

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILLA MORANDI DA SILVA

**MINIMIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DA
MUDANÇA DE METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA PARA
DETERMINAÇÃO DE DESLIZANTES EM POLIPROPILENO**

Porto Alegre, dezembro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILLA MORANDI DA SILVA

**MINIMIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DA
MUDANÇA DE METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA PARA
DETERMINAÇÃO DE DESLIZANTES EM POLIPROPILENO**

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Co-orientadora: Ana Paula Lobo

Porto Alegre, dezembro de 2010.

Agradecimentos

Primeiramente à minha mãe Iara pelo amor, dedicação e força durante toda minha vida.

À minha irmã Bianca, minha vó Amaélia e Terê, pelo grande apoio.

Ao meu namorado Bernardo, pela paciência, compreensão e amor.

Aos colegas e amigos da Braskem pelo grande aprendizado e parceria durante o estágio.

Às minhas amigas Carol, Fê, Laura, Nath e Tati pela amizade e grandes momentos de diversão desde os tempos de colégio.

Aos meus colegas e amigos do curso de Química Thyara, Ana Carla, Catusa, Marcus, Tiago, Daniel, Marcela e Alberto pelos momentos de alegrias e de ajuda. Foi com muito companheirismo que chegamos até este momento.

Ao Professor Ricardo Oliveira, pela orientação e compreensão nesta etapa final de curso.

Sumário

1. APRESENTAÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1 CIÊNCIA DOS POLÍMEROS	3
2.2 POLIETILENO E POLIPROPILENO	4
2.3 ADITIVOS	6
2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC) E CROMATOGRAFIA GASOSA (GC)	8
2.5 RESÍDUOS LÍQUIDOS	10
2.6 METODOLOGIA DMAIC	10
3. SITUAÇÃO ATUAL	12
4. OBJETIVOS.....	14
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	15
6. METODOLOGIA	16
6.1 MATERIAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	16
6.2 MÉTODOS.....	17
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
7.1 DESLIZANTES	19
7.2 METODOLOGIA DMAIC	20
7.3 ANÁLISE QUALITATIVA	24
7.4 ANÁLISE QUANTITATIVA.....	29
7.5 CUSTOS	30
7.6 NOVAS PROPOSTAS	30
8. CONCLUSÃO CRÍTICA.....	31
9. BIBLIOGRAFIA.....	32
ANEXOS.....	33

1. Apresentação

A quantidade de materiais poliméricos encontrados no dia-a-dia, com aparência e finalidade tão diferentes, desperta a curiosidade científica sobre os polímeros. Embora o primeiro polímero sintético só tenha sido obtido em 1907, hoje eles já são essenciais no cotidiano da sociedade. Muitos dos utensílios domésticos, automóveis, embalagens e até mesmo roupas são feitas com polímeros. ⁽¹⁾

Conhecer a estrutura e as propriedades físicas e químicas de um polímero é essencial para definir sua utilização em alguma aplicação tecnológica. Contudo, essas propriedades podem ser melhoradas por transformações químicas ou pela simples adição de cargas e aditivos específicos que conferem novas propriedades ao material polimérico produzido. ⁽²⁾ Dentre os principais tipos de aditivos utilizados, destacam-se: antioxidantes, deslizantes, nucleantes, plastificantes, antiestáticos e clarificantes. Os aditivos antioxidantes, deslizantes e nucleantes são atualmente analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) no Centro de Tecnologia e Inovação (CT&I) da empresa Braskem S.A, a qual foi parceira neste projeto tecnológico. Porém, esta metodologia gera uma grande quantidade de resíduos líquidos, que necessitam de tratamento já que podem causar danos ao ambiente e/ou à população.

Dessa forma, surgiu a proposta de analisar os aditivos deslizantes por cromatografia gasosa (GC) com detector de ionização por chama (FID - *flame ionization detector*). Esta técnica reduz a quantidade de resíduos líquidos gerados e, também, o custo com solventes utilizados na fase móvel do cromatógrafo líquido. Para realização do projeto foi utilizado o processo de melhoria contínua DMAIC (Define, Measure, Analyse, Improve, Control - Definir, Medir, Analisar, Melhorar, Controlar) que faz parte da metodologia seis sigma. Esta metodologia é uma extensão dos conceitos de Qualidade Total, que aproveita todas as iniciativas que estão em andamento ou já foram implantadas na instituição, harmonizando-as e estabelecendo metas desafiadoras de redução de desperdício. Pode ser aplicada a empresas de todos os tamanhos, nos vários ramos de prestação de serviços ou de manufatura, seja de capital público ou privado. Considera a natureza do negócio, seu tamanho, suas características específicas e os aspectos culturais e sociais das pessoas que dele participam. ⁽³⁾

No contexto deste trabalho, agentes deslizantes podem ser definidos como sendo substâncias químicas, basicamente amidas de ácidos graxos que, quando misturados ao plástico, formam uma película invisível sobre a superfície, diminuindo o coeficiente de atrito e conseqüentemente facilitando o deslizamento. Os concentrados deslizantes encontram sua maior aplicação em filmes de PEBD para facilitar o empacotamento da embalagem e aumentar a produtividade.

Para verificar a viabilidade da troca de metodologia foram analisadas duas resinas da empresa Braskem S.A, chamadas R1 e R2, nos equipamentos de GC e HPLC, comparando-se as técnicas. Estes materiais possuem dois tipos de deslizantes, chamados D1 e D2. Cada resina foi analisada no mínimo oito vezes em cada cromatógrafo.

2. Estado da Arte

2.1 Ciência dos polímeros

A ciência dos polímeros é o ramo que trata dos princípios e conceitos básicos que suportam a Ciência e Tecnologia dos Polímeros. Também é nesta área que surgem as novas propostas de aplicações e utilizações dos polímeros visando melhoria de propriedades e sustentabilidade.⁽⁴⁾

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula formada a partir de unidades de repetição (meros) unidas por ligações primárias fortes. Estas são chamadas intramoleculares, pois dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares.⁽⁴⁾

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais, devido à natureza peculiar de este se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados “cristalitos”, são muito menores do que os cristais normais, contêm muito mais imperfeições, e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. Além disso, uma completa transformação para o estado cristalino é muito difícil, porque normalmente apenas uma parte da molécula adota a conformação ordenada necessária.⁽⁴⁾

A capacidade de cristalização dos polímeros é função de suas características estruturais:

- Cadeias lineares ou com poucas ramificações;
- Rigidez (ou flexibilidade) da cadeia principal;
- Grupos laterais suficientemente pequenos;
- Estereoregularidade: se houver grupos laterais que se disponham de forma regular e simetricamente ao longo da cadeia;
- Ligações intermoleculares secundárias fortes, isto é, presença de grupos polares, copolimerização;
- Efeitos externos ao polímero durante a cristalização: taxa de resfriamento, taxa de deformação (orientação, fluxo), presença de aditivos.⁽⁴⁾

2.2 Polietileno e Polipropileno

Os polímeros mais utilizados hoje em dia são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP).

O polietileno (PE) é o polímero quimicamente mais simples, constituído por longas cadeias do monômero eteno. Devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato. É quimicamente inerte. A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno.

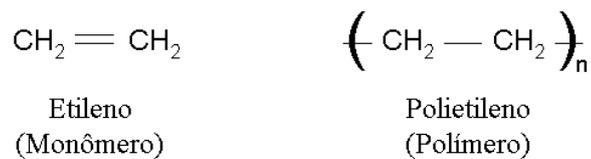


Figura 1: Fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno.

O polietileno pode ser classificado em diferentes categorias baseado em sua densidade e tipo de cadeia. As propriedades do polietileno dependem significativamente de variáveis como o tamanho e o tipo de cadeias, a estrutura cristalina e a massa molar. A Figura 2 apresenta um esquema com a estrutura genérica dos polietilenos lineares e ramificados.

