

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros**  
**27 a 31 de outubro de 2019**

## **INFLUÊNCIA DO ÍNDICE DE FLUIDEZ E DO TEOR DE ETENO NAS EMISSÕES VOLÁTEIS DE COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO**

**Monique Kuhn<sup>1,2\*</sup> e Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>**

*1 - Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

*2 - Braskem S/A, Triunfo, RS [monique.kuhn@braskem.com](mailto:monique.kuhn@braskem.com)*

**Resumo:** O polipropileno absorve parte dos monômeros não reagidos durante o processo de polimerização. A difusão destas substâncias através da matriz polimérica depende de uma série de fatores, atrelados a características da resina e condições de produção. Uma vez que compostos orgânicos voláteis podem ser prejudiciais à saúde do ser humano, diversos segmentos de mercado, como o automotivo, têm desenvolvido metodologias e critérios de aceitação de emissões voláteis. Por isso, o presente trabalho avaliou o comportamento destas emissões frente ao índice de fluidez e ao teor de eteno de resinas de copolímero de polipropileno utilizadas na confecção de componentes automotivos. De modo geral, os resultados mostraram que quanto maior o índice de fluidez do material, maior é o teor de substâncias voláteis emitidas por ele. Quanto ao teor de eteno, não foi possível encontrar uma correlação clara entre esta variável e a concentração de compostos voláteis presentes nas amostras.

**Palavras-chave:** *Copolímero de polipropileno, emissões voláteis, índice de fluidez, teor de eteno.*

### ***Influence of the melt flow rate and ethylene content in the volatile emissions of polypropylene copolymers***

**Abstract:** The polypropylene absorbs part of the monomers that do not react during its polymerization process. The diffusion of those substances through the polymeric matrix depends on many factors, related to the resin design and production conditions. Once volatile organic compounds can be harmful to human being's health, some market segments – such as the automotive – have been developing methodologies and acceptance criteria for volatile emissions. Therefore, this article evaluated the behavior of the mentioned emissions as a function of the melt flow rate and the ethylene content of polypropylene copolymer resins used in the production of automotive parts. In general, the results shown that the higher the melt flow rate, higher the amount of volatile compound emitted by the material. Regarding the ethylene content, it was not possible to find a clear correlation between this variable and the concentration of volatile compounds detected in the samples.

**Keywords:** *Polypropylene copolymers, volatile emissions, melt flow rate, ethylene content.*

### **Introdução**

Sabe-se que poliolefinas como o polipropileno (PP) absorvem parte dos monômeros não reagidos durante o processo de polimerização. A difusão destes compostos voláteis através da matriz polimérica depende da cristalinidade da resina; heterogeneidade do material; massa molar dos compostos voláteis; distribuição da massa molar do polímero; orientação das cadeias poliméricas; presença de ligações cruzadas; e temperatura e pressão de operação (quando a temperatura é próxima à de transição vítrea, a difusão varia de acordo com relaxamento das cadeias poliméricas) [1-2].

A emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) não ocorre apenas devido à sua difusão através da cadeia polimérica, mas também devido à degradação da resina ou de aditivos. O tipo e quantidade de substâncias dependem do material e da sua história térmica, sendo possível detectar moléculas de baixa massa molar, como aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, olefinas leves, éteres, ésteres, água e monóxido de carbono [3].

Uma vez que COVs podem apresentar potencial tóxico e produzir odor desagradável, diversas indústrias, como a automotiva, têm criado procedimentos e critérios de aceitação para avaliar o teor

de carbono emitido por peças poliméricas, especialmente daquelas que são utilizadas no interior de automóveis [4-5]. A redução da concentração de COVs presentes no PP se faz importante na prevenção de eventuais efeitos que estas substâncias podem provocar ao motorista, como sonolência, desconforto, irritação na garganta, dores de cabeça, náuseas, entre outros. O controle do teor de COVs também reflete em segurança industrial para os produtores de PP (reduzindo o risco de explosões em silos de estocagem e equipamentos de processo), em melhoria de propriedades mecânicas do polímero (devido à diminuição de oligômeros) e na redução de odores de hidrocarbonetos [6].

A produção de poliolefinas com baixos teores de COVs já é uma necessidade no mercado e para isso, se faz necessário entender como variáveis do processo produtivo e características da resina interferem no teor de emissões voláteis. Por este motivo, o objetivo do presente trabalho é avaliar o teor de emissões voláteis de copolímeros de PP e correlacioná-lo com resultados de índice de fluidez e teor de eteno, gerando subsídios para o desenvolvimento de resinas com baixos teores de COVs.

