

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELI ROBINSON

**INVESTIGAÇÃO DE VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DE QUANTIFICAÇÃO  
DO TEOR DE COMONÔMERO (ETENO) POR FT-IR EM COPOLÍMEROS  
HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO (PP/EPR/PE).**

Porto Alegre, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELI ROBINSON

**INVESTIGAÇÃO DE VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DE QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE COMONÔMERO (ETENO) POR FT-IR EM COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO (PP/EPR/PE).**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dra. Griselda Barrera Galland  
Orientador

Me. Márcia Pires Fortes Ferreira  
Co-orientador

Porto Alegre, 2010.

## AGRADECIMENTOS

- À professora Dra. Griselda Barrera Galland pela orientação neste trabalho e amizade;
- À Me. Márcia Pires Fortes Ferreira pela co-orientação, incentivo e ensinamentos passados ao longo da realização do trabalho.
- À Dra. Tatiana Rocha pelo acompanhamento em algumas etapas deste trabalho.
- À Braskem S.A. pelo fornecimento das amostras, além da disponibilização de recursos materiais e financeiros para a realização do trabalho.
- A todo o pessoal do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem S.A., em especial aos analistas Jander, Regina e Ecléia pelo auxílio nas análises.
- Aos analistas do Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ) da Braskem S.A., em especial aos analistas Sandro, Ricardo e Márcio pelo apoio e auxílio na obtenção das amostras e na parte de extrusão das mesmas.
- Aos amigos e ex-colegas de estágio Leandro Perão e Marcela Sander pelo auxílio na execução de tarefas experimentais, pela amizade e companheirismo.
- À minha família, em especial aos meus pais Inácio e Marina, pelo carinho, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Ao Marcos Macedo por ter estado sempre, de alguma forma, acompanhando o desenvolvimento do trabalho, auxiliando no que fosse necessário, com paciência e carinho.
- A todos que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foram caracterizadas amostras de copolímeros heterofásicos de polipropileno (PP/ERP/PE) fornecidas pela Braskem S.A., que foram produzidas utilizando-se um sistema catalítico Ziegler-Natta. Trabalhou-se com amostras na forma de esferas e de grãos.

Essas amostras e suas frações, obtidas através da técnica de fracionamento em xileno a 25°C, foram caracterizadas utilizando-se as análises de viscosidade intrínseca, FT-IR e RMN-<sup>13</sup>C.

Dois processos visando a homogeneização das amostras de esferas foram testados: quarteamento, que é o método padrão utilizado no laboratório do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem S.A., e extrusão. Através da análise dos resultados de teor de eteno obtidos por FT-IR, verificou-se que o valor médio de eteno encontrado, após a homogeneização das amostras, foi praticamente o mesmo para ambos os métodos. Em termos de desvio padrão, os resultados obtidos para as amostras submetidas ao processo de extrusão foram melhores do que os das amostras de esferas quarteadas, uma vez que um menor desvio padrão foi encontrado, indicando uma maior homogeneidade dos resultados das esferas que passaram pela extrusora.

Com relação às amostras na forma de grãos, verificou-se que os aditivos presentes nessas amostras causam interferência no processo de quantificação de eteno por FT-IR. Métodos para a remoção desses aditivos foram testados, chegando-se à conclusão que um dos aditivos necessita de um método diferenciado para a sua remoção e que para os demais aditivos presentes, a metodologia mais comumente aplicada no laboratório do CTI, utilizando xileno para a extração, é eficiente.

Uma variável envolvida na análise de quantificação do teor de eteno por FT-IR em copolímeros heterofásicos de polipropileno (PP/EPR/PE) é o número de prensagens ao qual a amostra é submetida em sua preparação, independentemente da forma em que se apresenta: esfera ou grão.

Com relação à metodologia de quantificação de eteno, comparando-se os resultados das técnicas de RMN-<sup>13</sup>C e de FT-IR, verificou-se que os resultados obtidos com as duas técnicas estão bem próximos e, portanto, a quantificação de eteno pode ser feita através de FT-IR como alternativa ao RMN-<sup>13</sup>C, desde que se

garanta a homogeneidade da amostra que se apresenta na forma de esferas e que se verifique se os aditivos presentes na amostra de grão causam, ou não, interferência no processo de quantificação e, em caso positivo, se faça a remoção dos mesmos.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>9</b>
2.1 POLIPROPILENO .....	9
2.2 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA .....	10
2.3 ESTEREOISÔMEROS DO POLIPROPILENO .....	10
2.4 COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO .....	12
<b>2.4.1 Processo <i>Spheripol</i></b> .....	<b>13</b>
2.5 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS .....	14
2.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRAVERMELHA .....	15
<b>2.6.1 Vibrações moleculares</b> .....	<b>15</b>
<b>2.6.2 Espectrofotômetros com transformada de Fourier</b> .....	<b>16</b>
<b>2.6.3 Análise quantitativa</b> .....	<b>18</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>21</b>
4.1 MATERIAL .....	21
4.2 SOLVENTES .....	22
4.3 ESTUDO DAS ESFERAS .....	22
<b>4.3.1 Quarteamento</b> .....	<b>22</b>
<b>4.3.2 Homogeneização via extrusão</b> .....	<b>23</b>
4.4 ESTUDO DOS GRÃOS .....	23
<b>4.4.1 Remoção dos aditivos</b> .....	<b>24</b>
4.4.1.1 Método 1 .....	24
4.4.1.2 Método 2 .....	25
4.4.1.3 Método 3 .....	25
4.5 FRACIONAMENTO EM XILENO A 25°C .....	25
4.6 VISCOSIDADE INTRÍNSECA .....	27
4.7 RMN- <sup>13</sup> C .....	29
4.8 FT-IR .....	32
<b>4.8.1 Determinação do número de prensagens</b> .....	<b>32</b>
<b>4.8.2 Quantificação do teor de eteno nos copolímeros</b> .....	<b>33</b>
4.8.2.1 Preparação dos filmes .....	33
4.8.2.2 Amostra tal e qual (TQ) e fração cristalina (FC) .....	34

4.8.2.3 EPR .....	37
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>
5.1 COMPOSIÇÃO DAS BLENDA, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEOR DE ETENO DAS BLENDA E DE SUAS FRAÇÕES .....	39
5.2 ANÁLISE DE TEOR DE ETENO POR FT-IR .....	44
<b>5.2.1 Determinação do número de prensagens .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.2 Avaliação dos métodos utilizados para a homogeneização das esferas .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.3 Avaliação da interferência dos aditivos presentes nas amostras de grãos e dos métodos utilizados para a remoção desses aditivos .....</b>	<b>49</b>
5.2.3.1 Avaliação dos espectros de FT-IR .....	50
5.3 RMN- <sup>13</sup> C.....	61
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O polipropileno homopolímero é um polímero semicristalino amplamente utilizado em embalagens e nas indústrias têxtil e automobilística, devido à sua boa processabilidade. No entanto, sua aplicação como um termoplástico de engenharia é um tanto limitada devido à sua baixa resistência ao impacto, especialmente à temperatura ambiente e a baixas temperaturas <sup>(1)</sup>.

Um meio para mudar a estrutura do polímero e sua morfologia, alterando com isso suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações, é o processo de copolimerização <sup>(2)</sup>.

O monômero mais comumente usado na copolimerização do polipropileno tem sido o eteno, visando melhorar a resistência ao impacto do polipropileno <sup>(3)</sup>. Além da copolimerização com eteno, uma das formas de aumentar a resistência ao impacto do polipropileno é adicionar uma fase borracha, via mistura física <sup>(4)</sup> ou polimerização <sup>(5)</sup>, agregando assim, uma fase que absorve o impacto durante uma solicitação mecânica.

Um dos parâmetros analíticos mais importantes para se avaliar a qualidade final do copolímero produzido é o teor de comonômero presente no mesmo. Uma vez que as propriedades dos copolímeros de etileno-propileno são muito influenciadas pelo teor de eteno, uma rápida e precisa determinação desse teor se faz necessária para controlar o processo e garantir a qualidade final do produto <sup>(6)</sup>.

Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), a composição dos copolímeros pode ser determinada quantitativamente <sup>(7)</sup>, no entanto, essa é uma técnica de custo elevado <sup>(8)</sup>.

Nesse contexto, o uso da espectroscopia vibracional infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR), de custo e tempo de análise substancialmente inferiores, se apresenta como uma alternativa interessante do ponto de vista industrial para a quantificação do teor de eteno dos copolímeros de etileno-propileno.

Duas questões importantes, no entanto, precisam ser trabalhadas, considerando o processo industrial de produção do polipropileno. Após polimerização, via processo *Spheripol*, o polímero é retirado do reator em forma de esferas que são, na seqüência, aditivadas e granuladas para comercialização. Visto as etapas envolvidas para produção do polímero final, deve ser considerada a



heterogeneidade da amostra que se apresenta na forma de esferas de diferentes tamanhos ao final do processo de produção do copolímero. A segunda questão é com relação às amostras aditivadas (grão), uma vez que aditivos como antioxidantes e lubrificantes podem gerar interferências espectrais <sup>(7)</sup>.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno homopolímero (PP) é obtido através da reação de polimerização do propileno, monômero derivado de produtos do petróleo, usando-se os conhecidos catalisadores Ziegler-Natta <sup>(9)</sup>. A reação de obtenção do polipropileno é mostrada na Figura 1.

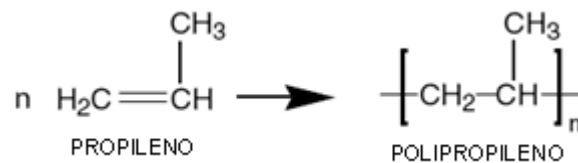


Figura 1. Reação de polimerização do propileno <sup>(3)</sup>.

O polipropileno é um plástico leve com uma densidade de 0,9 g/cm<sup>3</sup>, o que faz com que ele possa ser usado em aplicações que requerem um material plástico de baixa densidade <sup>(2)</sup>.

Alguns exemplos de sua aplicação são: pára-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos, sacaria, carpetes, tubos para canetas esferográficas, válvulas para aerossóis e material hospitalar. Devido ao seu alto ponto de fusão, ele é usado na fabricação de recipientes para uso em fornos de microondas <sup>(4)</sup>.

Além disso, o PP possui uma excelente resistência química, o que o torna um material ideal não só para exposição a ambientes com condições agressivas, mas também para a fabricação de embalagens de alimentos <sup>(2)</sup>. Ele também é um bom isolante e, devido a sua natureza apolar, possui uma baixa capacidade de absorção de água <sup>(3)</sup>.

No entanto foi somente após a utilização dos catalisadores Ziegler-Natta, que o polipropileno pôde ser polimerizado tornando-se um produto comercialmente viável <sup>(3)</sup>.

## 2.2 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Até meados de 1950, polietileno, poliisobutileno e copolímeros de isobutileno-isopreno eram as únicas poliolefinas com importância comercial. As tentativas de produzir outros polímeros, a partir de outras olefinas, resultaram apenas na preparação de materiais de baixo peso molecular sem valor comercial aparente <sup>(10)</sup>.

No entanto, em 1954, G. Natta de Milão, seguindo o trabalho desenvolvido por K. Ziegler na Alemanha, descobriu que certos catalisadores do tipo “Ziegler” eram capazes de produzir polímeros de alto peso molecular a partir do propileno. Por variações na forma dos catalisadores usados, Natta foi capaz de produzir diferentes tipos de polipropileno de alto peso molecular, os quais diferiam extensivamente em suas propriedades <sup>(10)</sup>.

Um catalisador Ziegler-Natta pode ser definido como um composto de metal de transição tendo uma ligação metal-carbono capaz de realizar uma inserção repetida de unidades de olefina <sup>(2)</sup>. Geralmente, embora não necessariamente, o catalisador é composto por dois componentes, isto é, um sal de metal de transição (mais freqüentemente um haleto) e um grupo principal de alquil-metal (ativador), que serve para ativar a ligação metal-carbono <sup>(2)</sup>. Catalisadores Ziegler-Natta típicos utilizados na polimerização do propileno são  $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$  e  $\text{TiCl}_3$  ou  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  e  $\text{TiCl}_3$  <sup>(9)</sup>.

## 2.3 ESTEREOISÔMEROS DO POLIPROPILENO

A estrutura do polipropileno é similar a do polietileno, exceto pela substituição de um hidrogênio por um grupo metila em um dos carbonos <sup>(3)</sup>, o que leva à formação de um carbono assimétrico, como mostrado na Figura 2.

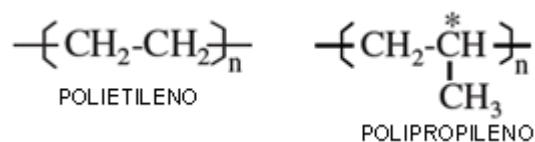


Figura 2. Estruturas do polietileno e do polipropileno <sup>(11)</sup>.

A cada inserção do monômero na cadeia da molécula, o átomo de carbono do novo centro quiral pode assumir configuração R ou S <sup>(4)</sup>. Com isso, três tipos de arranjos são possíveis, os quais se encontram representados Figura 3.

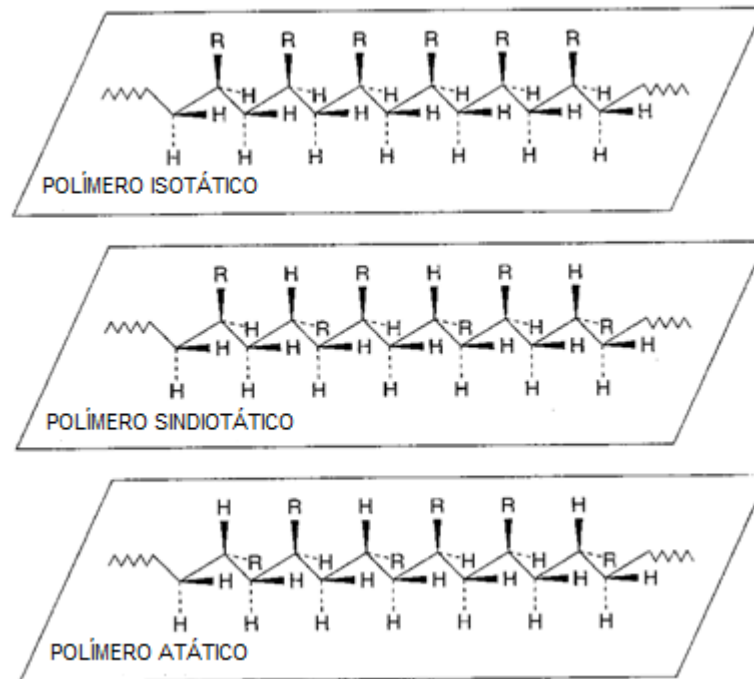


Figura 3. Estereoisômeros do PP, sendo  $R=CH_3$  <sup>(4)</sup>.

Na estrutura isotática, todos os átomos de carbono assimétrico gerados têm a mesma configuração, seja R ou S. Conseqüentemente, todos os grupos laterais (R) estão dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal. Quando esses átomos de carbono assimétrico têm alternância de configuração, tem-se uma estrutura sindiotática. Nesse caso, como conseqüência, os grupos laterais (R) estão distribuídos de uma forma alternada na cadeia. E uma estrutura atática será formada quando os centros quirais apresentarem configurações distribuídas de uma maneira aleatória. Por conseqüência, os grupamentos laterais (R) se apresentarão na cadeia polimérica também de uma maneira aleatória <sup>(4,12)</sup>.

Ambas estruturas, sindiotática e isotática, são estruturas regulares, capazes de cristalizar enquanto que a estrutura atática é irregular e, portanto, não apresenta esse comportamento <sup>(10)</sup>.

O polipropileno comercialmente conhecido é 90-95% isotático <sup>(13)</sup>. Esse material é frágil, especialmente a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, que é de  $-15^{\circ}C$  <sup>(2)</sup>. Em conseqüência disso, a descoberta do PP em 1954 resultou em uma imediata procura por métodos de melhoria do seu comportamento de impacto à baixa temperatura <sup>(14)</sup>.

## 2.4 COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO

Para algumas aplicações o PP homopolímero é muito rígido e de pouca transparência. No entanto, para a ampliação do campo de aplicação dessa resina, uma alta flexibilidade e transparência do material são desejáveis. Além disso, uma baixa temperatura de fusão seria útil para melhorar as propriedades como soldabilidade, além de que uma melhor resistência a impacto à baixa temperatura aliada a uma boa rigidez seria uma combinação de propriedades bem atrativa <sup>(2)</sup>.

Nesse contexto, insere-se o processo de copolimerização do polipropileno com eteno, gerando copolímeros de etileno-propileno que se apresentam como materiais poliméricos industrialmente importantes devido à mais alta resistência ao impacto e transparência, quando comparados com o homopolímero de polipropileno <sup>(15)</sup>.

Uma das formas de produzir copolímeros de etileno-propileno é através da copolimerização feita através de um processo conhecido como estatístico (também chamado de *random* ou simultâneo), que utiliza monômeros líquidos como o meio de polimerização <sup>(2)</sup>.

Esses processos que usam monômero líquido são geralmente usados para produção de PP homopolímero e de copolímeros aleatórios (*random*) com até 5% de eteno. A inserção de mais altas quantidades de eteno na cadeia polimérica, durante a copolimerização deste com propeno, leva à obtenção de um elastômero de eteno-propeno, também chamado de borracha etileno-propileno (EPR). No entanto, os processos que usam monômeros líquidos não são muito indicados para a produção da fase elastomérica dos copolímeros heterofásicos, também chamados de copolímeros de impacto, devido à solubilidade da borracha no monômero líquido <sup>(2)</sup>.

Uma alternativa para a produção desses copolímeros de impacto é a utilização do processo seqüencial, onde primeiro se tem a produção do homopolímero de PP e depois a produção da borracha (EPR), sendo que a homopolimerização é feita em fase líquida e a copolimerização é realizada em fase gasosa <sup>(2)</sup>.

A maior parte dos produtores de copolímeros usam esse processo, conhecido também como híbrido, sendo o processo *Spheripol* o mais utilizado <sup>(2)</sup>. Ele leva à obtenção de uma blenda *in-situ*, também chamada de blenda de reator <sup>(16-19)</sup>. Através desse processo, além da fase amorfa de EPR, também se pode ter

polietileno cristalino modificado com propeno <sup>(20)</sup>, sendo que as lamelas de PE geralmente estão envolvidas pela fase elastomérica, que é útil como agente compatibilizante entre a matriz de PP semicristalino e o PE <sup>(17)</sup>.

Outra forma de se obter copolímeros de etileno-propileno é a mistura física da borracha (EPR) com o PP homopolímero, tendo-se assim uma blenda física <sup>(18)</sup>. Em geral, as blends de reator são melhores do que as blends físicas em termos de propriedades do material obtido e de custos de produção <sup>(21)</sup>.

Na Figura 4 está mostrada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um copolímero heterofásico do qual foi extraído a fase elastomérica (EPR). Na imagem é possível observar que o material é composto por uma matriz (PP homopolímero) com uma fase (EPR) dispersa.

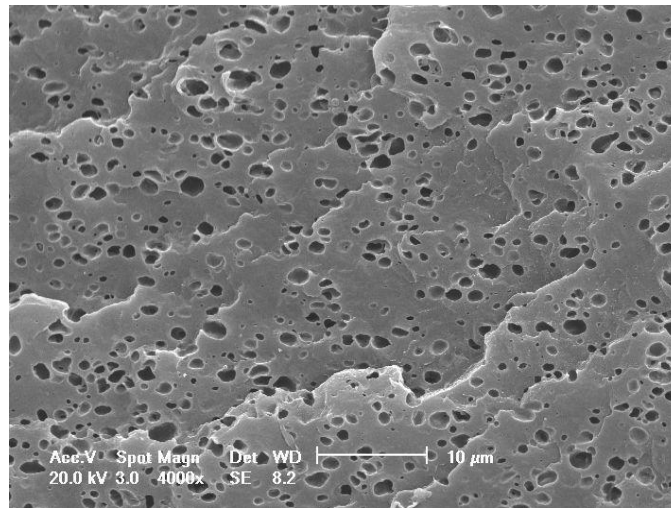


Figura 4. Imagem de MEV de um copolímero heterofásico após a extração da fase elastomérica.

