

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

THUANNY FALLAVENA MACHADO

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO PRODUTO DE POLIESTIRENO ALTO IMPACTO
ANTI - UV E ANÁLISE DE SUA VIABILIDADE ECONÔMICA**

Porto Alegre, 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

THUANNY FALLAVENA MACHADO

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO PRODUTO DE POLIESTIRENO ALTO IMPACTO ANTI - UV
E ANÁLISE DE SUA VIABILIDADE ECONÔMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso
de Química Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial

Prof. Dr^a Sônia Marli Nachtigall
(Orientadora)

Porto Alegre, 2008.

Dedico esse Trabalho de Diplomação à minha família, ao meu namorado e a todas as pessoas que me acompanharam e contribuíram para a realização e para o sucesso desta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À professora Sônia Nachtigall pela orientação e pelo apoio prestado nesse projeto.

À Margareth Haubrich pela orientação, dedicação e pelo tempo empregado no desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do Centro de Tecnologia em Estirênicos (CTE) pela contribuição prática prestada, assim como ao Celso Perna da Ciba Especialidades, pelo apoio às análises e dados fornecidos para o projeto.

À Innova S.A por disponibilizar as informações necessárias utilizadas neste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
1.0 INTRODUÇÃO	12
2.0 OBJETIVOS	13
3.0 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Polímeros	14
3.2 Polimerização	15
3.3 Polimerização via radicais livres	16
3.3.1 Iniciação	17
3.3.1.1 Iniciação Térmica	17
3.3.1.2 Iniciação através de Iniciadores	18
3.3.2 Propagação	19
3.3.3 Terminação	19
3.4 Degradação de Polímeros	20
3.4.1 Degradação foto-oxidativa de polímeros estirênicos	20
3.5 Aditivos Poliméricos	24

3.6 Aditivos Antioxidantes	24
3.6.1 Absorvedores de UV	25
3.6.2 Desativadores de estados excitados	26
3.6.3 Antioxidantes primários e secundários da fotodegradação	26
3.6.4 Bloqueadores de UV	28
3.7 O Dióxido de Titânio	28
3.8 Innova S.A	30
3.8.1 Descrição do Processo Industrial	32
3.8.1.1 GPPS	32
3.8.1.2 HIPS	33
4.0 MOTIVAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO	35
5.0 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	36
5.1 Materiais	36
5.2 Métodos	37
5.2.1 Preparação das amostras	37
5.2.2 Experimentos de Envelhecimento Artificial	37
5.2.3 Medidas para avaliação da degradação	39

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1 Testes de Envelhecimento e Resultados	41
7.0 ANÁLISE DE MERCADO	45
7.1 Análise de Mercado do ABS	45
7.2 Análise de Mercado do PS	46
7.3 Análise da viabilidade econômica do Projeto	47
8.0 CONCLUSÕES E PROJEÇÕES FUTURAS	49
9.0 BIBLIOGRAFIA	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das reações de síntese do HIPS e do ABS	14
Figura 2: Etapas de obtenção do poliéster linear. Polimerização em etapas	15
Figura 3: Esquema simplificado da polimerização em cadeia	16
Figura 4: Etapa 1 da Iniciação Térmica	17
Figura 5: Etapa 2 da Iniciação Térmica	17
Figura 6: Isômeros formados: 1 – feniltetralina axial e 1 – feniltetralina equatorial	18
Figura 7: Propagação cabeça – cauda	19
Figura 8: Estabilidade do radical por ressonância	19
Figura 9: Terminação por combinação	19
Figura 10: Terminação por desproporcionamento	20
Figura 11: Mecanismo de fotodegradação de cadeias de PS	21
Figura 12: Foto-oxidação da molécula de polibutadieno	22
Figura 13: As quatro formas de reação do radical alcóxila	23
Figura 14: Cisão no Carbono α do radical II	23
Figura 15: Sítios de graftização (A) e carbonos secundários (B)	23
Figura 16: Exemplos de aditivos absorvedores de radiação UV	25

Figura 17: Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico	27
Figura 18: Mecanismo de atuação de aminas estericamente impedidas (HALS)	27
Figura 19: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: a) forma anatase e b) forma rutilo	28
Figura 20: Visão da planta de poliestireno da Innova no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS	30
Figura 21: Esquema de produção do poliestireno cristal e poliestireno alto impacto.....	31
Figura 22: Irganox 1076	36
Figura 23: Tinuvin P	37
Figura 24: Tinuvin 770	37
Figura 25: Foto do equipamento Xenoteste	38
Figura 26: Interior do equipamento Xenoteste	38
Figura 27: Funcionamento do método CIELAB	39
Figura 28: Gráfico de variação do índice de amarelamento em função do tempo de exposição – 1ª série	42

Figura 29: Gráfico de variação do índice de amarelamento em função do tempo de exposição – 2ª série	44
Figura 30: Gráfico da distribuição do mercado de ABS	45
Figura 31: Gráfico da distribuição do mercado do PS	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados dos testes colorimétricos – 1ª série	42
Tabela 2: Resultados dos testes colorimétricos – 2ª série	43
Tabela 3: Valores médios dos insumos para a produção de HIPS anti – UV	47
Tabela 4: Valores médios para a produção de uma tonelada de HIPS anti – UV	48

1.0 INTRODUÇÃO

As resinas estirênicas naturalmente não apresentam boa resistência à radiação solar e especialmente à ultravioleta (UV). A presença de blocos de polibutadieno (PB) no polímero acrilonitrila – butadieno – estireno (ABS) e também no poliestireno alto impacto (HIPS), torna esses materiais mais suscetíveis à fragilização e ao amarelamento, como consequência de alterações químicas e físicas promovidas pela luz. Essas características restringem a aplicação das resinas estirênicas em casos onde há exposição direta à luz e às intempéries em geral.

Essas reações fotoquímicas, que envolvem fótons de energia ultravioleta, assim como reações com o oxigênio atmosférico, levam à quebra das cadeias moleculares. As reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, presença de tensões, que podem ser aplicadas externamente, ou tensões residuais do processo de conformação. No processamento de polímeros e na sua posterior utilização, os polímeros sofrem modificações em sua estrutura ao longo do tempo, como cisão da cadeia principal, a qual possui efeito mais drástico em polímeros semi-cristalinos, já que perdem a ductilidade. Ocorrem também, as reações de reticulação, quando duas macromoléculas reagem entre si, ocasionando alteração de cor, ou seja, amarelamento e/ou escurecimento do material. As alterações visuais nos produtos são muito relevantes no mercado.

Os polímeros de ABS e HIPS constantemente competem por novos segmentos de negócios. A venda de ABS em 2007 foi em torno de 40 mil toneladas, sendo que 42% correspondem a aplicações no segmento de eletroeletrônicos ⁽¹⁾. Esse segmento tem sido alvo da substituição do ABS pelo HIPS, o que traz questionamentos sobre sua resistência à fotodegradação. A correta aditivação do HIPS pode proteger contra os danos causados pela radiação ultravioleta e garantir sua colocação nesse mercado.

2.0 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são:

- Comparar a resistência do poliestireno alto impacto (HIPS) e do terpolímero de acrilonitrila-butadieno – estireno (ABS) quanto à fotodegradação causada pela ação da radiação ultravioleta.
- Determinar a melhor concentração de aditivos anti - UV a ser utilizada.
- Analisar a viabilidade econômica da produção do HIPS aditivado.

3.0 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura serão abordados alguns conceitos básicos de Química de Polímeros, bem como fundamentos da radiação ultravioleta e suas consequências, e mecanismos de aditivção anti - UV em polímeros.

3.1 Polímeros

A palavra “polímero” vem do grego, significa “muitas partes”. São cadeias compridas com unidades repetitivas de estrutura idêntica, podendo apresentar vários tamanhos de cadeias. Inúmeros exemplos de polímeros são encontrados na natureza, como por exemplo, as proteínas, a celulose e a seda. A borracha natural também é um polímero encontrado na natureza, porém já é sintetizada artificialmente na forma de poli(isopreno) ⁽¹⁾. Existem vários tipos de polímeros sintéticos conhecidos atualmente, como o polietileno e o polipropileno. Dentre eles, os polímeros sintéticos que serão evidenciados neste trabalho: o poliestireno (PS), mais especificamente, o HIPS (poliestireno alto impacto), o qual é sintetizado a partir do estireno em presença de polibutadieno, conforme figura 1a. Além do terpolímero de acrilonitrila – butadieno - estireno (ABS), o qual é polimerizado a partir do estireno e da acrilonitrila na presença do polibutadieno, conforme representado na figura 1b.

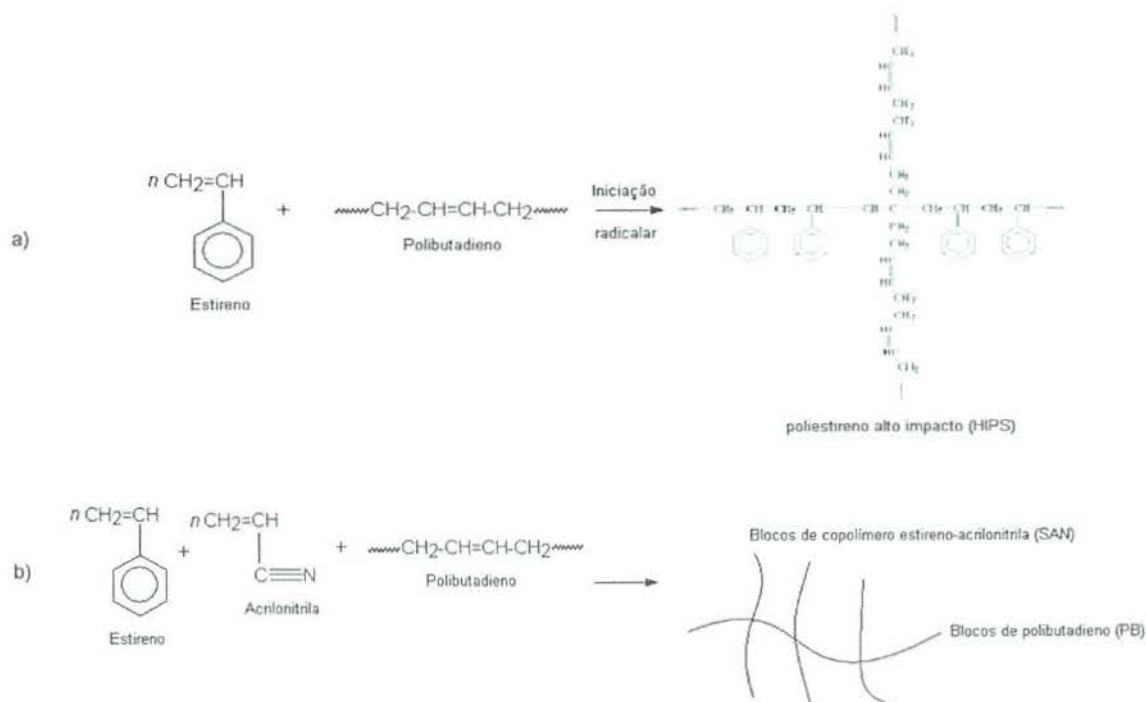


Figura 1 – Esquema das reações de síntese do HIPS (a) e do ABS (b).

