluorada) [7,8].

3.5.6 Polímeros acrílicos

Nesta classe os polímeros são derivados do ácido acrílico CH_2 = CH-CO-OH e metacrílico CH_2=C(CH)-CO-OH. O principal deles (devido à sua alta transparência) é o polimetilmetacrilato (PMMA), conhecido por acrílico, e a poliacrilonitrila (PAN) (utilizado na fiação). Dos copolímeros, o mais importante é a borracha nitrílica, um copolímero butadieno-acrilonitrila (borracha com alta resistência a combustíveis e solventes orgânicos) [7,8].

3.5.7 Polímeros ésteres

Poliacetato de vinila (PVA) pertence a esta classe, muito utilizado na forma de emulsões aquosas para a confecção de tintas. A partir da desacetilação do PVA, obtem-se o poliálcool vinílico (PVAI), que é um dos poucos polímeros solúveis em água. Copolímeros PVA/PVAI são facilmente obtidos pelo controle do controle do grau de desacetilação induzido no PVA. Uma vantagem deste copolímero é a possibilidade de controle da sua velocidade de dissolução em água (via grau de desacetilação ou conteúdo de PVAl) sendo utilizado para a confecção de cápsulas de medicamentos [7,8].

3.5.8 Poli(fenol formaldeído)

Por se tratar de um polímero de cadeia carbônica, classifica-se aqui também como uma classe especial as resinas de fenol-formaldeído. Estas são obtidas a partir da policondensação de fenol com formaldeído, gerando as resinas Baquelite. Se a relação dos componentes não for equimolar, têm-se as resinas sólidas Novolaca (excesso de fenol) ou as resinas líquidas de Resol (excesso de formaldeído) [7,8].

3.5.9 Polímeros de cadeia heterogênea

Poliéteres, esta classe de heteropolímeros se caracteriza pela presença da ligação éter -C-O-C- na cadeia principal. O poliéter de estrutura química mais simples é o poliacetal (ou poliformaldeído), considerado um termoplástico de engenharia por suas boas propriedades físico-mecânicas. Outro poliéter obtido da policondensação da epicloridrina e do bisfenol-A, que produz as conhecidas resinas epóxi, que são termo fixas. Outros exemplos de menor importância são o polietileno óxido e o polipropileno óxido.

Poliésteres, nesta classe a ligação característica é a ligação éster -CO-O-, podendo gerar cadeias saturadas (formando termoplásticos de engenharia) ou insaturadas (gerando termofixos), dependendo do tipo de material inicial empregado (saturado ou não). Na classe dos termoplásticos temos o usado para extrusão e sopro, politereftalato de etileno (PET), muito empregado para a confecção de vasilhames descartáveis, fllmes e fibras, para injeção o polibutileno tereftalato (PBT). O grande crescimento na utilização de PET em garrafas descartáveis e a poluição que isto tem

gerado ao meio ambiente torna-o atualmente um dos polímeros mais reciclados. Na segunda classe, a dos insaturados, temos os poliésteres insaturados, normalmente empregados reforçados com fibra de vidro (PIRFV), utilizados para a confecção de cascos de barco, pranchas de surf estrutura externa de carros e caminhões, etc.

Policarbonato, a ligação característica neste caso é a ligação -O-CO-O-, sendo normalmente aromáticos com cadeias lineares. O exemplo é o policarbonato (PC), outro termoplástico de engenharia obtido da policondensação do fosgênio e do bisfenol-A. Este é transparente, com excelente resistência mecânica de tração e de impacto. Eram muito utilizados na confecção de placas e chapas transparentes para a substituição do vidro em situações críticas janelas de avião, tetos solares transparentes em edifícios, etc., e com o Plano Real teve um grande crescimento em razão ao aumento nas vendas de discos CD (em substituição aos originais, de "vinil") [7,8].

Poliamidas, a ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda, lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são os Nylons (6; 6.6; 6.10; 11; 12), considerados como termoplásticos de engenharia, muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que esses materiais possuem se deve às ligações do tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH_2 têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água.

Poliuretanos, uma classe razoavelmente versátil é a dos poliuretanos, caracterizados pela ligação -NH-CO-O-, estes polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero.

Aminoplásticos são polímeros derivados de materiais iniciais do tipo aminas. Como exemplos, temos as resinas termofixas de uréia-formaldeído (synteko) e a melaminaformaldeído (fórmica).

Derivados da celulose, partindo-se do produto natural celulose é possível, por

meio de várias reações químicas diferentes, obter-se derivados da celulose com características de um material plástico convencional (e com isso permitindo seu processamento). Assim, da por meio da acetilação obtém-se o acetato de celulose. Outros exemplos são: acetato-butirato de celulose, carboxi-metil-celulose, celulose regenerada.

Siliconas esta classe de heteropolímeros apresenta a ligação -Si-O- formando a cadeia principal. As duas outras ligações do átomo de silício podem ser ocupadas por vários radicais diferentes, produzindo vários tipos de silicones. Destes, o mais comum é o polidimetil silicona (mais conhecido simplesmente por silicone), onde os dois substituintes são radicais metis ($-CH_3$) [7,8,9].

3.5.10 Poliamida

A palavra "Nylon" tem sido aceita como um termo genérico para as poliamidas sintéticas alifáticas. O grupo funcional amida (CONH) é característico para todas poliamidas e as macromoléculas de PA 4.6; PA 6.6; PA 6; PA 6.9; PA 6.10; PA 6.12; PA 11 e PA 12. Essas macromoléculas são segmentos alifáticos lineares unidos por ligações amida/amida para formar cadeias de massa molar numérica média (M_n) entre 11.000 e 40.000 g/mol [10].

As poliamidas são termoplásticos semicristalinos de fácil processabilidade, com boa resistência mecânica e química. Estas poliamidas são diferenciadas por números que indicam a quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. Os polímeros derivados de aminoácidos ou lactamas são designados por um único número, enquanto que os preparados pela reação de diaminas e ácidos dibásicos são designados por dois números, onde o primeiro representa a diamina.

A PA 6, por exemplo, é obtido a partir da caprolactama, um composto orgânico que possui 6 átomos de C na sua composição. A PA 6.6 é obtida a partir do ácido adípico que possui 6 átomos de C na sua estrutura e do hexametilenodiamina que também possui 6 átomos de C.

Apesar das poliamidas 6 e 6.6 serem obtidas de matérias prima diferentes, as suas moléculas são bastante parecidas diferenciando-se apenas pelo número de átomos de C e de grupos amida presentes na molécula [11,12, 13].

3.6 Polietileno de baixa densidade

Na fabricação de filmes de poliolefinas, o PEBD (polietileno de baixa densidade) ganhou a maior importância, uma vez que seu comportamento na fusão e a estabilidade térmica alcançável em sua transformação, trazem condições prévias tão favoráveis na extrusora e injetora isso já é o suficiente para a incorporação do pigmento em estudo. No mundo todo é usado o processo de sopro na fabricação de filmes, mas a maior parte deste é de polietileno [14].

Discorrer sobre polietileno de baixa densidade, atualmente, pode parecer obsolescência, mas não é verdade. Com oitenta anos de idade ele merece toda a nossa consideração, pois foi o precursor desta geração de termoplásticos que ajuda o desenvolvimento tecnológico internacional. Ele foi obtido numa experiência do Dr. A. Michels, da I.C.L. (Imperial Chemicallndustrial Ltd.), em 1933, quando pressurizava uma bomba a 3.000 atm ou 42.000 psi e ocorreu um vazamento. Na tentativa de retornar à pressão original, ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de pó (polietileno). Constatou-se posteriormente que o oxigênio da atmosfera havia catalisado a reação. Os resultados da experiência foram relatados em 1934 por Fawcett e Gibson. A patente do processo pertence, desde 1937 à Fawcett, Gibson, Perrin, Paton, Willians e I.C.L. Esta foi a pioneira na produção do polietileno de baixa densidade, em 1939. A primeira aplicação do polietileno de baixa densidade foi nas indústrias elétricas, na fabricação de cabos submarinos e radares. Após a segunda guerra, o desenvolvimento do polietileno de baixa densidade orientou-se para a fabricação de filmes por extrusão, frascos, brinquedos, dentre outros [15].

A utilização de materiais poliméricos pela humanidade não é nova, eles têm sido usados desde a antiguidade. Contudo, naquela época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados, a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX, os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e de custo baixo, graças à uma engenharia molecular cada vez mais complexa.

Alguns desses polímeros são utilizados como plásticos de engenharia**.** Desde o início dos tempos, vem o homem executando trabalhos de engenharia progressivamente mais complexos, com a finalidade de suprir abrigo e propiciar conforto para si e seus dependentes, protegendo-se dos perigos e das intempéries. O homem no decorrer da história utilizou vários materiais para esses trabalhos de engenharia. Primeiro foi a madeira, seguindo-se a pedra, depois os metais, a cerâmica, o vidro e finalmente, os polímeros. Atualmente, dentre os materiais de engenharia estão incluídos diversos polímeros. A poliamida destaca-se entre os mais importantes, assim como essa , o polietileno também tem a sua importância a nível de mundo. O polietileno adéqua-se a muitos tipos de pigmentos e corantes, um pigmento preto anilina por exemplo tem sua importância, quando filmes de polietilenos tingidos com negro de fumo apresentam dificuldades, durante a soldagem [14,16].

Em 1953, o professor Ziegler na Alemanha conseguiu obter um polietileno à pressão atmosférica e a temperaturas muito inferiores, em torno de 50°C e 70°C, com o emprego dos catalisadores metálicos de titânio (tal como o $TiCl_4$). Ao polietileno obtido por meio deste processo dá-se o nome de polietileno de alta densidade. A fabricação do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno 'abre' e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples entre carbono C - C com duas outras moléculas de etileno, de maneira a se obter macromoléculas de massa molar elevada (polímero).