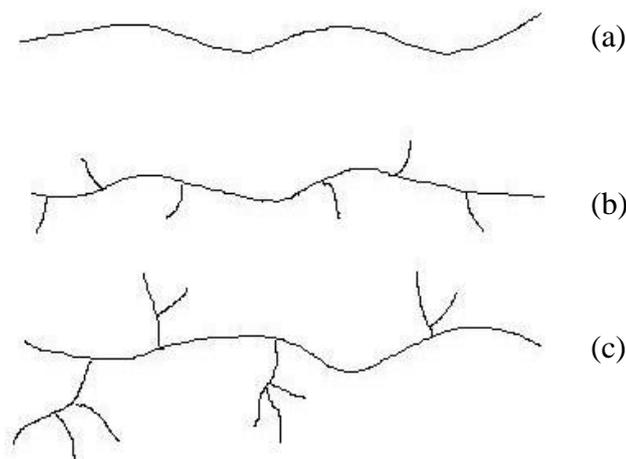


Figura 2: Representação esquemática do (a) polietileno de alta densidade; (b) polietileno de baixa densidade linear; (c) polietileno de baixa densidade.

O polipropileno (PP) é uma resina termoplástica produzida a partir do gás propileno. A Figura 3 mostra a fórmula estrutural do monômero e do polímero de polipropileno.

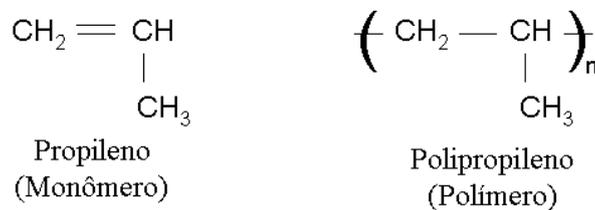


Figura 3: Fórmula estrutural do monômero e do polímero de polipropileno.

É uma resina de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada. As propriedades de resistência podem ser significativamente aumentadas ou melhoradas através de reforços de fibra de vidro.

A regularidade espacial com que os grupos laterais do polipropileno são alocados na cadeia polimérica é denominada taticidade. Três arranjos táticos são possíveis:

a) Isotático: todos os grupos laterais estão dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal, como mostra a Figura 4.

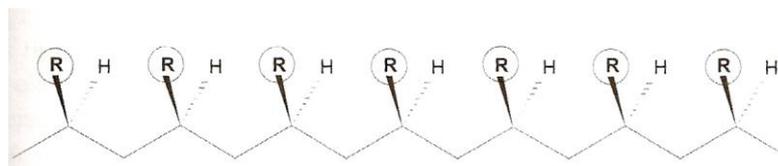


Figura 4: Desenho esquemático do arranjo isotático. ⁽⁴⁾

b) Sindiotático: os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada, ora para cima, ora para baixo com relação ao plano da cadeia principal, como mostra a Figura 5.

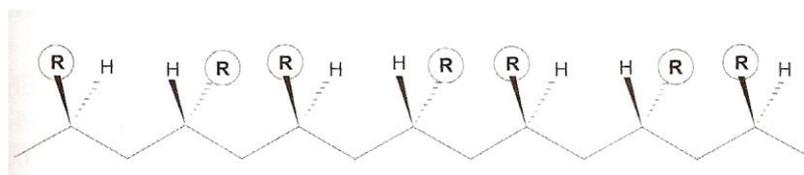


Figura 5: Desenho esquemático do arranjo sindiotático. ⁽⁴⁾

c) Atático: não há uma regularidade nesta disposição, como mostra a Figura 6.

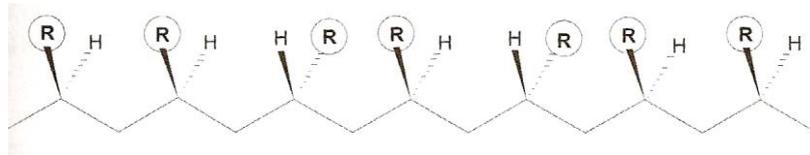


Figura 6: Desenho esquemático do arranjo atático. ⁽⁴⁾

2.3 Aditivos

Os aditivos são compostos que modificam propriedades da resina para deixar-lhe mais adequada para uso ou eliminam características indesejadas. Estão sendo cada vez mais eficientes para proteção de polímeros, isso faz com que os produtos tenham mais qualidade e, conseqüentemente, maior valor agregado.

Dentre os principais tipos de aditivos, pode-se citar:

a) Estabilizantes de luz ultravioleta (anti UV)

A faixa de onda da região do ultravioleta é responsável pela ruptura das cadeias moleculares, e conseqüentemente degradação e perda das propriedades mecânicas e térmicas do polímero. A presença de chuva, sol e outros ambientes agressivos aceleram esse processo. Existem certos aditivos que, quando adicionados ao plástico, durante seu processamento (extrusão ou injeção), em proporções balanceadas, protegerão o polímero, como se fosse uma barreira contra os efeitos nocivos da luz solar.

b) Antioxidantes

As resinas plásticas, quando sujeitas a elevadas temperaturas e principalmente na presença de oxigênio, sofrem degradação chamada "termoxidativa", levando à perda de suas características originais. O atrito e o calor gerado em uma rosca de extrusora, por exemplo, fazem com que ocorra ruptura das cadeias poliméricas e absorção de oxigênio do ambiente. Esse problema acontece comumente em poliolefinas. Os concentrados de aditivos antioxidantes podem ser classificados em:

- Estabilizantes de processamento: protegem o polímero durante sua transformação;

- Estabilizantes de vida: protegem o polímero após seu processamento, quando o produto acabado é submetido a altas temperaturas.

c) Deslizantes

Têm a função de modificar as propriedades superficiais de filmes poliolefinicos, reduzindo a fricção entre as camadas de filme e outras superfícies com as quais o filme venha a ter contato. Esta baixa fricção facilita o manuseio em várias aplicações.

Como são aditivos que atuam na superfície do plástico, os deslizantes devem ter uma baixa compatibilidade com o polímero, de modo a induzir sua migração ou exudação para a superfície do filme. Os dois deslizantes mais comumente utilizados são a erucamida e a oleamida. A erucamida é um derivado do ácido erúico, um ácido mono-insaturado com 22 átomos de carbono, enquanto a oleamida é uma amida derivada do ácido oléico, um ácido mono-insaturado com 18 átomos de carbono. Apesar da oleamida apresentar uma velocidade de migração maior do que a erucamida, após um certo tempo, os filmes tratados com erucamida apresentam um coeficiente de fricção dinâmico (COF) menor do que aqueles tratados com oleamida.

A erucamida é o deslizante mais usado em aplicações que requerem condições mais severas de processamento uma vez que este aditivo tem menor pressão de vapor e é menos volátil do que a oleamida. Esta menor volatilidade é responsável pela sua maior permanência na superfície do filme, evitando que o mesmo seja perdido para o ambiente. Por sua vez, a oleamida é o deslizante utilizado em operações de conversão de sacos in-line, onde há necessidade de um COF baixo em um curto período de tempo. ⁽⁵⁾

d) Antibloqueantes

Constituído na maioria das vezes de substâncias inorgânicas, atuam na superfície entre os filmes, diminuindo a área de contato, facilitando a separação entre as películas. A concentração e o tipo de aditivos a serem usados variam em função da resina e das condições de processo.

e) Antiestáticos

Os plásticos são conhecidos como materiais isolantes, não conduzindo corrente elétrica e nem mesmo dissipando cargas estáticas. No processo de

transformação, essas cargas são frequentemente geradas devido ao atrito decorrente do processo e, como consequência, elas ficam retidas na superfície da peça, não tendo como se dissipar. O produto final passa então a atrair com facilidade poeira e partículas dispersas na atmosfera, prejudicando sensivelmente sua aparência.

Atuam de duas maneiras:

- Formando uma película do agente aditivo em toda a superfície da peça que transfere toda a carga estática para a umidade do ar. Assim, quanto maior a umidade relativa do ambiente, melhor será sua atuação;
- Como lubrificante, reduzindo o atrito durante o processamento.

f) Clarificantes

São aditivos que possuem a capacidade de aumentar a transparência e translucidez de determinados materiais plásticos que são opacos. O caso mais típico é a resina de polipropileno em embalagens feitas por processo de moldagem por termoformagem ou injeção de sopro (chapas extrudadas, copos injetados, frascos soprados, etc.).

g) Nucleantes

São usados para iniciar um processo de cristalização, ou de formação de fases cristalinas na massa polimérica. Aumentam o grau de cristalinidade, transparência, brilho e rigidez do material e reduzem o tamanho dos cristalitos.

2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e Cromatografia gasosa (GC)

Cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (FM) sobre a fase estacionária (FE), os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais entre componentes.

Existem várias formas de se realizar o processo cromatográfico. O critério mais comuns se refere ao estado físico da fase móvel: se a FM for um gás inerte tem-se *Cromatografia Gasosa*, se for um líquido tem-se *Cromatografia Líquida*.