3.2 Polimerização

De uma maneira bem simples a polimerização é a reação química através da qual os monômeros se transformam em polímero. O mecanismo e as condições da polimerização são extremamente importantes na definição das características mecânicas dos polímeros. O mecanismo da polimerização depende da estrutura dos monômeros utilizados. Já as condições da polimerização são controladas por parâmetros do processo industrial, tais como temperatura, pressão no reator, presença de catalisadores, presença ou não de solventes, etc ⁽²⁾. Os mecanismos das reações de polimerização podem ser classificados, de acordo com o seu esquema cinético, em: reações de polimerização por crescimento em etapas (ou polimerização em etapas) e reações de polimerização por crescimento em cadeia (ou polimerização em cadeia) ⁽²⁾.

Em uma polimerização em etapas os monômeros são, geralmente, bifuncionais. As moléculas reagem gradualmente formando dímeros, depois trímeros, e assim por diante, até formarem as moléculas dos polímeros. Na Figura 2 são mostradas as duas primeiras etapas da reação de polimerização do anidrido ftálico com o etilenoglicol, que leva à obtenção de um poliéster de cadeia linear ⁽²⁾.

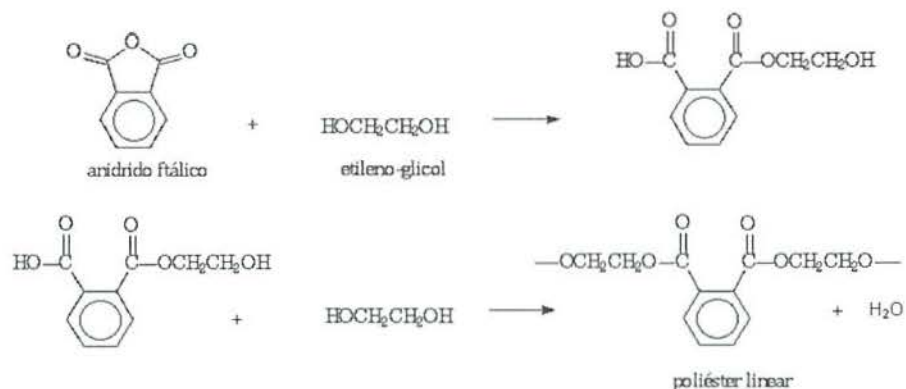


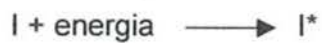
Figura 2 - Etapas de obtenção do poliéster linear. Polimerização em etapas ⁽²⁾.

Já a polimerização por crescimento em cadeia é constituída por, no mínimo, dois processos cinéticos: iniciação e propagação. Os sistemas de polimerização mais comuns apresentam quatro tipos de processos cinéticos: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia, conforme esquema mostrado abaixo.



Figura 3 - Esquema simplificado da polimerização em cadeia ⁽²⁾.

A polimerização em cadeia é iniciada pela geração de centros ativos (Z^*). Esses centros ativos podem ser formados sob a influência de uma fonte externa de energia diretamente sobre o monômero (M) ou sobre um composto reativo, denominado iniciador (I), o qual é adicionado ao meio reacional.



As polimerizações por crescimento em cadeia podem ainda ser subdivididas, de acordo com a natureza dos sítios ativos em: polimerizações via radicais livres, iônicas e por coordenação ⁽²⁾.

A seguir será discutida a polimerização via radicais livres, já que é o mecanismo de síntese para a produção do poliestireno.

3.3 Polimerização via radicais livres ⁽²⁾.

Compreender os mecanismos da polimerização radicalar é uma tarefa complexa, porém bastante valiosa para uma melhor compreensão da obtenção do poliestireno.

Nesse tipo de polimerização, as espécies ativas são radicais livres (I^*) gerados primariamente no processo cinético denominado iniciação, e se adicionam ao monômero (M) para gerar o primeiro radical (IM^*), o qual participará então do processo de propagação.



Os radicais livres são espécies eletricamente neutras e por isso não sofrem efeitos eletrônicos dos substituintes presentes em sua estrutura. Assim, a maioria dos monômeros é capaz de polimerizar via radicais livres, embora, com velocidades diferentes.

3.3.1 Iniciação

3.3.1.1 Iniciação Térmica

O monômero de estireno é altamente reativo e pode reagir mesmo em condições ambiente. Para evitar que o estireno passe a polimerizar em um momento indesejado, são adicionados inibidores que impedem a formação de radicais que dariam início à sua polimerização. À formação desses radicais através da reação entre os próprios monômeros de estireno se dá o nome de iniciação térmica.

A reação química que leva a formação destes radicais iniciadores é a ciclo adição de Diels-Alder entre dois monômeros.

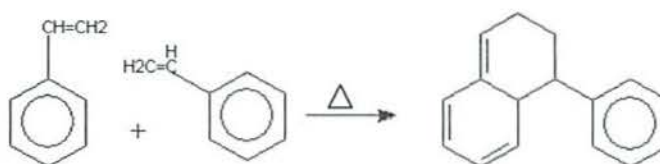


Figura 4 - Etapa 1 da Iniciação Térmica ⁽³⁾.

Os produtos formados dessa reação são os estereoisômeros 1 – feniltetralina axial e 1-feniltetralina equatorial. Desses dois, apenas o isômero axial reage com um novo monômero, dando origem a dois monorradicais capazes de dar início ao crescimento de uma cadeia polimérica.

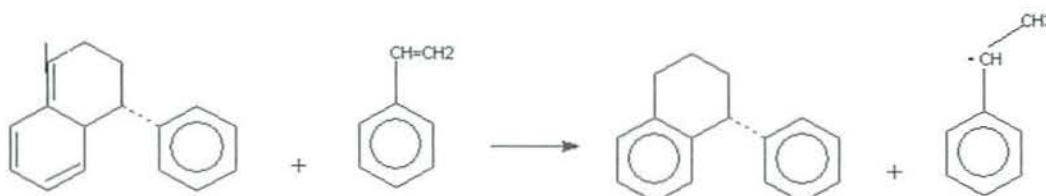


Figura 5 - Etapa 2 da Iniciação Térmica ⁽³⁾.

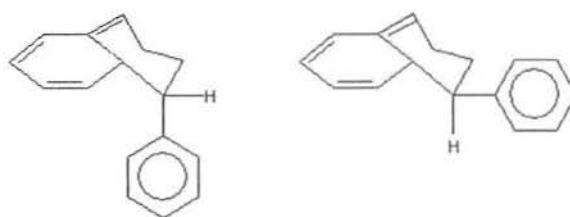


Figura 6 - Isômeros formados. 1 – feniltetralina axial (à esquerda) e 1 – feniltetralina equatorial (à direita) ⁽³⁾.

3.3.1.2 Iniciação através de iniciadores

O emprego de iniciadores na polimerização radicalar permite o controle da massa molecular do polímero obtido, além de sua taxa de conversão. Uma especificação bastante interessante de ser mencionada dos iniciadores é o tempo de meia-vida. Observando essas informações, pode-se selecionar o iniciador adequado para o processo de polimerização, sendo possível prever os intervalos de tempo e temperatura no qual irão se dissociar e atuar na iniciação das cadeias. Para a polimerização do estireno, são muito utilizados os iniciadores do tipo peróxido.

A iniciação das cadeias ocorre pela reação entre um monômero e um radical livre oriundo da dissociação do iniciador. A reação de dissociação pode ser descrita como segue abaixo.



A taxa de dissociação de um iniciador é dada por:

$$\frac{-d[I]}{dt} = K_d[I]$$

Os processos industriais empregam muito os iniciadores chamados de bifuncionais. Tais iniciadores, ao dissociarem-se, geram quatro radicais livres primários, sendo dois na mesma molécula. A grande vantagem do uso desses iniciadores é a redução no tempo necessário para a polimerização, acarretando no aumento de produtividade.

3.3.2 Propagação

Uma vez dissociado o iniciador e formados os radicais livres, esses reagem com monômeros, dando origem aos monorradicais, os quais irão se adicionar a outros monômeros, aumentando a cadeia, chamada então de macrorradical. Esse processo de adição de monômeros e crescimento das cadeias chama-se de propagação.

No poliestireno a propagação segue principalmente o mecanismo de adição cabeça-cauda, o qual é favorecido pela estabilidade do radical devido à ressonância com o anel aromático.

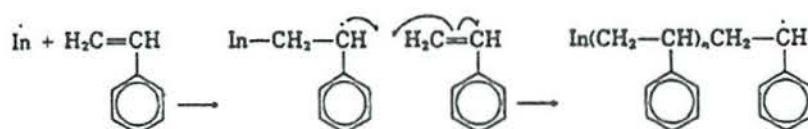


Figura 7 - Propagação cabeça – cauda ⁽³⁾.

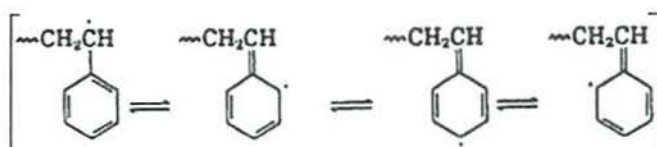


Figura 8 - Estabilização do radical por ressonância ⁽³⁾.

3.3.3 Terminação

O término cinético de uma polimerização radicalar pode ocorrer de dois modos:

- Combinação ou acoplamento;
- Desproporcionamento

O poliestireno sofre terminação predominantemente por combinação, que é o processo que demanda menor energia de ativação.

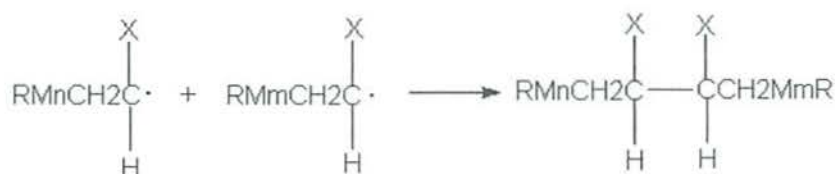


Figura 9 - Terminação por combinação ⁽²⁾.