A polimerização que ocorre pelo acoplamento de monômeros usando suas ligações múltiplas, é chamada polimerização por adição. Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação em tubulações. Um polímero é a repetição de uma unidade elementar (representada entre colchetes) e que aparece ao longo de toda a cadeia**.** As pontas da cadeia são arrematadas por ligações carbono–hidrogênio ou qualquer outra, de forma que os carbonos laterais tenham quatro ligações. Por outro lado, o polietileno reticulado ou entrecruzado (XLPE) é obtido por reação de reticulação do polietileno, realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termofixa, não podendo ser processado ou dissolvido sem que ocorra a degradação do polímero. Logo, este material é mais estável frente às variações de temperatura e propriedades gerais do polietileno [15, 16]**.**

3.6.1 Representação esquemática das cadeias de alguns polietileno

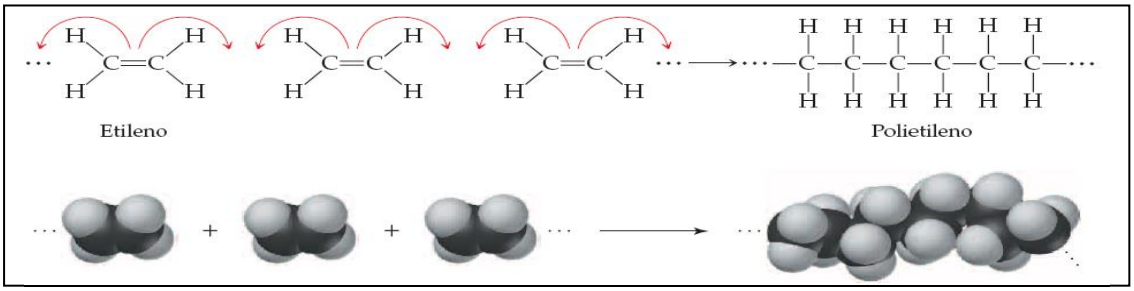


FIGURA 2- Reação de propagação do polietileno [5]

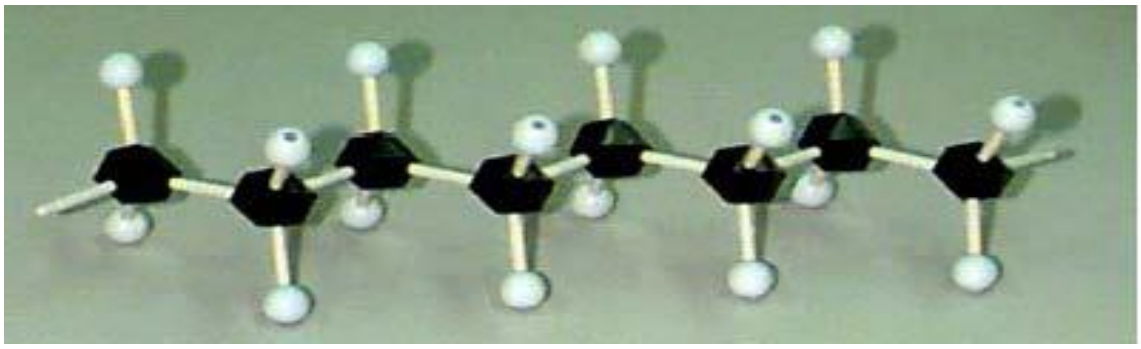


FIGURA 3- Esferulito de polietileno após reação de propagação [5]

3.6.2 Principais características do polietileno

Não é por acaso que o polietileno, é o polímero mais usado no mundo, pois o mesmo possui as seguintes características; baixo custo, elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, atóxico, macio, flexível, inodoro, de fácil processamento, excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água, é bio compatível dentre outras. As poliolefinas são plásticas de grande importância comercial e econômica entre estes, estão os polietilenos principalmente o polietileno de baixa densidade (PEBD) essas propriedades tornam-o adequado para muitas aplicações. PEBD é amplamente utilizado para a fabricação de vários recipientes, dando origem a garrafas, frascos, tubos, sacos de plástico para componentes de computadores, filmes e peças técnicas e vários outros utensílios [15, 16].

É imprescindível pensar em pigmentos que auxiliem no processo de degradação dos polímeros, pois neles atuam mecanismos de degradação. Possíveis mecanismos de degradação têm de ser identificados e compreendido por análises laboratoriais. O PEBD pertence ao grupo dos polímeros mais estudados no mundo, a fim de avaliar a durabilidade

dos materiais, fatores de envelhecimento é que se faz necessário a identificação de diversas condições desses mecanismos[17]. Porém sabe-se que este não é o objetivo deste trabalho mas sim a verificação do desempenho do PEBD em processo junto ao pigmento vegetal.

3.7 Produção de carvão vegetal no Brasil

Vários programas governamentais têm sido implementados com o intuito de suprir a demanda de madeira gerada pelo setor florestal. A partir do 2000, houve uma recuperação no plantio de florestas energéticas. A maioria dos plantios para produção de carvão vegetal está em Minas Gerais, que concentrou em 2004, 83,6% dos 115.580 hectares de florestas energéticas do País, atendendo 69% da demanda em 2005 (IBGE, 2005) sendo o Brasil um grande produtor deste insumo no mundo [4,18].

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo mais de dois terços dessa produção destinados às indústrias siderúrgica e metalúrgica, principalmente em Minas Gerais. Nos demais estados brasileiros, o destaque fica por conta do seu uso na cocção de alimentos, como é o caso de São Paulo [19].

Apesar dos exemplos mundiais de produção de carvão vegetal, que incluem modernos processos industriais, contendo elevados índices tecnológicos, em nosso País a produção ainda é realizada, em sua maioria, em fornos de alvenaria. Comparativamente, tal prática pode ser considerada primitiva, com descarte de milhares de toneladas de componentes químicos, pois no processo de carbonização aproveitam-se apenas de 30 a 40% da madeira na forma de carvão vegetal [20].

Torna-se, desse modo, cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas tecnologias, em face das excelentes condições que o carvão vegetal oferece como eficaz alternativa energética, tanto para a produção siderúrgica quanto para diversos outros segmentos industriais, domésticos e da atividade econômica em geral, inclusive como possível substituto dos derivados do petróleo [21].

A produção de carvão vegetal é também uma importante atividade econômica no Estado de São Paulo, presente em dezenas de seus municípios, como é o caso de Pedra Bela, localizado na região de Bragança Paulista. Cerca de 79% da população de Pedra Bela está localizada na zona rural e 21%, na zona urbana (IBGE, 2000). A base econômica do município tem sido centrada, historicamente, na agropecuária e no reflorestamento com

eucaliptos, principalmente *Eucalyptus saligna*, para fins de produção de carvão vegetal. Estima-se que 40% das atividades desenvolvidas no município de Pedra Bela estejam ligadas ao carvão vegetal. O município apresenta uma renda "per capita" inferior a meio salário mínimo, o que, inclusive, o levou a ser incluído no Programa Nacional de Agricultura Familiar (PRONAF) [22].

Atualmente, a utilização da terra no Município de Pedra Bela destina-se, em sua maioria, à pastagem. Há 30 anos predominava o cultivo da batata, mas, com a exaustão do solo, passou a ser substituída pela criação extensiva de bovinos. Somente 14% da área do município é destinada a algum tipo de cultura (anual ou perene) e cerca de 16%, para fins de reflorestamento com espécies de *Eucalyptus* [23].

Neste contexto, o presente trabalho objetivou a realização de um levantamento de aspectos técnicos e econômicos relacionados com a produção de carvão vegetal no Brasil e no município em estudo. Da mesma forma, visou oferecer subsídios para futuras ações destinadas à solução dos problemas detectados e, sobretudo, despertar a atenção dos especialistas e autoridades responsáveis pela definição de políticas públicas para a região.

A produção de carvão vegetal é difundida em todo o município de Pedra Bela. Todavia, em alguns bairros rurais, a concentração é mais intensa por tradição. A maioria das empresas é de pequeno e médio porte, apresentando entre 10 e 20 fornos e capacidade de produção entre 5 e 40 t/mês. Foi possível detectar, ainda, que a maioria dos produtores atuam na informalidade, não apresentando registro no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), nem Cadastro Nacional de Pessoas Jurídicas (CNPJ) [23].

Os fornos utilizados são do tipo encosta ou barranco, construídos aproveitando-se a declividade dos terrenos, que apresentam custo baixo de instalação e mão de obra pouco especializada para a sua construção. A capacidade média dos fornos é de 4,7m^3 de lenha por ciclo de produção. Entende-se por ciclo o período compreendido entre a colocação da lenha no forno e a retirada do carvão vegetal, que em média é de oito dias.

Conforme os dados levantados, o município produzia, na época, cerca de 1.026t de carvão vegetal por mês, o que representava cerca de 6% de todo o carvão que circulava mensalmente no Estado de São Paulo, conforme referências de estudos da produção estadual (PRÓCARVÃO, 2000) [24] .

A média de produção por forno no município era de 473kg de carvão vegetal para cada carga de 4,7m^3 de madeira, ou seja, para cada 1m^3 de lenha o rendimento era de 100kg. Por estes dados dessa informação, pode-se estimar, portanto, que para manter a capacidade produtiva (1.026 t/mês) Pedra Bela consumia cerca de 122 mil m^3 de madeira por ano.

Dados obtidos pelo levantamento das unidades de produção agrícola do estado de São Paulo [23] evidenciaram que o município possuía cerca de 2.165 hectares destinados ao cultivo de eucalipto, com uma produtividade relativamente baixa, estimada em 15 m^3/ha/ano. Considerando tal produtividade e a área destinada ao cultivo do eucalipto no município, pode-se prever uma disponibilidade anual de madeira equivalente a 6.495m^3, se considerada uma rotação de 5 anos para a cultura. Os dados apontaram que a área destinada ao cultivo de madeira era suficiente para abastecer somente cerca de 5% das carvoarias locais. Desse modo, a produção somente estava sendo garantida, em razão da madeira estar sendo buscada nos municípios vizinhos. A falta de matéria prima, portanto, poderia se tornar um grande entrave para a continuidade da atividade carvoeira no município [25].