## Experimental

Foram selecionadas sete amostras de copolímero de polipropileno (COPO) produzidas em escala industrial e usualmente destinadas ao mercado automotivo. Conforme mostra a Tabela 1, as amostras variaram de índice de fluidez (IF) e teor de eteno, a fim de verificar se estes parâmetros possuem correlação com o teor de emissões voláteis.

Referente ao índice de fluidez, coletou-se também amostras cujo IF final (do pellet) foi obtido diretamente no reator e amostras cujo IF final foi obtido mediante reologia controlada (adição de peróxido às esferas de PP durante a etapa de extrusão, ocasionando cisão das cadeias poliméricas e consequente aumento de IF).

**Tabela 1** – Índice de fluidez e teor de eteno teóricos para as amostras de COPO coletadas

Amostra	IF esfera (g/10 min)	IF pellet (g/10 min)	Reologia controlada	Teor de eteno (%)
A	6,0	6,0	Não	3,2
B	6,0	6,0	Não	8,5
C	0,8	0,8	Não	9,5
D	20,0	43,0	Sim	7,5
E	22,0	78,0	Sim	9,0
F	12,0	20,0	Sim	13,5
G	11,0	11,0	Não	13,5

### Emissões voláteis

As duplicatas das amostras foram coletadas e lacradas em frascos herméticos durante sua produção em escala industrial (imediatamente após a etapa de extrusão e aditivção). Foram utilizados frascos de vidro de 20 mL e lacres de alumínio com selo de politetrafluoretileno, próprios para condicionamento em *headspace* e análise de Cromatografia a Gás associada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Os frascos foram preenchidos até marcação previamente realizada, a qual refletiu a quantidade de amostra necessária para a determinação de emissões voláteis (2 g). Assim, evitou-se que as amostras fossem manuseadas novamente e perdessem parte dos COVs, foco do experimento. Uma das resinas também foi coletada após 8 horas de armazenagem em silo com circulação de ar, a fim de verificar o quanto esta etapa do processo influencia na remoção de substâncias voláteis.

Os frascos contendo as amostras foram condicionados em amostrador Headspace Agilent 7694E a 120°C, durante 120 minutos. Após, os COVs dispersos no interior do frasco foram automaticamente injetados no Cromatógrafo a Gás Agilent 6890N, acoplado ao Espectrômetro de Massas Agilent 5973 e software ChemStation.

As condições de análise utilizadas seguiram o procedimento automotivo VW PV 3341. A concentração de emissões voláteis foi determinada mediante soma das áreas de todos os picos detectados via Cromatografia a Gás e os resultados foram expressos em microgramas de carbono por

grama de amostra ( $\mu\text{gC/g}$ ). Tendo em vista que o presente experimento dispôs de um CG-EM, os espectros de massa dos picos detectados também foram caracterizados com auxílio de biblioteca interna NIST 2.0. A Tabela 2 mostra as condições do sistema CG-EM.

**Tabela 2** – Condições do sistema CG-EM

Parâmetros	Valores
Fase móvel	Hélio
Modo	<i>Split</i>
Razão <i>Split</i>	20:1
Temperatura do injetor	275°C
Volume de injeção	2 $\mu\text{L}$
Coluna	DB-Wax
Dimensões da coluna	30 m x 250 $\mu\text{m}$ x 0,25 $\mu\text{m}$
Temperatura do forno	50 a 250°C
Temperatura da fonte do Espectrômetro de Massas	230°C
Temperatura do quadrupolo do Espectrômetro de Massas	150°C
Massas monitoradas	30 a 680 Da

### Índice de fluidez (IF)

Para determinação do IF, as amostras de COPO foram coletadas antes (esferas não aditivadas) e após o processo de extrusão e aditivação dos materiais (pellets). A determinação do IF foi realizada conforme norma ASTM D-1238, em Plastômetro Melt Flow Quick Index CEAST e condições padrão para o PP (2,16 kg, 230°C). Para garantir uma melhor homogeneização das amostras de esferas, as mesmas foram quarteadas e aditivadas com uma blenda 1:1 de antioxidantes primário e secundário (Irganox 1010 e Irgafos 168), evitando sua degradação durante o ensaio.