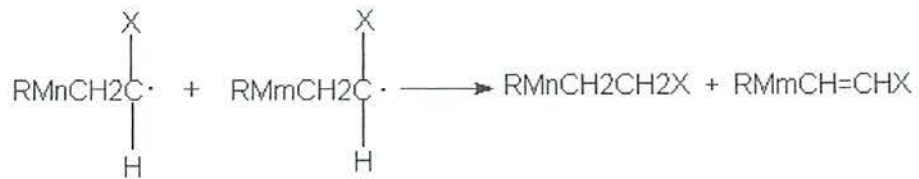


Figura 10 - Terminação por desproporcionamento ⁽²⁾.

3.4 Degradação de polímeros

Uma definição ampla de envelhecimento se refere a qualquer processo degradativo produzido pela interação entre um material e o ambiente, alterando a estrutura desse material e suas propriedades dimensionais, mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas ⁽⁴⁾.

A degradação é o resultado de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade. Faz com que os polímeros sofram alterações nas propriedades reológicas, como diminuição de viscosidade, devido à diminuição das cadeias moleculares, perda de propriedade mecânica, alterações nos aspectos superficiais, como amarelamento, rachaduras, perda de brilho e de transparência ⁽⁴⁾.

A radiação UV está presente durante todo o ciclo de vida do polímero, provocando a ionização dos átomos e conseqüente quebra de ligações, favorecendo dessa maneira os processos de envelhecimento ⁽⁵⁾.

3.4.1 Degradação foto-oxidativa de polímeros estirênicos

Tanto o HIPS quanto o ABS, que são os objetos de estudo desse trabalho, contêm unidades de estireno na sua composição, como já foi mostrado. A fotodegradação de polímeros estirênicos tem sido bastante investigada, já que muitas aplicações desses polímeros são para utilizações externas. A presença de blocos de polibutadieno em ambos os polímeros também favorece reações de fotodegradação por permitir a produção de hidroperóxidos ⁽⁶⁾.

Muitos estudos provam que a fase elastomérica (polibutadieno) é mais sensível ao oxigênio, calor e radiação UV, o que afeta a durabilidade de todo o sistema, apesar de garantir resistência ao impacto aos polímeros ⁽⁵⁾.

A iniciação de toda a reação fotoquímica provoca, em uma primeira etapa, a formação de um estado eletronicamente excitado. No caso do poliestireno, a absorção da luz ocorre através de comprimentos de onda menores que 300nm ⁽⁷⁾.

O estado eletronicamente excitado da molécula de estireno se dissocia então num radical benzílico e em um radical de hidrogênio. Radicais de hidrogênio formados são móveis e podem se difundir dentro da matriz polimérica e se recombinar para formar moléculas de hidrogênio. Já o radical benzílico se combina com o oxigênio do ar, levando à formação do hidroperóxido. Os hidroperóxidos são espécies altamente reativas, assim outras unidades de estireno são atacadas e, no final, ocorre a quebra das cadeias formando estruturas de massas moleculares menores ⁽⁸⁾.

Na Figura 11 são mostradas as etapas iniciais do processo de degradação das cadeias de PS por ação da luz ultravioleta e do oxigênio do ar.

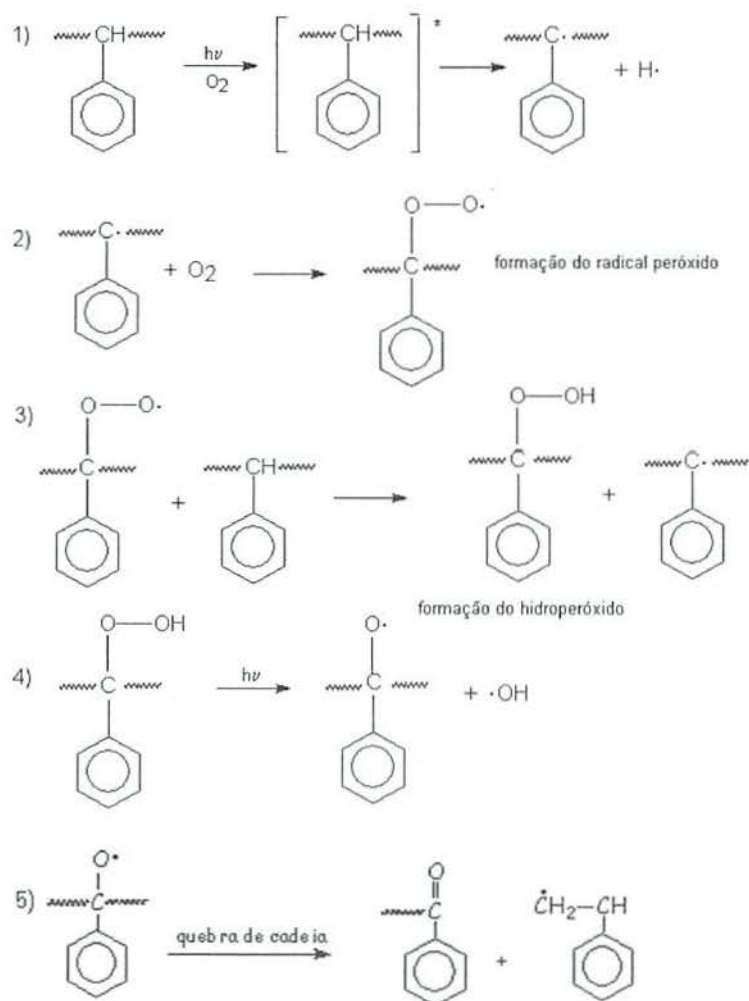


Figura 11 - Mecanismo de fotodegradação de cadeias de PS ⁽⁹⁾.

A degradação foto-oxidativa das cadeias de polibutadieno também se inicia pela formação de hidroperóxidos, porém esses são formados pela oxidação do carbono alílico, conforme mostrado na Figura 12.

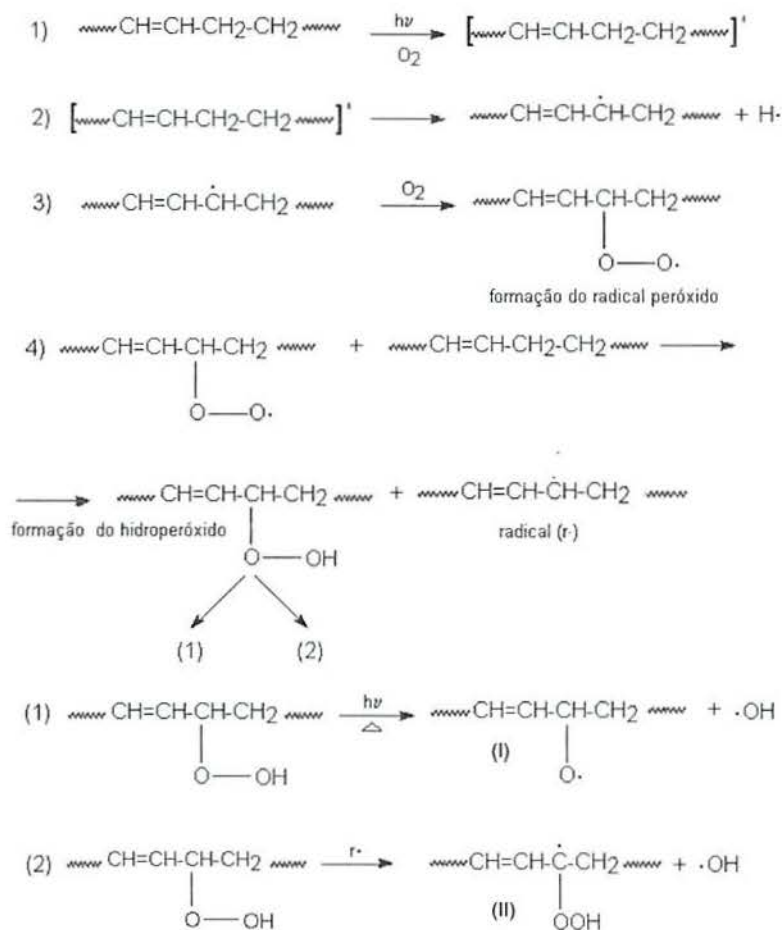


Figura 12 – Foto-oxidação da molécula de polibutadieno.

O radical alcóxila (I) pode reagir basicamente de quatro maneiras, conforme a figura a seguir. Os números entre parênteses indicam a frequência de absorção, característica da estrutura formada, em um espectro de FTIR.

Ressalta-se que o poliestireno cristal (GPPS) possui um mecanismo diferente de fotodegradação do ABS e do HIPS, justamente por não possuir moléculas de polibutadieno em sua composição. Porém, ainda sim pode sofrer o fenômeno do amarelamento pela formação de cadeias de poliestireno de baixo peso molecular.

No caso do ABS, não há indícios de que ocorra alteração da ligação entre Carbono e Nitrogênio das unidades de acrilonitrila ⁽¹⁰⁾.

3.5 Aditivos poliméricos

A radiação UV com comprimento de onda igual a 175 nm é absorvida pela atmosfera, situada 100 Km acima da superfície. Na faixa de 175 a 290 nm a radiação UV é absorvida pela camada de ozônio. Porém, a radiação UV da luz solar entre 290 e 400 nm pode iniciar a degradação dos polímeros. Com isso, são necessários métodos para se evitar ou retardar a degradação desses materiais, dentre eles está a utilização de aditivos ⁽⁶⁾.

Os aditivos incrementam características dos polímeros, como, por exemplo, aumentam sua durabilidade e auxiliam na manutenção de suas propriedades ⁽¹¹⁾. A importância econômica dos polímeros vem aumentando cada vez mais. Altas demandas, exigindo alto tempo de vida e qualidade desses materiais faz com que os processos exijam maior velocidade e maior quantidade de produto. Como consequência os polímeros devem ter alta performance ⁽⁶⁾. Existem muitos tipos de aditivos, dentre eles os antiestáticos, retardantes de chama, as cargas, os agentes de acoplamento, lubrificantes, colorantes, plastificantes, reforçadores, entre outros ⁽⁴⁾. E aqueles que serão tratados neste trabalho, os antioxidantes, que são utilizados para evitar ou retardar a degradação desses materiais ⁽¹²⁾.