Segundo os produtores, o melhor carvão era o proveniente do "Eucalipto roxo" (*Eucalyptus saligna*), por originar carvão denso e de boa aceitação no mercado. Os produtores indicavam ainda a existência na região do que chamavam de "Eucalipto vermelho" (*Eucalyptus urophylla*), uma madeira de menor aceitação para carvão vegetal. Com a existência de plantios florestais, estimulados por empresas de papel e celulose na região, foi introduzido o que os moradores denominaram "Eucalipto rolha" (*Eucalyptus urograndis*), que apresentava baixa densidade e baixo rendimento, sendo considerados impróprios para a produção do carvão. A origem da matéria prima para a atividade carvoeira estendia-se além dos limites do município de Pedra Bela, no entanto os maiores proprietários rurais possuíam plantios próprios, estando alguns deles investindo na reposição de suas florestas. Todavia, principalmente no caso dos pequenos produtores, constatou-se a não disponibilidade de recursos financeiros e muito pouco ou quase nada realizados em termos de reforma, reposição ou práticas de manejo das florestas, as quais, a cada rotação, estavam apresentando decrescente produção de madeira [25].

A maioria dos empreendimentos (72%) utilizava sacos de ráfia de 20kg para embalar o carvão, e cerca de 82% deles reutilizavam as mesmas embalagens diversas

vezes, principalmente para minimizar custos. Existiam na região algumas empresas (14%) que, por exercerem a atividade simultânea de produtor e distribuidor de carvão vegetal, utilizavam tanto o saco de ráfia quanto o saco de papel. A maioria dos empreendimentos adquiria a embalagem fornecida pelo responsável pela compra do carvão vegetal.

Cerca de 32% dos produtores não possuíam galpão para armazenamento do carvão, que ficava exposto e, ou, coberto com lona plástica até ser transportado, o que tornava o carvão suscetível à umidade, podendo comprometer a qualidade do produto. Cerca de 33% das empresas distribuidoras dispunham de peneira elétrica para classificação do carvão, algumas tinham máquina de costura elétrica para fechamento das embalagens e balança para pesagem do produto embalado[25].

A produção e o processamento de carvão vegetal em Pedra Bela se mostraram tradicionais, com as mesmas técnicas sendo utilizadas há décadas. A maioria dos processos era artesanal, e apenas cerca de 9% dos produtores possuíam estrutura coberta construída de madeira e telhado de alvenaria protegendo os fornos e os operários contra as intempéries.

A maioria dos empreendimentos, principalmente por estes estarem localizados próximos às moradias, possuía energia elétrica e instalação sanitária, todavia o esgoto era lançado em fossas secas e, ou, a céu aberto, uma vez que não foi constatado saneamento básico nesses locais. Dos empreendimentos estudados, apenas um realizava a recuperação do licor pirolenhoso, que (cerca de 50 litros/semana) era comercializado para um produtor de agricultura orgânica de São Paulo, para ser usado no controle de pragas e insetos em sua propriedade.

Foi detectado um preço médio de R$0,28/kg para o carvão vendido pelos produtores para os chamados "intermediários". Estes, por sua vez, repassavam o produto para os grandes distribuidores, a um preço médio de R$0,38/kg. Os distribuidores, por sua vez, comercializavam o carvão vegetal empacotado aos varejistas a um preço médio de R$0,48/kg [25].

Conforme depoimentos dos entrevistados, no início eram poucos os produtores. Todavia, com o declínio da produção de batata e com a falta de opção de trabalho, muitas pequenas propriedades passaram a produzir o carvão como uma forma de geração imediata de renda, o que contribuiu para reduzir o preço do carvão e desarticular a cadeia produtiva

da região. Segundo eles, o carvão era vendido pelo preço que o comprador oferecia, geralmente não suficiente para cobrir os custos de produção, proporcionando uma margem muito pequena de lucro, uma vez que a matéria prima era, para a maioria deles, adquirida de terceiros. Mesmo assim, a atividade era considerada a mais atrativa nas pequenas propriedades, comparativamente às outras possibilidades agrícolas.

A maior margem de retorno foi observada para aqueles que produziam e distribuíam o carvão vegetal. Isso indica a importância do incentivo à agregação de valores ao carvão, levando os produtores a se tornarem também distribuidores, principalmente no que diz respeito aos pequenos proprietários, que são os que mais reclamaram do baixo valor do produto. Muitos produtores não possuíam nenhum tipo de planejamento das atividades, bem como noções para a elaboração de planilhas de custos. Vários deles não contabilizavam a mão de obra nos custos de produção, por se tratar de mão de obra familiar, bem como não incluíam o preço da madeira quando se tratava da sua própria propriedade [25].

3.8 Negro de fumo e algumas classificações

Na indústria do negro de carbono, designa-se a individualidade a menor distância de partícula por agregado. Esta convenção refere, todavia, as partículas como partes constituintes do agregado FIG. 4 obtida por (microscopia eletrônica de varredura) MEV.

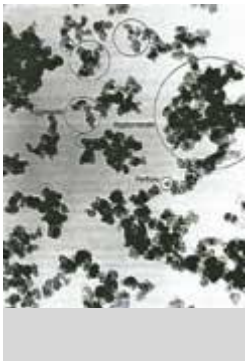


FIGURA 4 - Microscopia eletrônica de varredura do negro de fumo em matriz polimérica.

O poder reforçante dos negros de carbono (negros de fumo) relaciona-se com o tamanho da partícula, que é menor nos negros de fornalha (19nm para os tipos “Super Abrasion Furnace”) (SAF), 40nm para o “Fast Extrusion Furnace” (FEF), 70nm para o “Semi Reinforcing Furnace” (SRF) e maior nos negros térmicos, 320nm para os “Médium Thermal” (MT). De uma forma geral, quanto menor o tamanho da partícula mais difícil é a processabilidade e maior o efeito reforçante. Não existe nenhum processo normalizado de

determinação direta de dimensão das partículas, à exceção do microscópio eletrônico. No método indireto utilizado, determina-se o "poder de coloração" "*tinting strenght*" do negro de carbono (Norma ASTM D 3265-90). O "poder de coloração" é definido como a capacidade de reduzir a reflectância de uma pasta branca comparada com a de um negro de carbono de referência, sob condições definidas. É expresso como relação entre a reflectância de uma pasta normalizada e a de uma pasta de amostra. O poder de coloração está inversamente relacionado com o diâmetro do agregado [26].

Entre as cargas de reforço, o negro de fumo ocupa um lugar de destaque na indústria, por melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos compostos e artefatos (propriedades tais como resistência à flexão, resiliência, resistência a abrasão e módulo de elasticidade).

As cargas de reforço aumentam a dureza dos componentes não vulcanizados e melhora as propriedades dos vulcanizados, como a tensão de ruptura à tração, a resistência à abrasão e resistência ao rasgo.

O negro de fumo é a base da atual industrial de pneus, sendo também utilizado como carga para borracha e em menor proporções em fios, cabos, tinta e vernizes [8] .

O custo do negro de fumo depende da área específica, isto é, quanto maior a área mais caro é o material. Em geral quanto maior a área específica e menor o tamanho da partícula, melhores serão as propriedades de reforço. Além de utilizado como carga de reforço de propriedades mecânicas, o negro de fumo também é utilizado como estabilizante contra radiação ultra violeta, carga para redução de custos, agente colorante e usado para aumentar a condutividade elétrica e térmica [8].

3.8.1 Composição do negro de fumo

O negro de fumo é composto por carbono elementar na forma de partículas esféricas isoladas ou agregadas, todas de dimensões coloidais (entre 0,1 e 0,001 milimicrômetro ou seja nanômetros). Outros elementos como oxigênio, hidrogênio, enxofre e cinzas estão presentes nas partículas, porém em pequenas quantidades [8].

3.8.2 Aplicações do negro de fumo

O negro de fumo é um pigmento que possui diversas aplicações, esta diversidade faz com que este pigmento seja utilizado em:

- Indústrias de saneantes.
- Indústrias de cosméticos.

- Tintas decorativas.
- Indústrias automotivas.
- Indústria moveleira.
- Indústria gráfica.
- Indústrias de embalagens.
- Couro, cimento, lonas de freios, têxtil.
- Indústrias siderúrgicas, vidro, adesivos, toners.
- Indústrias de extrusão e injeção na produção de filmes técnicos, aplicações industriais e agrícola, fibras em PP, PET e acrílico, peças técnicas moldadas por injeção em (PEBD, PP, PEAD, PA6, PA6.6, PBT, ABS, PS, SAN) dentre outros, tubos de pressão para água potável, revestimento protetor para fios e cabos elétricos e de telecomunicação contra intempéries.
- Indústrias de injeção de equipamentos medicinais.
- Indústrias de extrusão de plásticos reciclados em geral .

Diante da gama de aplicações apresentadas, é importante esclarecer que o pigmento vegetal em estudo, destina-se a atender as industrias de extrusão e injeção de termoplásticos [27,28].

3.9 Pigmento vegetal

É notório que este é um passo muito ousado e desafiador, pois pretende-se desenvolver um pigmento para competir com o campeão no consumo mundial nas indústrias de maneira geral. Entretanto este projeto nasceu com uma preocupação com a responsabilidade no uso dos recursos naturais, tratando diretamente das sobras de madeira originadas de áreas de remanejamento florestal e das sobras provenientes da construções civil as quais poderão ser inseridas em uma cadeia produtiva após serem transformadas em carvão vegetal. Tais resíduos que outrora não tinham uma destinação adequada, a partir deste projeto passarão a serem coletados com o intuito de gerar renda, contribuindo com o equilíbrio ambiental no que se refere ao descarte.

3.10 Conceito de radiação

A radiação é definida como energia que se propaga através da matéria e do espaço em forma de onda ou de partícula. São ondas eletromagnéticas ou partículas que se propagam com uma determinada velocidade. Contém energia, carga elétrica e magnética.

Pode ser gerada por fontes naturais ou por dispositivos desenvolvidos pelo homem. Possui energia variável desde valores bem pequenos até muito elevados. A radiação de natureza particulada é caracterizada por sua carga, massa e velocidade. Os prótons, nêutrons e elétrons ejetados dos átomos são exemplo de radiação particulada. A radiação eletromagnética é constituída por campo elétrico e magnético variando no espaço e no tempo, caracterizando-se pela amplitude e pela frequência em quantas de energia. As ondas de rádio, a luz visível e os raios X são exemplos de radiação eletromagnética[29]. O uso da radiação em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação de suas propriedades, sem a formação de resíduos. Pequenas doses de radiação podem induzir grandes mudanças nas propriedades físicas e mecânicas de alguns polímeros, enquanto em outros, dependendo da estrutura química, há necessidade de altas doses de radiação para promover algum tipo de mudança. Pode-se obter melhoria nas propriedades mecânicas, melhorias nas propriedades térmicas, na resistência à abrasão, na resistência a solventes, entre outras. Os maiores efeitos em polímeros surgem da dissociação de ligações de valências primárias em radicais. A dissociação de ligações C-C e CH leva a diferentes resultados que podem ocorrer simultaneamente. Alterações na estrutura molecular do polímero então aparecem como alterações nas propriedades físicas e químicas. Dependendo da quantidade de energia, uma radiação pode ser descrita como ionizante ou não ionizante [29].

