Identificação de Polímeros

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

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

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

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

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

Processos Simples de Identificação

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

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

QUADRO I

POLÍMEROS	DESIGNAÇÃO COMERCIAL	PRODUÇÃO NACIONAL (Ton/ano)	IMPORTAÇÃO (Ton/ano)	RESISTÊNCIA	A CHAMA	CARACTERÍSTICAS DA COMBUSTÃO		SOLUBILIDADE	ESTRUTURA QUÍMICA
				ARDE E NÃO SE EXTINGUE	ARDE MAS EXTINGUE-SE	COR DA CHAMA	ODOR DOS FUMOS		
Poli(etileno) de baixa densidade	PEBD	120 000	-	X		amarela com base azul	cêra,estearina	Hidrocarbonetos a quente	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$
Poli(etileno) de alta densidade	PEAD	60 000	-	X		amarela com base azul	cêra,estearina	Hidrocarbonetos a quente	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$
Poli(propileno)	PP	50 000	-	X		amarela com base azul	cêra, estearina	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados a alta temperatura	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))-}$
Poli(cloreto de vinilo)	PVC	60 000	-		X	amarela com base verde	fumos ácidos e picantes	Dimetilformamida, tetra-hidrofurano, ciclo-hexanona	$\text{-(CH}_2\text{-CH(Cl))-}$
Poli(estireno)	PS	-	14 000	X		amarela com base azul e muitos fumos	estireno	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados	$\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))-}$
Terpolímero de acrílonitrilo-butadieno-estireno	ABS	-	3 500	X		amarela com base azul e muitos fumos	estireno	Cloreto de metileno	
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	-	4 000	X		amarela com base azul	frutas	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados, ésteres e cetonas	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{))-}$
Poli(acrilonitrilo)	PAN	26 000	-	X		amarela luminosa	madeira queimada	Dimetilformamida, nitrofenol.	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CN))-}$
Resina de Ureia -formaldeído reticulada	UF	120 000			X	amarela pálida com contorno azul-esverdeado	formaldeído e semelhante a peixe	Benzilamina(1600) amónia	$\text{-(N-CO-N(CH}_2\text{)-CH}_2\text{)-}$

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

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

QUADRO I (cont.)

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

tório. A solubilidade é útil num laboratório pouco sofisticado.

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

Processos Sofisticados de Identificação

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

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

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

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

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

Quadro II

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

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

BIBLIOGRAFIA

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