3.6 Aditivos Antioxidantes

O efeito de oxidação na estrutura química de um polímero é conhecido como degradação, que deve ser evitada com a utilização de aditivos antioxidantes ⁽⁶⁾. Eles previnem a deterioração do polímero devido a fatores ambientais. Esses aditivos são adicionados ao ABS e ao poliestireno, por exemplo, polímeros utilizados neste trabalho.

A adição de estabilizantes é bastante versátil e economicamente viável, pois normalmente são eficazes em quantidades pequenas ⁽¹¹⁾.

A seguir são citadas formas de atuação dos estabilizantes ⁽¹³⁾:

- prevenção: desativadores de metais, absorvedores de UV e anti-ionizantes;
- redução da velocidade de iniciação: desativadores de estados excitados da molécula;

- reação com radicais livres: são conhecidos como antioxidantes primários;
- desativação de hidroperóxidos: são os chamados antioxidantes secundários.

É bastante comum a combinação de dois ou mais tipos de estabilizantes a fim de se obter efeitos sinérgicos ⁽¹¹⁾. Por exemplo, antioxidantes primários e secundários complementam-se uns aos outros para inibir a oxidação. Existem vários tipos de aditivos para proteger os polímeros contra os efeitos da radiação UV. A seguir serão detalhados quais são esses aditivos e como atuam na proteção à fotodegradação do polímero.

3.6.1 Absorvedores de UV

Atuam preferencialmente absorvendo a radiação na faixa do ultravioleta. Cada polímero, de acordo com sua constituição química, apresenta maior sensibilidade a um determinado comprimento de onda, por isso o estabilizante possui caráter de especificidade, para absorver preferencialmente a radiação na faixa mais prejudicial a um determinado polímero ⁽¹⁴⁾.

A absorção ao UV é um mecanismo físico. Normalmente são compostos derivados de benzofenona ou benzotriazol que agem transformando a radiação em calor inofensivo, como um filtro. Atuam na prevenção de radicais livres e, portanto, atuam na fase inicial do processo degradativo. Uma desvantagem desse tipo de estabilizante é a necessidade da resina possuir espessura mínima para que a proteção seja efetiva. Possuem melhor performance em espessuras maiores que 100 – 150 microns ⁽¹¹⁾.

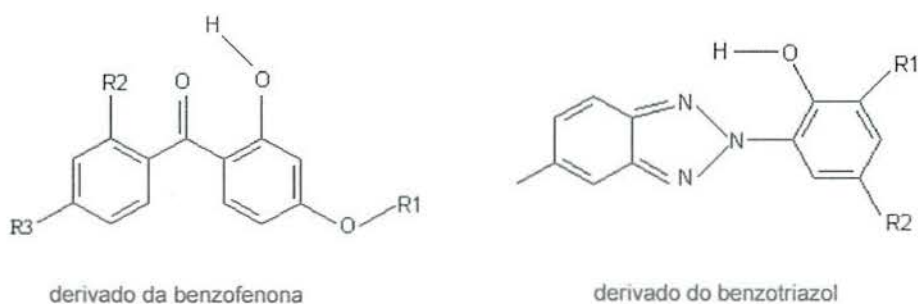


Figura 16 - Exemplos de aditivos absorvedores de radiação UV ⁽¹¹⁾.

3.6.2 Desativadores de estados excitados

Na iniciação da fotodegradação a molécula que absorve a radiação UV atinge um estado excitado antes de haver a quebra das ligações químicas. Na presença desses desativadores, o estado excitado é desativado e a molécula retorna ao seu estado fundamental. Nesse processo, a energia absorvida é liberada na forma de calor ou outro tipo de radiação (como fluorescente) e as moléculas desse estabilizante não são consumidas. O mecanismo de transferência de energia não é completamente entendido, porém acredita-se que possa ser por interação dipolo-dipolo ⁽¹⁴⁾.

3.6.3 Antioxidantes primários e secundários da fotodegradação

Os antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia atuam na interrupção do ciclo de propagação da degradação, através de reação com os radicais $ROO\cdot$, que introduzem reações de terminação ⁽¹¹⁾. Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com radicais peróxílicos e alcóxílicos do que os hidrogênios de cadeias poliméricas. Como exemplo do mecanismo de atuação de um antioxidante, pode-se citar a atuação de um antioxidante fenólico, como mostrado na Figura 17 ⁽⁷⁾.

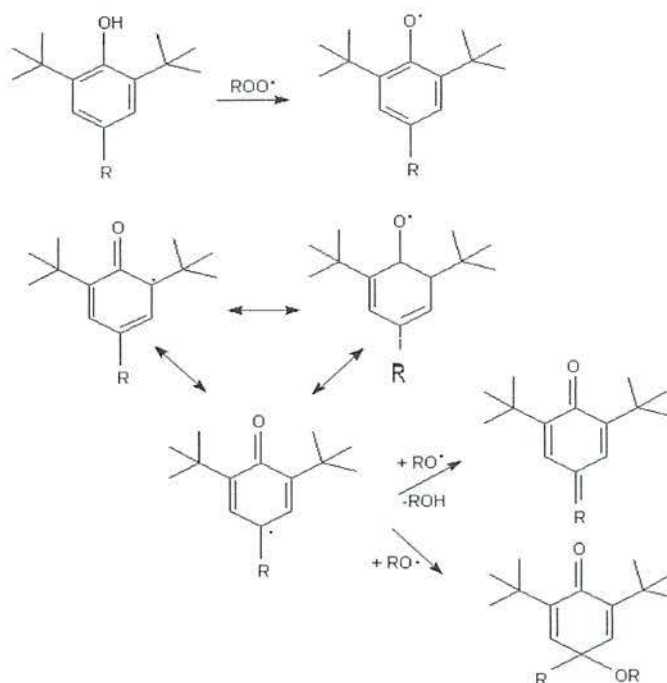


Figura 17 - Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico ⁽⁶⁾.

O poliestireno é uma resina difícil de estabilizar quanto aos raios UV ⁽³⁾. O estabilizante mais utilizado é do tipo HALS (amina estericamente impedida), porém utilizando apenas esse aditivo, após seis meses aproximadamente, os mesmos são consumidos e a proteção é perdida ⁽³⁾. Uma característica importante desse aditivo é a sua capacidade de regeneração, outro fator importante, é que o HALS pode ser convertido, pela interação com o hidroperóxido, em hidroxilamina ⁽⁷⁾. Esses são poderosos doadores de hidrogênio que estabilizam muitos tipos de radicais livres. A seguir mostra-se o mecanismo de atuação do HALS.

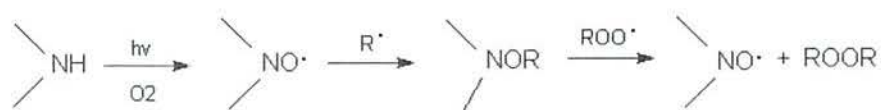


Figura 18 – Mecanismo de atuação de aminas estericamente impedidas (HALS) ⁽⁶⁾.

No caso dos antioxidantes secundários, a atuação se dá pela destruição dos hidroperóxidos, que se constituem nos principais iniciadores da degradação. Como exemplo dessa classe de estabilizantes tem-se os fosfitos e os sulfitos ⁽⁷⁾.

3.6.4 Bloqueadores de UV

Os bloqueadores de radiação UV atuam basicamente na superfície do material e não possuem necessariamente atividade química para diminuir a foto-oxidação. Esses tipos de aditivos refletem ou absorvem a radiação na superfície do material, impedindo a transmissão para o interior da peça. A degradação, portanto, fica restrita às camadas superficiais e as consequências para a perda de propriedades mecânicas são menores. Exemplos de aditivos que atuam por este mecanismo são basicamente pigmentos (como negro de fumo e dióxido de titânio) e cargas minerais (como talco). É essencial enfatizar que muitas vezes pigmentos e cargas podem acelerar a fotodegradação por conter impurezas como íons metálicos ou grupos cromóforos ⁽¹¹⁾.

3.7 O Dióxido de Titânio

Os pigmentos desempenham papel destacado na degradação térmica e oxidativa de polímeros. Dentre os pigmentos que encontram aplicação em formulações poliméricas, o dióxido de titânio está entre os mais utilizados ⁽¹⁵⁾.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que se apresenta nas formas cristalinas rutilo, anatase e broquite (pouca ocorrência), possuindo boa estabilidade química. Tanto a forma anatase (Figura 19 a) como a rutilo (Figura 19 b) apresentam-se na forma estrutural tetragonal, sendo a anatase octaédrica e a rutilo prismática ⁽⁷⁾.

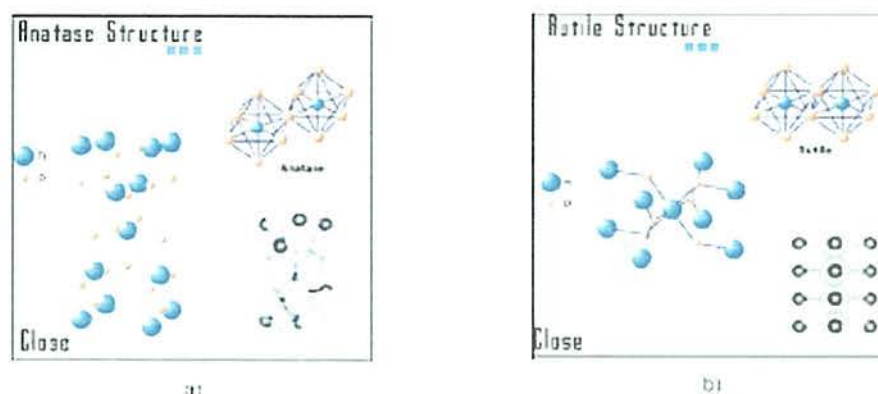


Figura 19 - Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: a) forma anatase e b) forma rutilo ⁽¹⁶⁾.

A foto-atividade do pigmento depende de sua estrutura morfológica. A superfície do dióxido de titânio é revestida com grupos hidroxila formados pela adsorção de água. Estes

grupos apresentam um caráter mais ácido na forma anatase e são menos efetivamente ligados na forma rutilo.