3.10.1 Radiação não ionizante

A radiação é dita não ionizante quando sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos átomos. As radiações não ionizante são de baixa frequência, ou seja, possuem energia relativamente baixa. As ondas eletromagnéticas como a luz visível, o calor e as ondas de rádio são formas comuns de radiação não ionizante [29].

3.10.2 Radiação ionizante

A ionização acontece quando a radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos. A química das radiações consiste no estudo das reações ou efeitos químicos decorrente da interação da radiação ionizante com a matéria. Os termos radiação ionizante ou radiação de alta energia são usados geralmente para designar as radiações eletromagnéticas, como as radiações emitidas por núcleos radioativos naturais ou artificiais como os raios gama (y) e as partículas alfa (α) e beta (β) ou feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, prótons, dêuterons, produtos de fissão,entre

outros) e raio X produzido pelo processo de freamento de elétrons de energia alta pela matéria. As radiações ionizantes, com alto nível de energia tem origem dentro dos átomos, podendo alterar o estado físico dos mesmos, causando a perda de elétrons, tornando-os eletricamente carregados. Este processo denomina-se ionização. Estas radiações carregam energia suficiente para ionizarem moléculas que apresentam potenciais de ionização de 10eV e 15eV[30]. Um átomo pode tornar-se ionizado quando a radiação ionizante colide com um de seus elétrons. Se essa colisão ocorrer com muita violência, o elétron pode ser arrancado do átomo. Após a perda do elétron o átomo deixa de ser neutro, pois com um elétron a menos, o número de prótons fica maior, transformando o átomo em um íon positivo [29].

3.11 Aceleradores de elétrons

O acelerador de feixe de elétrons é um equipamento que acelera partículas carregadas em uma única direção através de campos elétricos e magnéticos, gerando íons com velocidade e energia cinética alta. Quando se estabeleceu um potencial de alta tensão entre o cátodo e o ânodo, no vácuo o cátodo emite feixes de elétrons, os quais passam por uma janela fina de metal e, depois pelo ar antes de atingir o alvo. Os principais componentes e subsistemas de um acelerador de elétrons são a fonte de alta tensão, o tubo acelerador com seu sistema de vácuo, o canhão de elétrons, sistema de rádio frequência, câmara de ionização, painel de controle e um sistema de segurança que inclui a blindagem da radiação[29]. Basicamente, o princípio de funcionamento de acelerador de elétrons industrial pelo processo direto assemelha-se ao funcionamento do tubo de imagem de uma televisão, onde os elétrons são gerados por efeito termoelétricos e aceleradores no vácuo em um campo elétrico de alta intensidade até atingir um alvo ou produto. A diferença básica entre os dois está no campo elétrico, nos aceleradores industriais, o campo elétrico pode chegar a 10.000.000 volts enquanto na televisão a intensidade é da ordem de 25.000 volts[31].

Nos aceleradores os feixes de elétrons podem ser produzidos de maneira direta ou indireta. No processo direto, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido e mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses então são acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é

constituída de uma folha fina de titânio com espessura entre 20µm e 40µm. Esse metal apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior.

Toda região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e aceleração do feixe em direção à janela do feixe seja adequada. O material a ser irradiado é transportado passando pelo feixe de elétrons emitidos pelo canhão de elétrons dentro de uma câmara de irradiação, com a atmosfera desejada para a irradiação. Em razão da energia alta dos elétrons acelerados, o tempo de interação entre os elétrons do feixe e o material é muito pequeno (cerca de 10^{18}s). Esta é uma das grandes vantagens dos aceleradores sobre os irradiadores gama industrial, as irradiações ocorrem em espaços de tempo muito curto. Podem ser citadas outras vantagens dos aceleradores de elétrons como: taxa de dose alta, rendimento maior de energia, licenciamento similar às máquinas de raios X e o sistema liga desliga que cessa a emissão da radiação [31].

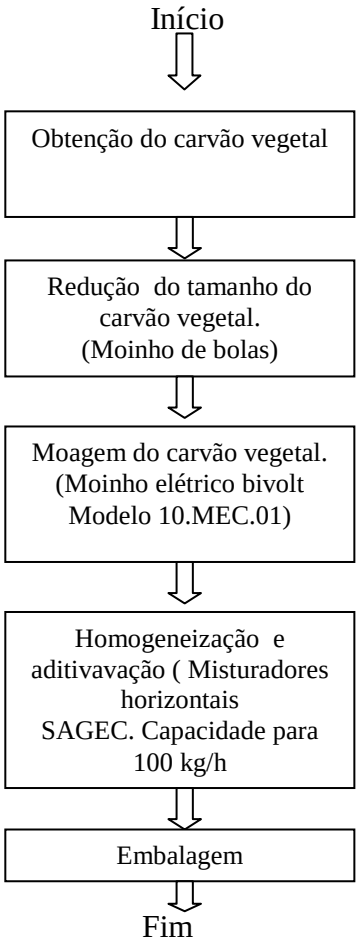
MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria prima utilizada

O polietileno de baixa densidade foi obtido em parceria com a empresa Qualinjet Plásticos Ltda, a qual tem como fornecedor a empresa Quattor. O pigmento foi obtido por meio da moagem do carvão vegetal, o qual foi adquirido junto à empresa Carvão Nacional Premium.

4.2 Preparação do pigmento

O processo de preparação do pigmento vegetal consistiu na moagem do carvão em um moinho de bolas e posteriormente em um moinho elétrico bivolt modelo (10.MEC.01) com capacidade para 8 kg/h, em parceria com a empresa Qualinjet Plásticos Ltda. As etapas de processamento do mesmo seguem descritas a continuação:



Na execução dos primeiros testes foram utilizados corpos de prova injetados em polietileno de baixa densidade contendo 1,4% do pigmento derivado do carvão vegetal, isento de aditivos de proteção UV, antioxidantes, termoestabilizantes ou lubrificantes.

4.3 Preparação da amostra

Para tal foram formuladas bateladas de 5kg nas seguintes proporções; 1,4% de pigmento vegetal e 98,6% de polietileno de baixa densidade e submentidas ao processo de injeção. Uma injetora (Batenfeld, Modelo TM 1000/525-100t) foi utilizada onde tampas para cosméticos, plaquetas para leitura colorimétricas e corpos de prova para realização de ensaios mecânicos foram injetadas .

4.4 Processo de injeção

Previamente foi realizado a preparação do equipamento isto é, limpeza e purga do bico injetor, retirada de contaminantes, ajustes das temperaturas das zonas de aquecimento, sendo que o parâmetro de processo são apresentados na TAB.1.

TABELA 1 - Parâmetros de processo da injetora

Velocidade da rosca	**Temperaturas das zonas de aquecimentos**				**Temperatura da água de resfriamento**	**Ciclo de Injeção**
	Zona-1	**Zona-2**	**Zona-3**	**Zona-4**		
40 rpm	125ºC	135ºC	135ºC	140ºC	23ºC	19 segundos

Os grânulos já homogeneizados com o pigmento de carvão vegetal passam por quatro zonas de aquecimento, deixando os mesmos no estado fundido. A velocidade da rosca é inversamente proporcional à homogeneização do pigmento na matriz polimérica. Já no estado fundido o material é empurrado para dentro do molde assumindo assim a geometria interna do mesmo conforme mostrado na FIG. 5.

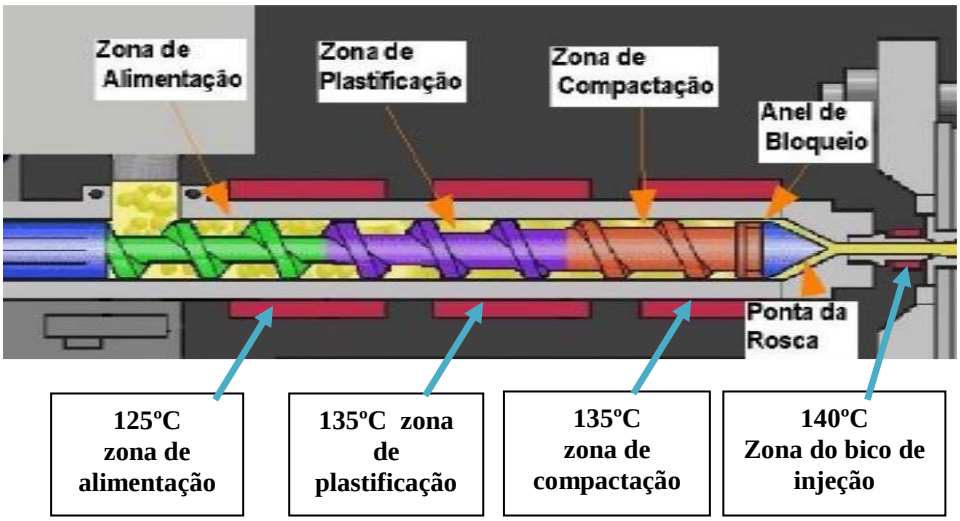


FIGURA 5 - Esquema da injetora e parâmetros de processo de injeção do PEBD

4.5 Estabilidade durante o processo

Esse teste foi realizado em uma injetora (Batenfeld, Modelo TM 1000/525-100t FIG. 6) onde tampas para cosméticos e corpos de provas para ensaios mecânicos foram injetadas em polietileno de baixa densidade. O mesmo consiste em iniciar o processo de injeção, repetir o mesmo até que a injetora venha a adquirir estabilidade e mantenha regularidade e repetibilidade, sem que haja alterações na qualidade das peças injetadas. Se durante o processo de injeção, os constituintes da formula utilizada (98,6% de PEBD + 1,4% do pigmento vegetal) não sofrerem alterações ou danos na estrutura pigmentar ou polimérica, e o equipamento estiver ajustado de acordo com os parâmetros de processo, então afirma-se que o mesmo é estável durante o processo.