A técnica de HPLC usa colunas geralmente metálicas e FM pressurizada, obtida com auxílio de bombas de alta pressão, para permitir uma vazão mais rápida da FM.

Está se tornando uma técnica poderosa para a separação de uma mistura em seus componentes e tem tido aplicações ilimitadas em todos os ramos da ciência: nas químicas ambiental, analítica, orgânica, inorgânica, físico-química e nas áreas farmacêutica, biológica, médica, toxicológica, industrial, etc. A técnica baseia-se na capacidade de uma coluna cromatográfica, recheada com a FE, em separar os componentes da amostra, que se encontram dissolvidos na FM e passam através da coluna. Pode ser usada qualitativamente para determinar o número de compostos presentes em uma amostra ou quantitativamente, determinando a concentração dos compostos. A fase móvel é, normalmente, uma mistura binária de solventes, a fim de obter a seletividade desejada e deve ter alta pureza, como um solvente de grau cromatográfico, permitindo realizar análises de alta detectabilidade. Impurezas na fase móvel podem absorver e elevar a linha de base, diminuindo a detectabilidade para os componentes da amostra. Em cromatografia líquida de alta eficiência trabalha-se na faixa dos microlitros (μL).⁽⁶⁾

Esta técnica permite a identificação e quantificação dos aditivos deslizantes, porém ocorre geração de resíduos líquidos provenientes da fase móvel.

A técnica de GC é usada para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Usos típicos da GC incluem testes de pureza de substâncias, ou separação de diversos componentes de uma mistura. A fase móvel é, normalmente, um gás inerte. A fase estacionária é uma camada microscópica de líquido ou polímero sobre um sólido inerte.

Os compostos gasosos sendo analisados interagem com as paredes da coluna, a qual é revestida com diferentes fases estacionárias. Isto faz com que cada composto tenha um tempo de retenção diferente. A comparação de tempos de retenção é que dá a este método sua eficiência analítica.

2.5 Resíduos líquidos

A geração de maiores quantidades de resíduos líquidos teve início na Revolução Industrial quando se iniciou o desenvolvimento urbano e industrial. Estas atividades aumentaram muito ao longo dos anos e a consciência ambiental foi tendo cada vez mais importância devido à necessidade de preservação dos recursos naturais do planeta. O ponto fundamental é compatibilizar a produção industrial com a conservação do meio ambiente que nos cerca. Portanto, é importante a busca incessante da eficiência industrial, sem a qual a indústria torna-se obsoleta e é fechada pelo próprio mercado.

A geração de resíduos líquidos deve ser controlada inicialmente pela redução de perdas nos processos, incluindo a utilização de processos mais modernos, arranjo geral otimizado, redução do consumo de água incluindo as lavagens de equipamentos e pisos industriais. ⁽⁷⁾ Na análise de deslizantes por HPLC, observou-se a geração de resíduos líquidos e foi feito um estudo para verificar as possibilidades de melhoria. Dentre estas, a tentativa de utilizar o equipamento de GC era importante, pois diminuiria muito este problema.

2.6 Metodologia DMAIC

A metodologia DMAIC é uma excelente ferramenta de melhoria que pode ser aplicada dentro de qualquer empresa. As vantagens possíveis com a utilização deste ciclo são: redução do número de defeitos, redução na variabilidade do processo, melhoria dos produtos, otimização dos estoques, custos mais baixos, melhoria da qualidade, satisfação dos clientes e aumento da lucratividade.

Para aplicar esta metodologia devem ser seguidos os seguintes passos:

DEFINIR as necessidades e desejos dos clientes e transformá-los em especificações do processo.

MEDIR com precisão o desempenho de cada fase do processo, identificando os pontos críticos e passíveis de melhoria. É importante definir indicadores para medir as diversas fases do processo.

ANALISAR os resultados das medições permite determinar o que é necessário implementar nos processos para atender os clientes.

MELHORAR: o sucesso da implementação das melhorias está relacionado com a demonstração das vantagens que a mudança vai trazer.

CONTROLAR: a criação de um sistema permanente de avaliação e controle é fundamental para garantia da qualidade alcançada e identificação de desvios ou novos problemas, os quais devem exigir ações corretivas e padronizações de procedimentos.

Esta abordagem gerencial permite que as organizações acompanhem as rápidas mudanças e capacitem-se a permanecer no mercado, através do monitoramento, controle e incremento contínuo dos processos. ⁽⁸⁾

3. Situação atual

A sociedade encontra-se hoje em um vasto crescimento econômico, gerado pelo aumento vertiginoso da demanda de produção de bens de consumo, com base na extração ilimitada de recursos naturais. Desta forma, deve-se desenvolver uma consciência ambiental que envolva o acesso a informações, cultura, desenvolvimento tecnológico e até mesmo fatores políticos e econômicos.

Os polímeros apresentaram, ao longo do tempo, uma evolução espetacular, tanto nas propriedades e características, quanto nas inúmeras aplicações que encontram na vida diária. Setores como os de utilidades domésticas, construção civil, brinquedos, calçados, além daqueles que empregam tecnologias mais sofisticadas, como os da saúde, eletroeletrônicos, aviação e automóveis, vêm ampliando, a cada ano, a utilização de polímeros em seus produtos. A diversidade de segmentos onde os polímeros estão presentes aponta uma tendência de crescimento, justificando assim a idéia de que os polímeros estão de fato associados às questões relativas ao avanço tecnológico da sociedade.

Sendo assim, as empresas transformadoras de polímeros precisam desenvolver estratégias para diminuir ou otimizar a utilização de materiais e energia para garantir os recursos naturais necessários ao seu funcionamento. É importante adotar um estilo gerencial mais competitivo, inovador e ambientalmente responsável, pensando na organização como um sistema que faz parte de uma cadeia produtiva, encontrando tecnologias mais limpas para obterem-se produtos ecologicamente corretos. Inovar através de soluções técnicas que harmonizem o produto/processo, sua empresa e o meio ambiente, é imprescindível para o desenvolvimento tecnológico.

Em relação aos polímeros, isto pode se tornar um problema complexo, enquanto são fáceis de processar e podem ser utilizados para os mais diversos fins, por outro lado, podem trazer problemas técnicos e econômicos para reciclagem, inviabilizando a recuperação do produto. Tecnicamente, no caso dos polímeros de engenharia, por exemplo, estes acabam perdendo suas propriedades originais e assim nem sempre poderão ser reutilizados para as mesmas funções. Economicamente, por sua inúmera gama de composição e uso, o processo de reciclagem poderá ser muito complexo, exigindo que o material passe por várias etapas encarecendo o polímero reciclado, em função de que nem todos os produtos poliméricos foram projetados para o

desmonte. Outros apresentam contaminantes químicos, o que dificulta a separação e a recuperação para reciclagem.

Devido a todos estes fatores ambientais, a Braskem busca cada vez mais inovação com o objetivo de atender aos clientes com produtos obtidos por um processo ambientalmente correto que mantém a mesma qualidade. Isto pode ser visto através da criação do plástico verde, um produto obtido através do álcool da cana-de-açúcar (fonte renovável) que tem a mesma qualidade do produto feito a partir da nafta. Mesmo não sendo ainda biodegradável, porque ao substituir a nafta pelo etanol renovável o polímero resultante é idêntico ao de origem petroquímica, dá um passo adiante no que se refere às recomendações de diminuição das emissões. Atualmente, muitos países estão interessados no polietileno verde e, acredita-se que, em breve, a Braskem vai iniciar a negociação de fábricas com estes. ⁽⁹⁾

No mesmo contexto de controle ambiental, a empresa visa também melhorar os pequenos processos. No Centro de Tecnologia e Inovação (CTI), estão sendo estudados todos os processos que podem ser melhorados, tanto em relação à produtividade e custo quanto às questões ambientais, de acordo com a metodologia DMAIC. Um dos processos que está sendo estudado para obter-se melhoria é o das análises de quantificação de aditivos feitas por cromatografia líquida. Esta técnica utiliza solventes, e por isso ocorre geração de resíduos líquidos que, apesar de corretamente tratados e descartados, deveriam ser minimizados. Observa-se que, ao longo do tempo, a utilização dos solventes vem aumentando, devido ao crescente controle dos aditivos nas resinas. Isto também pode ser justificado pelo crescimento da empresa de forma rápida. No ano de 2008, foram utilizados 12 litros do solvente majoritário para análise dos aditivos deslizantes. Já no ano de 2009, este valor cresceu para 19 litros, representando um aumento de 58%. Em 2010, até a metade do mês de outubro, foram utilizados 19 litros de solvente, o que demonstra o crescente aumento. Cada litro deste solvente custa em média R\$ 70,00, e portanto nos anos de 2008, 2009 e 2010 (até outubro), gastou-se aproximadamente R\$ 840,00, R\$ 1.330,00 e R\$ 1.330,00, respectivamente.