#### 2.4.1 Processo *Spheripol*

O processo *Spheripol* para a produção de copolímeros é o processo híbrido mais amplamente utilizado na indústria. Nesse processo, o catalisador e o monômero são alimentados em um reator *loop* para homopolimerização. Após a saída dos reatores *loop*, a lama (*slurry*) PP/propileno é transferida para o reator fase gás onde ocorre a copolimerização em fase gasosa gerando assim a fase borracha <sup>(2)</sup>. Deste modo, os copolímeros de impacto são produzidos usando-se um reator de leito fluidizado de fase gasosa para a produção da borracha de etileno-propileno (EPR) nas esferas do homopolímero do primeiro reator <sup>(2)</sup>.

No processo de polimerização temos a formação de esferas que, após aditivadas, via extrusão, são transformadas em grão (*pellet*). A Figura 5 mostra, em termos de aspecto físico, a diferença entre essas duas formas.

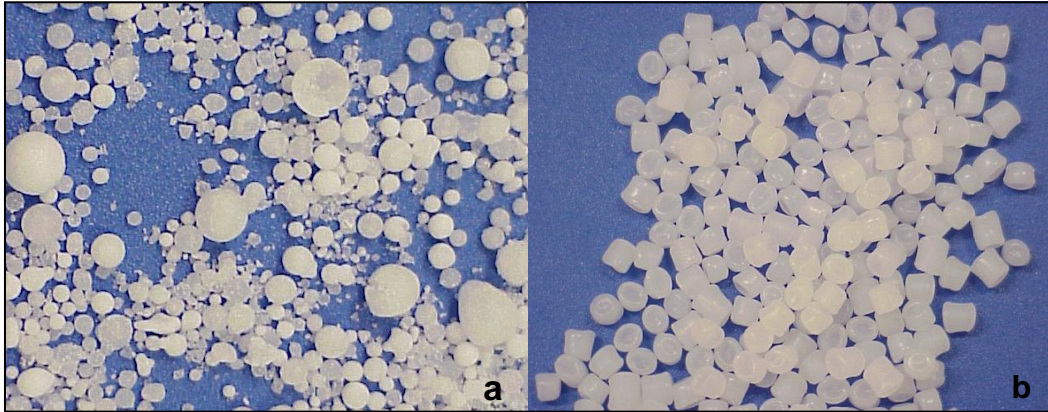


Figura 5. Aspecto físico de: a) esferas e b) grãos.

Pode-se perceber que as esferas possuem diferentes tamanhos enquanto que os grãos, nesse quesito, apresentam um aspecto mais homogêneo.

## 2.5 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

Existem basicamente duas razões para se introduzir aditivos na massa polimérica. A primeira é que os aditivos são algumas vezes necessários para alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido ou mais flexível e até mesmo mais barato, por exemplo. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante sua vida útil e/ou durante o processamento<sup>(22)</sup>.

Podendo ser líquidos ou sólidos, orgânicos ou inorgânico, os aditivos são geralmente adicionados ao polímero em pequenas quantidades, com as mais diversas finalidades<sup>(22)</sup>.

Se a aplicação da resina for para a produção de filmes, agentes deslizantes e anti-bloqueio podem ser adicionados para diminuir o atrito e prevenir que os filmes fiquem aderidos uns aos outros. Se a aplicação se tratar de embalagens, agentes antiestáticos podem ser incorporados ao material<sup>(3)</sup>.

Para proteger o polímero contra oxidação, seja durante o processamento ou durante sua vida útil, faz-se uso de substâncias antioxidantes. Aditivos nucleantes também são usados para acelerar a cristalização do polipropileno, gerando cristais (esferulitas) menores, alterando assim, propriedades óticas, por exemplo<sup>(23)</sup>.

## 2.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRAVERMELHA

A análise espectrofotométrica infravermelha é o método mais eficaz e de custo acessível disponível para análise orgânica <sup>(23)</sup>. Uma de suas aplicações mais importantes é a caracterização de copolímeros <sup>(7)</sup>.

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas <sup>(24)</sup>. Do ponto de vista tanto da aplicação quanto da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo (12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), médio (4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) e distante (200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>(26)</sup>. Para fins práticos, a região do infravermelho mais utilizada é a que está situada entre 4.000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(26)</sup>.

### 2.6.1 Vibrações moleculares

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional <sup>(25)</sup>.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais, ou estiramentos, e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As deformações angulares correspondem a variações nos ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo <sup>(24)</sup>. As deformações angulares podem ser de quatro tipos: tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) <sup>(25)</sup>. A Figura 6 mostra os tipos de vibrações moleculares descritos acima.

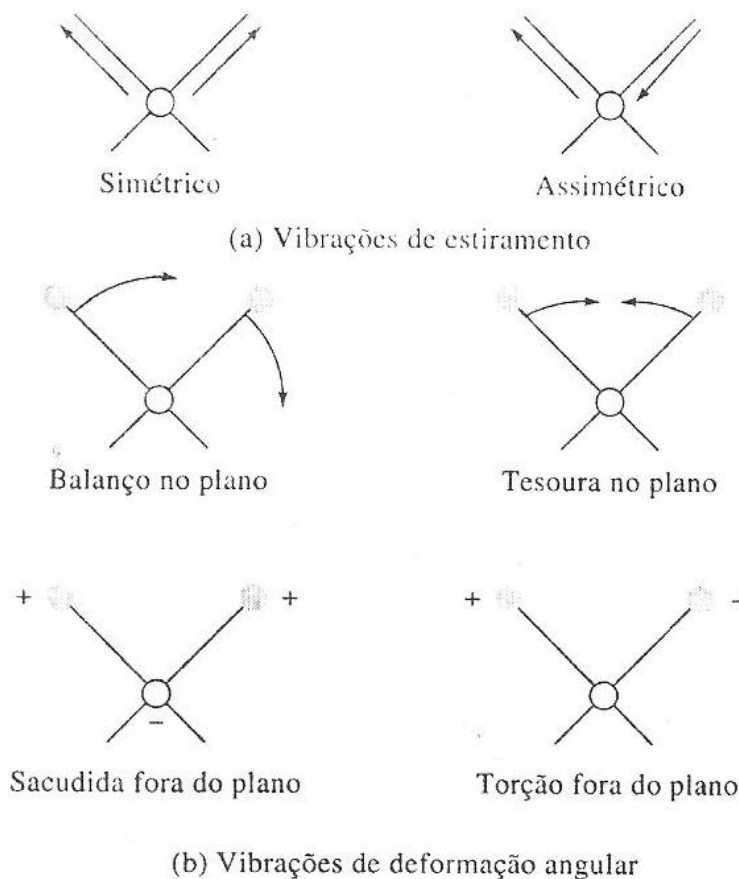


Figura 6. Tipos de vibrações moleculares <sup>(25)</sup>. Nota: + indica movimento para fora da página, na direção do leitor e – indica movimento para longe do leitor.

## 2.6.2 Espectrofotômetros com transformada de Fourier

Até 1980, os instrumentos mais amplamente usados para medidas no infravermelho eram os espectrofotômetros dispersivos, baseados em redes de difração. Hoje, no entanto, esse tipo de instrumento foi substituído pelos espectrofotômetros com transformada de Fourier, devido à sua velocidade, confiabilidade e conveniência. A maioria desses instrumentos com transformada de Fourier, disponíveis comercialmente, está baseada no interferômetro de Michelson <sup>(25)</sup>, que consiste em um divisor de feixe e dois espelhos planos perpendiculares, sendo um dos espelhos fixo e o outro móvel <sup>(27)</sup>.

Como os espectrofotômetros com transformada de Fourier não fazem uso de monocromadores (redes de difração), a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra proporcionando um enorme ganho de tempo <sup>(24)</sup>. Um esquema de um espectrofotômetro de FT-IR está mostrado na Figura 7.



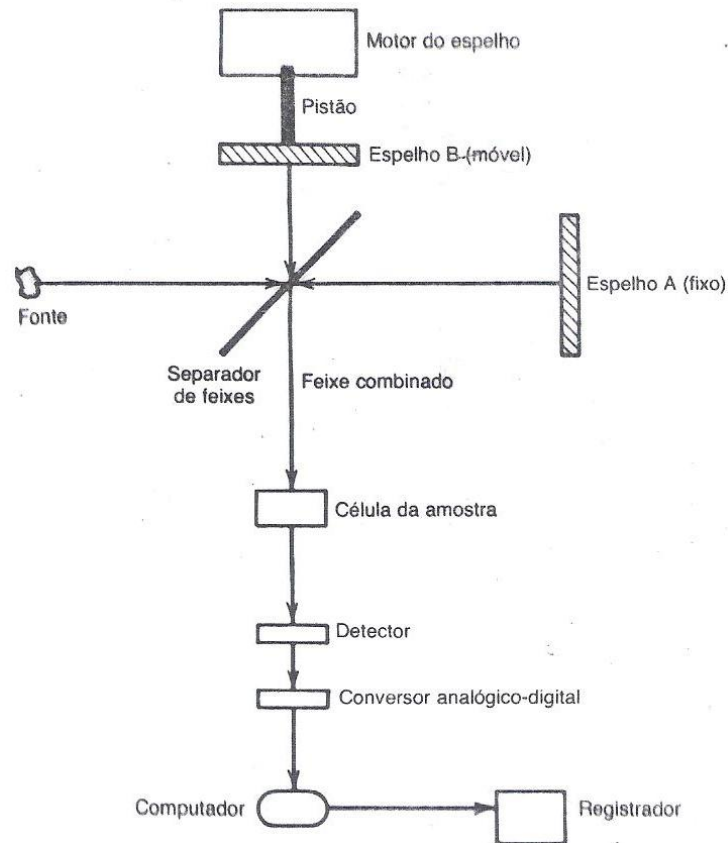


Figura 7. Esquema de um espectrofotômetro de FT-IR <sup>(24)</sup>.

A radiação contendo todos os comprimentos de onda ( $5000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , por exemplo) é separada em dois feixes, sendo que um deles percorre uma distância fixa e o outro, uma distância variável. Quando a diferença entre os comprimentos de onda correspondentes é um múltiplo inteiro do feixe invariante, ocorre interferência construtiva. Tem-se interferência destrutiva quando a diferença é um múltiplo ímpar de um quarto do comprimento de onda. O resultado de uma variação completa de comprimentos de onda é uma série oscilatória de combinações destrutivas ou construtivas, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte esse interferograma do domínio do tempo à forma mais familiar do domínio de frequências <sup>(24)</sup>.

A posição do FTIR como uma técnica útil para a caracterização de materiais industriais tem sido firmemente estabelecida. O FTIR trouxe vantagens adicionais, tais como alta sensibilidade e precisão, rapidez de medição e extensa capacidade de processamento de dados, além das vantagens intrínsecas da espectroscopia no infravermelho, como uma ampla aplicabilidade e o fato da análise não destruir a amostra, além da medida poder ser feita, em muitos casos, sob atmosfera

ambiente. A isso se somam a sua capacidade de fornecer informações estruturais detalhadas e a existência de uma enorme base de dados <sup>(28)</sup>.

### 2.6.3 Análise quantitativa

O uso da espectroscopia vibracional infravermelha para fins quantitativos requer a aplicação da lei de Lambert-Beer <sup>(29)</sup>, mostrada na equação 1.

$$\log \frac{I_0}{I} = abc \quad (1)$$

Nesta equação, a absorbância ( $\log I_0/I$ ) é diretamente proporcional à concentração (c) das espécies absorventes. Se o coeficiente de absorção (a) é conhecido para uma vibração e a espessura da amostra (b) pode ser determinada, a concentração pode ser calculada <sup>(29)</sup>.

A lei de Beer assume que exista a linearidade fotométrica. Normalmente a análise quantitativa é realizada construindo-se uma curva de calibração de absorção da espécie analisada, na frequência examinada, *versus* a concentração desta. A seguir, mede-se a concentração da amostra através da absorbância do pico ou da área da banda <sup>(7)</sup>.

A precisão da análise quantitativa pelo método de infravermelho depende de vários fatores variáveis, como a intensidade das bandas e a presença ou ausência de substâncias interferentes na mistura <sup>(26)</sup>.

A subtração espectral é uma ferramenta muito utilizada, pois permite o estudo de amostras sólidas com uma alta precisão, uma vez que correções podem ser feitas para minimizar diferenças existentes na espessura da amostra. Absorbâncias interferentes podem ser removidas e o espectro pode ser melhorado através da remoção de solventes e outras impurezas, resultando em um espectro da amostra pura. No entanto, a subtração espectral somente é aplicável a espectros obtidos no modo absorbância, uma vez que os espectros plotados no modo transmitância não são lineares. Assim sendo, não devem ser subtraídos digitalmente <sup>(7)</sup>.

Com produtos sólidos é quase impossível coincidir as espessuras de diferentes amostras na região do feixe, devido à irregularidade das superfícies. Se o espectro obtido estiver na faixa óptica linear, um espectro de referência pode ser subtraído do espectro da amostra. A fim de que a subtração espectral possa ser executada, utiliza-se como padrão interno, uma banda cuja absorbância varie

linearmente com a espessura da amostra (banda de espessura, como será denominada neste trabalho). A intensidade dessa banda deve ser função somente da quantidade de amostra no feixe. Geralmente, modos de estiramento isolados, como os da ligação C-H, têm essa propriedade importante <sup>(7)</sup>.

O espectro de referência é dimensionado usando-se um fator de subtração,  $k$ , de modo que a equação 2 seja satisfeita <sup>(7)</sup>.

$$A_{is} - kA_{ir} = 0 \quad (2)$$

Na equação 2,  $A_{is}$  é a absorvância da banda interna de espessura da amostra;  $A_{ir}$  é a absorvância da banda interna de espessura da amostra referência e  $k$  é o fator de subtração.

$A_{is}$  pode ser definido como segue na equação 3 <sup>(7)</sup>.

$$A_{is} = a_{is}C_i b_s \quad (3)$$

Para essa equação tem-se que  $a_{is}$  é o coeficiente de absorvância para a amostra;  $C_i$  é a concentração da banda interna de espessura,  $i$ , ou seja,  $C_i=1$  e  $b_s$  é a espessura da amostra.

E  $A_{ir}$  é definido pela equação 4, como sendo <sup>(7)</sup>:

$$A_{ir} = a_{ir}C_i b_r \quad (4)$$

Onde  $a_{ir}$  é o coeficiente de absorvância;  $C_i$  é a concentração da banda interna de espessura, ou seja,  $C_i=1$  e  $b_r$  é a espessura da amostra referência.

Assim, o espectro de referência (dimensionado) pode ser subtraído do espectro da amostra analisada de modo a se obter um espectro diferencial e este pode ser usado para fins quantitativos <sup>(7)</sup>.

### 3 OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Investigar variáveis envolvidas na análise de quantificação do teor de eteno por FT-IR em copolímeros heterofásicos de polipropileno (homopolímero de PP / borracha etileno-propileno), trabalhando-se com amostras na forma de esferas e grãos.

Objetivos específicos:

- Verificar a eficiência do método padrão utilizado no laboratório do CTI para a homogeneização das amostras na forma de esferas e compará-lo com um método alternativo, visando à obtenção de uma amostra que seja representativa do todo evitando-se, assim, a obtenção de teores de eteno não condizentes com o teor real;

- Avaliar as amostras na forma de grãos (amostras aditivadas) quanto à possível interferência causada pelos aditivos presentes nessas amostras na quantificação do teor de eteno por FT-IR;

- Verificar a eficiência da metodologia padrão (extração com xileno) utilizada no laboratório do CTI para a remoção de aditivos, no caso de os mesmos causarem interferência no processo de quantificação de eteno por FT-IR;

- Avaliar os resultados de teor de eteno obtidos através da técnica de FT-IR, usada alternativamente à técnica de RMN-<sup>13</sup>C, na quantificação de comonômero em copolímeros heterofásicos, através da comparação dos resultados obtidos por FT-IR e RMN-<sup>13</sup>C.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAL

Neste trabalho foram utilizadas amostras de bancada fornecidas pela Braskem S/A. As amostras são copolímeros heterofásicos que se apresentam na forma de esferas e grãos. O fluxograma apresentado na Figura 8 mostra como foi feita a divisão das amostras e a nomenclatura utilizada.

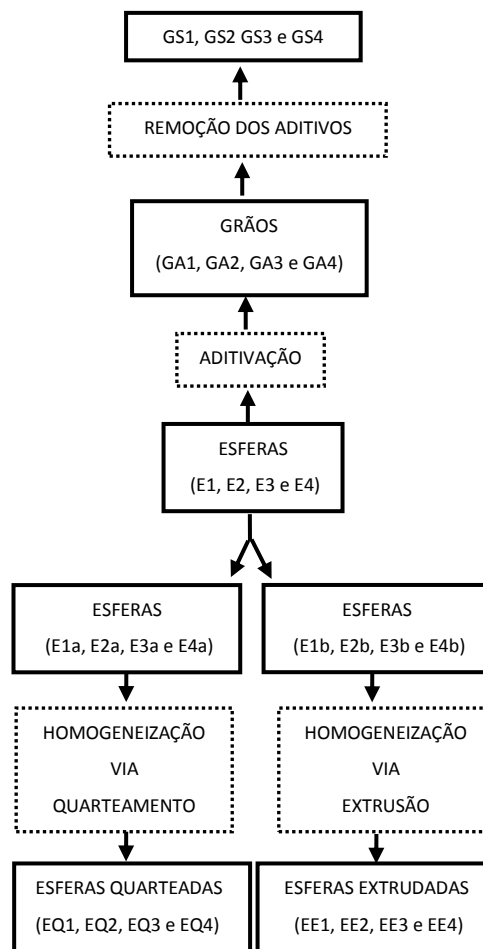


Figura 8. Fluxograma da divisão das amostras e nomenclatura utilizada.

As amostras recebidas na forma de esferas foram divididas em duas partes, sendo uma delas submetida ao processo de quarteamento e a outra à passagem por uma extrusora visando sua homogeneização. As amostras quarteadas mantiveram-se na forma de esferas enquanto que as amostras passadas na extrusora passaram à forma de grão. Das amostras recebidas já na forma de grãos

(amostras aditivadas) foram removidos os aditivos presentes para avaliar sua interferência no processo de quantificação de eteno por FT-IR.

Neste trabalho, serão comparados os resultados obtidos para as amostras de esferas, comparando-se esferas quarteadas e extrudadas, e para as amostras de grãos, comparando-se os resultados antes e após a remoção dos aditivos.

## 4.2 SOLVENTES

Os seguintes solventes foram utilizados na realização das análises:

- Acetona – Nuclear, grau de pureza PA, usado como recebido;
- Decalina – Merck, grau de pureza 99%, estabilizada com 0,1g/L de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (BHT) e filtrada;
- Metanol – Nuclear, grau de pureza PA, usado como recebido;
- Xileno – Nuclear, grau de pureza PA, estabilizado com 0,1g/L de BHT.

## 4.3 ESTUDO DAS ESFERAS

As amostras na forma de esferas foram divididas em duas partes, sendo que cada uma delas foi submetida a um processo diferente de homogeneização. Uma das partes passou pelo processo de quarteamento, método padrão empregado no laboratório do CTI, e a outra foi submetida a um método alternativo que é a passagem da amostra por uma extrusora.

### 4.3.1 Quarteamento

O quarteador é composto pelo quarteador em si e por recipientes coletores. Nesse processo, toda a amostra é derramada no interior do quarteador, passando por canaletas. Dessa maneira, a amostra é dividida em duas partes iguais, que são coletadas separadamente. Escolhe-se uma das partes para continuar o processo. A parte que foi selecionada é derramada para dentro do quarteador, obtendo-se novamente duas partes. Uma das partes é escolhida para seguir no processo e o mesmo procedimento já descrito é repetido tantas vezes quantas forem necessárias até a obtenção da quantidade de amostra desejada para a análise. A Figura 9 mostra um quarteador e três recipientes coletores.

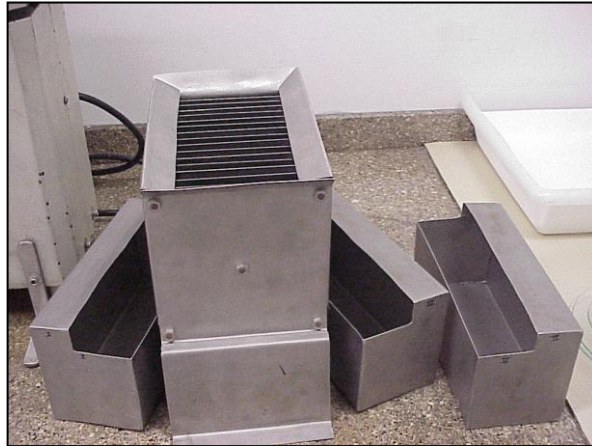


Figura 9. Quarteador utilizado para homogeneizar as amostras de esferas.