FIGURA 6 - Injetora Batenfeld, modelo TM 1000/525-100 utilizada na injeção dos corpos de prova das amostras estudadas neste trabalho

4.6 Propriedades colorimétricas analisadas

Foram analisadas as características colorimétricas gerais, tendo como padrão de cor plaquetas para avaliações colorimétricas, as quais foram injetadas com 2% de "máster batch" cód. PR 926 Cromex, contendo 50% de concentração do negro de fumo fornecido pela empresa Radici Plastics. As propriedades colorimétricas foram analisadas por meio de um espectrofotômetro modelo Dataflex – 100 (FIG.7) sendo avaliadas as variáveis a seguir.

- Delta A. Referente ao amarelo e azul.
- Delta B. Referente ao vermelho e verde.
- Delta E. Diferença final da cor.
- Delta L. Referente ao claro e escuro.
- Delta H. Referente ao metamerismo.

Tais análises tiveram como objetivo a constatação da eficácia do pigmento em estudo analisando as seguintes variáveis; poder tintorial e cobertura.

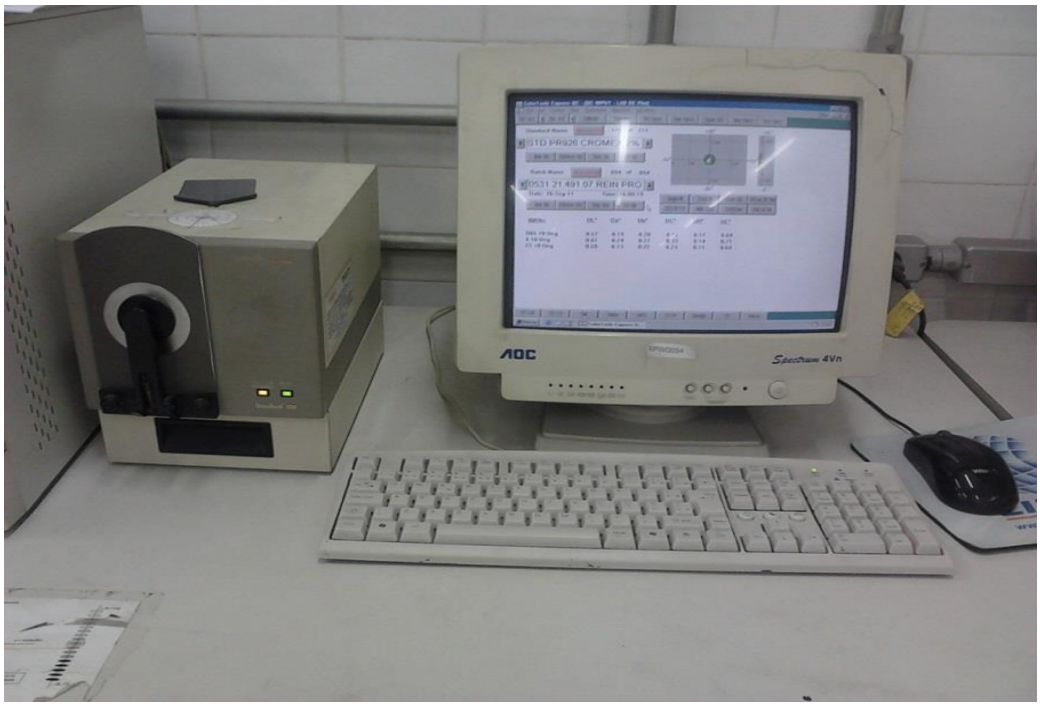


FIGURA 7- Espectrofotômetro utilizado para realização das leituras colorimétricas

4.6.1 Teste de dispersão

Para o teste de dispersão foram feitas análises nas plaquetas de polietileno com 1,4% do pigmento vegetal observando a homogeneização e distribuição do pigmento em toda superfície das peças injetadas. Este teste foi realizado visualmente utilizando uma cabine de luz equipada com lâmpadas (ultravioleta, D65 luz do dia e luz incandescente). Também foram realizadas leituras instrumentais por meio de um espectrofotômetro modelo Dataflex-100.

4.6.2 Teste de migração

Esse teste foi realizado para verificar o comportamento da carga, isto é, se o mesmo comporta-se como corante ou pigmento, pois os corantes na presença de soluções oleaginosas ou alcoóis, tendem a migrar para o meio e contaminar tais substâncias. Esse teste foi realizado com álcool isopropílico e óleo de amêndoas conforme descrito mais detalhadamente nos resultados.

4.6.3 Teste de verificação do poder tintorial e cobertura

Esses testes foram realizados utilizando uma cabine de luz equipada com luz fluorescente, a qual é indispensável na realização de tais testes(FIG.8).

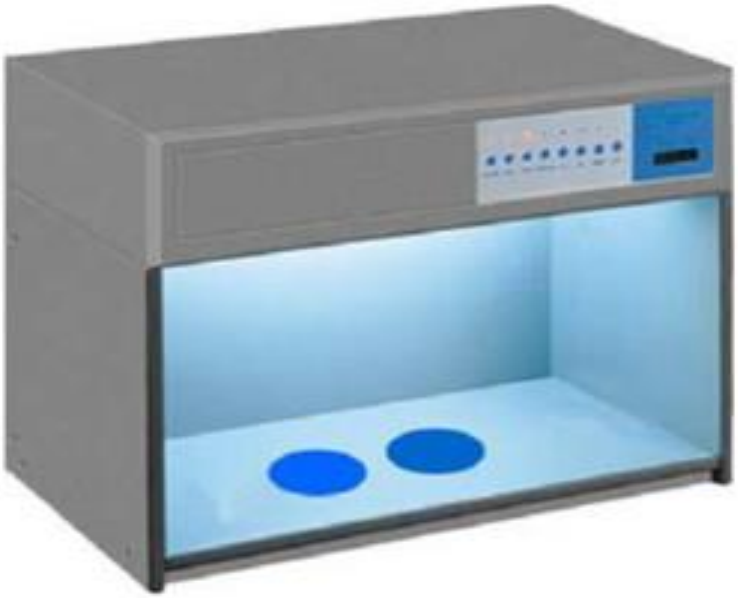


FIGURA 8 - Cabine de luz utilizada para verificação da cobertura e poder tintorial

O teste de cobertura é feito quando a luz incandescente não pode ser vista quando observada através da plaqueta injetada com o pigmento, caso haja passagem de luz então afirma-se que a cobertura pigmentar não foi suficiente para o percentual usado. Já o teste de poder tintorial é demonstrado quando o pigmento é capaz de recobrir toda a peça deixando-a com aspecto uniforme, quando isto não acontece, então afirma-se que o pigmento não possui bom poder tintorial. Todos esses testes são realizados a olho “nu” por coloristas técnicos e o teste de cobertura também pode ser realizados por meio de leitura instrumental espectrofotométrica.

4.7 Caracterização e determinação dos constituintes químicos por raios X

Esse teste baseia-se na obtenção de um espectro de emissão fluorescente característico do elemento químico a partir de uma fonte de excitação controlada. Devido às transições eletrônicas distintas dos elementos químicos; estes emitem espectros com linhas de emissão características que permitem a realização de análises qualitativas e quantitativas [32].

4.8 Ensaios mecânicos

Nas propriedades mecânicas analisadas utilizou as seguinte normas:ensaios de resistência à tração (ISO 527), módulo de elasticidades (ISO 178) e ao impacto (ISO 179). Para estes ensaios foram utilizados os equipamentos mostrados nas FIG. 9 e 10.

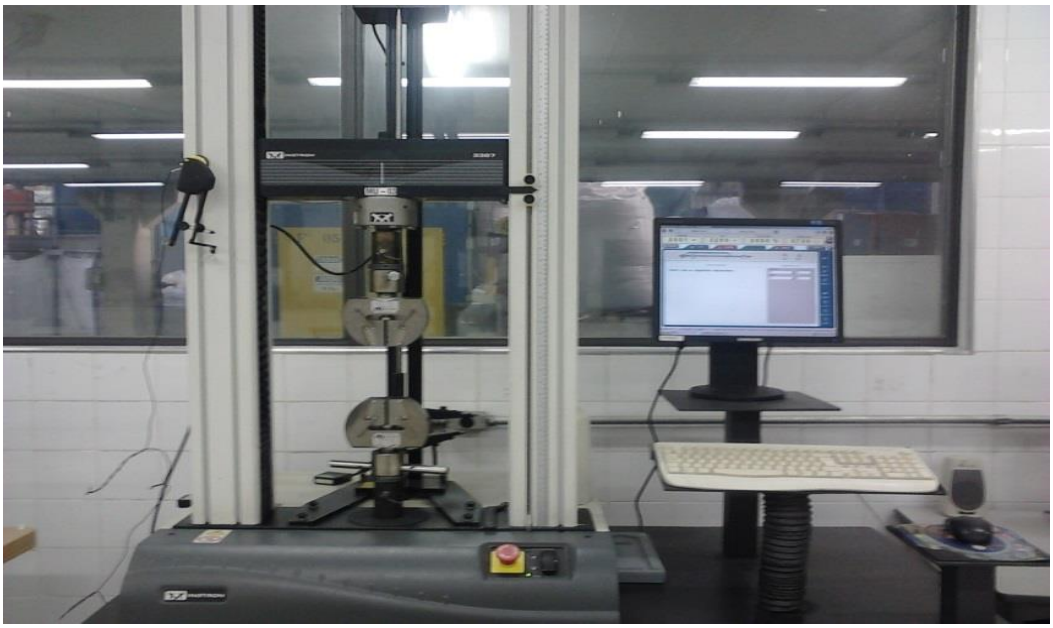


FIGURA 9 - Máquina universal de ensaios (tração e flexão) modelo - Instron-3367 com dinamômetro com célula de carga de 2000kgf

FIGURA 10 - Pêndulo de impacto modelo – Zwick Al 03, de 0,5 a 5,0 joules

4.9 Irradiação das amostras

Os ensaios foram realizados em duas etapas: A principio foi realizado ensaios mecânicos dos corpos de prova do polietileno de baixa densidade natural, isento de

radiação, e aditivos em geral. Posteriormente, foram irradiados corpos de prova do polietileno tingido com 1,4% do pigmento vegetal em estudo com doses de 100, 200, 300 e 400kGy em um acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188 de energia máxima de 1,5 MeV e corrente de 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN - CNEN/SP.