Entre as duas, a forma anatase possui foto-atividade devido à sua elevada área superficial e complexa microestrutura cristalina ⁽¹⁷⁾, ativando a fotodegradação do polímero. Por isso, a forma anatase deve ser evitada. Existem alguns mecanismos que tentam explicar esse efeito indesejado ⁽¹⁷⁾. No primeiro mecanismo ocorre a formação de um radical aniônico pela transferência de elétrons de TiO₂ foto-excitado para o oxigênio molecular. Um segundo mecanismo se refere à formação de radicais hidroxila por transferência de elétrons da água, catalisada por TiO₂ foto-excitado. Os íons de Ti³⁺ são novamente oxidados para os íons Ti⁴⁺ para dar continuidade ao ciclo. Em um terceiro mecanismo, a irradiação faz com que o TiO₂ libere elétrons, os quais reagem com grupos hidroxilas presentes no pigmento. Ânions oxigênio também são produzidos e são absorvidos na superfície do pigmento. Eles produzem radicais hidroxila ativos.

Para melhorar a dispersão e reduzir a foto-atividade, a superfície do pigmento pode ser recoberta com aluminatos precipitados ⁽¹⁶⁾.

A forma rutilo é considerada a forma mais efetiva na proteção UV, com amplo poder de cobertura branca (índice de refração igual a 2,4) ⁽¹⁵⁾. O índice de refração possui a seguinte fórmula,

$$n = c/v$$

onde n significa o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo (m/s) e v é a velocidade da luz no meio a ser considerado (m/s).

Como o índice de refração da forma rutilo é alto, isso indica a redução da velocidade da luz no meio, ou seja, a diminuição da velocidade da radiação no polímero, o que reduz as condições para a ocorrência de sua fotodegradação.

3.8 Innova S.A

A Innova foi criada em 1996, entrou em operação em 2000 com a unidade de estireno. A planta fazia parte da estratégia antiga da controladora – a multinacional Argentina Perez Companc – de expandir seus negócios em diversos países da América Latina.

Instalada em posição estratégica para o Mercosul, em uma área de 25 hectares, no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS, em 2003, a Innova teve sua composição acionária alterada quando a PeCom Energia, na Argentina, foi comprada pela Petrobrás, dando origem à Petrobrás Energia (PESA), hoje controladora da empresa.

A Innova é uma das principais petroquímicas de segunda geração do país que produz e comercializa estireno e poliestireno, atendendo ao mercado nacional e internacional. Possui a maior capacidade instalada para a produção de estireno, o que lhe garante a liderança no mercado local desse produto. É a única empresa do setor petroquímico brasileiro a possuir unidades totalmente integradas de estireno e poliestireno e, mais recentemente, de etilbenzeno na mesma unidade industrial. No ano de 2006, seu faturamento atingiu R\$ 982 milhões.



Figura 20 - Visão da planta de Poliestireno da Innova no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS.

Os produtos da Innova, que são o estireno e o poliestireno são utilizados por diferentes mercados.

O estireno, por exemplo, além de ser matéria-prima para o poliestireno, também é aplicado na produção de borracha sintética, EPS (espumados), ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), resinas acrílicas e de poliéster.

Já o poliestireno se divide em duas categorias: poliestireno cristal (*General Purpose polystyrene* - GPPS) e poliestireno alto impacto (*High Impact polystyrene* - HIPS).

O poliestireno cristal é um polímero transparente (não possui blocos de polibutadieno), rígido, de boa estabilidade dimensional e atóxico. Possui fácil coloração e é largamente empregado na fabricação de componentes internos de refrigeradores, embalagens transparentes, utilidades domésticas, boxes de banheiro, estojos de CD, entre outras aplicações.

O poliestireno alto impacto possui boa resistência ao impacto e ao alongamento, tendo em sua composição blocos de polibutadieno. É amplamente usado na linha branca, em embalagens descartáveis, brinquedos, eletroeletrônicos, acessórios para móveis, saltos para calçados, entre outras aplicações.

A seguir mostra-se o esquema do processo de produção do poliestireno cristal e do poliestireno alto impacto.

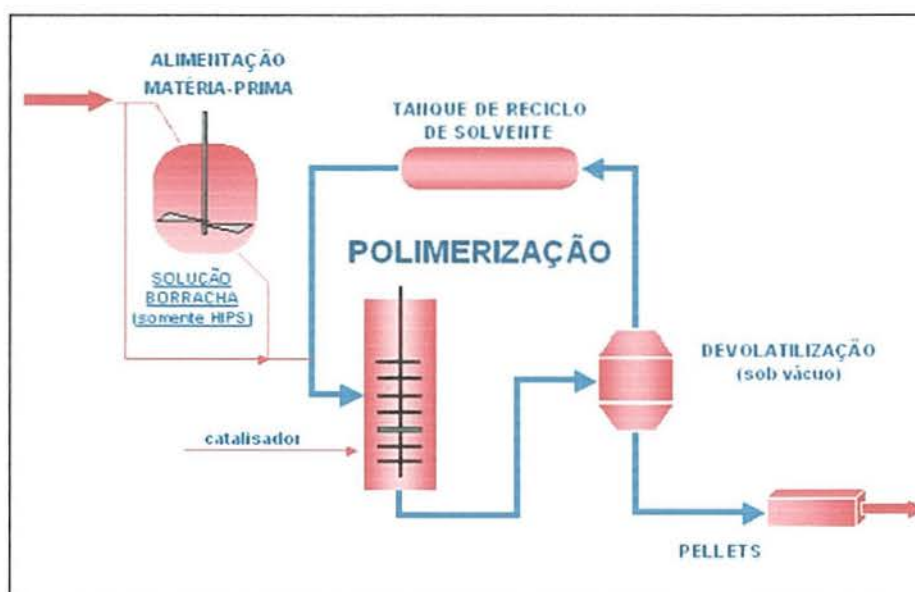


Figura 21 - Esquema da produção de poliestireno cristal e poliestireno alto impacto.

A planta de poliestireno da Innova possui tecnologia italiana, a capacidade de produção, tanto de HIPS quanto de GPPS irá aumentar com a nova planta de etilbenzeno (EB), essa deverá entrar em operação ainda esse ano.

A Innova está sempre em busca da melhoria e do desenvolvimento de novos produtos para atender a dinâmica do mercado. Para isso conta com dois setores estratégicos, são eles:

- Desenvolvimento de Mercado;
- Centro de Tecnologia em Estirênicos: Pesquisa e desenvolvimento.

3.8.1 Descrição do Processo Industrial ⁽³⁾.

A Innova possui duas linhas de produção, uma para o GPPS e outra para o HIPS.

3.8.1.1 GPPS

Seu processo consiste das seguintes etapas:

- A matéria – prima, estireno, entra na unidade e passa por duas torres de alumina, cujo objetivo é reter possíveis impurezas.
- Segue para um misturador estático em linha, onde são misturados os aditivos e o catalisador.
- A solução segue para o pré-polimerizador. Neste equipamento, o estireno com aditivos é aquecido, saindo pelo fundo com cerca de 30% de poliestireno formado. Devido ao calor da reação, e ao fato de ser um reator do tipo tanque agitado, ocorre evaporação da solução, formando uma corrente gasosa de estireno e algumas impurezas, água e incondensáveis que vão para o condensador de vapor. A água e impurezas entram no processo junto com as correntes de matéria-prima e aditivos.
- O estireno parcialmente polimerizado, antes de entrar no reator principal, passa por outro misturador, onde mais aditivos são adicionados à corrente. Também é adicionada neste ponto uma corrente de reciclo do condensador, que consiste do monômero de estireno e algumas impurezas.
- É no reator principal onde se completa a reação de polimerização. Também há evaporação, retirada por uma corrente de topo, constituída de estireno, água e impurezas, seguindo para o condensador de vapor.
- O produto do reator, que consiste basicamente de 70 a 80% de poliestireno, segue para dois devolatilizadores em série, os quais têm por finalidade retirar o monômero que não reagiu, óleo mineral, e demais aditivos não incorporados. Esses equipamentos trabalham à pressão reduzida e alta temperatura. O produto final sai dos devolatilizadores com cerca de 100 ppm de estireno residual e impurezas, indo diretamente para a seção de peletização. Os produtos retirados pelo topo nesses equipamentos serão reprocessados.
- As correntes de topo dos devolatilizadores possuem monômero de estireno, impurezas incondensáveis, dímeros, trímeros (pequenas moléculas indesejáveis, quando presentes em grande quantidade). Essas correntes seguem para o condensador de óleo mineral, onde são separadas e recicladas ao processo. Abaixo do condensador de óleo mineral, no mesmo equipamento, há o condensador de dímeros e trímeros, os quais são separados e

reaproveitados como combustível para os fornos. O restante, estireno e impurezas, são recuperados em um terceiro condensador, e também são reciclados ao processo. O material não reaproveitado será utilizado como combustível.

- A seção de peletização transforma a massa polimérica em pellets, que é a forma como o polímero é entregue ao cliente. A solução polimérica é altamente viscosa, e passa por uma matriz que molda a solução na forma de pequenos cilindros. Os pellets são secos no secador e enviados para silos.
- Nos silos, o produto é homogeneizado e enviado para a seção de acabamento, onde o produto é ensacado. Os silos também possuem a função de manter um estoque de produto, para o caso de quando houver problemas na planta, possa ser garantida a entrega de produto aos clientes.

3.8.1.2 HIPS

O processo consiste das seguintes etapas:

- O polímero de polibutadieno é alimentado juntamente com o estireno em um vaso dissolvedor. Essa etapa é preparada descontinuamente, já que anteriormente a borracha deve ser triturada. O vaso dissolvedor é agitado continuamente e aquecido com água quente.
- A solução de borracha segue para um tanque, que tem por objetivo amortizar flutuações no processo, homogeneizar a solução, e permitir que o processo possa operar continuamente. Uma bomba envia a solução de polibutadieno e estireno para o pré-polimerizador.
- No pré-polimerizador são adicionados os aditivos. Uma corrente de reciclo também entra neste equipamento. A solução é então aquecida e homogeneizada, sendo enviada para o primeiro da sequência de três reatores em série. Diferentemente do processo de GPPS, não ocorre polimerização nessa etapa.
- Antes de alcançar o primeiro reator, a solução recebe em um misturador, catalisador, entre outros aditivos. É importante que a adição de catalisador ocorra pouco antes da solução ir para o reator, senão terá a possibilidade de ocorrer a polimerização na tubulação. Esse reator possui três estágios de reação, onde a temperatura é controlada por camisas de óleo quente. A solução sai com cerca de 25% de polímero formado.
- A corrente de fundo do primeiro reator entra pelo topo do segundo reator, o qual possui dois estágios de reação, também com camisas de óleo para controle da temperatura. Esse

reator opera com temperatura mais elevada do que o primeiro. A solução sai com cerca de 50% de poliestireno, seguindo para o terceiro reator.