4. Objetivos

Objetivo geral

Reduzir a produção de resíduos líquidos através da mudança de metodologia cromatográfica para quantificação de aditivos deslizantes.

Objetivos específicos

- Verificar a eficácia das metodologias cromatográficas, através de testes em duas resinas da empresa Braskem S.A, estabelecendo-se relação estatística entre as análises de HPLC e GC;
- Avaliar a possibilidade de determinar outros aditivos, de acordo com os cromatogramas apresentados;
- Propor novos métodos para redução de resíduos, com base nas atuais tecnologias.

5. Proposta tecnológica

Os deslizantes são largamente utilizados em resinas que tem como aplicação a fabricação de filmes para embalagens. Estes aditivos possuem a característica de migrar da resina o que acarreta perda das qualidades do produto. Sendo assim, costuma-se analisar por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) o teor de aditivos das resinas para garantir a qualidade total do produto para o cliente. Este método gera certa quantidade de resíduos líquidos que são corretamente tratados e descartados, porém isto poderia ser evitado com o desenvolvimento de um método alternativo eficaz para análise destes compostos.

O objetivo central deste trabalho é avaliar a possibilidade de analisar os aditivos deslizantes via cromatografia gasosa (GC), ao invés de cromatografia líquida (HPLC) estabelecendo uma relação estatística entre as técnicas. Na empresa Braskem S.A são utilizados dois tipos de deslizantes, ambos são amidas de ácidos graxos. Preferiu-se realizar os testes nas resinas de polipropileno, visto que estas possuem ambos aditivos, podendo-se assim, verificar se existe interferência de detecção entre eles.

Além da redução de resíduos, também serão avaliados os custos envolvidos em cada técnica. No caso do HPLC serão analisados os custos com solventes de fase móvel e para o GC serão avaliados os custos com os gases utilizados, tanto para o gás de arraste quanto os necessários para acender a chama do detector.

6. Metodologia

6.1 Materiais e preparação das amostras

Para extração dos aditivos das resinas poliméricas foram utilizados 50 mL do solvente isopropanol, conforme normas ASTM D1996-97 (2001) e D5815-95 (2001). Os materiais e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

Dois *grades* de polipropileno (PP) da empresa Braskem S.A, com concentrações de aditivos deslizantes especificadas, foram escolhidos para comparação dos resultados entre HPLC e GC. As resinas serão identificadas como R1 e R2.

Ambos *grades* foram moídos em moinho de facas para aumentar a superfície de contato no momento da extração. Pesou-se uma massa conhecida de amostra em um balão de fundo chato e adicionou-se 50 mL de solvente para, então, colocar-se o balão sob refluxo. Após o tempo de extração, deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se um volume determinado de uma solução do padrão interno, filtrou-se e injetou-se a solução em cromatógrafo líquido e gasoso. As áreas dos picos foram registradas e, considerando o volume de solvente na extração e a quantidade de amostra analisada, calculou-se a concentração de deslizante nos diferentes produtos. Ambos *grades* foram analisados no mínimo oito vezes em cada cromatógrafo o que permitiu estabelecer um estudo estatístico entre os métodos.

Foram utilizados padrões de grau cromatográfico para garantir o tempo de retenção dos dois aditivos deslizantes. Também utilizou-se um terceiro padrão, chamado padrão interno (PI), servindo para corrigir eventuais erros de injeção do equipamento. O PI é outro componente, mais utilizado em casos de cromatógrafos que não possuem injeção automática, já que o erro da injeção manual tende a ser maior, ou para extrações que utilizam solventes muito voláteis, o que também pode acarretar em erro. Os cromatógrafos, tanto líquido quanto gasoso, utilizados neste trabalho possuem injetor automático, mas de qualquer forma decidiu-se utilizar PI para garantir ainda mais a excelência dos resultados.

Os seguintes padrões foram preparados e injetados:

- Padrão do deslizante D1;
- Padrão do deslizante D2;

- Padrão interno (PI) de baixa concentração;
- Padrão interno (PI) de alta concentração para adicionar no balão de extração após refluxo;
- Padrão completo (D1 + D2 + PI);

O objetivo de injetar cada padrão separadamente foi comprovar o tempo de retenção de cada um deles para então poder identificá-los no padrão completo.

6.2 Métodos

O cromatógrafo gasoso utilizado é da marca Agilent Technologies 6890N com injetor automático e detector FID. O gás de arraste utilizado para detecção dos aditivos deslizantes foi nitrogênio (N_2) e os gases para acender a chama do detector FID foram ar e hidrogênio (H_2). Após a amostra ser filtrada em *vial*, injeta-se um volume determinado no cromatógrafo. O equipamento opera a pressão constante com fluxo de gás de arraste estabelecido. A temperatura do forno segue uma rampa de aquecimento.

A temperatura do detector FID e os fluxos dos gases H_2 e Ar para chama FID são pré-definidos. A Figura 7 ilustra o cromatógrafo gasoso com detector FID.



Figura 7: Cromatógrafo gasoso (GC) da marca Agilent.

O cromatógrafo líquido utilizado é da marca WATERS com bomba quaternária modelo 600, injetor automático modelo 717 plus e detector de ultravioleta modelo 2489. A fase móvel é uma mistura de composição conhecida previamente preparada e desgaseificada para evitar que bolhas de ar possam interferir na análise. O fluxo da fase móvel e a temperatura da coluna são constantes. A pressão do equipamento varia de forma leve. A Figura 8 ilustra o cromatógrafo líquido de alta eficiência.

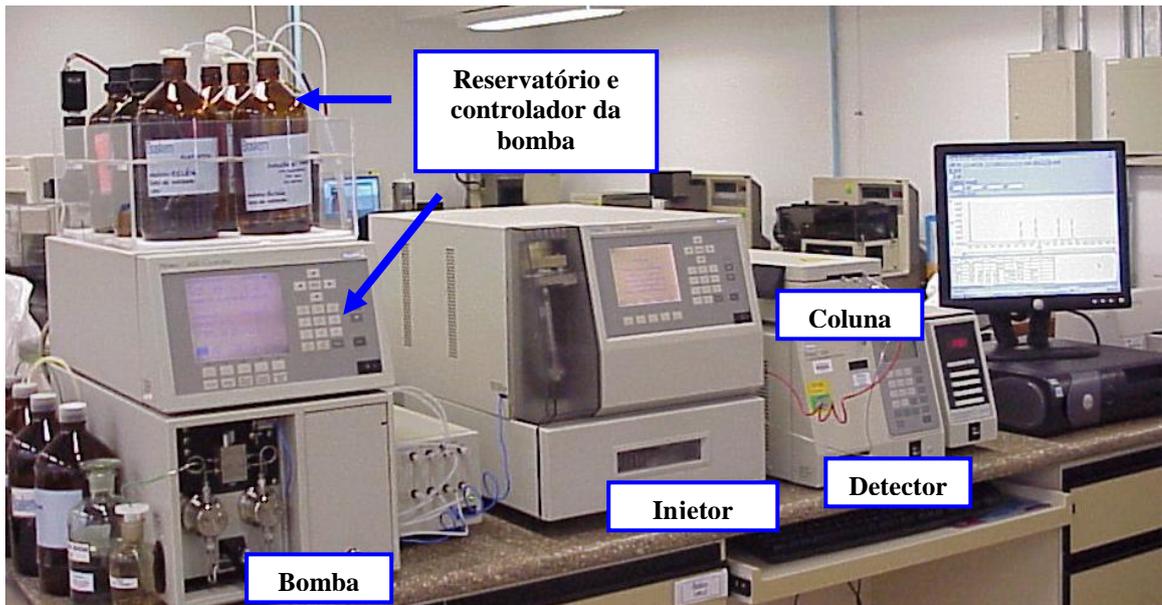


Figura 8: Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca Waters.

Primeiramente foram analisados os padrões separadamente para confirmar o tempo de retenção de cada um deles e garantir que não ocorrem sobreposições. Após, foram analisadas no mínimo oito vezes cada amostra em ambos cromatógrafos.