### 4.3.2 Homogeneização via extrusão

A homogeneização das amostras foi feita em uma granuladora extrusora monorosca (Oryzon) utilizando-se cinco zonas de aquecimento (Z1 a Z5). Para cada amostra utilizou-se um perfil de temperatura, levando-se em consideração o seu índice de fluidez (IF). Os perfis de temperatura utilizados estão listados na Tabela I.

Tabela I. Perfis de temperatura utilizados na extrusora.

AMOSTRA DE PARTIDA	IF (g/10min)	PERFIL DE TEMPERATURA (°C)					AMOSTRA GERADA
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	
E1b	16	200	210	220	220	220	1EE
E2b	6	200	210	220	220	220	2EE
E3b	7	200	210	220	220	220	3EE
E4b	80	170	180	190	190	190	4EE

Esse processo de passagem do material pela extrusora requer a adição de antioxidante (aditivo A) e antiácido (aditivo E), para evitar que o material se degrade e para proteger o equipamento. Ao final, após a passagem da amostra pela granuladora, a mesma se apresenta na forma de grãos.

### 4.4 ESTUDO DOS GRÃOS

As amostras recebidas para este estudo foram aditivadas com aditivos comumente utilizados no processamento de poliolefinas. A relação dos aditivos presentes em cada amostra está mostrada na Tabela II, no entanto, devido à confidencialidade das informações, não serão divulgados no relatório o nome dos

aditivos e as quantidades dos mesmos nas amostras. Os mesmos serão referenciados com letras, como consta na Tabela abaixo.

Tabela II. Aditivos presentes em cada amostra de grão.

<b>AMOSTRA</b>	<b>ADITIVOS</b>
GA1	A, B e C
GA2	A e B
GA3	A, B, C e D
GA4	A, E, C e F

Cada aditivo desempenha uma função específica, que é mostrada na Tabela III.

Tabela III. Função desempenhada por cada aditivo.

<b>ADITIVO</b>	<b>FUNÇÃO</b>
A	antioxidante
B	nucleante
C	antiestático
D	agente deslizante
E	antiácido
F	nucleante

#### **4.4.1 Remoção dos aditivos**

A metodologia 1 utilizada para a remoção dos aditivos é um método padrão utilizado no laboratório do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem S.A..

##### **4.4.1.1 Método 1**

As amostras foram dissolvidas em xileno a 135 °C e deixadas sob refluxo em N<sub>2</sub>, sob agitação, por 30 minutos. Fez-se o resfriamento da amostra até a temperatura de 25 °C em um banho termostático. Após o resfriamento, à solução foram vertidos 200 mL de metanol e 200 mL de acetona, deixando-se o sistema sob agitação. Promoveu-se a filtração e o precipitado foi lavado com acetona. O mesmo foi colocado no ultrassom com 200 mL de acetona. Essa última etapa (ultrassom-filtração) foi feita em triplicata. Por fim, o precipitado foi seco em estufa.



#### 4.4.1.2 Método 2

Nesse método, 5 g de amostra são refluxados em 50 mL de isopropanol por três horas. Após o sistema esfriar, a amostra é filtrada, lavada com acetona e seca em estufa.

#### 4.4.1.3 Método 3

O método consiste em se fazer uma filtração a quente que consiste em solubilizar a amostra em xileno a 135 °C por 30 minutos e passar essa solução por um sistema de filtros. Ao sistema de filtros ainda são adicionados carvão ativado e sílica. Ao final, a amostra é seca em estufa.

### 4.5 FRACIONAMENTO EM XILENO A 25°C

A técnica de fracionamento de polímeros consiste na separação de uma amostra polimérica em frações formadas por moléculas de estrutura química ou massa molecular semelhantes <sup>(30)</sup>.

Xileno, independentemente de suas formas isoméricas, é capaz de dissolver a 25°C a fração não cristalizável de copolímeros de etileno-propileno: borracha EPR, polipropileno atático e oligômeros. Dessa fração solúvel, misturas de metanol-acetona podem solubilizar apenas os oligômeros, precipitando PP atático e EPR <sup>(30)</sup>.

Para fim de simplificação, pelo fato da quantidade de PP atático formada ser baixa, trataremos, ao longo do texto, a fração amorfa enviada para caracterização como sendo composta somente por EPR.

A temperaturas ao redor de 90°C, xileno pode dissolver PE modificado com propeno em baixos teores. Por volta de 100°C, PE dissolve-se em xileno. E a 120-125°C, PP isotático dissolve-se quantitativamente em xileno <sup>(30)</sup>.

No caso de haver resfriamento da solução, é importante fazê-lo gradualmente, para a obtenção de cristalização o mais completa e ordenada possível, permitindo um fracionamento eficiente e reprodutível <sup>(30)</sup>.

Neste trabalho, as amostras foram dissolvidas em xileno a 135°C sob refluxo e atmosfera de nitrogênio por 30 minutos. Completa a etapa de dissolução das amostras, resfriou-se as mesmas até a temperatura de 25°C (+/- 0,5°C) em um banho termostático. As amostras permaneceram nessa temperatura por, no mínimo,

30 minutos, quando foram retiradas do banho e filtradas em papel de filtro quantitativo. A fração que ficou retida no papel de filtro, denominada de fração insolúvel, foi separada para posterior análise. O filtrado, que é a fração solúvel da amostra, foi precipitado em uma mistura de metanol e acetona para separar os oligômeros da fase amorfa (EPR), sendo esta última a fração separada para caracterização.

Na Figura 10 é apresentado um esquema explicativo da análise de fracionamento em xileno a 25°C.

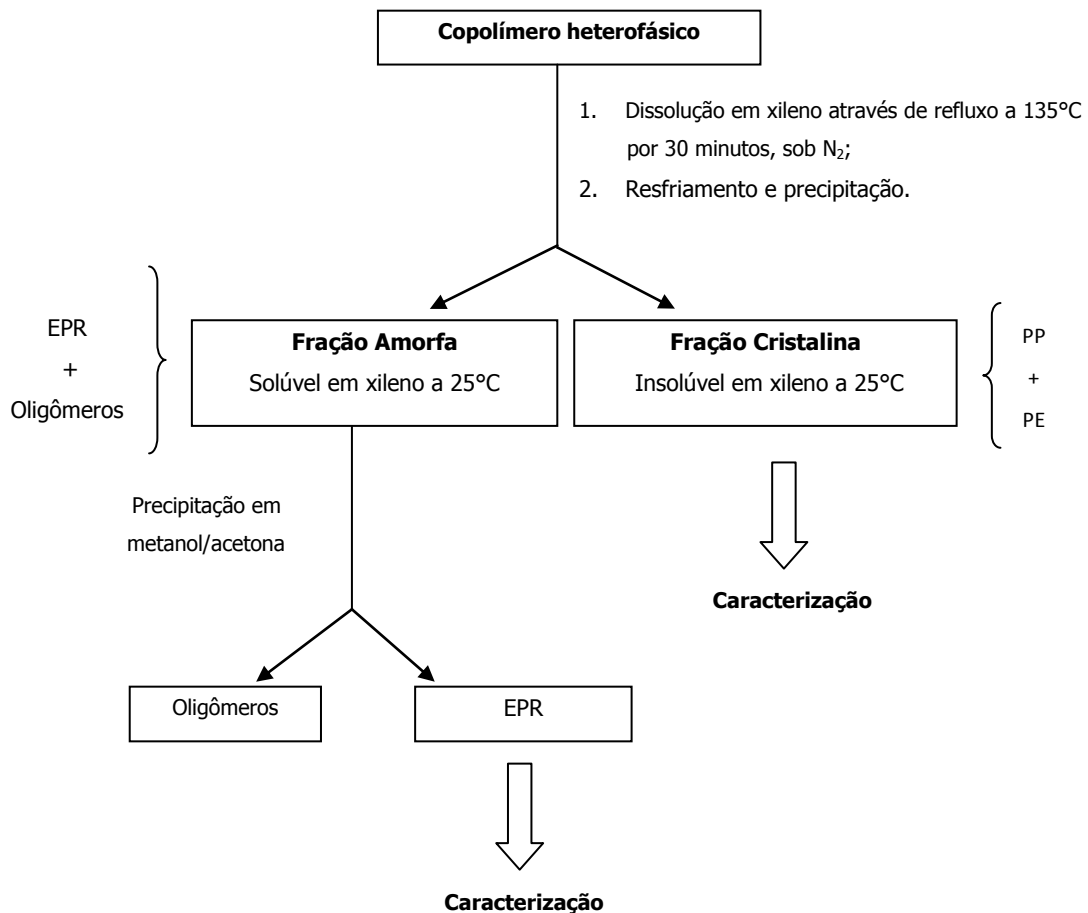


Figura 10. Esquema explicativo da análise de fracionamento em xileno a 25°C.

Os resultados obtidos no fracionamento foram verificados juntamente com os resultados de viscosidade intrínseca e de teor de eteno obtido por FT-IR, através de um balanço de massa como mostram as equações 5 e 6, para a viscosidade intrínseca e teor de eteno, respectivamente.

$$VI_{\text{esp}} = \frac{\text{teor}_{\text{FC}} \times VI_{\text{FC}} + \text{teor}_{\text{FA}} \times VI_{\text{FA}}}{100} \quad (5)$$

Onde  $VI_{\text{esp}}$  é a viscosidade intrínseca esperada, em dL/g;  $\text{teor}_{\text{FC}}$  e  $\text{teor}_{\text{FA}}$  são os teores das frações, em %, obtidos no fracionamento em xileno a 25°C para as frações cristalinas e amorfa, respectivamente;  $VI_{\text{FC}}$  e  $VI_{\text{FA}}$  são as viscosidades das frações cristalina e amorfa, respectivamente.

$$\text{Eteno}_{\text{esp}} = \frac{\text{teor}_{\text{FC}} \times \text{eteno}_{\text{FC}} + \text{teor}_{\text{FA}} \times \text{eteno}_{\text{FA}}}{100} \quad (6)$$

Onde  $\text{Eteno}_{\text{esp}}$  é o teor de eteno esperado, em dL/g;  $\text{teor}_{\text{FC}}$  e  $\text{teor}_{\text{FA}}$  são os teores das frações, em %, obtidos no fracionamento em xileno a 25°C para as frações cristalinas e amorfa, respectivamente;  $\text{eteno}_{\text{FC}}$  e  $\text{eteno}_{\text{FA}}$  são os teores de eteno das frações cristalina e amorfa, respectivamente.

Considerando-se uma margem de +/- 0,1, normalmente utilizada no laboratório do CTI, para a avaliação dos resultados de viscosidade intrínseca, foram analisados os resultados obtidos e os esperados (calculados pelo balanço de massa) para cada valor de VI. Também foi verificado se os teores de eteno estavam dentro da faixa esperada pelo cálculo do balanço de massa. Após essa comparação, avaliou-se a necessidade de repetição de alguma das análises e/ou de um novo fracionamento.

#### 4.6 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosimetria se baseia na propriedade característica dos polímeros de produzirem soluções viscosas, mesmo a grandes diluições, depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas, conforme o solvente e a temperatura, isto é, conforme as interações polímero-solvente. A conformação resultante causa maior ou menor resistência ao escoamento laminar <sup>(4)</sup>.

A análise é feita através da medida da diferença de tempo entre o escoamento de volumes iguais de uma solução de polímero e de seu solvente, à temperatura constante, através de um capilar <sup>(4)</sup>.

Esses valores experimentais são fáceis de se obter através de viscosímetros, em geral, do tipo Ostwald, modificado ou não, ou Ubbelohde <sup>(4)</sup>.

Esse não é um método absoluto, pois exige o conhecimento de constantes obtidas da literatura ou determinadas empregando-se polímeros-padrão <sup>(4)</sup>.

A viscosidade intrínseca é definida pela equação 7 <sup>(31)</sup>:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{sp}/C] \quad (7)$$

Onde  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica que é dada pela equação 8 <sup>(12)</sup>.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (8)$$

Na equação 8,  $\eta$  é a viscosidade da solução polimérica e  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente puro.

A viscosidade específica (equação 8) está diretamente relacionada à viscosidade relativa, que está mostrada na equação 9 <sup>(4)</sup>.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (9)$$

E as equações 8 e 9 podem ser relacionadas como mostra a equação 10 <sup>(12)</sup>:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (10)$$

A viscosidade específica (equação 8) determina a contribuição do soluto (polímero) sobre a viscosidade da solução. A viscosidade reduzida (equação 11) é uma grandeza que expressa a viscosidade específica por unidade de concentração. Quando este parâmetro é extrapolado a uma diluição infinita, obtém-se um valor de viscosidade (viscosidade intrínseca) em condições onde as moléculas podem ser consideradas como isoladas <sup>(31)</sup>. A equação 11 define a viscosidade reduzida <sup>(12)</sup>:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (11)$$

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica por extrapolação gráfica e, dentre elas, está a equação de Martin (equação 12) <sup>(31)</sup>.

$$\ln \eta_{sp}/C = \ln [\eta]_m + k_m [\eta]_m C \quad (12)$$

Onde:

$$[\eta]_m = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{red};$$

$k_m$  = constante de Martin.

A viscosidade intrínseca das amostras e de suas frações foi determinada em viscosímetros capilares Ubelohde modificados (CINEVISCO, Sofica), equipados

com camisa para aquecimento que foi feito em óleo de silicone em um banho termostatizado.

Inicialmente é feita a leitura do tempo de escoamento da decalina pura a 135°C, leitura que é repetida até se obter, pelo menos, 5 valores próximos ( $\pm 0,1s$ ). O valor utilizado no cálculo como sendo o tempo de escoamento do solvente ( $t_0$ ) é o valor médio encontrado para essas 5 leituras. Esse valor é validado através da leitura de uma amostra padrão no mesmo solvente.

Paralelamente para cada amostra ou fração a ser analisada é preparada uma solução em decalina 0,1% m/v, sendo que a dissolução da amostra é feita a quente antes da transferência para o viscosímetro. Leituras do tempo de escoamento são feitas até se obter, pelo menos, 5 valores próximos ( $\pm 0,1s$ ), e o valor utilizado no cálculo como sendo o tempo de escoamento da solução ( $t$ ) é o valor médio dessas 5 leituras. O tempo de escoamento do solvente ( $t_0$ ) e da solução ( $t$ ) foram medidos automaticamente com um detector fotoelétrico com fibra ótica e um cronômetro digital e os mesmos foram registrados pelo aparelho. Os resultados obtidos foram verificados juntamente com o resultado do fracionamento em xileno a 25°C, através de um balanço de massa. Assim, foi possível avaliar se havia a necessidade de repetição de alguma análise de VI e/ou de um novo fracionamento.

#### 4.7 RMN-<sup>13</sup>C

Mediante a análise de ressonância magnética nuclear de C<sup>13</sup> (RMN-<sup>13</sup>C) é possível evidenciar no copolímero de etileno-propileno um número significativo de unidades estruturais originadas de diferentes seqüências monoméricas. Isso se deve ao fato de que os átomos de carbono 13 relativos aos grupos metila, metileno e metino não apenas produzem picos de ressonância separados entre si, mas cada um dá lugar a sua volta a picos espectrais diversos, em função de sua posição na cadeia em relação, por exemplo, aos átomos de metino mais próximos<sup>(30)</sup>.

Carbonos metilênicos localizados ao longo do esqueleto da cadeia de copolímero de etileno-1-olefina são identificados por um par de letras gregas, indicando a localização dos carbonos metinos (terciários) mais próximos, em todas as direções. A letra grega  $\alpha$  indica que um carbono metino está ligado a um carbono metilênico de interesse. Duas letras,  $\alpha\alpha$ , indicam que esse carbono metilênico

identificado está entre dois carbonos metinos. A letra  $\beta$  indica que o carbono metino está há dois carbonos do carbono de interesse e assim, sucessivamente. Considerando que as contribuições dos carbonos da vizinhança para o deslocamento químico raramente excedem ao 4º carbono, um carbono metino a quatro ou cinco carbonos do carbono metilênico de interesse é indicado pela letra  $\delta^+$  (32).

Os copolímeros de etileno-propileno são tratados como terpolímeros, uma vez que o propileno pode se adicionar normalmente na forma “cabeça-cauda”, podendo ocorrer, no entanto, a inversão do propileno levando à adição “cauda-cabeça”. Assim sendo, o propileno pode ser tratado como se representasse dois monômeros com diferentes propriedades (33) e, somando-se ao etileno, temos então uma seqüência configuracional que inclui três unidades configuracionais, denominada tríade. Metinos e carbonos da cadeia lateral de ramificações curtas são identificados como a unidade central de cada seqüência de tríades (32).

Na Figura 11 estão representadas as tríades possíveis para os copolímeros de etileno-propileno.

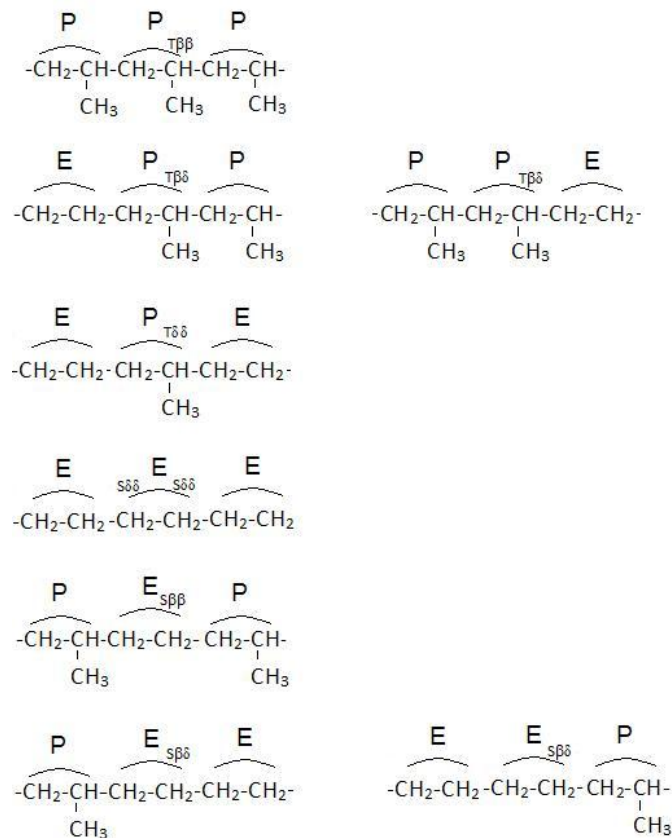


Figura 11. Tríades possíveis para os copolímeros de etileno-propileno. Nota: P: carbono primário, S: carbono secundário e T: carbono terciário.

Para o cálculo do percentual de cada tríade na amostra, utilizou-se o valor das integrais de determinados picos no espectro de RMN-<sup>13</sup>C, referentes aos carbonos indicados na Tabela IV.

Tabela IV. Relações entre integrais e tríades.

Tríade	Integral
[PPP]	T $\beta\beta$
[EPP+PPE]	T $\beta\delta$
[EPE]	T $\delta\delta$
[EEE]	S $\delta\delta/2$
[PEP]	S $\beta\beta$
[PEE+EEP]	S $\beta\delta$

A concentração dos monômeros, propileno e etileno, pode ser calculada a partir das seqüências de tríades obtidas, como mostrado nas equações 13 e 14, respectivamente.

$$[P] = [PPP] + [PPE+EPP] + [EPE] \quad (13)$$

$$[E] = [EEE] + [PEP] + [PEE+EEP] \quad (14)$$

O percentual de comonômero incorporado no polímero, em mol, pode ser calculado a partir das equações 15 e 16.

$$\%P = \frac{[P] \times 100}{[P] + [E]} \quad (15)$$

$$\%E = \frac{[E] \times 100}{[P] + [E]} \quad (16)$$

Onde [E] e [P] são as concentrações dos monômeros etileno e propileno, respectivamente.

O percentual, em massa, de comonômero incorporado é obtido através da aplicação das equações 17 e 18.

$$\%P = \frac{[P] \times m_P \times 100}{[P] \times m_P + [E] \times m_E} \quad (17)$$

$$\%E = \frac{[E] \times m_E \times 100}{[P] \times m_P + [E] \times m_E} \quad (18)$$

Onde:

[E] = fração molar do etileno;

[P] = fração molar do propileno;

$m_P$  = massa molar do propileno;

$m_E$  = massa molar do etileno.