- No terceiro reator, a solução é aquecida ainda mais. Possui também dois estágios de reação, assim como no segundo reator. Todos os estágios de reação possuem agitadores. Nesse reator há formação de cerca de 60% de poliestireno.
- Esta corrente segue para os devolatilizadores, onde o material que ainda não reagiu é separado do polímero e reciclado ao processo. A separação ocorre devido a condições de alta temperatura e vácuo em que o equipamento é operado. Do primeiro devolatilizador tem-se uma corrente de fundo com cerca de 1500 ppm de monômero residual, e, pelo topo, uma corrente que é constituída de estireno, óleo mineral, água, incondensáveis, dímeros, trímeros. Do segundo devolatilizador, a corrente de topo é constituída de estireno, incondensáveis, dímeros, trímeros e, pelo fundo, tem-se a corrente de produto com aproximadamente 150 ppm de estireno, a qual segue para a seção de peletização.
- As correntes de topo seguem para o condensador, onde irão ser condensadas e purificadas, retornando ao processo.
- A seção de peletização é um pouco diferente da peletização do GPPS. Aqui, a massa polimérica passa primeiramente por um filtro, com a finalidade de reter impurezas que possam ainda existir devido a possibilidade de ocorrência de reações secundárias. A seguir passa pela matriz e, antes de ser cortado em pellets, o material é resfriado em banheira com água para depois ser cortado na peletizadora. Os pellets são enviados para os silos de estocagem.
- Dos silos de estocagem, o produto segue para o acabamento, onde é ensacado para a entrega aos consumidores.

4.0 MOTIVAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

O mercado é bastante dinâmico, com isso, muitas aplicações onde se utiliza o terpolímero de ABS são substituídas por outros polímeros. "Pensando nisso, por que não sintetizar um poliestireno alto impacto anti - UV, para ser utilizado em aplicações onde exijam maior resistência à radiação ultravioleta?" É uma questão levantada pela demanda do mercado, em que segmentos onde há uma maior exigência de durabilidade, solicitam o desenvolvimento desse tipo de poliestireno alto impacto.

Além disso, sabe-se que as resinas estirênicas naturalmente não apresentam boa resistência à radiação UV e, com o tempo, haverá alterações em suas características químicas e físicas. Essas alterações restringem a aplicação desses polímeros em casos onde ocorra a exposição direta à luz e às intempéries em geral.

A crescente substituição do ABS pelo HIPS, especialmente em eletroeletrônicos, como batedeiras, liquidificadores entre outros, ressalta a necessidade da resistência à fotodegradação ⁽¹⁸⁾.

A partir de conhecimentos adquiridos em trabalhos anteriores ⁽¹³⁾, pode-se afirmar que o HIPS possui menor resistência ao UV do que o ABS. Logo, a correta aditivação do HIPS irá melhorar a sua performance nessas aplicações.

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Os grades de HIPS possuem somente antioxidante fenólico (Irganox 1076 – estrutura química abaixo) em alguns casos. Esse aditivo protege os blocos de polibutadieno durante o seu processamento. Entretanto, esse aditivo pouco contribui para a proteção do HIPS às intempéries.

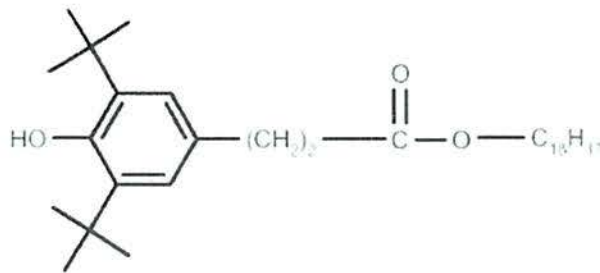


Figura 22 - Irganox 1076.

O HIPS utilizado apresenta as seguintes características típicas (Norma ISO):

- Índice de Fluidez : 6 g/10'
- Resistência à tração (Tensão na ruptura): 25 MPa
- Alongamento na ruptura: 40%
- Módulo de Elasticidade na tração: 1950 MPa
- Resistência ao impacto (4mm): 6 KJ/m²
- Ponto Vicat (1,8 Mpa, 120°C/h): 81 °C
- Densidade: 1,04 g/cm³
- Contração no molde: 0,4 – 0,7%

Foram utilizados três aditivos anti – UV nas formulações de HIPS, sugeridos pela Ciba Especialidades:

- Irgafos 168: antioxidante para evitar a degradação térmica do produto nas várias etapas do processamento.
- Tinuvin P: benzotriazol que atua como absorvedor da radiação UV, impedindo a formação de radicais livres.

- Tinuvin 770: HALS (*hindered amine light stabilizer*), realiza a proteção UV do material. Seu mecanismo de atuação é o de reagir com radicais livres já formados e retardar sua propagação.

As estruturas do Tinuvin P e do Tinuvin 770 estão representadas nas figuras 23 e 24.

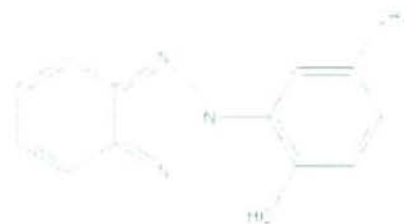


Figura 23 - Tinuvin P.



Figura 24 - Tinuvin 770.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação das amostras

Para a injeção das placas de HIPS foi utilizada a injetora Engel do tipo Victory 330/110 Tech e com capacidade de 7400 Kg. Os corpos de prova foram preparados no Centro de Tecnologia em Estirênicos (CTE) na Innova. As misturas de aditivos usados para corrigir variações de cor e atingir um padrão branco foram produzidas em parceria com a empresa Produmaster.

5.2.2 Experimentos de Envelhecimento Artificial

O equipamento Xenoteste é utilizado para ensaios de solidez à luz e intemperismo artificial de materiais pela ação de lâmpada arco xenônio resfriada pelo ar. A seguir mostra-se uma foto do equipamento.



Figura 25 - Foto do equipamento Xenoteste.

O método trata da exposição de amostras à radiação de luz emitida por uma lâmpada de arco xenônio, reproduzindo de modo artificial os efeitos da radiação solar direta (na faixa que compreende a região do UV ao visível) em condição ambiente tipo “*indoor*”, com a aplicação de filtro de vidro. Essa condição de ambiente interno simula a radiação solar atrás de uma janela de vidro.

Os testes de foto-estabilidade e envelhecimento acelerado são os mais aplicados, garantindo uma boa correlação com o que ocorre nas condições naturais.

As condições climáticas são as seguintes:

- durante a operação contínua do xenoteste, o ar emitido para o ambiente através do sistema de refrigeração, resulta em constantes alterações de temperatura do laboratório;
- a temperatura do ambiente deve ser mantida entre 18°C e 25°C;
- a umidade relativa máxima deve ser de 70%.

A seguir mostra-se a parte interna do equipamento Xenoteste.

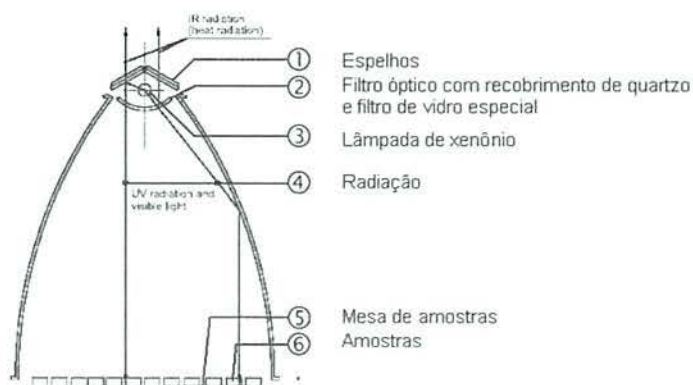


Figura 26 – Interior do equipamento Xenoteste.

Após a exposição das amostras à radiação, a avaliação do comportamento dos materiais se dá por análise do colorímetro.

5.2.3 Medidas para avaliação da degradação

Há dois métodos para verificarmos a coloração amarelada, a qual indica a degradação visual do polímero, o método CIELAB (método criado pela licenciadora de tecnologia da Innova) e a análise do YI (*Yellow Index* - índice de amarelamento).

No método CIELAB, a dimensão "L" é a medida da diferença claro/escuro (conhecida como ΔL), a dimensão "A" é a medida da diferença vermelho/verde (ΔA), e a dimensão "B" é a medida da diferença amarelo/azul (ΔB). Como nesse trabalho o objetivo é a medida do grau de amarelamento, então a variação de B deve ser a medida mais importante a ser verificada nesse método.

Ou ainda, o YI, o qual é um valor relativo a padrões já estipulados de cor branca e variações da cor amarela (do amarelo mais claro – material pouco degradado ao amarelo mais escuro – material muito degradado), sua leitura é expressa através dos resultados das curvas de transmitância da luz nos corpos de prova analisados.

Utilizando a aproximação do CIELAB, as tolerâncias são ajustadas em torno de um ponto padrão do produto para as três dimensões. As medidas da amostra são comparadas matematicamente ao padrão para a determinação do valor da cor total. Abaixo aparece a figura do método CIELAB, indicando como é realizada a leitura das coordenadas colorimétricas.

CIE L*a*b*-System

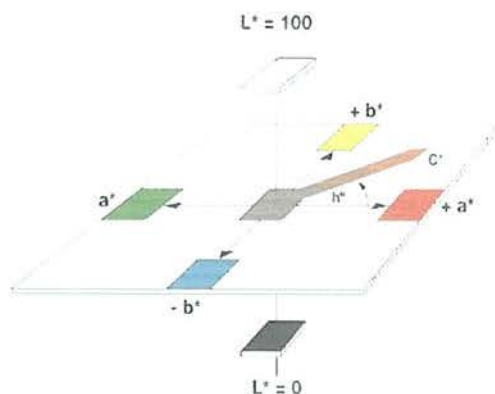


Figura 27 - Funcionamento do método CIELAB

- ΔA : Valores positivos o material está em direção à cor vermelha; valores negativos à cor verde;
- ΔB : Valores positivos o material está com a coloração mais amarelada; valores negativos mais azulada;
- ΔL : Brilho. Valores afastados do zero, o material possui maior brilho; valores mais próximos ao zero, menor brilho.

Ambos os valores (ΔB e YI) são lidos a partir de softwares acoplados ao aparelho colorímetro.