7. Resultados e Discussão

7.1 Deslizantes

Os deslizantes ou lubrificantes podem reduzir a viscosidade da massa polimérica durante o processamento reduzindo a fricção interna e externa e diminuem a aderência do material fundido às paredes do equipamento e à rosca. Geralmente são compostos orgânicos no estado líquido ou na forma de pós e entram na formulação na concentração de 0,3 a 3,0 % em massa. Podem ser classificados em internos e externos:

Interno: quando o lubrificante é razoavelmente solúvel no polímero.

Externo: quando atua sobre as partículas de polímero sem dissolvê-lo.

A Tabela 1 mostra alguns tipos de deslizantes e suas respectivas áreas de atuação.

Tabela 1: Tipos de deslizantes e áreas de atuação.

Tipo	Atuação
Ácidos graxos e álcoois	Internos
Amidas de ácidos graxos	Interno com algum efeito externo
Ésteres de ácidos graxos	Internos e externos
Estearatos metálicos	Desmoldantes com ação estabilizante
Ceras parafínicas	Externos ou internos, desmoldantes
Poliméricos	Silicones e fluorados, desmoldantes
Inorgânicos	Desmoldantes

Os lubrificantes são extremamente complexos, já que uma pequena diferença na composição química pode gerar uma grande diferença nas propriedades do plástico.⁽¹⁰⁾

7.2 Metodologia DMAIC

O trabalho seguiu a metodologia DMAIC visto que é um processo de melhoria. Durante o trabalho foram utilizadas ferramentas de qualidade para garantir que todas as etapas do processo estavam sendo consideradas.

1ª etapa: Definir processos com possibilidades de melhoria no Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da empresa Braskem S.A e escolher um deles para desenvolver este projeto.

2ª etapa: O processo escolhido foi o da área de cromatografia líquida, pois envolvia melhoria ambiental através da redução de resíduos e custos na análise de desluzantes por HPLC. Nesta etapa foi feito um Brainstorming, atividade que potencializa a criatividade de um grupo através da citação de idéias, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Sugestões do Brainstorming.

Idéias do Brainstorming
Fornecedores de solventes mais baratos.
Mudança de metodologia (GC).
Método alternativo Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC).
Troca do solvente da fase móvel.
Redução da quantidade de solvente para extração.

Nesta mesma etapa foi utilizada a ferramenta de qualidade chamada de “espinha de peixe” que tem como objetivo investigar as causas do problema, como mostra a Figura 9.

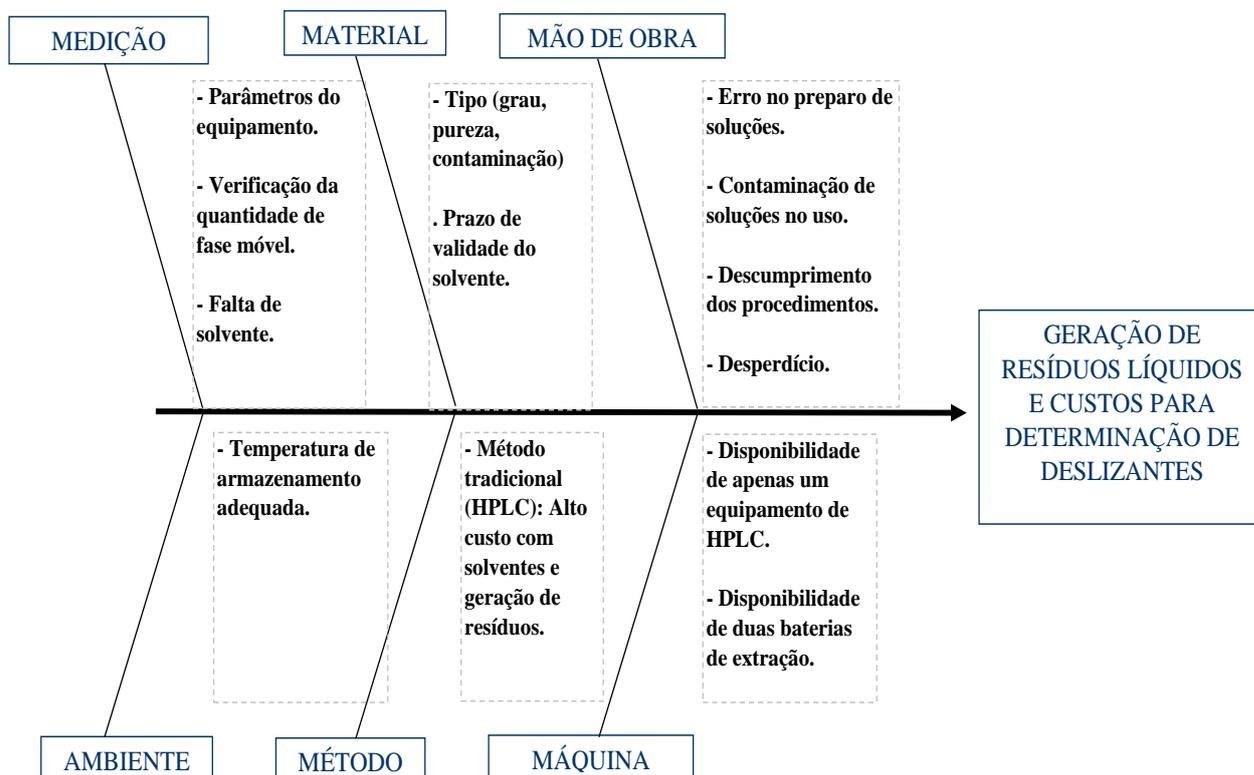


Figura 9: Diagrama de espinha de peixe.

A ferramenta de “espinha de peixe” permite criar uma “matriz causa-efeito” onde analisamos as causas e definimos qual o impacto e esforço para eliminarmos o problema, conforme mostra a Tabela 3.

Analisando a Tabela 3, verifica-se que X são as causas analisadas na ferramenta de “espinha de peixe” e **geração de resíduos** e **custos** são os fatores que devem ser minimizados.

Tabela 3: Matriz causa-efeito.

Índice de Importância		10	10		
X's do Processo		Geração de resíduos	Custos	Impacto	Esforço Alto 5 - 8 Baixo 1 - 4
X01	Disponibilidade de apenas um equipamento de HPLC.	10	10	200	8
X02	Disponibilidade de duas baterias de extração.	0	0	0	8
X03	Gastos com solventes.	10	10	200	8
X04	Temperatura de armazenamento adequada.	0	0	0	2
X05	Desperdício.	10	10	200	2
X06	Descumprimento dos procedimentos.	10	10	200	1
X07	Contaminação de soluções no uso.	10	10	200	1
X08	Erro no preparo de soluções.	10	10	200	1
X09	Prazo de validade do solvente.	10	10	200	1
X10	Tipo de solvente (grau, pureza, contaminação)	0	10	100	1
X11	Falta de solvente.	0	0	0	1
X12	Verificação da quantidade de fase móvel.	10	0	100	1
X13	Parâmetros do equipamento.	10	10	200	1

O valor pontuado em **impacto** é referente a correlação de cada causa com os problemas. O valor 0 significa que não há correlação, o valor 1 significa que a correlação é baixa e o valor 10 significa que a correlação é alta. O Índice de Importância é o valor dado a cada problema de acordo com a necessidade de mudança. Neste caso, ambos Índices tem valor 10. Logo o valor do impacto de cada causa no problema é feito pela multiplicação de cada correlação pelo Índice de Importância. Após somam-se os dois valores. Por exemplo, para X01:

X01 = Disponibilidade de apenas um equipamento de HPLC.

Correlação com **geração de resíduos** = alta, logo nota 10.

Índice de importância de **geração de resíduos** = 10

Multiplicando os dois valores = $10 \times 10 = 100$

Correlação com **custos** = alta, logo nota 10.

Índice de importância de **custos** = 10

Multiplicando os dois valores = $10 \times 10 = 100$

Somando-se os dois valores, tem-se o valor do impacto total da causa X01 sobre os problemas: $100 + 100 = 200$

Já o valor pontuado em **esforço**, deve ser definido de acordo com a facilidade ou não de eliminação da causa. Alto esforço deve ter valor de 5 a 8 e baixo esforço deve ter valor de 1 a 4.