Para a quantificação de comonômero (eteno) nas amostras de copolímeros por RMN-<sup>13</sup>C foi utilizado um equipamento Varian INOVA 300, operando a 75 MHz. Inicialmente, a dissolução das amostras foi feita em ortodichlorobenzeno (ODCB) com adição de 20% em volume de benzeno deuterado para possibilitar o "lock" do equipamento. Foi usado um ângulo de pulso de 74°, um tempo de aquisição de 1,5s e um tempo de relaxação de 4s, com o intuito de se obter espectros quantitativos de RMN-<sup>13</sup>C. Buscando-se a total solubilização das amostras, realizou-se testes em temperaturas distintas e utilizou-se também como solvente tetracloroetano deuterado.

#### 4.8 FT-IR

As análises de FT-IR foram realizadas em um espectrofotômetro (Nicolet, 710). Os espectros foram obtidos com uma média de 32 varreduras na faixa compreendida entre 4500 e 400 cm<sup>-1</sup>, sob fluxo constante de nitrogênio. As amostras, na forma de filme prensado, foram analisadas no modo absorbância.

##### 4.8.1 Determinação do número de prensagens

Partindo do pressuposto de que se tem uma amostra mais homogênea com um maior número de prensagens, e que, ao mesmo tempo, um aumento no número de prensagens pode levar à degradação da amostra, torna-se importante saber qual o número de prensagens a que podemos submeter a amostra para se ter uma amostra homogênea e não degradada.



Com esse intuito, cada amostra foi prensada 10 vezes, sendo que o tempo de prensagem foi de 30 segundos. Entre cada prensagem, foi coletado um espectro de infravermelho, uma vez que essa técnica pode ser usada para acompanhar a evolução de processos degradativos em poliolefinas.

O monitoramento de alguma banda que pudesse surgir e indicar o início da degradação da amostra foi feito utilizando-se amostras testes nas formas: esfera (com quarteamento prévio), esfera homogeneizada na extrusora e grão.

A esfera (com quarteamento prévio) não apresentava aditivação, a esfera passada na extrusora continha somente antioxidante e antiácido e o grão continha, além de outros aditivos, peróxido em sua composição. O teste com peróxido é importante, pois, para algumas aplicações, este composto é adicionado ao polipropileno a fim de aumentar seu índice de fluidez, sendo assim, deve-se considerar a possibilidade de que sua presença pode iniciar o processo de degradação da amostra. Assim, em conjunto com os dados das esferas, tomando como base os resultados obtidos para a amostra na forma de grão (com peróxido), temos uma margem de segurança, que não teríamos se fosse utilizada uma amostra normal, que demoraria mais para degradar.

#### **4.8.2 Quantificação do teor de eteno nos copolímeros**

As amostras foram analisadas por FT-IR e o teor de eteno foi obtido utilizando-se a lei de Lambert – Beer <sup>(7)</sup>. Uma vez que a absorvância da banda referente ao etileno é diretamente proporcional à sua concentração, pode-se preparar uma curva de calibração a partir de padrões com teores de eteno determinados por RMN-<sup>13</sup>C e, usando a equação dessa curva, determinar o teor de eteno nas amostras desconhecidas por interpolação.

Para este trabalho, as curva de padrões utilizadas, foram preparadas pelo laboratório do CTI e encontram-se no Anexo I.

##### **4.8.2.1 Preparação dos filmes**

Os filmes para a análise de FTIR foram preparados com a utilização de uma prensa hidráulica a 175°C.

Na preparação da amostra atentou-se ao fato de que quando a amostra apresenta uma espessura altamente uniforme e uma superfície lisa, um efeito spectral pode se fazer presente: o surgimento de franjas de interferência. Uma das maneiras de se evitar o aparecimento dessas “franjas” é tornar a superfície áspera<sup>(7)</sup>. Para tanto, a amostra foi colocada entre duas folhas de mylar (poliéster) durante a prensagem. Na prensagem final, se utilizou duas folhas de celofane, a fim de deixar a superfície rugosa. Cada prensagem teve uma duração de 30 segundos.

Com o intuito de poder avaliar a dispersão dos resultados, foram lidos 5 filmes de cada amostra e, em cada filme, foram feitas duas medições em pontos distintos.

Os resultados obtidos para o teor de eteno foram verificados juntamente com o resultado do fracionamento em xileno a 25°C, através do balanço de massa, avaliando-se se havia a necessidade de repetição de alguma análise. Para algumas amostras também foi possível comparar o teor de eteno encontrado via FT-IR com o teor encontrado por RMN-<sup>13</sup>C.

#### 4.8.2.2 Amostra tal e qual (TQ) e fração cristalina (FC)

Neste trabalho, identifica-se como TQ a amostra total, tal qual como foi obtida, seja na forma de esferas e/ou grãos. Para a determinação do teor de eteno das amostras TQ e das frações cristalinas, geradas pelo fracionamento em xileno a 25°C, foram seguidas algumas etapas, conforme mostrado abaixo.

A primeira etapa é o cálculo da área das bandas na faixa de 4482 - 3950 cm<sup>-1</sup>, utilizadas como padrão interno para normalização da espessura da amostra (Figura 12).

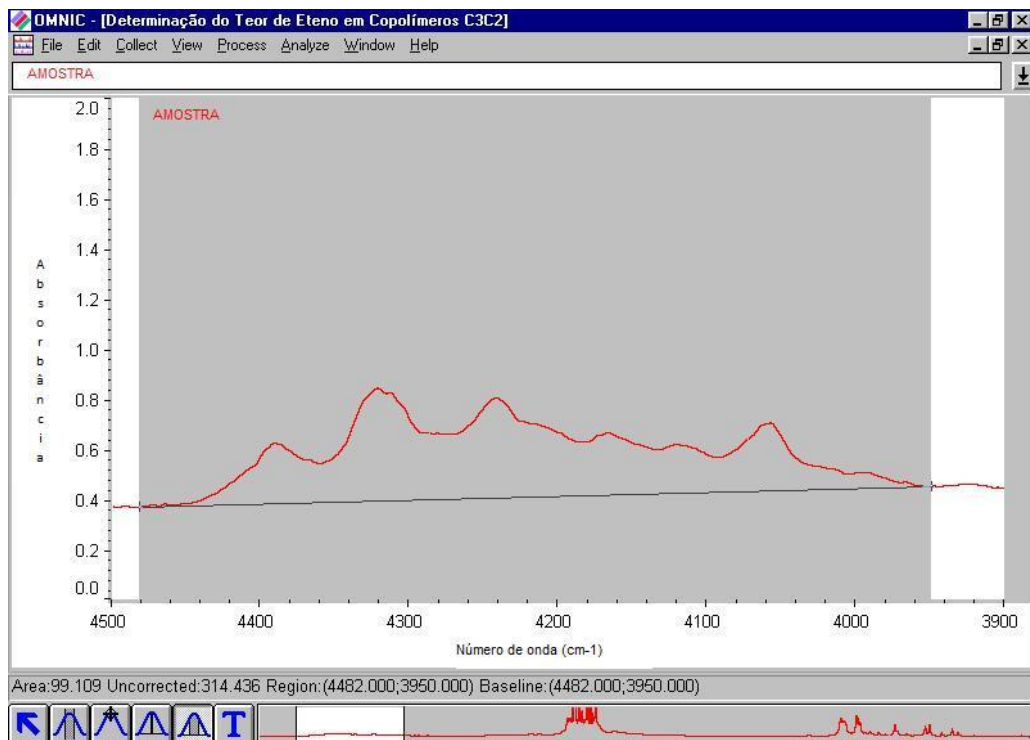


Figura 12. Cálculo da área das bandas na faixa de 4482 – 3950  $\text{cm}^{-1}$ .

Essas bandas identificadas como “bandas da espessura” são bandas de combinação de vibrações do tipo axiais e angulares de grupos  $\text{CH}_2$  presentes nas unidades monoméricas etilênicas e propilênicas. A absorvidade molar dos grupos  $\text{CH}_2$  é praticamente igual nas unidades etilênicas e propilênicas, o que permite o emprego das bandas para a correlação da espessura de filmes de copolímeros com teores de etileno de até 33% em mol (25% em peso), pelo menos <sup>(30)</sup>.

O próximo passo é calcular a área das bandas no intervalo de 790 a 660  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à absorção de seqüências metilênicas. Essas bandas são isoladas do restante do espectrograma pela subtração do espectro do PP isotático <sup>(30)</sup>.

As Figuras 13 e 14 mostram o aspecto do espectro antes e após a subtração de um espectro de PP isotático, previamente armazenado como referência, isento de “franjas de interferência” na região de 790 – 660  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Essa subtração espectral é interativa e inclui um passo em que uma subtração manual do espectro de referência é efetuada do espectro da amostra, na faixa de 790 – 660  $\text{cm}^{-1}$ . A subtração deve ser efetuada até que o início e o final da banda estejam paralelos ao eixo do número de onda e na mesma altura.

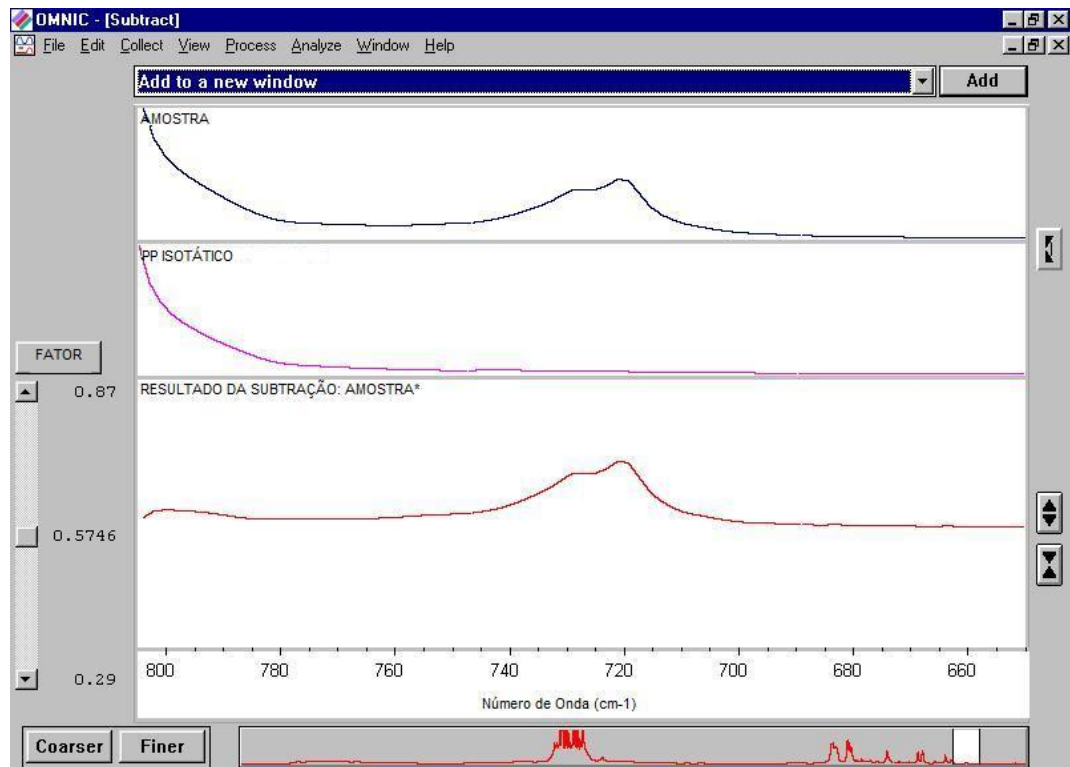


Figura 13. Antes do ajuste para a subtração de um espectro de PP isotático da amostra original.

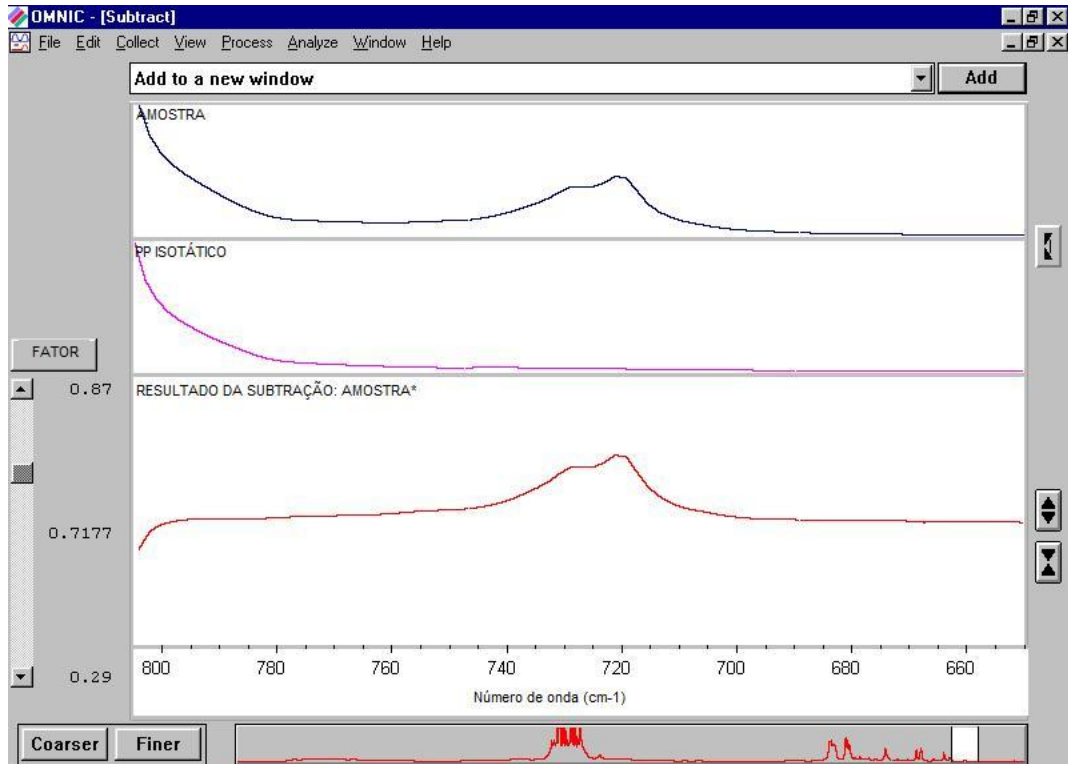


Figura 14. Após o ajuste do fator para a subtração de um espectro de PP isotático da amostra original, com o início e o final da banda alinhados.

O resultado da subtração interativa de um espectro de PP isotático está mostrado na Figura 15.

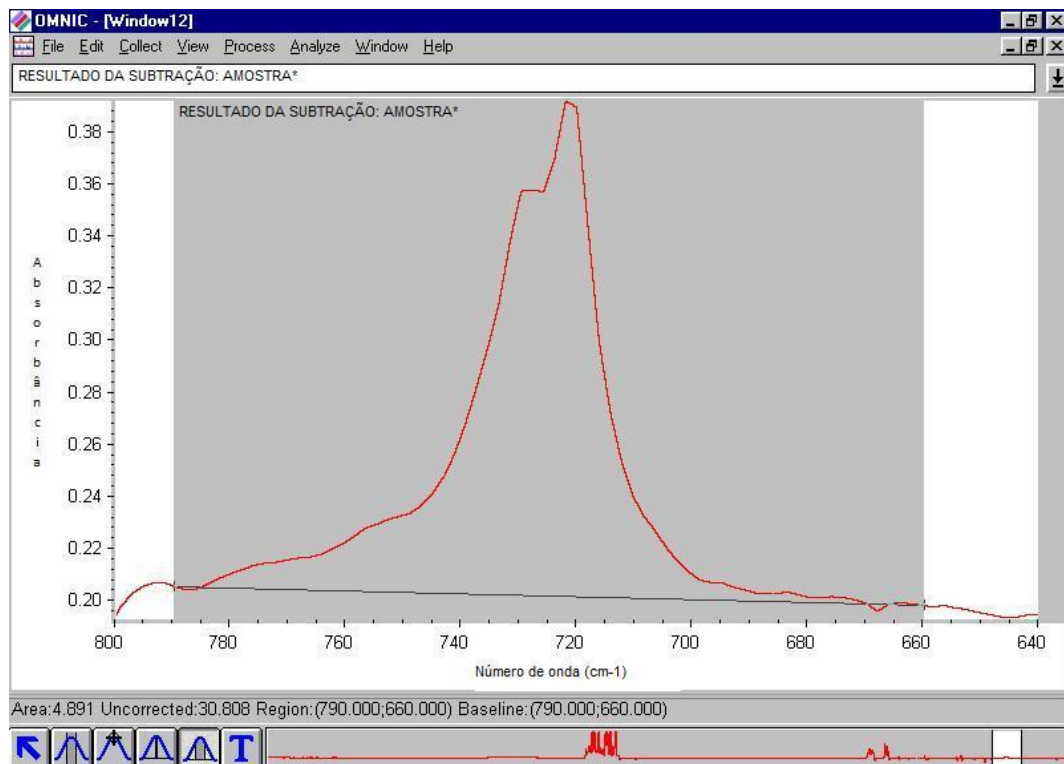


Figura 15. Resultado da subtração interativa de um espectro de PP isotático.

A área da região selecionada ( $790 - 660 \text{ cm}^{-1}$ ) é calculada para que se possa fazer a divisão dessa área pelo valor de área encontrado para a região entre  $4482 - 3950 \text{ cm}^{-1}$  (já calculada). Nessa etapa entra a multiplicação por um fator de calibração, que é a inclinação da curva de calibração (coeficiente angular). A curva de calibração foi obtida pelo laboratório do CTI da Braskem, utilizando-se padrões de copolímeros onde o teor de eteno foi calculado via RMN.

Após essa seqüência de passos, se obtém o percentual de eteno, em massa, presente na amostra ou na fração analisada.

#### 4.8.2.3 EPR

Para as frações amorfas (EPR), obtidas através do fracionamento em xileno a  $25^\circ\text{C}$ , o teor de eteno também é quantificado através de uma série de passos, descritos abaixo.

Inicia-se pela seleção da região entre  $778 - 650 \text{ cm}^{-1}$  do espectro da fração amorfa para o cálculo da área, como mostra a Figura 16.

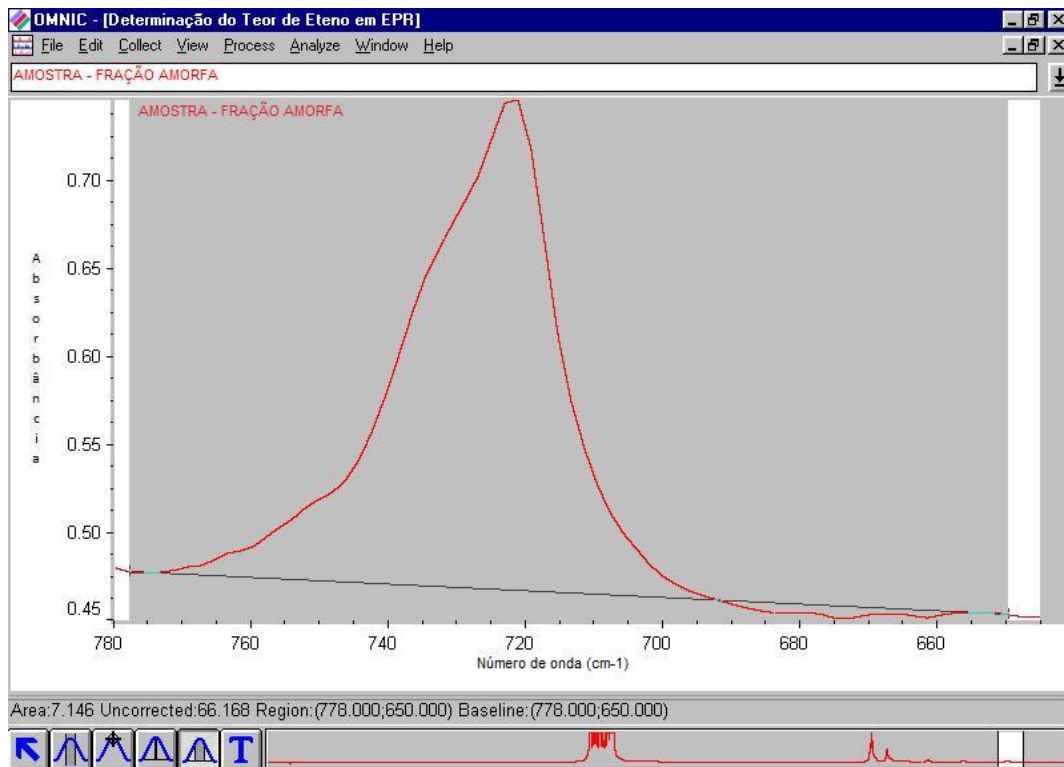


Figura 16. Cálculo da área da região entre  $778 - 650 \text{ cm}^{-1}$ .