### Teor de eteno

As amostras de COPO foram coletadas enquanto o material se encontrava em silo com circulação de ar. A determinação do teor de eteno, expresso em percentual de eteno contido na amostra, foi realizada com auxílio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram prensadas de quatro a seis vezes, a 175°C e 30 segundos, para homogeneização. O filme fino formado (espessura de aproximadamente 0,3 mm) foi inserido no equipamento Thermo Scientific modelo Nicolet iS50 e analisado entre os números de onda de 4700 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A quantificação do teor de eteno foi realizada mediante integração da banda posicionada entre 775 e 670  $\text{cm}^{-1}$  (a qual foi normalizada pela banda que representa a espessura da amostra, entre 4482 e 3950  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Resultados e Discussão

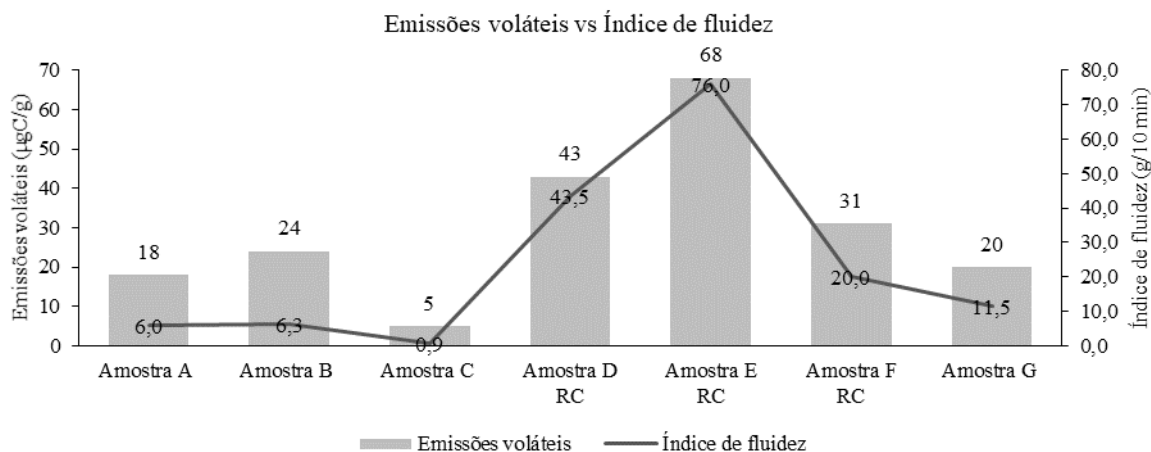
A Tabela 3 mostra os resultados de emissões voláteis, índice de fluidez (esferas e pellets) e teor de eteno para as amostras de COPO selecionadas, os quais serão discutidos nos subcapítulos a seguir. A coluna denominada “Reologia controlada” evidenciou se houve adição de peróxido durante a etapa de extrusão e aditivação do material.

**Tabela 3** – Resultados de emissões voláteis, IF e teor de eteno para as amostras de COPO

Amostra	Emissões voláteis ( $\mu\text{gC/g}$ )	IF esfera (g/10 min)	IF pellet (g/10 min)	Reologia controlada	Teor de eteno (%)
A	18	5,7	6,0	Não	3,2
B	24	6,2	6,3	Não	8,7
C	5	0,8	0,9	Não	9,5
D	43	20,2	43,5	Sim	7,5
E	68	18,9	76,0	Sim	8,3
E (após aeração)	31	18,9	76,0	Sim	8,3
F	31	13,8	20,0	Sim	13,0
G	20	11,2	11,5	Não	14,3

### Emissões voláteis vs índice de fluidez

A Fig. 1 correlaciona os resultados de emissões voláteis acima apresentados com os valores de IF dos pellets. As amostras que receberam peróxido durante a etapa de extrusão foram sinalizadas com a sigla RC (RC = reologia controlada).



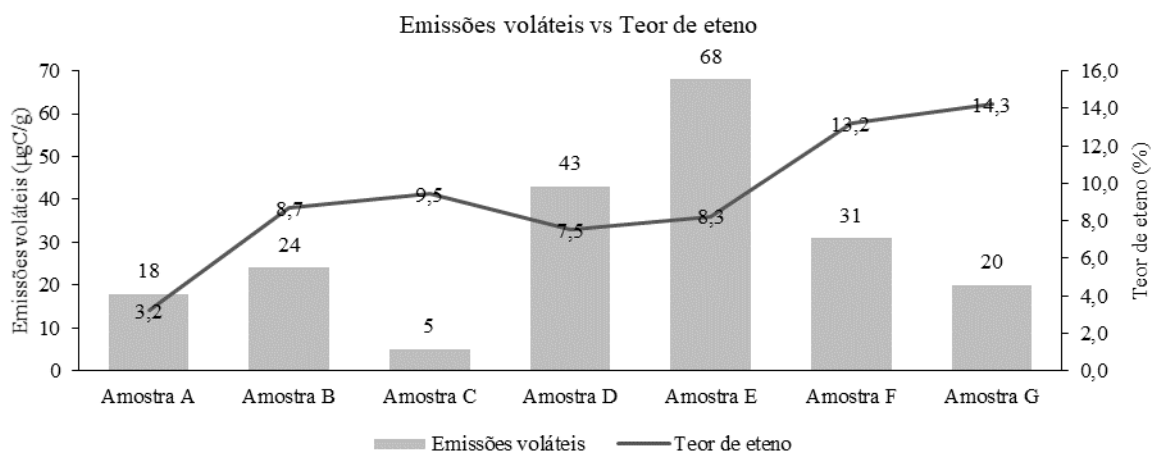
**Figura 1** – Correlação entre emissões voláteis e IF dos pellets de COPO

De forma geral, foi possível observar que quanto maior o índice de fluidez do copolímero de polipropileno, maior o teor de emissões voláteis. O aumento da emissão de COVs pode estar relacionado ao maior número de cadeias carbônicas de pequena massa molar – as quais são mais voláteis.