Após esta análise, construiu-se uma “matriz esforço-impacto”, como mostra a Figura 10, através da construção de um gráfico com os valores de esforço e impacto de cada causa definidos na “matriz causa-efeito”.

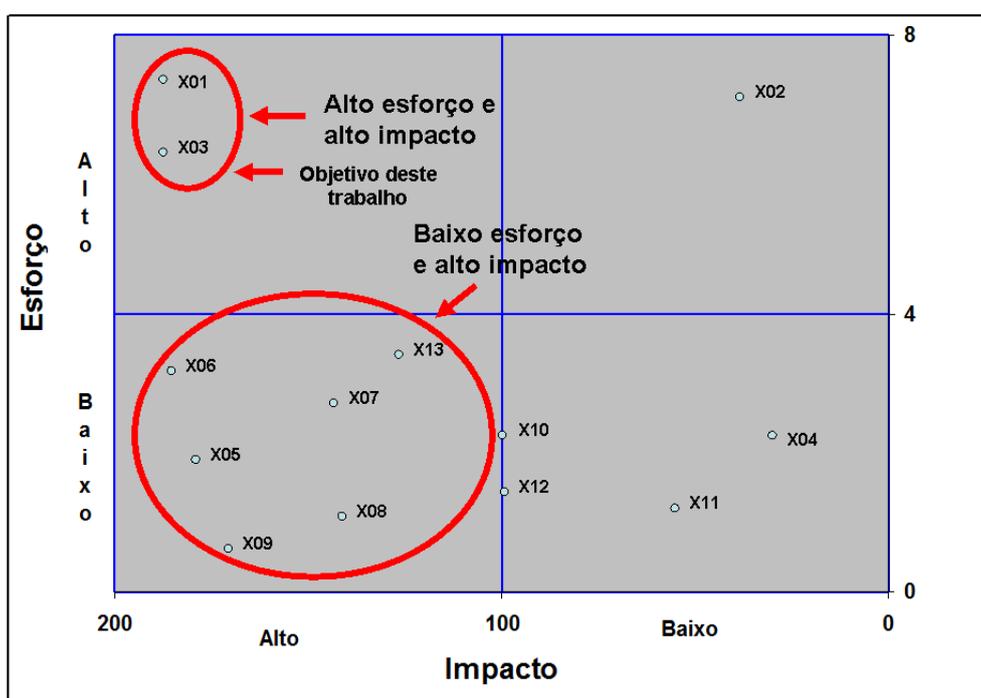


Figura 10: Matriz esforço-impacto.

O gráfico é dividido em quadrantes. O quadrante mais importante é o que indica alto impacto e baixo esforço, já que são as causas mais fáceis de eliminar e o impacto seria grande. Neste caso, este quadrante representa erros de análise e descumprimento de procedimento, porém essas causas dificilmente acontecem, já que os analistas são bem treinados para executar a técnica.

O segundo quadrante que deve ser analisado é o que indica alto impacto e alto esforço. Neste caso, as causas são: disponibilidade de apenas um equipamento de HPLC e gastos com solventes. Visto isso, percebeu-se que trocar de metodologia seria uma boa solução. Como havia um equipamento de GC disponível e esta idéia

também havia surgido no Brainstorming, decidiu-se desenvolver uma metodologia de análise no equipamento de GC.

3ª etapa: Analisar os resultados das medições. Conforme a proposta de trabalho, foi verificada a viabilidade da troca de método, de HPLC para GC, realizando ensaios em dois *grades* especificados da empresa Braskem S.A.

4ª etapa: Além da viabilidade técnica, mostraram-se as vantagens da troca de metodologia, através dos custos (item 7.5) e redução de resíduos.

5ª etapa: O controle da técnica será feito através da realização de ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R).⁽¹¹⁾

Os resultados serão apresentados pelos padrões analisados separadamente, identificando o tempo de retenção de cada um. Após serão apresentados os cromatogramas das resinas e, por fim, os valores da média e desvio padrão de cada *grade*.

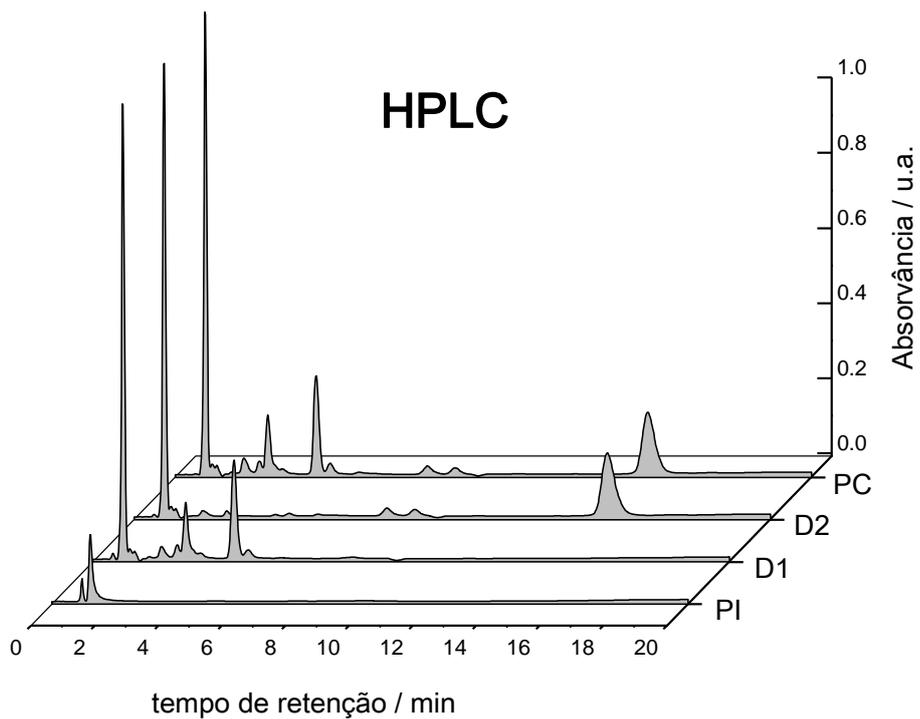
7.3 Análise Qualitativa

Padrões

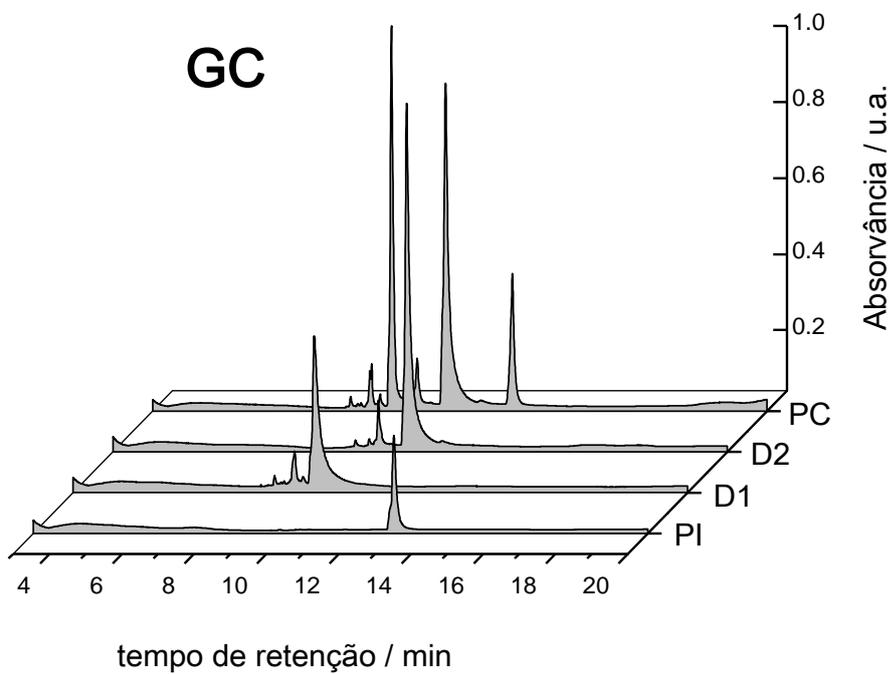
A Figura 11 mostra o comportamento dos diferentes padrões de deslizantes nas análises de (a) HPLC e (b) GC.