O próximo passo é o cálculo da área da banda na região entre  $1194 - 1107 \text{ cm}^{-1}$ , mostrado na Figura 17.

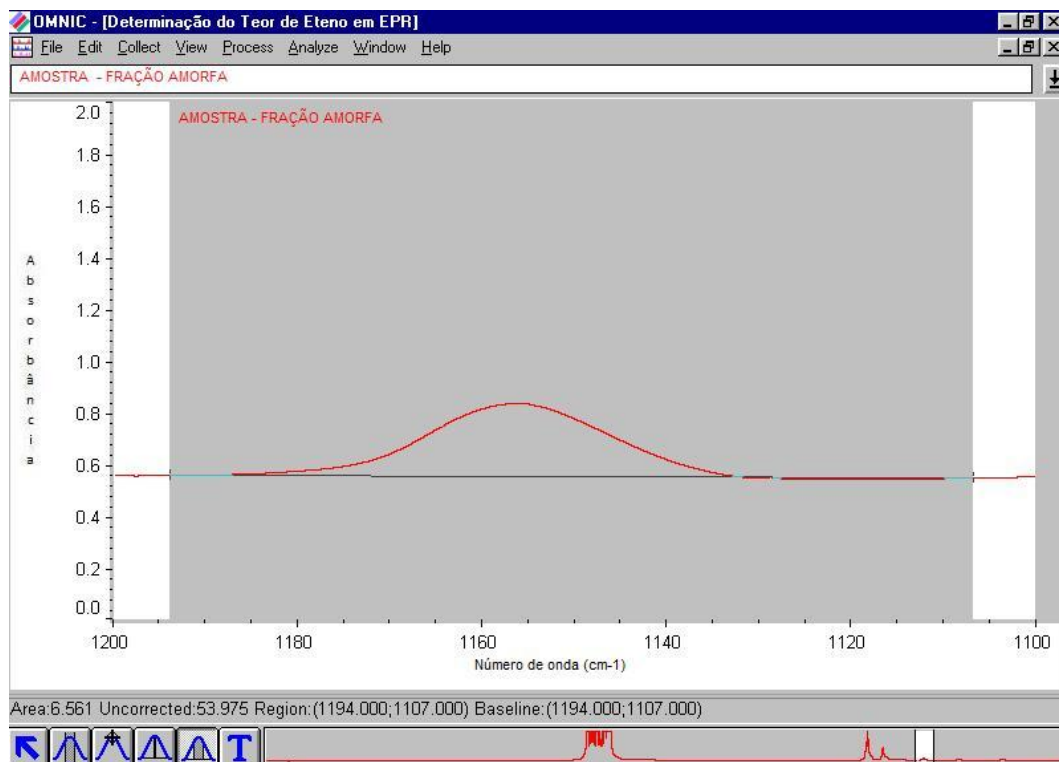


Figura 17. Cálculo da área da banda na região entre  $1194 - 1107 \text{ cm}^{-1}$ .

Através da razão entre a área da banda situada entre  $778 - 650 \text{ cm}^{-1}$  e da banda em  $1194 - 1107 \text{ cm}^{-1}$ , bandas relacionadas às seqüências metilênicas de propeno, com a multiplicação por um coeficiente de calibração (obtido da equação da curva de calibração), se obtém o teor de eteno da fração amorfa. A curva de calibração utilizada foi obtida pelo laboratório do CTI da Braskem, utilizando-se padrões de copolímeros onde o teor de eteno foi calculado via RMN.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 COMPOSIÇÃO DAS BLENIDAS, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEOR DE ETENO DAS BLENIDAS E DE SUAS FRAÇÕES

As amostras estudadas neste trabalho estão listadas abaixo:

- Amostras de esferas que foram homogeneizadas através do processo de quarteamento;
- Amostras de esferas que foram submetidas à passagem pela extrusora para homogeneização, recebendo a adição de antioxidante e antiácido, apresentando-se na forma de grãos ao final do processo;
- Amostras na forma de grão (aditivadas);
- Amostras de grão (após a remoção dos aditivos).

Através da técnica de fracionamento em xileno a  $25^\circ\text{C}$ , juntamente com os resultados obtidos por FTIR, foi possível determinar a composição das blendas constituídas, basicamente, por 2 fases : amorfa e cristalina.

As diferenças estruturais entre as moléculas dos polímeros que constituem a blenda alteram sua solubilidade em função da alteração do grau de cristalinidade. Desta forma, é possível separar a parte cristalina da blenda (que permanece insolúvel em xileno à temperatura ambiente) da fração amorfa (solúvel no solvente escolhido) <sup>(20)</sup>.

A Tabela V mostra a composição das blendas (copolímeros de etileno-propileno) na forma de esferas que foram homogeneizadas através do processo de quarteamento bem como os valores da viscosidade intrínseca (VI) e o teor de eteno obtido por FT-IR das amostras e de suas frações.

Tabela V. Composição das blendas na forma de esferas que foram homogeneizadas através do processo de quarteamento, viscosidade intrínseca e teor de eteno das amostras (EQ1 – EQ4) e de suas frações cristalina (FC) e amorfa (FA).

Amostra		EQ1	EQ2	EQ3	EQ4
Blenda (TQ)	VI (dl/g)	1,76	1,97	1,76	1,56
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	9,6	3,4	5,6	12,0
Fração cristalina (FC) (PP+PE) <sup>a</sup>	Teor (%)	75,48	92,00	87,15	69,34
	VI (dl/g)	1,50	2,02	1,75	1,30
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	3,4	1,2	1,9	4,0
Fração Amorfa (FA) (EPR) <sup>b</sup>	Teor (%)	23,92	7,80	12,38	29,59
	VI (dl/g)	2,36	2,72	1,72	1,89
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	35,8	36,5	36,9	36,6
Oligômeros <sup>b,c</sup>	Teor (%)	0,60	0,21	0,47	1,07

a - Fração insolúvel em xileno a 25°C; b – Fração solúvel em xileno a 25°C; c – Valor calculado pela diferença entre o total de solúveis em xileno e a quantidade de borracha precipitada na mistura metanol/acetona; d- O valor de eteno apresentado é o valor médio obtido para 5 leituras no FT-IR;

A Tabela VI mostra a composição das blendas, a viscosidade intrínseca e o teor de eteno obtido por FT-IR das blendas e de suas frações para as amostras de esferas que foram submetidas à passagem pela extrusora para homogeneização.

Tabela VI. Composição das blendas na forma de esferas que foram homogeneizadas através da passagem das amostras por uma extrusora, viscosidade intrínseca e teor de eteno das amostras (EE1 – EE4) e de suas frações cristalina (FC) e amorfa (FA).

Amostra		EE1	EE2	EE3	EE4
Blenda (TQ)	VI (dl/g)	1,71	2,00	1,87	1,46
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	9,7	3,4	5,6	11,3
Fração cristalina (FC) (PP+PE) <sup>a</sup>	Teor (%)	77,03	92,07	87,16	70,17
	VI (dl/g)	1,53	1,93	1,82	1,33
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	3,6	1,3	2,0	4,2
Fração amorfa (FA) (EPR) <sup>b</sup>	Teor (%)	22,48	6,85	12,33	29,08
	VI (dl/g)	2,33	2,72	1,72	1,99
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	36,7	37,2	36,4	36,3
Oligômeros <sup>b,c</sup>	Teor (%)	0,49	1,08	0,51	0,75

a - Fração insolúvel em xileno a 25°C; b – Fração solúvel em xileno a 25°C; c – Valor calculado pela diferença entre o total de solúveis em xileno e a quantidade de borracha precipitada na mistura metanol/acetona; d- O valor de eteno apresentado é o valor médio obtido para 5 leituras no FT-IR.



Os dados apresentados nas Tabelas V e VI, assim como dados da literatura <sup>(20)</sup>, mostram que as blendas são constituídas por uma fração cristalina (insolúvel em xileno a 25°C), formada por PP e PE, e uma fração amorfa (solúvel em xileno a 25°C), constituída principalmente de EPR. Além da fração cristalina e amorfa, foi possível quantificar também o teor de oligômeros nas amostras, sendo que esse último se apresenta em baixa quantidade.

Através da avaliação do resultado obtido no cálculo do balanço de massa (equações 5 e 6) utilizando-se a quantidade de obtida de cada fração (FA e FC) no fracionamento em xileno em função da viscosidade intrínseca obtida para cada fração, pôde-se observar que todas as amostras apresentaram valores de VI próximos aos valores esperados, indicando que o fracionamento das amostras foi eficiente.

Os dados de FT-IR obtidos para essas amostras serão apresentados e discutidos mais detalhadamente em uma seção específica, no entanto, de uma maneira geral, é possível observar que nas amostras TQ e nas frações cristalinas os valores médios de eteno encontrados não variaram muito, se comparados os dois métodos de homogeneização utilizados (quarteamento e extrusora). Dessa forma, é possível sugerir que os aditivos adicionados às esferas na passagem das mesmas pela extrusora (aditivos A, antioxidante, e aditivo E, antiácido) não interferem na quantificação do teor de eteno, por FT-IR, nas quantidades em que foram adicionados.

Na Tabela VII estão os resultados obtidos para as amostras na forma de grão (aditivadas). Nessa Tabela estão mostradas a composição das blendas, a viscosidade intrínseca e o teor de eteno obtido por FT-IR das blendas e de suas frações.

Tabela VII. Composição das blendas na forma de grãos (amostras aditivadas), viscosidade intrínseca e teor de eteno das amostras (GA1 – GA4) e de suas frações cristalina (FC) e amorfa (FA).

Amostra		GA1	GA2	GA3	GA4
Blenda (TQ)	VI (dl/g)	1,77	2,15	1,86	1,50
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	10,4	3,8	8,0	12,4
Fração cristalina (FC) (PP+PE) <sup>a</sup>	Teor (%)	75,73	91,29	83,05	69,78
	VI (dl/g)	1,51	2,05	1,72	1,16
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	3,5	1,2	2,5	4,7
Fração Amorfa (FA) (EPR) <sup>b</sup>	Teor (%)	23,97	7,97	15,67	29,24
	VI (dl/g)	2,26	2,75	2,52	1,99
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	36,2	35,7	36,4	36,4
Oligômeros <sup>b,c</sup>	Teor (%)	0,30	0,75	1,28	0,98

a - Fração insolúvel em xileno a 25°C; b – Fração solúvel em xileno a 25°C; c – Valor calculado pela diferença entre o total de solúveis em xileno e a quantidade de borracha precipitada na mistura metanol/acetona; d- O valor de eteno apresentado é o valor médio obtido para 5 leituras no FT-IR.

Pela avaliação do balanço de massa calculado (equações 5 e 6), observa-se que todas as amostras da Tabela VII apresentaram os valores de VI dentro dos valores esperados, indicando a eficiência do fracionamento das amostras.

Na Tabela VIII estão os dados para as amostras de grão (após a remoção dos aditivos). Nessa Tabela estão mostradas a composição das blendas, a viscosidade intrínseca e o teor de eteno obtido por FT-IR das blendas e de suas frações.

Tabela VIII. Composição das blendas na forma de grãos (após remoção dos aditivos), viscosidade intrínseca e teor de eteno das amostras (GS1 – GS4) e de suas frações cristalina (FC) e amorfa (FA).

Amostra		GS1	GS2	GS3	GS4
Blenda (TQ)	VI (dl/g)	1,77	2,15	1,86	1,50
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	8,7 <sup>e</sup>	2,8 <sup>e</sup>	6,3 <sup>e</sup> / 7,4 <sup>f</sup>	10,9 <sup>g</sup> /12,1 <sup>e</sup>
Fração cristalina (FC) (PP+PE) <sup>a</sup>	Teor (%)	75,73	91,29	83,05	69,78
	VI (dl/g)	1,51	2,05	1,72	1,16
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	3,1 <sup>e</sup>	1,2 <sup>e</sup>	2,6 <sup>f</sup>	3,5 <sup>g</sup>
Fração Amorfa (FA) (EPR) <sup>b</sup>	Teor (%)	23,97	7,97	15,67	29,24
	VI (dl/g)	2,26	2,75	2,52	1,99
	Eteno (%p/p) <sup>d</sup>	36,2	35,7	36,4	36,4
Oligômeros <sup>b,c</sup>	Teor (%)	0,30	0,75	1,28	0,98

a - Fração insolúvel em xileno a 25°C; b – Fração solúvel em xileno a 25°C; c – Valor calculado pela diferença entre o total de solúveis em xileno e a quantidade de borracha precipitada na mistura metanol/acetona; d - O valor de eteno apresentado é o valor médio obtido para 5 leituras no FT-IR; e – remoção dos aditivos feita pelo método 1; f - remoção dos aditivos feita pelo método 2; g – remoção dos aditivos feita pelo método 3;

Pela avaliação do balanço de massa calculado (equações 5 e 6), observa-se que todas as amostras apresentaram os valores de VI dentro dos valores esperados, indicando a eficiência do fracionamento das amostras.

Com relação aos dados de teor de eteno (valores médios) observados para as amostras TQ, antes e após a remoção dos aditivos presentes nas amostras, constatou-se que houve uma diminuição significativa do teor de eteno nas amostras que passaram pelo processo de remoção dos aditivos, o que indica que os aditivos presentes estão interferindo no processo de quantificação do teor de comonômero (eteno) por FT-IR. No caso das amostras TQ GS1 e GS2, foi utilizado somente um método para a remoção dos aditivos, enquanto que para as amostras GS3 e GS4, mais de um método foi testado.

Para as frações cristalinas, também observou-se uma redução no teor de eteno após a remoção dos aditivos na amostra GS4-FC.

Para uma análise mais aprofundada, se faz necessária a análise dos respectivos espectros de infravermelho, análise que será feita em uma seção específica, a fim de se poder dizer quais são os aditivos que interferem no processo de quantificação de eteno por FT-IR para cada amostra estudada, bem como

analisar a eficiência da metodologia padrão utilizada no laboratório do CTI para a remoção dos mesmos.

Analisando-se, comparativamente, a caracterização das amostras de esferas (Tabelas V e VI) e das amostras granuladas (Tabelas VII e VIII), foi possível observar que as amostras apresentam borrachas (EPR) com teor de comonômero bastante semelhante, porém, diferentes teores de PE, o que pode ser identificado pelo diferente teor de eteno na fração cristalina.

## 5.2 ANÁLISE DE TEOR DE ETENO POR FT-IR

### 5.2.1 Determinação do número de prensagens

Para a determinação do número de prensagens ao qual as amostras seriam submetidas em sua preparação para análise de FT-IR, utilizou-se um copolímero teste na forma de grão e esfera (quarteada e homogeneizada na extrusora), totalizando 3 amostras. A cada prensagem foi obtido um espectro para cada uma das 3 amostras, sendo 10 o número máximo de prensagens ao qual as amostras foram submetidas. A Figura 18, mostra os espectros da primeira e da última prensagem para cada uma das 3 amostras.

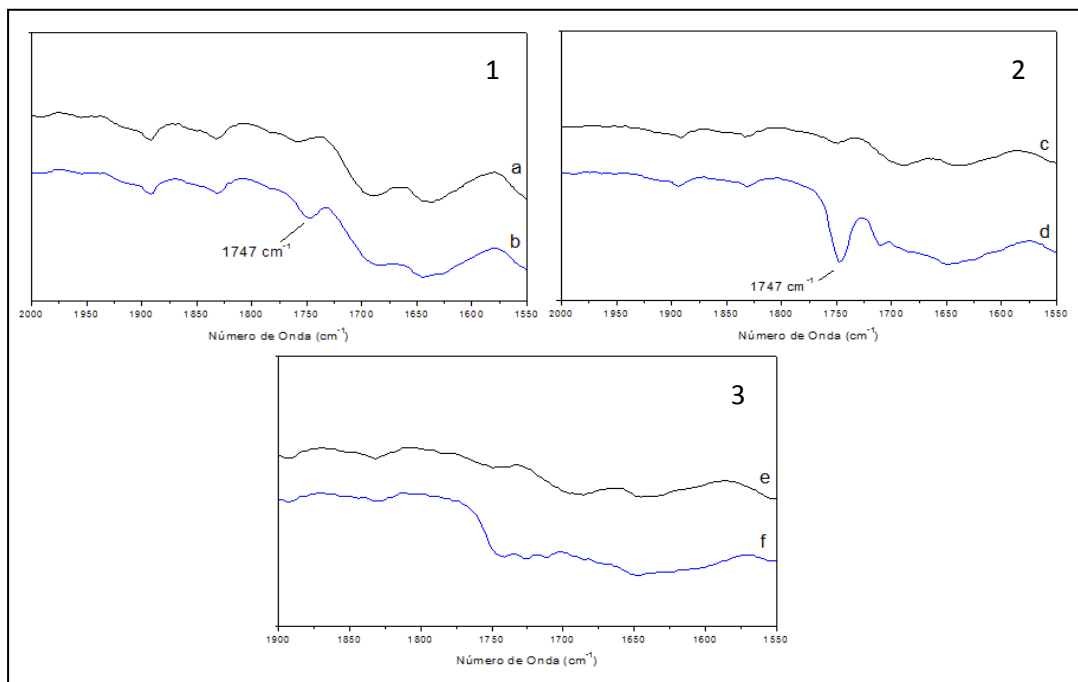


Figura 18. Espectro 1 - esfera quarteada prensada : a. uma vez, b. dez vezes; Espectro 2 - esfera passada na extrusora prensada : c. uma vez, d. dez vezes; Espectro 3 – grão (aditivado) prensado : e. uma vez, f. dez vezes;

A banda de carbonila, em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , foi utilizada como a banda de referência para se monitorar um possível processo de degradação.

Analisando o espectro acima podemos ver que o aumento no número de prensagens fez com que a banda de carbonila se intensificasse, no caso dos espectros 1 e 2, ou que houvesse uma modificação no espectro na região próxima a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , no caso do espectro 3.

Para se avaliar o grau de degradação dessas amostras, quantificou-se o teor de carbonila presente nas mesmas após cada uma das 10 prensagens, em dois pontos distintos da mesma amostra.

Para a determinação do índice de carbonila, toma-se por base área da banda de carbonila (região  $1747\text{ cm}^{-1}$ ) e a área da banda referente à espessura da amostra (região entre  $4482 - 3950\text{ cm}^{-1}$ ).

Verificou-se que a amostra que sofreu homogeneização prévia na extrusora, apresentou um percentual mais elevado de carbonila, como pode ser visto na Figura 19.

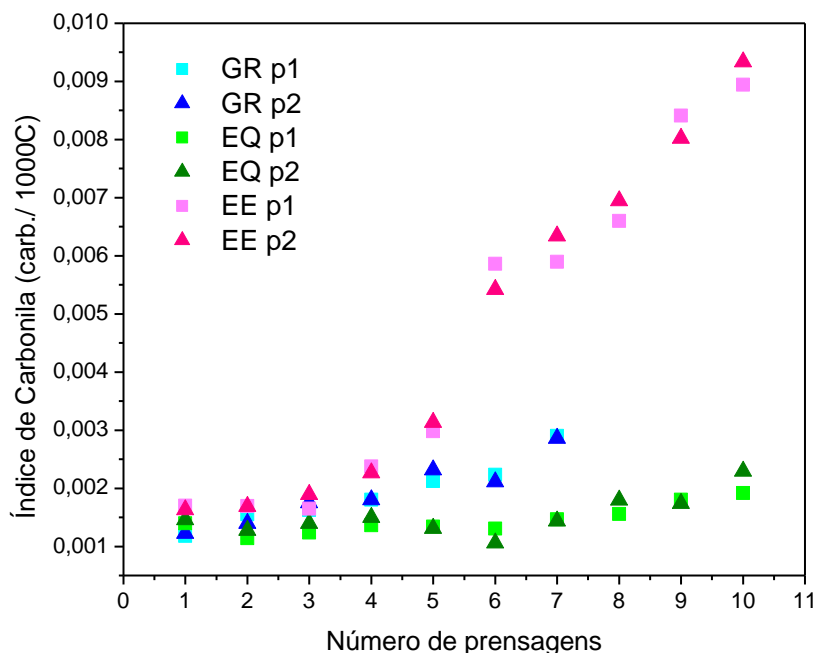


Figura 19. Número de prensagens *versus* o índice de carbonila. Nota: GR p1 e p2 são os pontos 1 e 2 medidos da amostra de grão; EQ p1 e p2 são os pontos 1 e 2 medidos da amostra de esfera quarteada e EE p1 e p2 são os pontos 1 e 2 medidos da amostra de esfera passada na extrusora.