As amostras que apresentaram os maiores teores de emissões voláteis foram aquelas que tiveram sua reologia controlada durante a etapa de extrusão e aditivção do material mediante adição de peróxido. Quanto maior o teor de peróxido adicionado – maior a diferença entre o IF dos pellets e o IF das esferas – maior a emissão de COVs. Neste caso, o teor de emissões voláteis pode ter sido influenciado tanto pelo maior número de cadeias de pequena massa molar, quanto pela presença de resíduos voláteis de peróxido.

### Emissões voláteis vs teor de eteno

A Fig. 2 correlaciona os resultados de emissões voláteis acima apresentados com os valores de teor de eteno.



**Figura 2** – Correlação entre emissões voláteis e teor de eteno no COPO

Apresentemente, a concentração de eteno não exerceu influência sobre o teor de emissões voláteis. É possível que o efeito do teor de eteno sobre a emissão de COVs tenha sido mascarado pela influência do IF – que se mostrou de forma mais pronunciada.

#### *Influência da circulação do polipropileno em silo aerado no teor de emissões voláteis*

Conforme descrito na seção Experimental, a Amostra E foi coletada em dois pontos distintos do processo produtivo: imediatamente após a etapa de extrusão e aditivação (como as demais amostras) e após 8 horas de armazenagem em silo com circulação de ar.

Os resultados da Tabela 2 mostram uma redução de aproximadamente 55% no teor de emissões voláteis para a amostra coletada após circulação em silo aerado. O resultado indica que esta etapa do processo pode ser eficiente na remoção de substâncias de baixa massa molar e se mostrar uma potencial ferramenta na obtenção de teores de COVs que satisfaçam as exigências do mercado.

#### *Identificação das substâncias eluídas na técnica de CG-EM*

A identificação dos picos eluídos, com auxílio dos seus espectros de massa e biblioteca interna NIST 2.0, detectou hidrocarbonetos de cadeias carbônicas que variaram de 3 a 19 carbonos. Estas substâncias podem ser provenientes de resíduos de monômeros e oligômeros. As amostras D, E e F também apresentaram picos de cetonas e álcoois, possivelmente decorrentes da adição de peróxido durante a etapa de extrusão destes materiais.

### **Conclusões**

Amostras de copolímero de polipropileno foram avaliadas quanto ao teor de emissões voláteis, índice de fluidez e concentração de eteno, a fim de encontrar correlações entre os parâmetros mencionados.

Foi possível observar um incremento na emissão de COVs à medida que o IF das amostras também aumentou. Os teores mais elevados de emissões voláteis foram encontrados para as amostras de reologia controlada, o que corrobora com a identificação de picos de cetonas e álcoois nos cromatogramas das amostras D, E e F.

O teor de eteno pareceu exercer pouca ou nenhuma influência sobre o teor de emissões voláteis. No entanto, se faz necessário estudar este parâmetro de forma mais aprofundada, uma vez que a influência do IF pode ter mascarado o efeito da concentração de eteno na emissão de COVs.

Finalmente, o presente estudo também mostrou que o teor de emissões voláteis pode ser afetado não apenas por propriedades da resina, mas também por condições do seu processo de produção. A homogeneização dos pellets em silo com circulação de ar pode ser eficiente na remoção de substâncias de baixa massa molar e se mostrar uma potencial ferramenta na obtenção de teores de COVs que satisfaçam as exigências do mercado.

### **Agradecimentos**

Ao PPGE3M-UFRGS e à Braskem S/A.

### **Referências**

1. M. B. Guarita, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
2. J. L. Blévec; E. Barthel; C. Briens. *Chem. Eng. and Proc.* 2000, 39, 315-322.
3. R. Bernstein, et al. *Pol. Degrad. and Stab.* 2007, 92, 2076-2094.
4. M. T. A. Freire, et al. *Quím. Nova.* 2008, 31, 1522-1532.
5. A. K. Bledzki; A. Kessler; J. Lieser. *Pol. Test.* 1999, 18, 63-71.
6. I. C. P. Pizzitola; M. M. Machado; H. Wiebeck. *Pol.* 2011, 21, 223-228.