Para os dois métodos, os padrões possuíam tempos de retenção distintos. Para HPLC, D1 eluiu em 4,5 minutos, D2 eluiu em 15 minutos e PI não foi identificado, ou seja, não exerceu função de padrão interno nesta técnica. Para GC, D1 eluiu em 10 minutos, D2 eluiu em 11,5 minutos e PI eluiu em 13 minutos. Também foi representado o padrão total (PT) para demonstrar que não existiu nenhuma interferência entre eles quando analisados juntos.

Este comportamento pode ser explicado pelas **afinidades** dos deslizantes em relação à coluna ou, no caso da análise por GC, pelas diferentes **temperaturas** do forno.



(a)



(b)

Figura 11: Identificação dos padrões por (a) HPLC e (b) GC.

Afinidade: deslizante D2 possuiu maior afinidade com a coluna em relação a D1, já que este eluiu antes, enquanto D2 permaneceu mais tempo preso a coluna em ambas as técnicas. O PI foi o último a eluir na técnica de GC, portanto é o padrão que possuiu maior afinidade com a coluna. Esse fato pode ser explicado pela massa molar dos aditivos: D1 possui menor massa molar do que D2 e D2 possui menor massa molar do que PI, logo quanto maior o composto, maior será o tempo necessário para eluir.

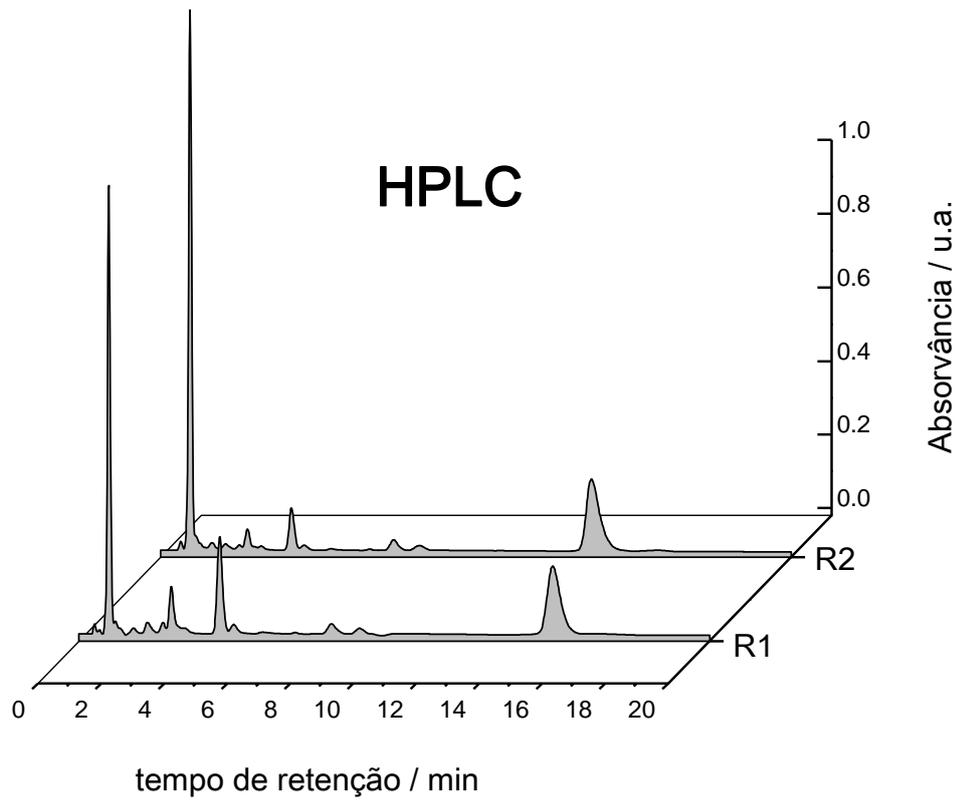
Temperatura do forno em GC: No caso da análise por GC, a temperatura do forno variou no decorrer da análise devido ao uso de rampa. Dessa forma, a temperatura da coluna também variou visto que esta fica no forno. Este fator também implicou na saída dos componentes em tempos diferentes.

Resinas

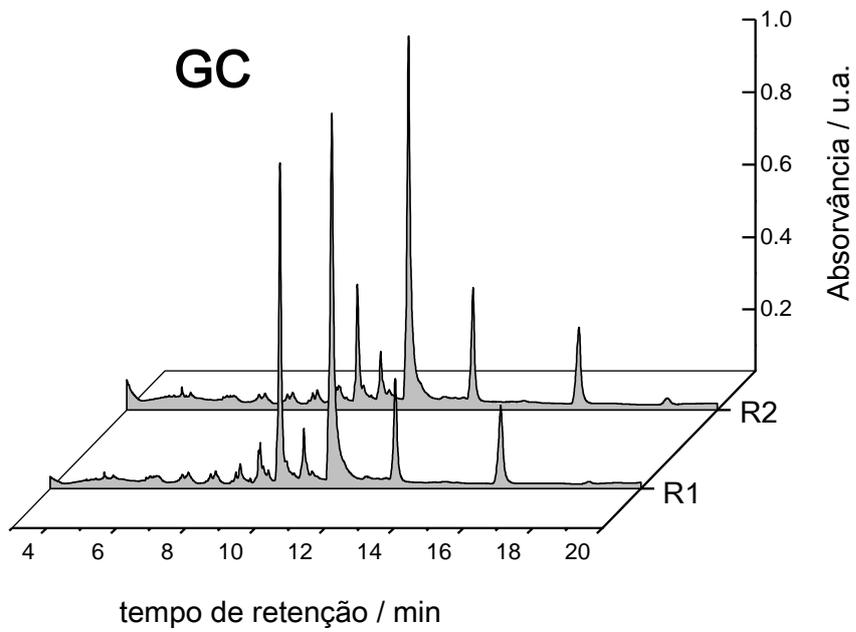
A Figura 12 mostra os cromatogramas das resinas R1 e R2 nas análises de (a) HPLC e (b) GC.

Para os dois métodos, os deslizantes foram identificados nos respectivos tempos de retenção, com exceção do PI na técnica de HPLC, visto que não foi detectado por este método. Pode-se facilmente observar que a resina R1 possui uma quantidade maior do deslizante D1 do que a resina R2. Quanto ao deslizante D2, ambas resinas possuem quantidades semelhantes. Observa-se também que, na técnica de GC, um pico eluiu em aproximadamente 16 minutos em ambas resinas, este componente pode ser um aditivo.

As quantidades diferenciadas de deslizantes em cada resina são explicadas pela aplicação de cada *grade*: a resina R1 é utilizada para extrusão de filmes tubulares e planos, enquanto a resina R2 é utilizada apenas para extrusão de filmes planos. Para algumas aplicações, ambas resinas podem ser utilizadas. ⁽¹²⁾ A Figura 13 mostra algumas aplicações para (a) filmes planos e (b) filmes tubulares e qual ou quais *grades* podem ser utilizados.



(a)