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram utilizadas duas formulações de aditivos anti – UV nas composições testadas. Por motivo de sigilo empresarial essas formulações serão identificadas somente como Formulação 1 (HIPS – F1) e Formulação 2 (HIPS – F2). A Formulação 1 foi sugerida pelo fornecedor de aditivos, enquanto a Formulação 2 apresentou a metade do teor de aditivos, visando a redução de custos.

Os testes de caracterização foram realizados, também, em um material produzido pela concorrência, um ABS anti – UV.

As amostras foram identificadas da seguinte maneira:

- Amostra A: ABS (anti - UV);
- Amostra B: HIPS F1 (teor completo de antioxidantes);
- Amostra C: HIPS F2 (metade do teor de antioxidantes).

6.1 – Testes de Envelhecimento e Resultados

Os primeiros resultados mostraram uma performance superior do ABS em relação às formulações B e C, como mostram os dados da Tabela a seguir.

ABS (Amostra A)		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	3,1	8,0
505	7,3	15,6
750	8,5	17,8
1000	8,4	17,9
1500	8,8	19,0
1976	8,0	17,7

HIPS - F1 (Amostra B)		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	1,5	7,4
505	5,2	14,0
750	13,9	29,4
1000	14,3	30,3
1500	13,8	29,8
1976	13,4	29,4

HIPS - F2 (Amostra C)		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	3,3	9,2
505	13,5	26,8
750	17,1	33,6
1000	17,5	34,7
1500	18,1	35,9
1976	16,8	33,7

Tabela 1 - Resultados dos testes colorimétricos – 1ª série.

Para melhor visualização e comparação dos resultados das três formulações, o gráfico abaixo mostra a relação de YI pelo tempo de exposição das amostras.

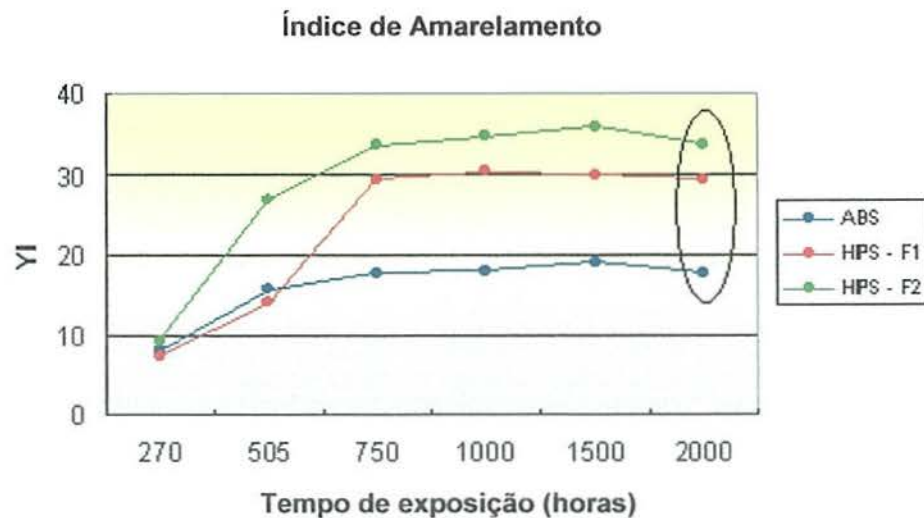


Figura 28 - Gráfico da variação do índice de amarelamento em função do tempo de exposição – 1ª série.

A partir da análise dos resultados acima, observou-se que a amostra de ABS anti-UV apresentou melhor performance que as amostras de HIPS anti - UV. Com isso foram realizadas análises na formulação da amostra de ABS, onde se verificou a existência em sua formulação do pigmento TiO_2 , podendo ser o diferencial para seus bons resultados. Outra conclusão importante foi de que o HIPS anti – UV preparado pela Formulação 2 (Amostra C) apresentou o pior desempenho, já que seus valores de YI ficaram bastante altos em relação às outras amostras. A partir desses resultados, decidiu-se eliminar a amostra HIPS - F2 do teste e acrescentar o dióxido de titânio à formulação completa (HIPS - F1).

Foi incorporado o bloqueador de UV às amostras, agora identificadas da seguinte maneira:

- HIPS – F3: Formulação HIPS com dióxido de titânio;
- HIPS – F4: Formulação HIPS com maior teor de dióxido de titânio;
- ABS : Formulação ABS anti – UV.

Vale ressaltar que as amostras já possuem certo índice de amarelamento, antes mesmo da exposição, em função do tipo de resina.

Os valores de índice de amarelamento das três formulações aparecem na Tabela abaixo.

ABS (anti UV)		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	3,1	8,0
505	7,3	15,6
750	8,5	17,8
1000	8,4	17,9
1500	8,8	19,0

HIPS - F3		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	4,2	7,7
505	11,3	20,5
750	11,8	21,4
1000	10,9	20,0
1500	10,9	20,3

HIPS - F4		
Tempo (h)	ΔB	YI
270	5,1	7,5
505	9,8	16,1
750	9,6	15,9
1000	9,0	14,7
1500	10,1	17,0

Tabela 2 - Resultados dos testes colorimétricos – 2ª série.

O gráfico para visualizar os resultados e fazer a comparação entre as três formulações está mostrado na Figura 29.

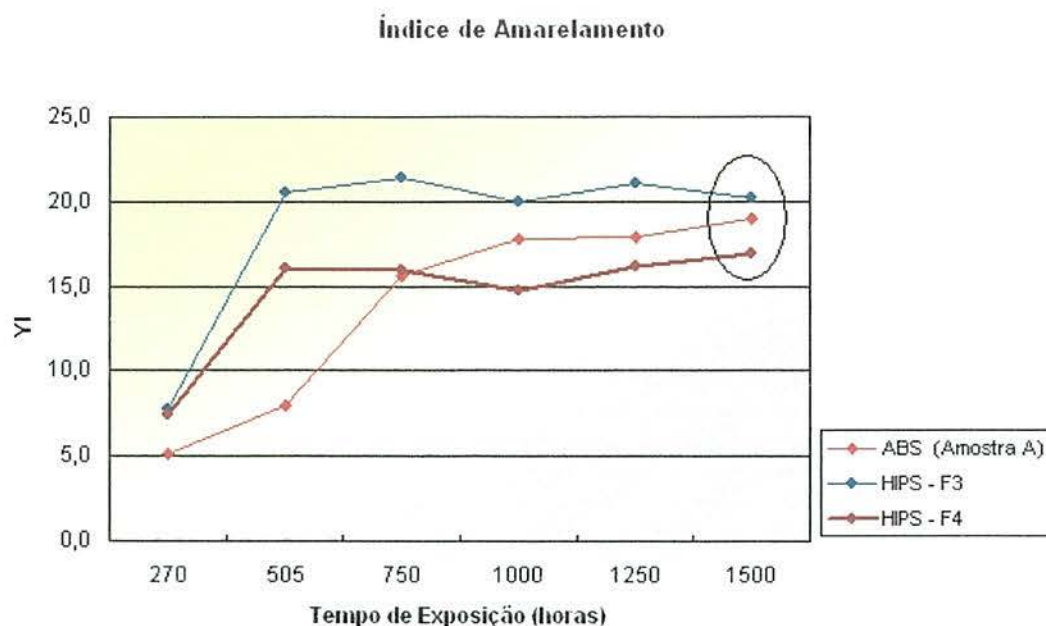


Figura 29 - Gráfico da variação do índice de amarelamento em função do tempo de exposição - 2ª série.

Observando –se o gráfico, pode-se afirmar que após 270 horas de exposição, as amostras HIPS – F3 e HIPS – F4 apresentaram aumento no valor de índice de amarelamento em relação aos valores encontrados na amostra ABS.

Após aproximadamente 500 horas de exposição, a amostra ABS apresentou valor de YI novamente inferior às outras duas amostras. Porém, entre 505 e 1000 horas, os valores de índice de amarelamento das amostras de HIPS passaram a ser praticamente constantes, sendo que a amostra HIPS – F3 apresentou valores superiores às das amostras HIPS – F4 e ABS e, a partir de 750 horas, nota-se evidente queda dos valores da amostra HIPS – F4 em relação à amostra de ABS.

Ao término de 1500 horas, verificou-se que o índice de amarelamento do HIPS - F4 ficou menor ao YI encontrado para a amostra de ABS. Pode-se verificar que a incorporação do TiO_2 na formulação do HIPS anti – UV fez com que alcançasse resultados positivos, inclusive superiores aos alcançados pela amostra de ABS.

7.0 ANÁLISE DE MERCADO

7.1 Análise de Mercado do ABS

As resinas de ABS foram introduzidas comercialmente na década de 40. Desde então, as suas propriedades como brilho, resistência ao impacto, estabilidade térmica bem como boa processabilidade, fazem com que essa resina seja intermediária entre as resinas conhecidas como “*commodities*” e os plásticos de engenharia ⁽¹⁸⁾.

O terpolímero de ABS sofre competição de preços com outros termoplásticos que o substituem em algumas aplicações. Se for levado em conta o preço/densidade, essa resina é bastante onerosa.

A maior utilização do ABS encontra-se na indústria de eletroeletrônicos. Abaixo aparece um gráfico com os segmentos onde o ABS é bastante utilizado.

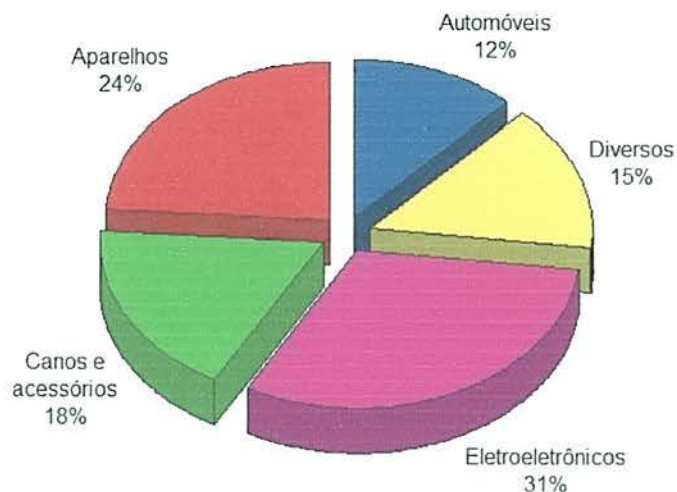


Figura 30 - Gráfico da distribuição do mercado de ABS.

Tendo em vista os elevados investimentos programados pela indústria automobilística tanto no Brasil quanto no mundo, o crescimento da demanda por ABS será bastante perceptível.