Esse resultado pode ser explicado pelo fato da amostra de esfera passada na extrusora ter sido submetida à condições mais drásticas (temperatura e cisalhamento) em comparação com a amostra que não passou pela extrusora, apesar da amostra da extrusora ter recebido adição de antioxidante.

Essa amostra de esfera homogeneizada na extrusora também apresentou uma degradação maior do que a amostra de grão, talvez pelo fato da homogeneização dos aditivos não ter sido tão eficiente quanto quando o processo é feito na extrusora industrial.

A quantificação do teor de eteno foi feita somente na amostra de esfera quarteada, uma vez que as amostras nas formas de grão e esfera passada na extrusora contém aditivos em sua composição, e os mesmos podem interferir nos resultados de teor de eteno, como será visto no item 5.2.3.

Os resultados da quantificação de eteno feita em dois pontos distintos da mesma amostra mostraram que na faixa entre 5 e 7 prensagens, obteve-se resultados homogêneos entre os dois pontos analisados, indicando que com estes números de prensagens obtém-se uma boa homogeneização da amostra (Tabela IX).

Tabela IX. Teor de eteno % (p/p) para dois pontos distintos da mesma amostra de acordo com o número de prensagens ao qual a amostra foi submetida.

Número de prensagens	Teor de eteno % (p/p)	
	Ponto 1	Ponto 2
1	12,0	10,3
2	12,6	10,8
3	9,8	10,8
4	10,5	10,2
<b>5</b>	<b>10,6</b>	<b>10,6</b>
<b>6</b>	<b>10,6</b>	<b>10,6</b>
<b>7</b>	<b>10,8</b>	<b>10,8</b>
8	10,2	10,6
9	10,5	10,9
10	10,4	10,4

Com base nesse estudo preliminar, optou-se por prensar cada amostra 6 vezes. Com esse número de prensagens, obtém-se resultados mais homogêneos, com baixo nível de degradação para a maioria das amostras, como observado na Figura 19.

### 5.2.2 Avaliação dos métodos utilizados para a homogeneização das esferas

Os valores de média apresentados na Tabelas X, XI, XII e XIII são referentes à média aritmética da análise realizada e o desvio padrão (Dp) apresentado foi calculado segundo a equação 19.

$$Dp = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}} \quad (19)$$

Onde  $\bar{x}$  é o valor da média e  $n$  é o tamanho da amostra.

Os teores de eteno obtidos através de FT-IR para as amostras de esferas homogeneizadas pelo processo de quarteamento estão apresentados na Tabela X. Nessa tabela constam dados referentes às amostras TQ, frações amorfas (FA) e cristalinas (FC).

Tabela X. Teores de eteno obtidos por FT-IR para as amostras tal e qual (TQ), frações amorfa (FA) e cristalina (FC) de esferas que passaram pelo processo de quarteamento.

Amostra	Teor de eteno (% p/p)					Média	Dp
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5		
EQ1 - TQ	9,4	10,3	9,8	9,2	9,3	9,6	0,4
EQ2 - TQ	3,2	3,3	3,3	3,6	3,5	3,4	0,1
EQ3 - TQ	5,9	5,5	5,1	5,6	5,8	5,6	0,3
EQ4 - TQ	12,4	12,0	12,6	11,7	11,4	12,0	0,4
EQ1 - FA	35,5	36,0	35,6	35,7	36,0	35,8	0,2
EQ2 - FA	36,6	36,3	36,9	36,3	36,3	36,5	0,2
EQ3 - FA	36,8	36,7	37,2	36,7	36,9	36,9	0,2
EQ4 - FA	36,6	36,6	36,5	36,6	36,6	36,6	0,04
EQ1 - FC	3,2	3,4	3,3	3,6	3,4	3,4	0,1
EQ2 - FC	1,2	1,0	1,2	1,1	1,5	1,2	0,2
EQ3 - FC	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9	0,05
EQ4 - FC	4,1	4,1	3,9	3,9	4,0	4,0	0,1

Para fins de comparação dos processos de homogeneização testados, na Tabela XI constam os teores de eteno obtidos via FT-IR para as amostras homogeneizadas via extrusão.

Tabela XI. Teores de eteno obtidos por FT-IR para as amostras tal e qual (TQ), frações amorfa (FA) e cristalina (FC) de esferas que foram submetidas à passagem pela extrusora.

	Teor de eteno (% p/p)					Média	Dp
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5		
EE1 - TQ	9,6	9,4	9,7	9,9	10,0	9,7	0,2
EE2 - TQ	3,5	3,5	3,3	3,6	3,3	3,4	0,1
EE3 - TQ	5,6	5,5	5,5	5,6	5,6	5,6	0,05
EE4 - TQ	11,1	11,5	11,6	11,0	11,4	11,3	0,2
EE1 - FA	36,7	36,9	36,6	36,6	36,9	36,7	0,1
EE2 - FA	36,5	37,2	37,1	36,4	38,9	37,2	0,9
EE3 - FA	36,2	36,5	36,5	36,5	36,4	36,4	0,1
EE4 - FA	36,5	36,3	36,2	36,3	36,3	36,3	0,1
EE1 - FC	3,7	3,3	3,6	3,8	3,6	3,6	0,2
EE2 - FC	1,4	1,2	1,2	1,2	1,4	1,3	0,1
EE3 - FC	2,1	2,0	2,0	1,8	1,9	2,0	0,1
EE4 - FC	4,4	4,3	4,1	4,1	4,1	4,2	0,1

Os dados apresentados para as amostras de esferas quarteadas (Tabela X) e de esferas que passaram pelo processo de extrusão (XI) podem ser comparados em função da média e desvio padrão obtidos.

Avaliando-se as amostras TQ das esferas que foram passadas na extrusora, percebe-se que o valor médio de eteno não apresenta muita variação, considerando-se os desvios padrão calculados. Dessa forma, é possível sugerir que os aditivos adicionados às esferas na passagem das mesmas pela extrusora (aditivos A, antioxidante, e E, antiácido) não interferem na quantificação do teor de eteno, nas quantidades em que foram adicionados, como já descrito anteriormente.

Nota-se também que esses desvios padrão calculados para as amostras TQ que passaram pelo processo de homogeneização pela extrusora (EE1- EE4), são, para a maior parte das amostras (com exceção da amostra EE2), menores do que os valores calculados para as amostras TQ de esferas quarteadas (EQ1 - EQ4). Isso indica que há uma maior homogeneidade entre os resultados das amostras que passaram pelo processo de extrusão, em comparação às amostras quarteadas. No entanto, considerando os desvios padrão calculados, é possível observar que o valor total do eteno não é muito diferente para os dois processos, o que mostra que tanto o quarteamento quanto a passagem das amostras pela extrusora são bons para homogeneizar as amostras.

Fazendo-se a avaliação do teor médio de eteno encontrado para frações



amorfas, se comparadas as amostras quarteadas e passadas na extrusora, percebe-se que os valores médios de eteno não sofrem muita variação, levando-se em consideração os desvios padrão calculados, com exceção às amostras EE1-FA e EQ2-FA, que apresentam uma pequena variação. Pode-se perceber também que há uma diminuição do valor do desvio padrão quando comparadas as amostras EQ1-FA e EE1-FA, e EQ4-FA e EE4-FA, sendo as amostras passadas na extrusora as que apresentam essa diminuição.

A análise das frações cristalinas mostra que os valores médios de eteno estão bem próximos, comparando-se as amostras de esferas que foram submetidas a dois processos diferentes de homogeneização, considerando-se os desvios padrão calculados. Com relação a este, nenhuma tendência foi observada, uma vez que tanto valores abaixo, acima e até mesmo iguais aos valores encontrados para as amostras de esferas quarteadas foram encontrados para as amostras de esferas que passaram pela extrusora.

### 5.2.3 Avaliação da interferência dos aditivos presentes nas amostras de grãos e dos métodos utilizados para a remoção desses aditivos

Os teores de eteno obtidos via FT-IR para as amostras de grãos (aditivados) são mostrados na Tabela XII.

Tabela XII. Teores de eteno obtidos por FT-IR para as amostras TQ das blendas na forma de grão (aditivadas) e de suas frações cristalina (FC) e amorfa (FA).

Amostra	Teor de eteno (% p/p)					Média	Dp
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5		
GA1 - TQ	10,2	10,8	10,1	10,2	10,5	10,4	0,3
GA2 - TQ	3,7	3,9	3,9	3,6	4,0	3,8	0,1
GA3 - TQ	8,2	8,0	7,9	7,9	8,0	8,0	0,1
GA4 - TQ	12,3	12,4	12,1	12,5	12,5	12,4	0,1
GA1 - FA	36,2	36,2	36,2	36,3	36,3	36,2	0,05
GA2 - FA	35,5	35,6	35,6	35,7	36,1	35,7	0,2
GA3 - FA	36,5	36,5	36,3	36,4	36,5	36,4	0,1
GA4 - FA	36,4	36,6	36,4	36,3	36,4	36,4	0,1
GA1 - FC	3,7	3,2	3,5	3,9	3,2	3,5	0,3
GA2 - FC	1,3	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	0,1
GA3 - FC	2,8	2,6	2,6	2,3	2,4	2,5	0,2
GA4 - FC	5,0	4,6	4,7	4,6	4,8	4,7	0,1

Na Tabela XIII, estão os teores de eteno obtidos via FT-IR para as amostras de grãos após a remoção dos aditivos.

Tabela XIII. Teores de eteno obtidos por FT-IR para as amostras TQ das blendas na forma de grão e das frações cristalinas (FC) após a remoção dos aditivos.

Amostra	Teor de eteno (% p/p)					Média	Dp
	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5		
GS1 - TQ <sup>a</sup>	8,3	8,4	9,4	8,5	8,9	8,7	0,4
GS2 - TQ <sup>a</sup>	3,2	2,8	2,4	2,7	2,9	2,8	0,3
GS3 - TQ <sup>a</sup>	6,0	6,3	6,5	6,1	6,4	6,3	0,2
GS3 - TQ <sup>b</sup>	7,4	7,5	7,3	7,4	7,4	7,4	0,1
GS4 - TQ <sup>a</sup>	11,9	12,2	11,3	11,1	13,8	12,1	1,0
GS4 - TQ <sup>c</sup>	10,8	11,5	10,7	10,7	10,6	10,9	0,3
GS1 - FC <sup>a</sup>	3,1	3,0	3,4	2,7	3,3	3,1	0,2
GS2 - FC <sup>a</sup>	1,5	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	0,1
GS3 - FC <sup>b</sup>	2,6	2,8	2,9	2,5	2,3	2,6	0,2
GS4 - FC <sup>c</sup>	3,9	3,4	3,4	3,6	3,4	3,5	0,2

a – remoção dos aditivos feita pelo método 1; b - remoção dos aditivos feita pelo método 2; c – remoção dos aditivos feita pelo método C;

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela XII com os da Tabela XIII, verifica-se que para as amostras de grão aditivadas, os valores de eteno das amostras TQ são maiores, indicando que os aditivos presentes causam interferência na quantificação de eteno. Uma vez detectada a interferência, se faz necessária a análise dos espectros de infravermelho dos aditivos e das amostras, a fim de se poder dizer quais são os aditivos que interferem no processo de quantificação de eteno por FT-IR.

### 5.2.3.1 Avaliação dos espectros de FT-IR

Nos espectros estão assinaladas as bandas que se encontram nas regiões entre 790 – 650 cm<sup>-1</sup> e 1194 – 1107 cm<sup>-1</sup>, regiões utilizadas para a quantificação de eteno nas amostras TQ e em suas frações amorfa e cristalina.

Na Figura 20 está mostrado o espectro de infravermelho do aditivo A (antioxidante).

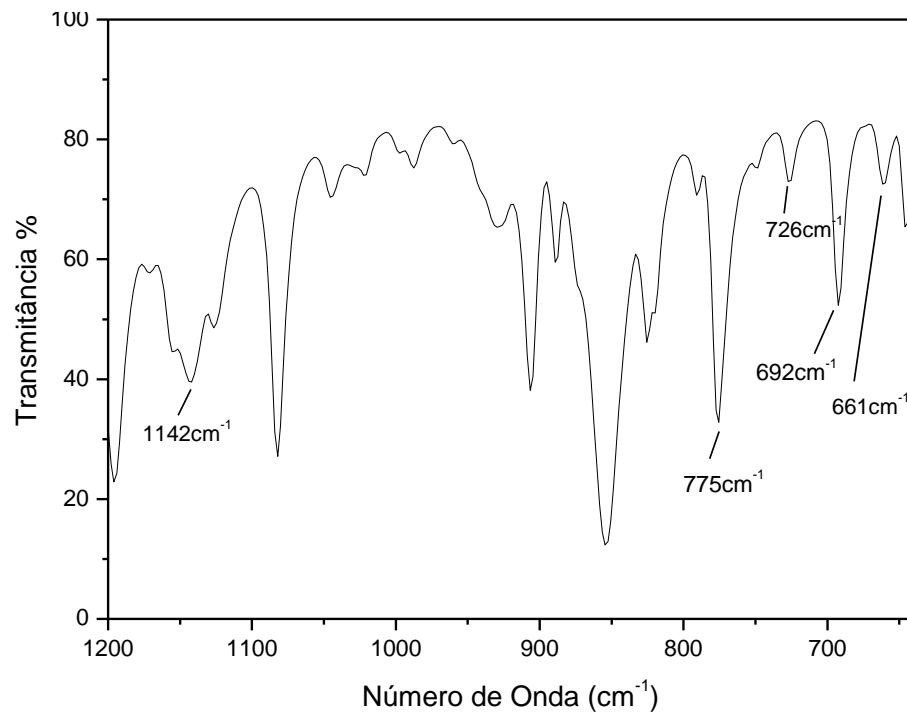


Figura 20. Espectro do aditivo A na região entre 1200 – 650 cm<sup>-1</sup>.

Para o aditivo A, as principais bandas que poderiam gerar interferência na quantificação de eteno são as bandas em 661, 692, 726 e 775 cm<sup>-1</sup>.

Na Figura 21 é mostrado o espectro do aditivo B (nucleante).

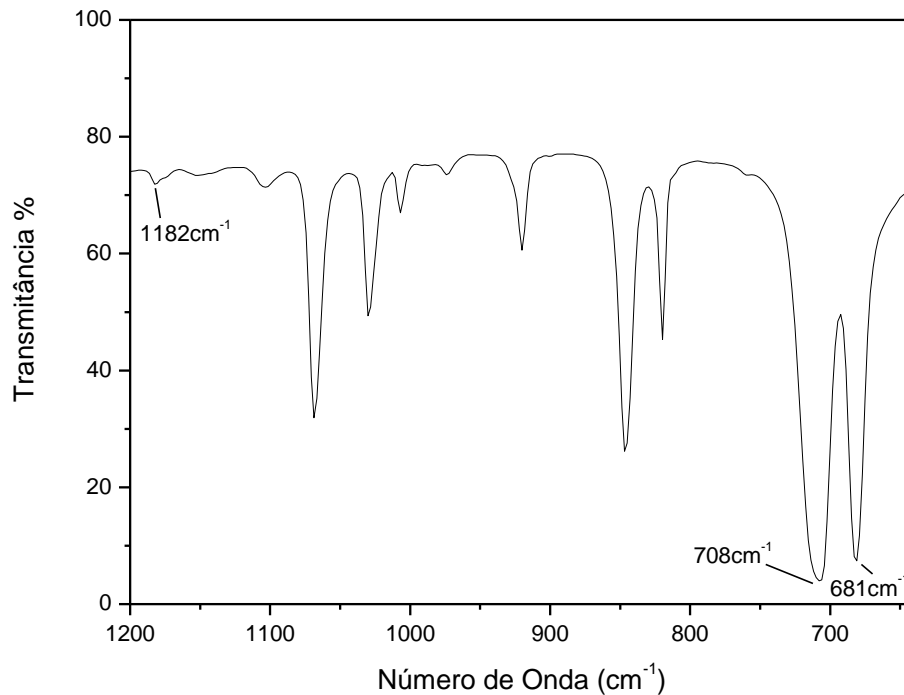


Figura 21. Espectro do aditivo B na região entre 1200 – 650 cm<sup>-1</sup>.

No caso do aditivo B, as bandas que se encontram nas mesmas regiões utilizadas para quantificação do eteno são as bandas em 681, 708 e 1182  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro de infravermelho do aditivo C (antiestático) é apresentado na Figura 22 abaixo.

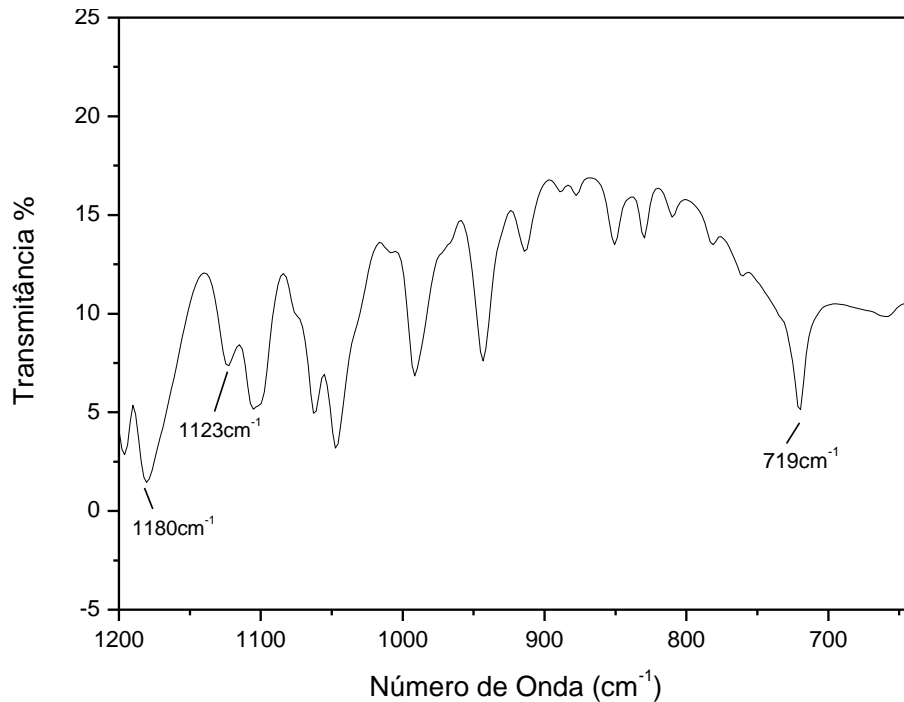


Figura 22. Espectro do aditivo C na região entre 1200 – 650  $\text{cm}^{-1}$ .

As principais bandas do aditivo C que podem causar interferência no processo de quantificação de eteno por FT-IR são as bandas em 719, 1123 e 1180  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 23 mostra uma parte do espectro da amostra TQ GA1, que contém os aditivos A, B e C em sua composição, após a subtração do espectro de PP isotático. A região mostrada, 790 – 660  $\text{cm}^{-1}$ , é uma das regiões utilizadas para quantificação do eteno das amostra TQ e das frações cristalinas.

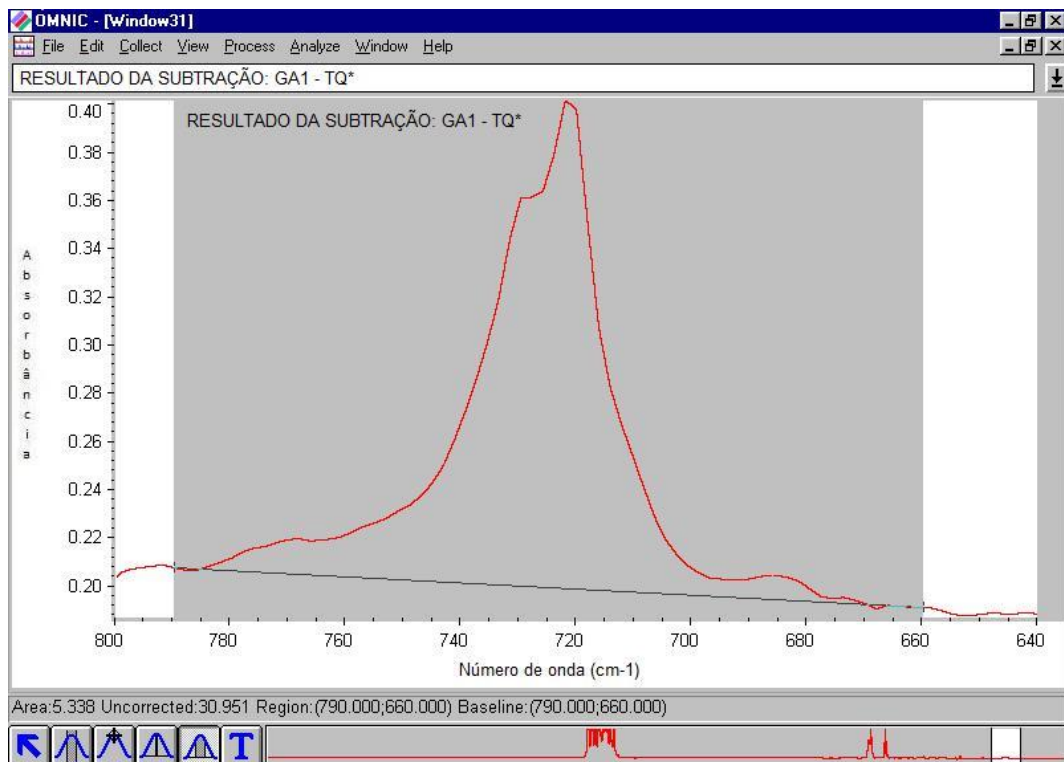


Figura 23. Parte do espectro da amostra GA1 – TQ, após a subtração de um espectro de PP isotático.