4.10 Determinação granulométrica do pigmento preto de carvão vegetal por difração de raios laser

Este ensaio foi realiazado no IPT no laboaratório de partículas II. Para realização do ensaio, 1 grama do pigmento foi adicionado em um fluido à base de água e homogeneizado até apresentar uma só fase, em seguida o fluido foi adicionado dentro do equipamento e o mesmo circulou entre uma fonte expansora de raios laser e 52 lentes receptoras, esses feixes de lazer atravessaram e colidiram com as partículas. A luz interagiu com os elétrons presos no material que re-irradiaram espalhando a luz, essas informações foram enviadas para um processador eletrônico das medições o qual por meio da difração determinou os tamanhos dos grânulos e das populações presentes na amostra [33,34].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estabilidade durante o processo de injeção

De acordo com os resultados observou-se que os materiais apresentaram excelente estabilidade durante o processo de injeção, as peças apresentaram ótimo aspecto visual atendendo assim as expectativas de processabilidade. Assim foram obtidas tampas rosqueáveis e corpos de prova de polietileno de baixa densidade como mostrado na FIG.11.

FIGURA 11 - Tampas rosqueáveis e corpos de prova de PEBD contendo 1,4% de pigmento de carvão vegetal, após injeção.

5.2 Propriedades colorimétricas

5.2.1 Dispersão

Na FIG.12 são mostradas as plaquetas de PEBD com 1,4% de pigmento preto de carvão vegetal . Observou-se nestas plaquetas uma boa homogeneização do pigmento na matriz polimérica como também excelente dispersão.

FIGURA 12 - Plaquetas em PEBD com 1,4% do pigmento de carvão vegetal para análises colorimétricas gerais

5.2.2 Teste de migração

Nas FIG. 12, 13 e 14 são mostradas as amostras de tampas de PEBD com 1,4% do pigmento preto de carvão vegetal imersas em álcool isopropílico e óleo de amêndoas separadamente, por períodos de 15, 30 e 60 dias, respectivamente. De acordo com as FIG. 12, 13 e 14 observou-se que após os períodos de imersão estudados a substância originária do carvão vegetal comportou-se como pigmento não apresentando migração para a solução de álcool e nem para a de óleo de amêndoas. Assim sendo, tem-se um pigmento preto de carvão vegetal cuja incorporação em PEBD foi homogênea e sua fixação na matriz polimérica foi excelente.

1º período 15 dias: tampas de polietileno de baixa densidade mais pigmento preto de carvão vegetal imersos em álcool isopropílico e em óleo de amêndoas. Após este período o pigmento não apresentou migração mantendo-se homogêneo intra estrutura polimérica e os aspectos visuais das substâncias não apresentaram alterações, demonstrando que o mesmo comporta-se como pigmento (FIG.13).

FIGURA 13 - Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 15 dias

2º período 40 dias: tampas em polietileno de baixa densidade mais pigmento preto de carvão vegetal imersas em álcool isopropílico e em óleo de amêndoas. Após este período o pigmento não apresentou migração mantendo-se homogêneo intra estrutura polimérica e os aspectos visuais das substâncias não apresentaram alterações, demonstrando que o mesmo classifica-se como pigmento (FIG.14).

FIGURA 14 - Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 40 dias

3º período 60 dias: tampas em polietileno de baixa densidade mais 1,4% de pigmento preto de carvão vegetal imersas em álcool isopropílico e em óleo de amêndoas. Após este

período o pigmento não apresentou migração mantendo-se homogêneo intra estrutura polimérica e os aspectos visuais das substâncias não apresentaram alterações, demonstrando que o mesmo classifica-se como pigmento conforme mostrado na FIG.15.

FIGURA 15 - Tampas em PEBD com 1,4% de pigmento de carvão vegetal imersas em soluções de álcool isopropílico e óleo de amêndoas por período de 60 dias.

5.2.3 Verificação do poder tintorial e cobertura pigmentar

Este teste foi realizado com o objetivo de verificar o poder tintorial do pigmento, o mesmo foi realizado por meio da verificação da cobertura em cabine de luz e foi constatado que para atingir a cobertura das peças injetadas com 2% de máster batch cód.PR-926 Cromex, o qual possui 50% de concentração de negro de fumo, foi necessário a aplicação de 1,4% do pigmento em estudo. Foram realizadas injeções de plaquetas colorimétricas para determinação do percentual mais adequado nas seguintes proporções; 2%, 1,9%, 1,8%, 1,6% e 1,4%, sendo que o de 1,4% apresentou características mais próximas do padrão nominal. Tal teste demonstrou que o pigmento em estudo é 40% menos eficiente se comparado com o negro de fumo utilizado no mercado. Entretanto, deve-se levar em consideração o fato de que a superfície de contato do pigmento vegetal é menor em relação ao negro de fumo existentes no máster batch utilizado, pois o tamanho das partículas do pigmento vegetal está em escala micrométrica (10,3μm), já o negro de fumo está em escala nanométrica, fazendo-se necessário aplicar um maior percentual do pigmento vegetal. O teste de cobertura pode ser realizado de maneira empírica visual a

olho ``nu´´ por coloristas técnicos utilizando luz fluorescente em cabine de luz conforme plaqueta(FIG.16), ou instrumentalmente por meio de leitura espectrofotométrica conforme laudo espectrofotométrico apresentado na TAB.2.

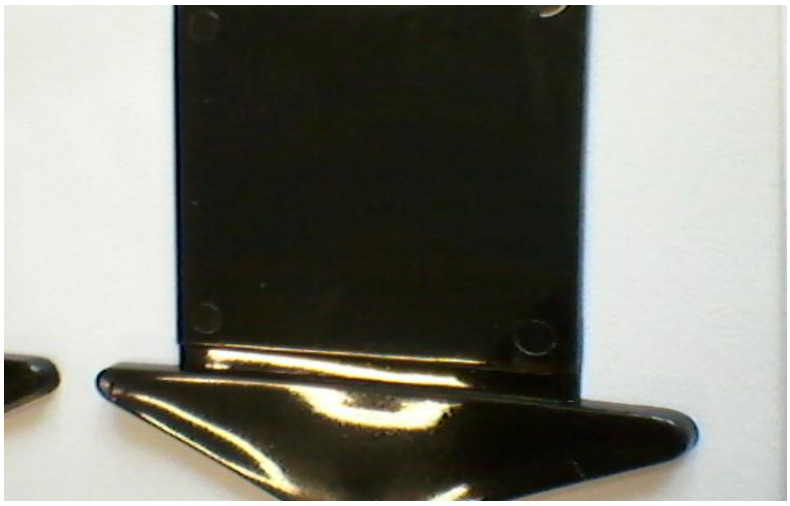


FIGURA 16 - Plaqueta em PEBD com 1,4% de pigmento para realização dos testes em cabine de luz

Leitura espectrofotométrica

TABELA 2 - Leituras colorimétricas e suas variáveis realizadas nas plaquetas injetadas em PEBD com 1,4% do pigmento de carvão vegetal

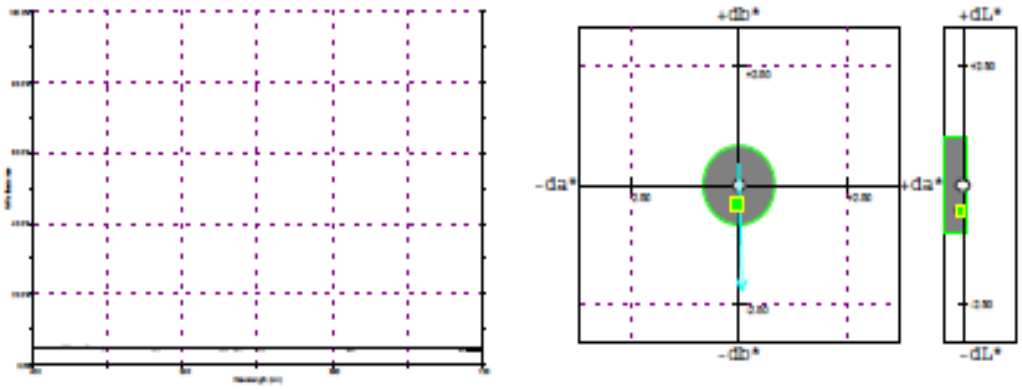
CIE L*a*b* Color Difference

Report Date: 24-Nov-12
Time: 07:42
Std Meas Geometry: %R SAV SCI UV Inc
Batch Meas Geometry: %R SAV SCI UV Inc

Illuminant/Observer Conditions
1) D65 10 Deg
2) A 10 Deg
3) F2 10 Deg

	Ill/Obs	L*	a*	b*	C*	h
Standard Name: STD PR926 CROMEX 2,00%	1	26.05	0.03	-0.46	0.46	273.81
	2	26.02	-0.10	-0.47	0.48	257.65
	3	26.03	0.03	-0.53	0.53	272.74
Batch Name: PE DESENVOLVIMENTO1	1	25.51	-0.05	-0.87	0.87	266.72
Date Batch Measured: 24-Nov-12	2	25.44	-0.31	-0.92	0.97	251.16
Time Batch Measured: 07:41:48	3	25.47	-0.02	-1.04	1.04	268.90

Ill/Obs	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
D65 10 Deg	-0.54	-0.08	-0.41	0.41	-0.08	0.69
A 10 Deg	-0.58	-0.21	-0.45	0.49	-0.08	0.77
F2 10 Deg	-0.56	-0.05	-0.51	0.51	-0.05	0.76



STD PR926 CROMEX 2,00% — PE DESENVOLVIMENTO1

As leituras espectrofotométricas consideram uma cor aprovada quando a diferença entre ela e o padrão inserido na memória do equipamento for menor ou igual a 1% de reflectância, essa leitura final recebe o nome de (Delta E) . De acordo com os resultados apresentados na TAB.2 os valores denominados (Delta E) foram iguais a 0,69; 0,77 e 0,76 % de reflectância ou seja, menor que 1% . Assim sendo o pigmento preto de carvão vegetal apresentou desempenho semelhante ao negro de fumo, sendo qualificado para aplicações industriais.