O destaque fica para o continente asiático, devido ao dinamismo do seu mercado, onde há previsões de que o consumo da resina de ABS será ainda mais visível.

No mercado brasileiro, por ser este parte do Mercosul, as condições de forte concorrência proveniente do exterior, basicamente Ásia, será com certeza cada vez mais crescente. Com isso, o mercado nacional busca alternativas no segmento de compostos, tais como ABS/PC, ABS/PVC, os quais contam com boas perspectivas de mercado.

7.2 Análise de Mercado do PS

O poliestireno é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado sua produção comercial em 1930.

Em relação aos seus concorrentes, o PS apresenta algumas vantagens:

- mais barato que o ABS;
- processamento mais fácil em comparação ao PP (polipropileno), por exemplo;

A seguir mostra-se um breve histórico das substituições de aplicações onde se utilizava a resina ABS e se passou a usar a resina de PS:

- Final da década de 70: cassetes de áudio – de ABS para PS;
- Início da década de 80: cassetes de vídeo – ABS para PS;
- Década de 90: Gabinetes de televisores – ABS para PS;
- Atualmente: Impressoras, revestimento de geladeiras entre outros – ABS para PS.

Abaixo mostra-se o gráfico de como está a distribuição do mercado do poliestireno atualmente.

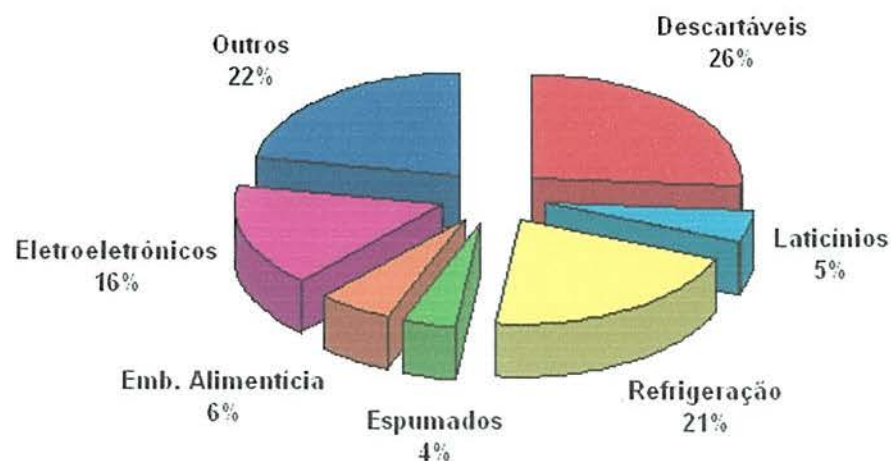


Figura 31 – Gráfico da distribuição do mercado de PS.

Por ser o poliestireno uma resina termoplástica bem consolidada nos países desenvolvidos, o crescimento mais perceptível se dará em países em crescimento. A Ásia e a América Latina são as regiões que apresentam as maiores taxas de evolução do mercado, e continuarão ainda neste desempenho segundo recentes projeções. Nesse contexto, estão incluídos Brasil e Argentina.

7.3 Análise da viabilidade econômica do projeto

O projeto de desenvolvimento do poliestireno de alto impacto anti - UV foi realizado em parceria com mais duas empresas além da Innova, a Ciba Especialidades Químicas e a Produmaster.

Para a análise econômica ser realizada, tem-se de verificar o valor de produção da resina de poliestireno em escala industrial, bem como os valores de todos os aditivos utilizados.

Abaixo estão os valores das matérias-primas para a síntese do produto:

Insumos	Valor médio (US\$/Kg)
HIPS (Poliestireno Alto Impacto)	1,00
TINUVIM P	27,00
TINUVIM 770	20,00
MÁSTER DE TiO ₂	25,70

Tabela 3 – Valores médios dos insumos para a produção de HIPS anti – UV.

Para a produção de uma tonelada de poliestireno alto impacto (HIPS) seriam necessárias em torno das seguintes quantidades de aditivos:

- TINUVIM P (1Kg);
- TINUVIM 770 (1Kg);
- TiO₂ (80Kg).

O que resultaria na seguinte tabela de valores para a produção de uma tonelada de HIPS anti UV:

Insumos	Valor médio (US\$ por tonelada de HIPS produzida)
TINUVIM P	27,00
TINUVIM 770	20,00
MÁSTER DE TiO ₂	2056,00

Tabela 4 – Valores médios para a produção de uma tonelada de HIPS anti – UV.

Com isso, o valor de produção seria de US\$ 3103,00/ton, e repassado aos clientes com o valor de US\$ 3,10/Kg e mais impostos.

Esses valores são considerados altos para o lançamento desse produto no mercado nesse momento, pois há a necessidade de alto investimento em marketing e em negociações comerciais, já que o ABS anti – UV é um produto consolidado no mercado. Apesar de ser mais barato em relação ao ABS anti – UV (em média US\$ 3,5/Kg), o volume para a sua venda deverá ser considerável para o mercado sentir de fato a diferença nos preços. Deverá ocorrer uma mudança cultural no mercado para serem verificadas as vantagens do HIPS anti – UV em relação ao ABS anti – UV.

Analisando-se a curto prazo, o projeto possui viabilidade técnica, porém a viabilidade comercial mostra a necessidade da continuidade dos estudos para redução de seus custos.

8.0 CONCLUSÕES E PROJEÇÕES FUTURAS

A partir do estudo de desenvolvimento do poliestireno alto impacto anti - UV, verificou-se que a melhor formulação foi aquela onde se acrescentou em maior quantidade os aditivos antioxidantes (Irgafos 168, Tinuvin P, Tinuvin 770 e TiO_2).

Com isso, pode –se concluir que o projeto possui viabilidade técnica, pois resultados positivos foram alcançados, mostrando que o HIPS é resistente à radiação UV com essa composição, podendo competir com a formulação de ABS anti – UV. Porém, quanto à viabilidade econômica, analisando-a a curto prazo, o HIPS anti - UV apresenta aspectos a melhorar, pois seu custo de produção em escala industrial apresenta-se elevado e, como consequência, o preço da resina final torna-se alta, tendo de possuir alto volume nas vendas para seu valor vir a ser reduzido.

Para a melhoria do projeto de poliestireno alto impacto anti-UV pode-se fazer perspectivas de novos estudos para a redução de custos e obter os mesmos resultados positivos como os mostrados nesse trabalho.

Vale ressaltar que com esse trabalho, foi possível a construção de uma metodologia analítica para a identificação e avaliação dos resultados com os aditivos anti – UV, utilizando o equipamento Xenoteste recentemente adquirido pela empresa Innova. O que mostra a possibilidade do estudo com outros tipos de aditivos com diferentes formulações e concentrações.

Há muitas perspectivas para o projeto a partir dessa preparação da metodologia analítica, dentre elas, a pintura com tinta anti - UV no produto final. Utilizando-se a máquina de Xenoteste, pode-se verificar a resistência da tinta em relação à radiação ultravioleta. A tinta deve ser de base acrílica ou vinílica-acrílica para melhor aderir ao poliestireno ⁽¹⁹⁾. As tintas promovem uma boa aparência superficial ao substrato onde é aplicada, podendo então evitar a degradação do poliestireno, auxiliando na redução do seu amarelamento ao longo do tempo.

Ainda pode-se realizar o estudo de amarelamento por termo-oxidação acelerada em borrachas que compõe o poliestireno alto impacto. Com isso pode-se construir parcerias em estudos com os fornecedores de polibutadieno, para então verificar se ocorrerão melhorias visíveis no poliestireno alto impacto quando exposto à radiação UV.

9.0 BIBLIOGRAFIA

- 1 – Fried, J.R. Polymer Science and Technology, 2ª edição, editora Prentice Hall, New Jersey, 2003.
- 2 - Oliveira, C. F. e Coutinho, F. Reações de polimerização em cadeia – Mecanismo e Cinética, editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006.
- 3 - Grassi, V.; Dal Pizzol, M e Martinelli, L. *Resistência do HIPS e do ABS à luz UV fluorescente*, Estudo interno Innova, 2005.
- 4 - Borrely, D. F. *Estudo comparativo da degradação de poliestireno alto impacto por envelhecimento natural e artificial*, Tese de Mestrado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, 2002.
- 5 - Földes, E. e Lohmeijer, J. *Relationship between chemical structure and performance antioxidants in PBD*, *Degradation and Stability*, 66, 31 – 39, 1999.
- 6 - Dr Zweifel, H. Livro - Plastics Additives Handbook, 5ª edição, editora Hanser Gardner Publications, Munique, 2000.
- 7 - Justino, M. e Denison, R. *Remediação do processo de embranquecimento de peças injetadas de poli(propileno – co – etileno)*, Tese de Doutorado apresentada à Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- 8 - Sawaguchi, T. e Seno, M. *Controlled thermal degradation of polystyrene leading to selective formation of end-reactive oligomers*, *Journal of Polymer Science*, 36, 209 – 213, 1998.
- 9 - Young, Eric. *Photodegradation of polystyrene*, *Society of Polymers Engineers*, 42, 1 – 5, 2006.
- 10 - Wypych, G. Livro - Handbook of Material Weathering, 3ª edição, editora ChemTec, Ontário, 2003.

- 11 - Haubrich, M. *Fotoestabilizantes*, Estudo interno Innova, 2003.
- 12 - Young, E. *Fotodegradação limita aplicações externas do poliestireno*, Revista Plástico Industrial, jul, 80 - 82, 2003.
- 13 - Virt, J, Rosik, L. e Kovarova, J. *Antioxidants and stabilizers*, European polymer Journal, 16, 247 - 253, 2000.
- 14 - Motta, L. e Silkunas, N. *Durabilidade de Polímeros*, Tese de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo, 2002.
- 15 - Kemp, T e McIntyre, R. *Influence of transition metal-doped titanium (IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene*, Revista Polymer Degradation, 91, 3010 – 3019, 2006.
- 16 - Saron, C.e Felisberti, M. *Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros*. Revista Química Nova, 29, 124 – 128, 2006.
- 17 - Nazari, G. *Perfil de un pigmento - El Bioxido de Titanio*, Revista Materiales – Tecnologia del Plastico, 21, 25 - 32, 2003.
- 18 – Fujishima A. E Hashimoto, K. *Mechanism of photocatalyst*, Material Science Outlook, 35, 1 – 30, 2005.
- 19 – Machado, T.; Beloni, P.; Grassi, V. *Adesivos e Tintas para Poliestireno*, Estudo interno Innova, 2008.