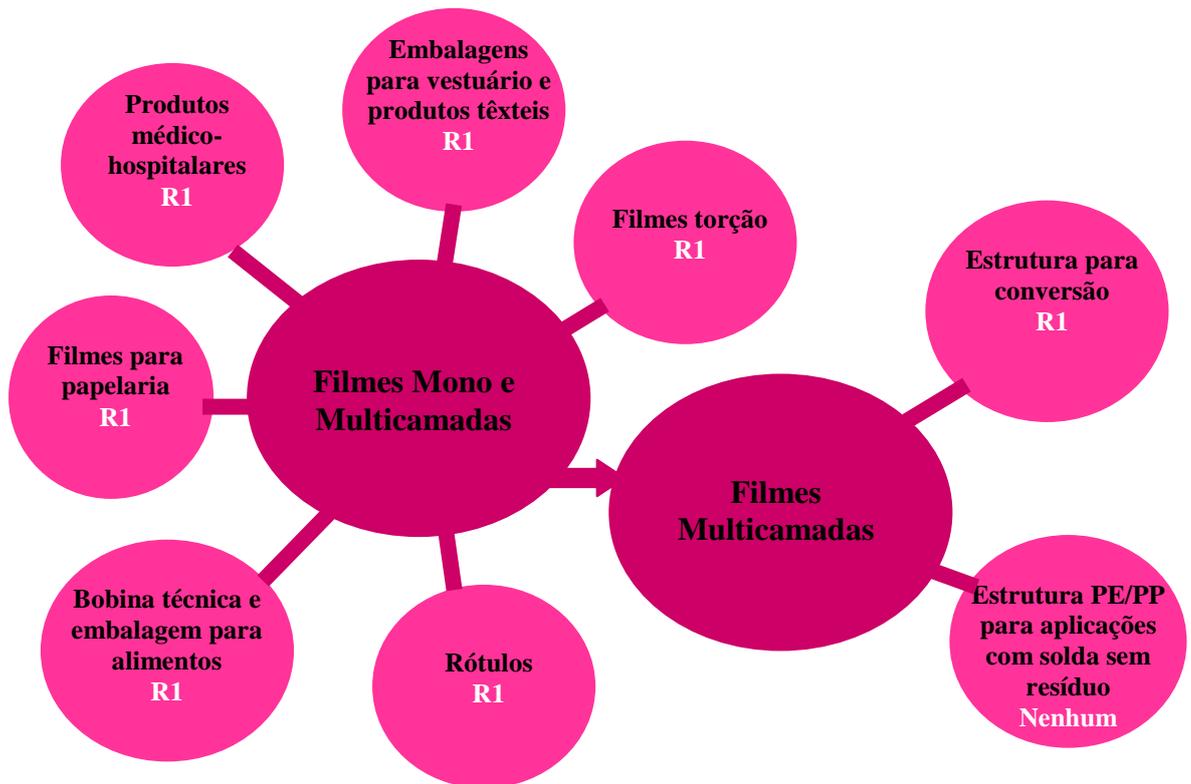


(b)

Figura 12: Análise das resinas por (a) HPLC e (b) GC.



(a)



(b)

Figura 13: Aplicações das resinas R1 e R2 para (a) filmes planos e (b) filmes tubulares.

7.4 Análise Quantitativa

A Tabela 4 mostra a média (\pm o desvio padrão) das quantidades de D1 e D2 a partir das análises feitas em R1 e R2 em ambas técnicas cromatográficas.

Tabela 4: Resultados das análises de GC e HPLC nas resinas R1 e R2.

Resinas	D1 (ppm)		D2 (ppm)	
	GC	HPLC	GC	HPLC
R1	1451 \pm 75	1337 \pm 68	2228 \pm 109	2178 \pm 84
R2	619 \pm 40	500 \pm 23	1985 \pm 125	1986 \pm 84

Para a resina R1, o deslizando D1 teve um valor médio de 1451 ppm para GC e 1337 ppm para HPLC, representando uma diferença de 114 ppm entre as técnicas. Já o deslizando D2 apresentou um valor médio de 2228 ppm para GC e 2178 ppm para HPLC, representando uma diferença de 50 ppm entre as técnicas.

Para a resina R2, o deslizando D1 teve um valor médio de 619 ppm para GC e 500 ppm para HPLC, representando uma diferença de 119 ppm entre as técnicas. Já o deslizando D2 apresentou um valor médio de 1985 ppm para GC e 1986 ppm para HPLC, representando uma diferença de 1 ppm entre as técnicas.

De acordo com esses valores, observou-se que a diferença entre as técnicas não foi significativa e nem sistemática, ou seja, os resultados foram confiáveis.

Para a resina R1, o deslizando D1 teve um valor de desvio padrão de 75 ppm para GC e 68 ppm para HPLC. Já o deslizando D2 apresentou um valor de desvio padrão de 109 ppm para GC e 84 ppm para HPLC.

Para a resina R2, o deslizando D1 teve um valor de desvio padrão de 40 ppm para GC e 23 ppm para HPLC. Já o deslizando D2 apresentou um valor de desvio padrão de 125 ppm para GC e 84 ppm para HPLC.

O desvio padrão mostrou que as técnicas foram confiáveis, pois a diferença entre as análises não foi significativa. Percebeu-se também que os valores de desvio padrão foram maiores para o deslizando D2 em ambas as resinas já que este composto está presente em maior quantidade.

Os resultados completos com os valores de todas as repetições nos dois *grades* podem ser consultados nos anexos.

7.5 Custos

Para comparar os custos envolvidos nas análises de GC e HPLC, utilizou-se o volume de gás e o volume de solvente utilizados, respectivamente.

Para uma análise de deslizantes no equipamento de HPLC, gastou-se aproximadamente 29 mL do solvente majoritário, o que representa um custo de R\$ 2,00. Para uma análise no equipamento de GC, considerando o valor do gás de arraste e dos gases da chama FID, gastou-se R\$ 0,09, o que representa uma economia de 95,5% em relação à análise feita no cromatógrafo líquido.

Considerando que o consumo de solvente tende a aumentar para os próximos anos, pode-se estimar que a economia total a partir de 2011 será de aproximadamente R\$ 2.000,00 ao ano.

7.6 Novas propostas

Algumas possibilidades para futuros estudos são:

1) Utilização do equipamento de UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*): equipamento que trabalha com partículas de colunas menores (até 0,01 μm) e pressões ultra-elevadas (da ordem de 15.000 psi). Por isso, as corridas podem levar menos de um minuto. Dessa forma, a utilização de solvente é mínima e a produtividade é muito maior.

2) Utilização de ultra som para extração dos deslizantes em vez de utilizar refluxo.

3) Testes em polietileno (PE) para comprovar a validade da técnica em outro produto.

4) Analisar antioxidantes: a análise de antioxidantes é feita atualmente por HPLC assim como a de deslizantes. Pode-se verificar se este método também pode ser trocado para GC.

8. Conclusão crítica

Os resultados apresentados demonstram que a troca de metodologia é possível, já que a média dos resultados de HPLC e GC não apresenta diferença significativa. O desvio padrão é aceitável para as duas técnicas visto que pode haver heterogeneidade na amostra e perda de aditivo na etapa de moagem.

A metodologia DMAIC auxiliou muito no desenvolvimento deste projeto, visto que possibilitou analisar todas as etapas do processo e definir qual ação seria mais significativa para redução dos problemas de alto custo e geração de resíduos.

A análise por GC diminuiu a geração de resíduos líquidos, reduzindo assim o custo com tratamento, e também diminuiu de forma significativa o custo de análise, em torno de 95,5%. Dessa forma, seria interessante estudar a possibilidade de analisar outros aditivos e estender a técnica para as resinas de polietileno. Além de todas essas vantagens, é sempre importante estudar técnicas alternativas de análise, para não depender de apenas um método.

9. Bibliografia

1. <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>, acessado em agosto de 2010.
2. <http://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/cienciapolimeros.PDF>, acessado em agosto de 2010.
3. http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/revista_fae_business/n5/gestao_seissigma.pdf, acessado em agosto de 2010.
4. Canevarolo Jr., Sebastião; **Ciência de Polímeros**. 2ª edição, São Paulo: Ed. Artliber, 2006.
5. Sarantópoulos, Claire I. G. L.; **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Centro de tecnologia de embalagem, 2002.
6. Canevarolo Jr., Sebastião; **Técnicas de Caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2004.
7. http://www.ufmt.br/esa/Modulo_II_Efluentes_Industriais/Apost_EI_2004_1ABES_Mato_Grosso_UFMT2.pdf, acessado em agosto de 2010.
8. <http://portal.pr.sebrae.com.br/blogs/posts/gestaoproducao?c=1057>, acessado em agosto de 2010.
9. Site institucional: www.braskem.com.br, e sistema de intranet, acessados em setembro de 2010.
10. Murphy, John; **Additives for plastics**. 2ª edição: Ed. Elsevier Advanced Technology, 2001.
11. Apostila de curso sobre metodologia DMAIC, ministrado por Glaura Silveira em abril de 2010.
12. http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/FilmesPP.pdf

Anexos

Resultados para R1:

R1	GC (ppm)		HPLC (ppm)	
	D1	D2	D1	D2
1	1443	2195	1341	2162
2	1440	2186	1341	2177
3	1386	2140	1233	2117
4	1371	2145	1314	2263
5	1364	2112	1356	2133
6	1548	2422	1380	2185
7	1536	2329	1455	2339
8	1516	2293	1389	2243
9	-	-	1232	2054
10	-	-	1326	2105
Média	1451	2228	1337	2178
DesvPad	75	109	68	84

Resultados para R2:

R2	GC (ppm)		HPLC (ppm)	
	D1	D2	D1	D2
1	614	1947	534	2041
2	624	1967	532	2050
3	675	2152	509	2072
4	664	2127	511	2092
5	598	1972	510	2044
6	582	1858	485	1925
7	557	1793	466	1863
8	635	2060	496	1969
9	-	-	477	1927
10	-	-	484	1877
Média	619	1985	500	1986
DesvPad	40	125	23	84