5.3 Ensaios mecânicos

Os resultados dos ensaios mecânicos das amostras injetados em polietileno de baixa densidade com 1,4% do pigmento vegetal não irradiados e irradiados com diferentes doses estão apresentados na TAB.4.

TABELA 3 - Resultados dos ensaios mecânicos e colorimétricos dos corpos de prova de PEBD com 1,4% do pigmento de carvão vegetal

RADICI GROUP PLASTICS

PE- PRETO

Material produzido no Brasil		Polietileno preto - Ensaios realizados					
PROPRIEDADES	PADRÃO	UNID	0-kGy	100-kGy	200-kGy	300-kGy	400-kGy
Carga	ISO 3451/4	%	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Leitura espectrofotométrica (Delta -E)	Reflect.	ΔE	0,70	0,78	0,82	0,89	0,79
Temperatura de fusão	DSC	°C	129,00	129,50	129,20	129,70	130,00
Modulo de Elasticidade	ISO 527	MPa	230,03	276,21	270,87	256,11	254,93
Resistência à Tração	ISO 527	MPa	11,01	11,50	11,82	12,09	12,35
Resistência ao Impacto Charpy c/entalhe	ISO 179	KJ/m^2	12,98	44,20	73,60	71,46	70,11

5.3.1 Resistência ao impacto

Após processo de irradiação dos corpos de provas, foram realizados ensaios de resistência ao impacto, os resultados tiveram como referência ensaios realizados nos corpos de prova isentos de radiação (FIG. 17).

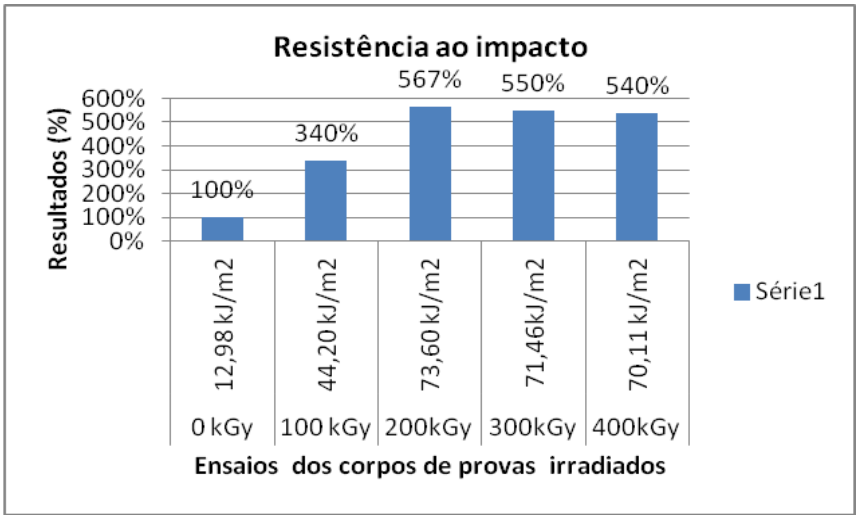


FIGURA 17 - Porcentagens dos aumentos da resistência ao impacto das amostras de PEBD com 1,4% do pigmento vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses

Pode-se observar que todos os corpos de prova irradiados apresentaram ganhos na resistência ao impacto à medida que a dose de radiação aumentou, demonstrando que a dose mais adequada foi a de 200kGy, também fica evidente o benefício da interação da radiação ionizante com o polímero.

5.3.2 Resistência à tração

Após o processo de irradiação dos corpos de prova foram realizados ensaios de resistência à tração, os resultados tiveram como referência ensaios realizados nos corpos de provas isentos de radiação conforme mostrado na FIG. 18.

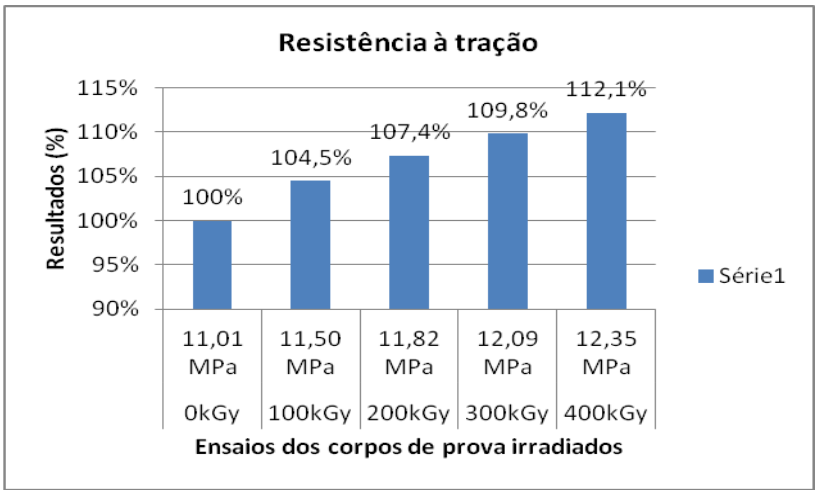


FIGURA 18 - Porcentagens dos aumentos da resistência à tração das amostras de PEBD com 1,4% de pigmento vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses

Observa-se que os ganhos para essa propriedade foram progressivos e satisfatórios, todavia não foram tão expressivos se comparados com os obtidos na resistência ao impacto.

5.3.3 Módulo de elasticidade

Após irradiação dos corpos de prova também, foram realizados os ensaios de módulo de elasticidade sendo que os resultados obtidos foram comparados com os obtidos com corpos de provas isento de radiação conforme mostrado na FIG. 19.

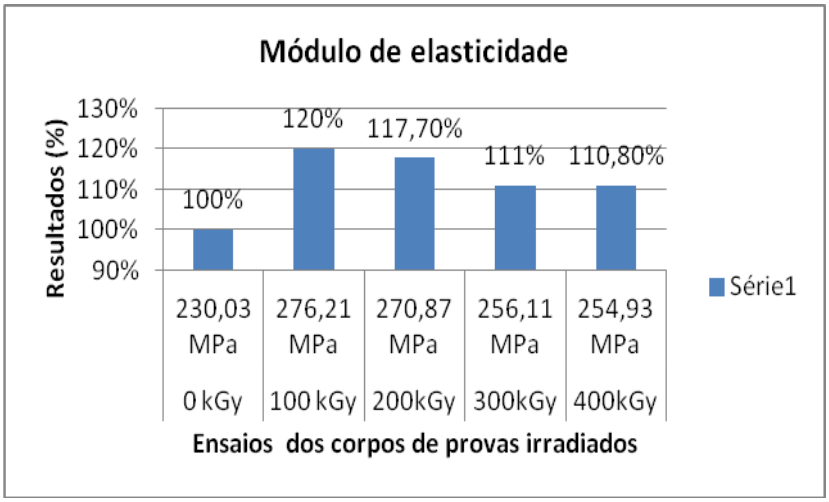


FIGURA 19 - Porcentagens dos aumentos no módulo de elasticidade das amostras de PEBD com 1,4% do pigmento de carvão vegetal, não irradiadas e irradiadas em diferentes doses

Observa-se que em todas as amostras houve ganhos sendo que na dose de 100kGy esses valores foram maiores, assim sendo, esta é a dose mais indicada para aumento de tal propriedade.

5.4 Determinação granulométrica

O pigmento moído e micronizado foi submetido a análise por difração a lazer, essa análise foi realizada no laboratório de partículas II do IPT, os resultados da análise granulométrica estão apresentados conforme mostrado na FIG. 20.

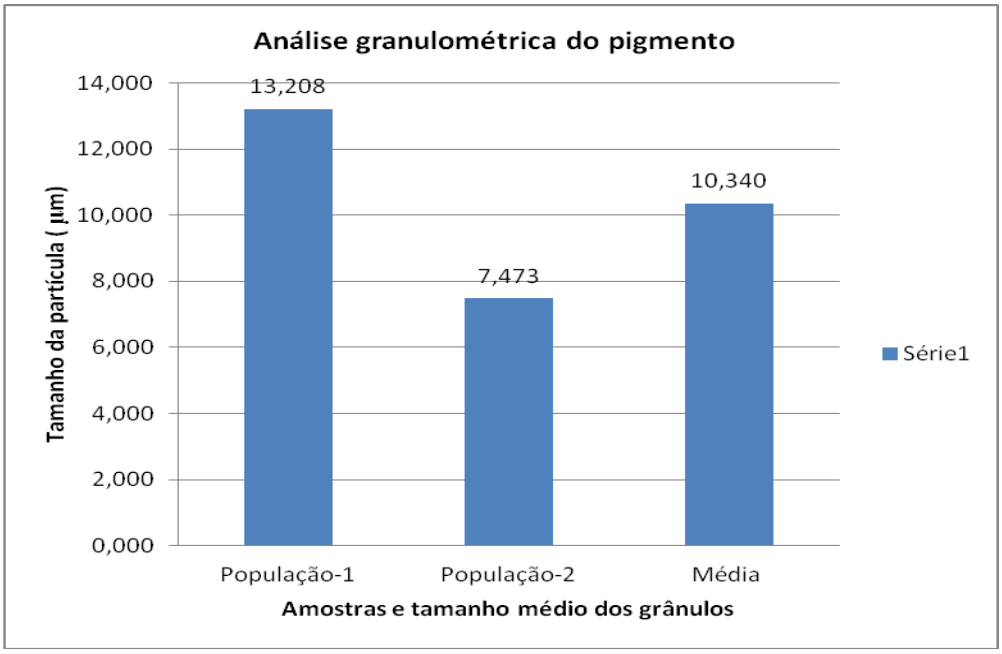


FIGURA 20 - Tamanho médio dos grânulos e populações encontradas

Conforme mostrado na FIG.20 foram encontradas duas populações durante as análises a partir das quais foi estabelecida o tamanho médio da partícula que foi de 10,3µm.