Percebe-se que há juntamente com a banda central, um ombro em aproximadamente  $685\text{ cm}^{-1}$  e outro ombro na região entre  $785 - 760\text{ cm}^{-1}$ . Ambos contribuem no valor da área que é considerada no cálculo do teor de eteno, podendo, portanto, ser considerados como áreas interferentes. Através da análise dos espectros dos aditivos A, B e C, uma possível atribuição de bandas poderia ser feita, considerando-se o ombro em  $685\text{ cm}^{-1}$  como sendo devido ao aditivo B e o ombro na região entre  $785 - 760\text{ cm}^{-1}$  sendo relativo ao aditivo A.

Para a amostra GA2 - TQ, que contém os aditivos A e B presentes em sua composição, uma análise semelhante pode ser feita. A Figura 24 mostra uma região do espectro dessa amostra, após a subtração do espectro de PP isotático, que é uma das etapas no processo de quantificação de eteno.

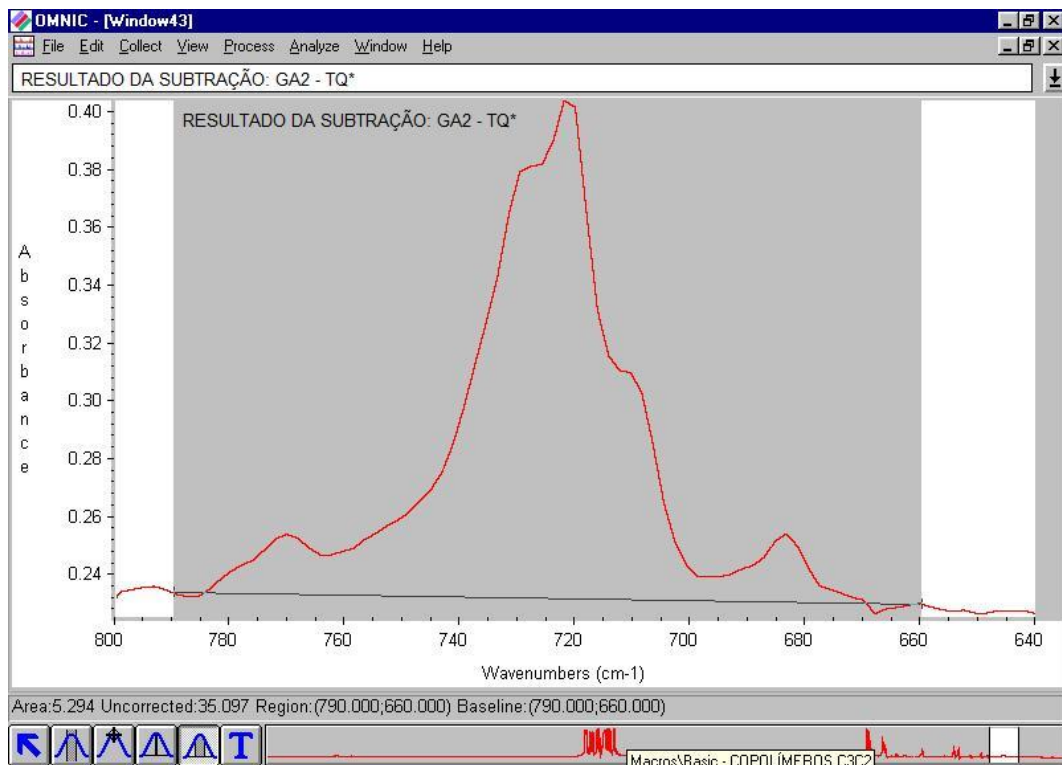


Figura 24. Parte do espectro da amostra GA2 – TQ, após a subtração de um espectro de PP isotático.

Através do espectro apresentado acima, nota-se o aparecimento três ombros além da banda principal: em 683, 770 e em aproximadamente  $710\text{ cm}^{-1}$ .

Considerando-se as bandas apresentadas pelos aditivos A e B, presentes na amostra, é possível sugerir que os ombros em 683 e  $710\text{ cm}^{-1}$  são relativos ao aditivo B, enquanto que o ombro em  $770\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à presença do aditivo A na amostra.

As amostras TQ GA3 e GA4 apresentam em sua composição, além dos aditivos já comentados, os aditivos D, no caso da amostra GA3 e os aditivos E e F, no caso da amostra GA4. A Figura 25 apresenta o espectro do aditivo D (agente deslizante).

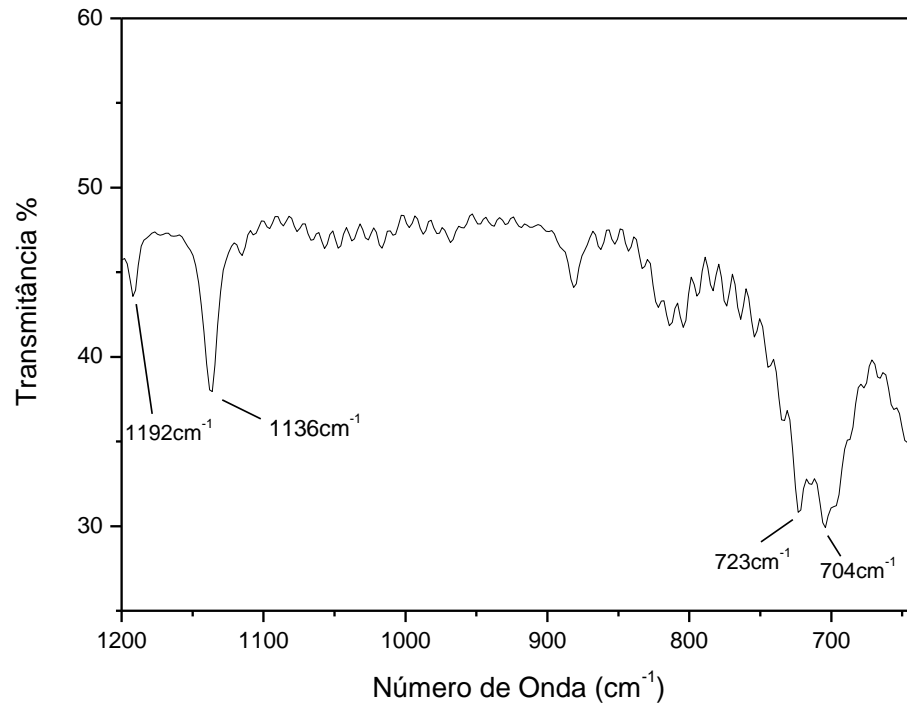


Figura 25. Espectro do aditivo D na região entre 1200 – 650 cm<sup>-1</sup>.

Para esse aditivo, tem-se como principais bandas, na região analisada, as bandas em 704, 723, 1136 e 1192 cm<sup>-1</sup>.

A amostra GA3 – TQ, que contém esse aditivo além dos aditivos A, B e C, apresenta o seguinte espectro, na região entre 790 – 660 cm<sup>-1</sup>, após a subtração de um espectro de PP isotático:

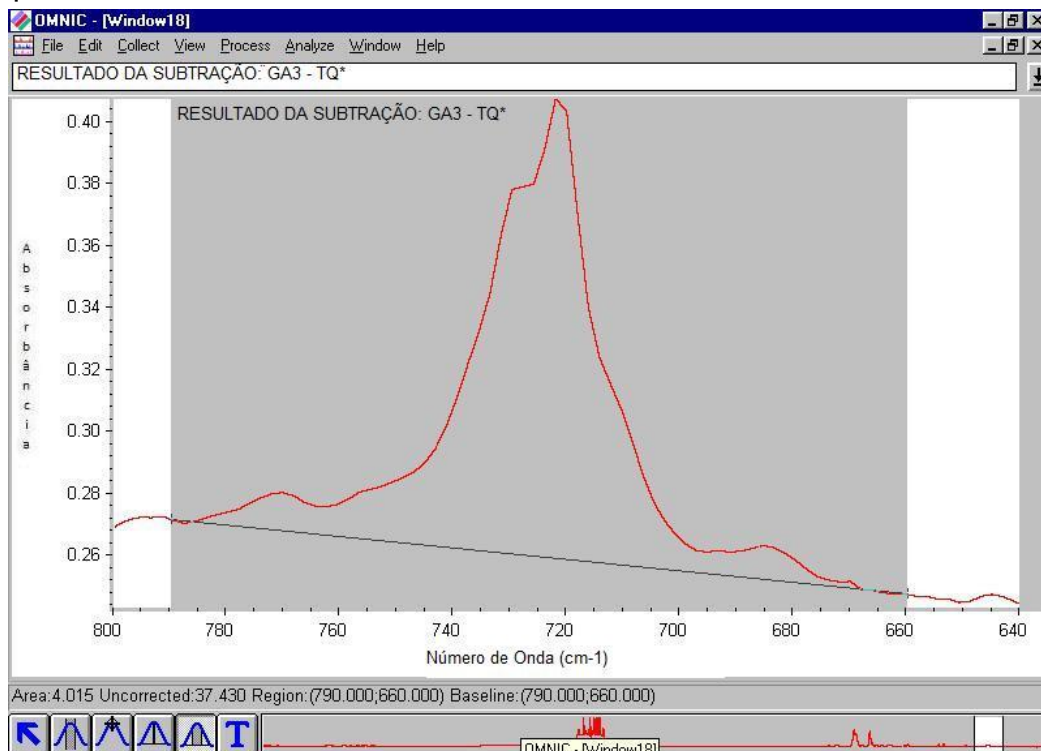


Figura 26. Parte do espectro da amostra GA3 – TQ, após a subtração de um espectro de PP isotático.

Através da Figura 26, verifica-se a presença de dois ombros: um em aproximadamente  $683$  e outro em  $770\text{ cm}^{-1}$ . Como já discutido para as duas amostras anteriores, pode-se atribuir esses ombros aos aditivos B e A, respectivamente. É possível também observar a possível formação de um ombro na região próxima a  $710\text{ cm}^{-1}$ , no entanto, o ombro não está muito definido, dificultando a análise. O aditivo D pode também causar interferência, no entanto, suas bandas características nessa região, não puderam ser notadas, possivelmente por estarem sobrepostas à banda principal ou pela pouca quantidade desse aditivo, a ponto de não causar interferência.

O espectro do aditivo E (antiácido) na região entre  $1200 - 640\text{ cm}^{-1}$  é mostrado na Figura 27.

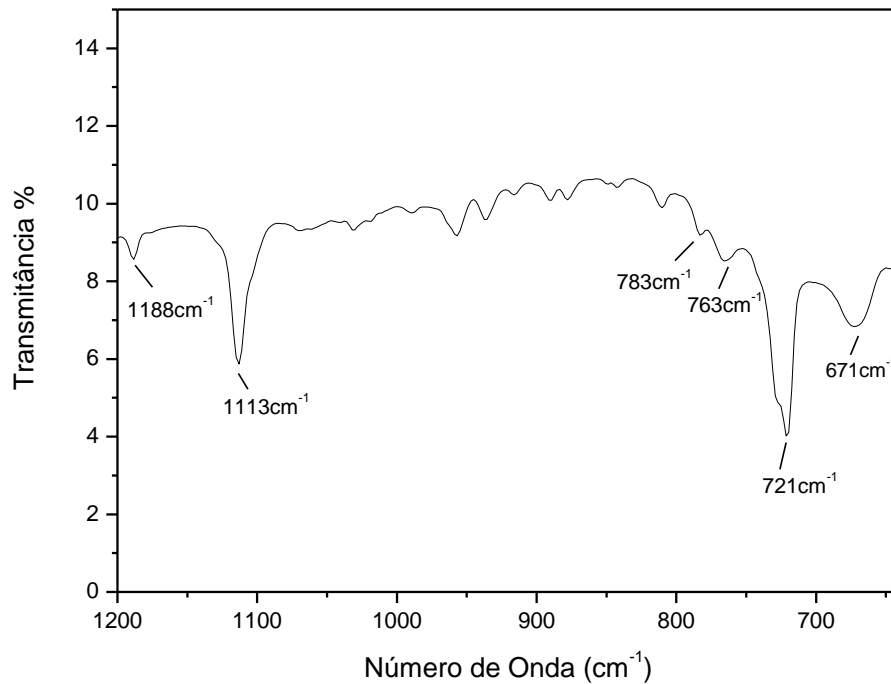


Figura 27. Espectro do aditivo E na região entre  $1200 - 650\text{ cm}^{-1}$ .

Para esse aditivo tem-se como bandas principais na região de interesse, as bandas em  $671$ ,  $721$ ,  $763$ ,  $783$ ,  $1113$  e  $1188\text{ cm}^{-1}$ .

O outro aditivo presente em uma das amostras, aditivo F (nucleante), tem seu espectro mostrado na Figura 28.



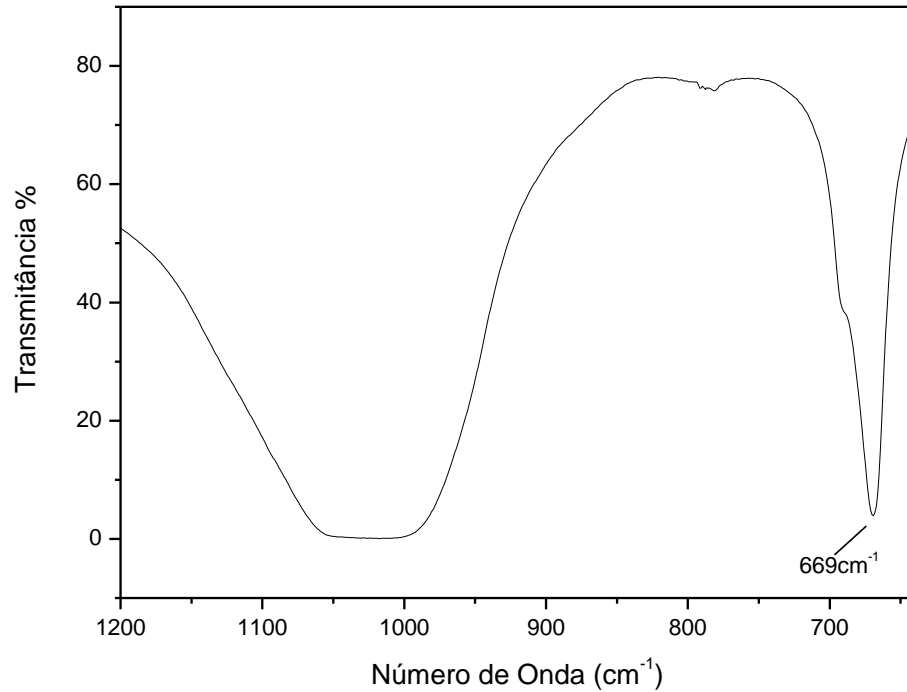


Figura 28. Espectro do aditivo F na região entre 1200 – 650 cm<sup>-1</sup>.

Esse aditivo apresenta somente uma banda na região analisada, que está situada em 669 cm<sup>-1</sup>.

Ambos aditivos, E e F, estão presentes na amostra GA4 – TQ que tem uma região de seu espectro apresentada na Figura 29.

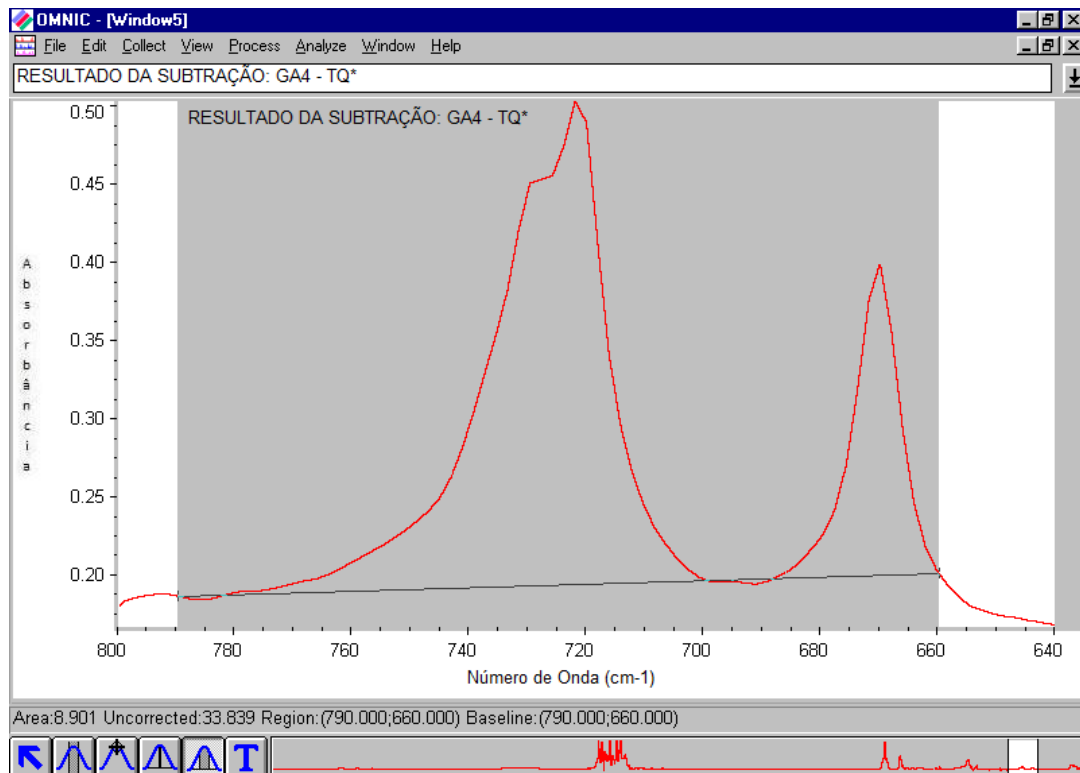


Figura 29. Parte do espectro da amostra GA4 – TQ, após a subtração de um espectro de PP isotático.

Avaliando-se o espectro apresentado acima, é possível ver uma banda bem intensa, além da banda principal, em aproximadamente  $670\text{ cm}^{-1}$ . Ambos aditivos, E e F, apresentam uma banda nesse comprimento de onda, não sendo possível atribuir a somente um deles essa banda que aparece na amostra. Bandas dos demais aditivos presentes nessa amostra, aditivos A e C, não aparecem na Figura 28. É possível que ambos estejam presentes em quantidades bem pequenas e, devido à isso, não estejam causando interferência.

Avaliando-se os espectros de infravermelho de todos os aditivos presentes nas amostras de grão, verifica-se que todos eles apresentam, pelo menos, uma banda na região entre  $790 - 650\text{ cm}^{-1}$  e, com exceção do aditivo F, todos os aditivos apresentam também, pelo menos, uma banda na região entre  $1194 - 1107\text{ cm}^{-1}$ , regiões utilizadas na quantificação do teor de eteno de amostras.

Uma análise semelhante pode ser feita para as frações cristalinas e amorfas. No entanto, para essas frações, a análise se dará somente na discussão dos teores de eteno, sem a discussão dos espectros de infravermelho da fração e dos aditivos possivelmente presentes.

Uma vez constatado quais são os aditivos que interferem na quantificação do teor de eteno por FT-IR em cada uma das amostras TQ, fez-se a remoção dos mesmos. A remoção dos aditivos foi realizada nas amostras TQ e nas frações cristalinas, a fim de se obter o teor real de eteno dessas amostras.