5.5 Caracterização e determinação dos constituintes químicos

Este ensaio visa à constatação da presença de elementos químicos que possuam toxidez, para que seja determinada as aplicações do pigmento vegetal, uma vez que há uma grande quantidade de artefatos em polietileno destinado à indústria alimentícia. Como se pode perceber, os resultados apresentados na TAB. 4 demonstraram que 97% da estrutura pigmentar é constituída por carbono, sendo que os demais constituintes também não oferecem riscos para a saúde caso o pigmento seja aplicado em filmes para proteção de produtos alimentícios. Portanto, o mesmo poderá ser utilizado na indústria alimentícia.

TABELA 4 - Resultados da caracterização para determinação dos constituintes químicos do pigmento de carvão vegetal

Elemento	Porcentagem (%)	Partes por milhão(ppm)
C	96,897	-
Ca	1,135	-
Na	1,045	-
K	0,497	-
Si	-	952,463
Mg	-	791,853
Al	-	686,561
Cl	-	630,472
P	-	350,193
S	-	303,836
Fe	-	302,836
Mn	-	133,436
Ti	-	20,834
Cu	-	19,387
Co	-	16,130
Sr	-	13,161
Zn	-	9,090
Rb	-	6,306
V	-	6,173
Ni	-	6,125
Cr	-	4,921
Zr	-	2,242

Conforme apresentado na TAB.4, o pigmento possui sua estrutura química formada por aproximadamente 97% de carbono demonstrando assim a quê se deve o poder tintorial do mesmo e tranquiliza-se em relação à presença de metais pesados.

6 CONCLUSÃO

Diante do desempenho do pigmento frente aos ensaios ao qual o mesmo foi submetido, pode-se dizer que os resultados obtidos foram significativos. O teste de migrabilidade mostrou que o mesmo não migra da matriz polimérica para o meio quando em presença de substâncias contendo alcoóis ou óleos, não oferecendo perigo de contaminação caso seja aplicado em potes para cosméticos. Por outro lado, referente às propriedades colorimétricas gerais, pode-se afirmar que este pigmento atendeu todos os pré-requisitos necessários para ser usado industrialmente, pois o mesmo apresentou boa estabilidade durante injeção, boa cobertura pigmentar, poder tintorial e a leitura espectrofométrica teve como resultado um delta (E) dentro dos padrões do pigmento negro de fumo.

Referente aos ensaios mecânicos e verificação do comportamento frente à radiação ionizante pode-se afirmar que houve ganhos expressivos em todas as propriedades estudadas comparando os resultados dos corpos de prova irradiados com os não irradiados. É importante ressaltar que os ensaios de resistência ao impacto obtiveram ganhos mais expressivos, uma vez que esses chegaram a 467% a mais de resistência demonstrando assim os benefícios da interação da radiação ionizante com o polietileno de baixa densidade para esta propriedade.

Quanto à cobertura pigmentar, é importante salientar que mesmo sendo necessário a aplicação de um percentual maior do pigmento vegetal quando comparado ao negro de fumo para o recobrimento de uma mesma peça, ainda assim, continua sendo viável se considerarmos o fator custo benefício, pois no mercado comum 1kg de carvão custa para os revendedores R$ 0,48, segundo dados das Unidades de Produção Agrícola do Estado de São Paulo, já o negro de fumo custa em média entre R$ 14,00 e R$ 80,00 (de acordo com cada aplicação, processo e especificidade).

Referente às análises granulométricas, foram encontradas duas populações nas amostras analisadas e o tamanho médio dos grânulos foi de 10,3µm, caso seja possível reduzir mais esse tamanho médio tem-se uma melhor superfície de contato na matriz polimérica.

De maneira geral os resultados obtidos demonstraram que o pigmento preto de carvão vegetal pode ser produzido a nível industrial, o mesmo pode ser consolidado como um produto pronto para aplicações industriais em grande escala nas indústrias de transformação de termoplásticos.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a incorporação do pigmento de carvão vegetal em poliamidas 6 e 6.6.
- Estudar a viabilidade da produção a nível industrial.
- Estudar a coleta de resíduos de carvão para produção do pigmento.
- Identificar potenciais parceiros para atuar no mercado de pigmentos.
- Estudar aplicações de quantidades menores do pigmento de carvão vegetal (1,3% e 1,2%).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] WIFRIED, D. ***Tingimento de filmes de poliolefinas*** -1º Primeiro Simpósio Basf Sobre Coloração de Termoplásticos, divisão pigmentos. 1999.

[2] MANO, B. ***Introdução a Polímeros*** 2ª Ed. São Paulo, S.P.: Edgard Blücher, 2007.

[3] WIEBECK, H.; HARADA, J.; SANTOS, P. A.; OLIVEIRA, K. S., PMT – 5848 ***Plásticos de Engenharia***, São Paulo, 2001.

[4] Panorama da produção de carvão vegetal no Brasil- **II Simpósio Internacional Savanas Tropical**. Disponível em: www.cpac.embrapa.br . Acesso em: 12/08/2012.

[5] AKCELRUD, L. ***Fundamentos da Ciência dos Polímeros***. São Paulo, S.P.: Manolo, 2007.

[6] MANO, E.B. ***Polímeros como materiais de engenharia*.** São Paulo, S.P.: Edgard Blücher, 1991.

[7] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. ***Ciência dos Polímeros*: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo, S.P.: Artliber, 2002.

[8] WIEBECK, H.; HARADA, J. ***Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações***. São Paulo, S.P.: Artliber, 2005.

[9] MARK, H.F.; BIKALESN.M.; OVERBERGER C.G.; MENGES, G. (Eds.) ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,*** v. 11, New York, N.Y.: Wiley, 1998.

[10] GORNI, A.A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo**.** ***Revista Plástico Industrial***. Disponível em: www.gorni.eng.br/hist/pol.html Acesso em: 20/11/2009.

[11] ASCIUTTI, S.A. ***Produção e Transformação***, Petronyl: Apostila Poliamida, v. 6 1997.

[12] RADICI NOVACIPS. ***Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents***, Bergamo, Italy, 2001.

[13] KOHAN, M.I. ***Nylon Plastics***, New York, N.Y.: Willey, 1973.

[14] Conceitos Gerais dos Polímeros. Disponível em: www.algosobre.com.br/quimica/polimeros.htm. Acesso em: 25/10/2010.

[15] SIMANKE ,G.A;.,LEMOS,C.;PIRES, M**.** Linear low density polyethylene: Microstructure and sealing properties correlation. Disponível em: www.elsevier.com/locate/polytest. Acesso em: 19/11/2012.

[16] MOEZ, A.A; ALY, S.S.; ELSHAER, Y.H. Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: Optical, dielectric and FTIR studies. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, n. 93, p. 203-207,2012.

[17] MOLLER, K.; GEVERT, T.; HOLMSTROM, A. Examination of a low density polyethylene (PEBD) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. ***Polymer Degradation and Stability***, v.73, p. 69-74, 2001..

[18] Carvão vegetal no Brasil – *Perfil do carvão vegetal no Brasil*. Disponível em: http://www.infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_carvao.asp. Acesso em: 23/10/2013.

[19] ABRACAVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FLORESTAS RENOVÁVEIS ***Anuário Estatístico de Consumo de Carvão Vegetal***. Belo Horizonte: 2001. 10p.

[20] BRITO. J. O. **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. Piracicaba: Escola Superior Luis de Queiroz, 1990. v.9. 21p. (Documentos Florestais).

[22] IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA . **Censo demográfico 2000/ Malha Municipal Digital do Brasil**. Brasília: 2000.

[21] NETTO, F. F. Estágio das pesquisas sobre o carvão vegetal. In: Seminário Nacional sobre Carvão Vegetal, 2., 1980, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABRACAVE, 1980. 23p.

[23] SAAESP - SECRETARIA DO AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO -. Projeto LUPA - *Levantamento das Unidades de Produção Agrícola do Estado de São Paulo.* ***Estatísticas agrícolas****, Município de Pedra Bela, Estado de São Paulo,* 1996. http://www.cati.sp.gov.br/novacati/index.php 25/11/2013.

[24] PROCARVÃO - PROGRAMA DE QUALIFICAÇÃO E CERTIFICAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL NO ESTADO DE SÃO PAULO-. ***Relatório Descritivo SEBRAE***. São Paulo. 2000.

[25] REVISTA ÁRVORE**,** ISSN 0100-6762, Rev. Árvore v.29 n.5 Viçosa set./out. 2005, Estudo de aspectos técnicos, econômicos e sociais da produção de carvão vegetal no Município de Pedra Bela, São Paulo, Brasil Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622005000500016&lng=pt&nrm=iso. Acessado em: 22/11/2013

[26] Negro de fumo. In Infopedia: Ed. Porto, 2003 - 2010. Disponível em: http://www.infopedia.pt/negro-de-fumo. Acesso em: 18/ 05/ 2010.

[27] HARADA, J.; UEKI, M. M**.-** ***Injeção de Termoplásticos Produtividade com Qualidade***. Ed. Artliber- São Paulo, 2012.

[28] RADICI GROUP. Moldagem por injeção - ***Comportamento dos Polímeros Durante a Moldagem por Injeção ou Extrusão***. Em CD , 2003.

[29] ROSSINI, E.L. ***Obtenção da blenda polimérica PET/PP/EVA a partir de ´´garrafas PET`` e estudo das modificações provocadas pela radiação ionizante.*** 2005. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

[30] SPINKS, J.W. T; WOODS, R. J. ***An Introduction to Radiation Chemistry.*** New York, N.Y.: Wiley, 1990.

[31] MOURA, E.A.B . ***Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante.*** 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, São Paulo.

[32] LACHANCE, G.R.; CLAISSE, F. ***Quantitative X-ray Fluorescence Analysis. Theory and Application***. New York, N.Y.:Wiley, 1994.

[33] MOUSSA, S. ***Aplicação Industrial da Radiação Laser.*** São Paulo, S.P.: Moussa Salen Simhon, 2006.

[34] BEUSELINCK, L.; GOVERS, G.; POESEN, J.; DEGRAER, G.; FROYEN. Grain-size Analysis by Laser, Diffactometry: Comparation with the sieve-pippete method. ***Catena***, v. 32, p. 193-208. 1998.