Após a remoção dos aditivos, essas amostras foram submetidas novamente à quantificação. Os resultados de teor de eteno obtidos foram mostrados na Tabela XV. Para as amostras TQ GA1 e GA2, foi utilizado somente o método 1 para remoção dos aditivos presentes, obtendo-se um bom resultado, como mostram os teores de eteno encontrados antes e após a remoção dos aditivos. Os espectros obtidos serão apresentados e discutidos, a seguir.

Para as amostras TQ GA1 e GA2, são mostradas as Figuras 30 e 31, com a sobreposição dos espectros antes e após a remoção dos aditivos dessas amostras.

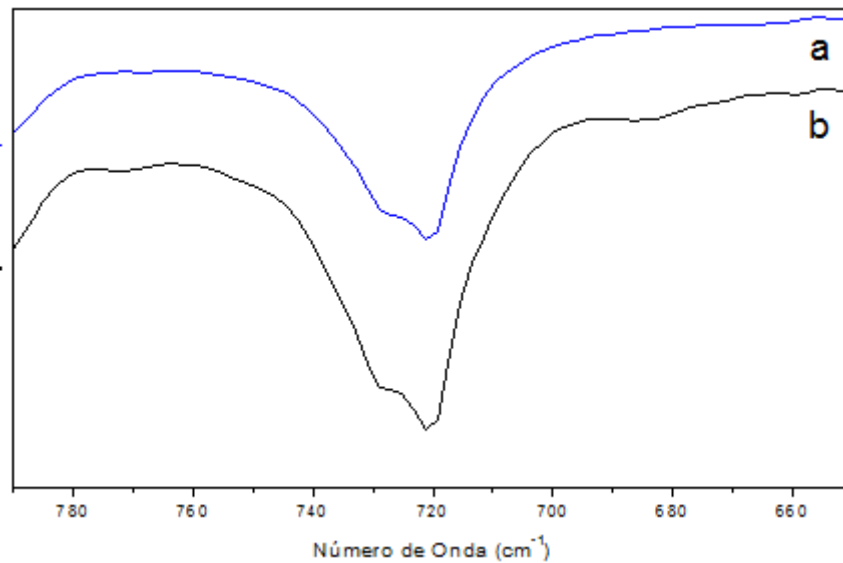


Figura 30. Sobreposição dos espectros das amostras TQ de grãos: a. após a remoção dos aditivos (GS1); b. com aditivos (GA1).

Como se pode perceber, o espectro a não mostra mais um pequeno ombro em, aproximadamente,  $685\text{ cm}^{-1}$  e nem o ombro na região entre  $785 - 760\text{ cm}^{-1}$ , como a amostra aditivada (espectro b). O teor de eteno após a remoção dos aditivos reduziu de 10,4 para 8,7% (p/p), indicando que o método 1 utilizado para a remoção dos aditivos dessa amostra foi eficiente.

Para as amostras TQ GA2 e GS2, a sobreposição dos espectros está mostrada abaixo.

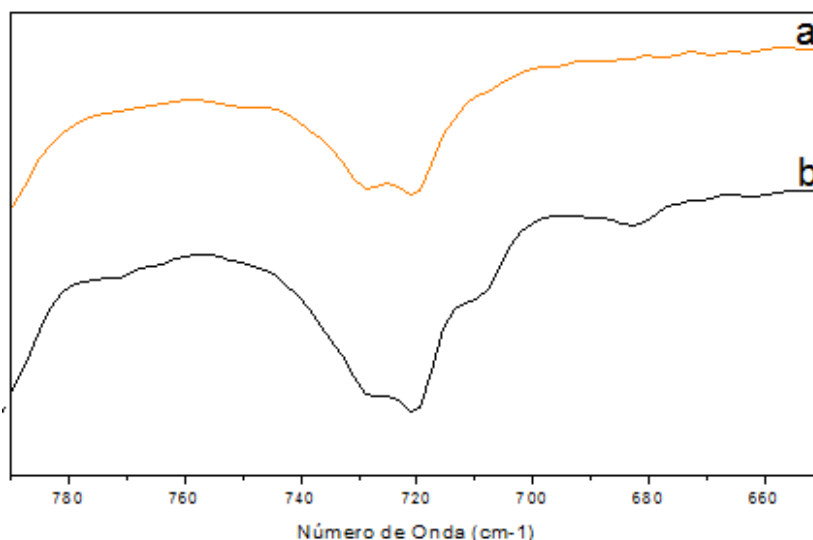


Figura 31. Sobreposição dos espectros das amostras TQ de grãos: a. após a remoção dos aditivos (GS2); b. com aditivos (GA2).

Analisando-se a sobreposição de espectros mostrada na Figura 31, nota-se que os dois ombros em  $683$  e em  $770\text{ cm}^{-1}$ , bem como o ombro em

aproximadamente  $710\text{ cm}^{-1}$ , não aparecem mais após a retirada dos aditivos utilizando-se a metodologia 1.

Para a remoção dos aditivos da amostra TQ GA3 foram utilizados os métodos 1 e 2 e a sobreposição dos espectros resultantes está mostrada na Figura 32.

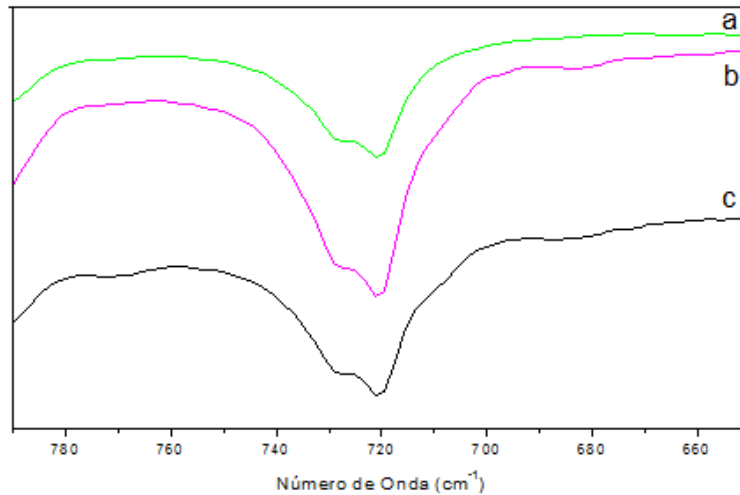


Figura 32. Sobreposição dos espectros das amostras TQ de grãos: a. GS3, sendo utilizado o método 1 para a remoção dos aditivos; b. GS3, sendo utilizado o método 2 para a remoção dos aditivos; c. GA3 (amostra aditivada).

Nota-se que os ombros em aproximadamente  $683$  e em  $770\text{ cm}^{-1}$  só foram completamente removidos com a utilização do método 1 (espectro a). Quando foi utilizado o método 2 para a remoção dos aditivos (espectro b), observa-se que somente o ombro em  $770\text{ cm}^{-1}$  foi removido, ombro que foi atribuído ao aditivo A.

No caso da amostra TQ GA4, para a remoção dos aditivos presentes, foram testados os métodos 1 e 3. Os espectros estão sobrepostos na Figura 33.

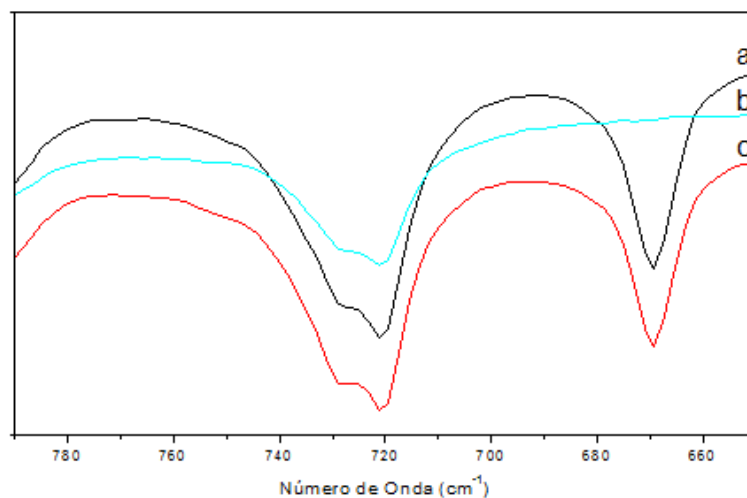


Figura 33. Sobreposição dos espectros das amostras TQ de grãos: a. GS4, sendo utilizado o método 1 para a remoção dos aditivos; b. GS4, sendo utilizado o método 3 para a remoção dos aditivos; c. GA4 (amostra aditivada).

Os espectros mostram que somente com a utilização do método 3 foi possível remover o ombro interferente em  $670\text{ cm}^{-1}$ , sendo o método 1, portanto, ineficiente para a remoção do conjunto de aditivos presente nessa amostra.

### 5.3 RMN- $^{13}\text{C}$

As amostras TQ EQ1 (esfera quarteada) e GS4<sup>c</sup> (grão cujos aditivos foram removidos pelo método C) foram analisadas por RMN- $^{13}\text{C}$  para a determinação do teor de eteno dessas amostras, a fim de se comparar os resultados com os obtidos por FT-IR.

Com o intuito de se avaliar qual a melhor condição a ser usada para a análise das amostras, foram feitos testes a  $90$ ,  $130$  e  $140^\circ\text{C}$  com a amostra EQ1, como mostrado na Figura 34.

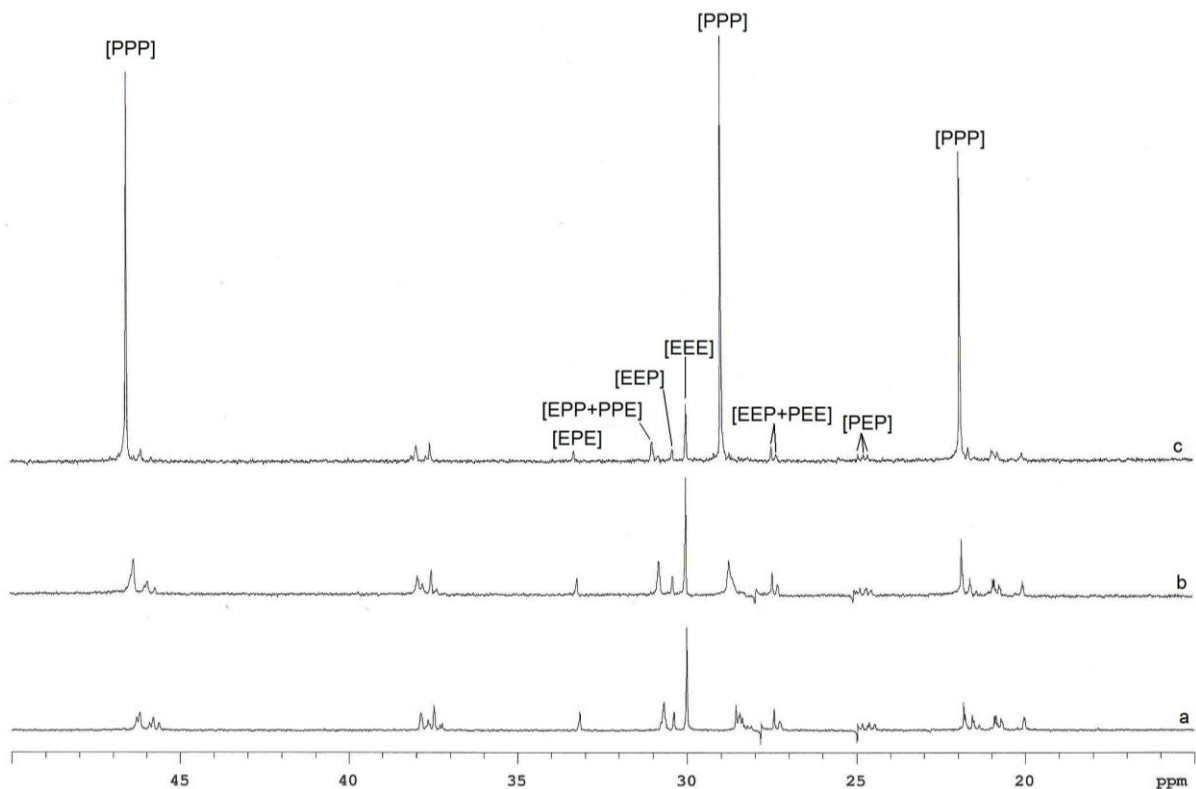


Figura 34. Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  para a amostra EQ1, em ODCB/20% em volume de benzeno deuterado, a diferentes temperaturas: a)  $90^\circ\text{C}$ , b)  $130^\circ\text{C}$  e c)  $140^\circ\text{C}$ .

Esse teste a diferentes temperaturas foi feito buscando-se a total dissolução da amostra.

Além de testar diferentes temperaturas, também foram testados dois solventes distintos: ortodichlorobenzeno (ODCB) com adição de 20% em volume de benzeno deuterado e tetracloretoano deuterado.

Os espectros obtidos com a utilização de ortodichlorobenzeno (ODCB) com adição de 20% em volume de benzeno deuterado já foram mostrados e comentados na Figura 34. O espectro obtido utilizando-se tetracloretoano deuterado como solvente está mostrado na Figura 35, abaixo:

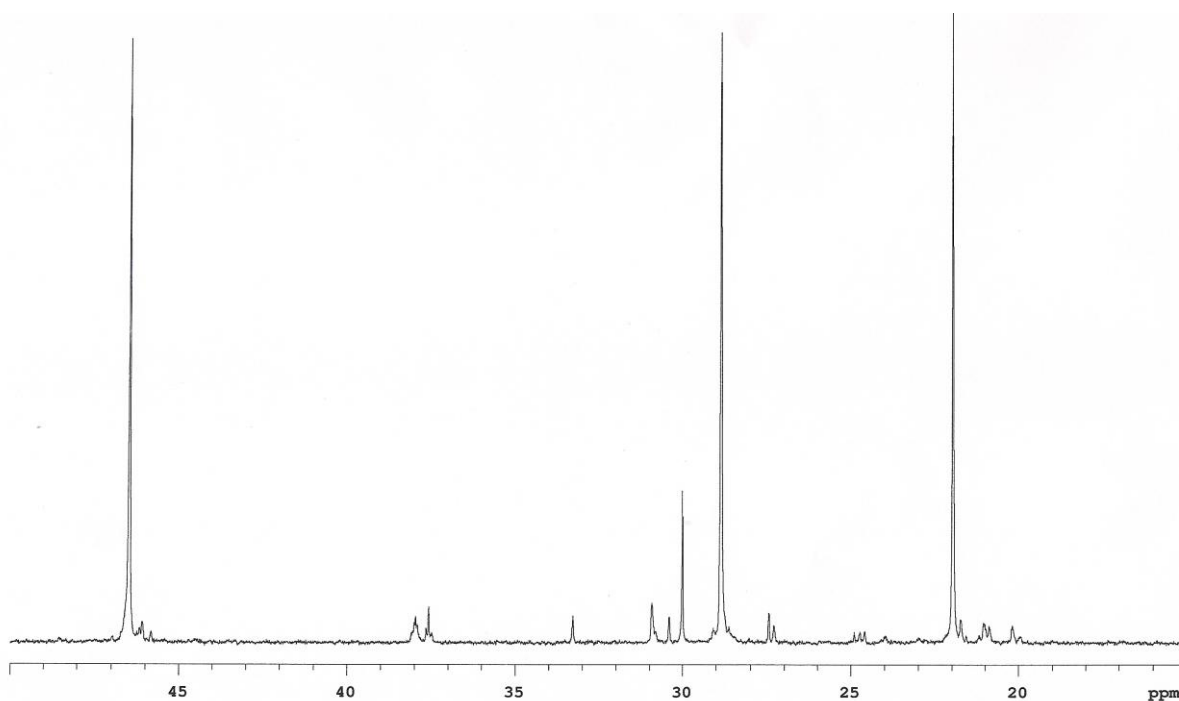


Figura 35. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C para a amostra EQ1, em tetracloretoano deuterado a 140°C.

Analisando-se o espectro acima, é possível ver que ele é semelhante ao espectro c da Figura 34, obtido utilizando-se ortodichlorobenzeno (ODCB) com adição de 20% em volume de benzeno deuterado a 140°C.

Nos testes feitos, além da temperatura e solvente utilizados, o número de varreduras (*scans*) também foi variado. Os dados obtidos nesses testes estão resumidos na Tabela XIV.

Tabela XIV. Resultados dos testes de RMN-<sup>13</sup>C para a amostra EQ1.

Seqüência		[PPP]	[EPP+PPE]	[EPE]	[EEE]	[PEP]	[PEE+EEP]	[P]	[E]
<b>90°C</b>									
ODBC + 20% vol.	% mol	28,1	20,7	7,9	15,7	11,0	16,6	56,7 <sup>a</sup>	43,3 <sup>b</sup>
benzeno									
deuterado	% peso							<b>66,3<sup>c</sup></b>	<b>33,7<sup>d</sup></b>
<b>130°C</b>									
ODBC + 20% vol.	% mol	37,5	19,3	6,3	14,3	10,2	12,5	63,1 <sup>a</sup>	36,9 <sup>b</sup>
benzeno									
deuterado	% peso							<b>71,9<sup>c</sup></b>	<b>28,1<sup>d</sup></b>
<b>140°C</b>									
ODBC + 20% vol.	% mol	76,8	5,7	3,0	6,4	4,4	3,6	85,6 <sup>a</sup>	14,4 <sup>b</sup>
benzeno									
deuterado	% peso							<b>89,9<sup>c</sup></b>	<b>10,1<sup>d</sup></b>
<b>1600 scans</b>									
<b>140°C</b>									
ODBC + 20% vol.	% mol	76,1	8,0	2,5	6,3	3,5	3,5	86,7 <sup>a</sup>	13,3 <sup>b</sup>
benzeno									
deuterado	% peso							<b>90,7<sup>c</sup></b>	<b>9,3<sup>d</sup></b>
<b>960 scans</b>									
<b>140°C</b>									
Tetracloroetano	% mol	75,1	8,0	2,7	6,1	2,6	5,5	85,8 <sup>a</sup>	14,2 <sup>b</sup>
deuterado									
	% peso							<b>90,1<sup>c</sup></b>	<b>9,9<sup>d</sup></b>

a – valor calculado a partir da equação 15; b - valor calculado a partir da equação 16; c - valor calculado a partir da equação 17; d - valor calculado a partir da equação 18.

Analisando-se os dados acima, pode-se perceber que somente a 140°C tem-se a total dissolução da amostra, sendo essa a temperatura escolhida para a realização das análises das amostras. A temperaturas menores que 140°C, pode-se perceber que foram encontrados teores menores de propeno, o que indica que as frações ricas em propeno não haviam se solubilizado completamente.

Com relação ao número de *scans*, comparando-se os três testes feitos a 140°C, é possível perceber que o aumento no número de *scans* praticamente não altera o resultado. Além disso, a utilização de tetracloroetano deuterado como solvente, também praticamente não provoca alteração no resultado. Sendo assim, o único fator que influenciou os resultados obtidos nessa série de testes foi a temperatura.

Todos os dados obtidos com a análise de RMN-<sup>13</sup>C para a amostra EQ1 foram mostrados na Tabela XIV, sendo o resultado do teste em ortodichlorobenzene (ODCB) com adição de 20% em volume de benzeno deuterado a 140°C (960 *scans*) o escolhido para se fazer a comparação com os resultados de FT-IR. Essa foi a condição escolhida como padrão, uma vez que a temperatura de 140°C é necessária para a dissolução das amostras e esse solvente é mais barato do que o tetracloreto. Além disso, como o aumento do número de *scans* não provocou alterações nos resultados, optou-se pela análise com um menor número de *scans*, uma vez que, conseqüentemente, tem-se um menor tempo de análise. Os dados desse teste escolhido estão mostrados de uma maneira mais detalhada na Tabela XV.

Tabela XV. Dados obtidos a partir do espectro de RMN-<sup>13</sup>C para a amostra EQ1.

Picos (ppm)	Carbono	Integral	Tríade	% (mol)
24,42	Sββ	1,21	[PEP]	3,5
27,16	Sβδ	1,19	[EEP+PEE]	3,5
28,69	Tββ	25,95	[PPP]	76,1
29,84	Sδδ	4,3	[EEE]	6,3
30,76	Tβδ	2,74	[EPP+PPE]	8,0
33,12	Tδδ	0,86	[EPE]	2,5

Com base nos dados acima, foi possível calcular os percentuais de comonômero incorporados na amostra EQ1. Os dados calculados estão mostrados na Tabela XVI.

Tabela XVI. Percentuais de comonômero incorporados na amostra EQ1.

Comonômero	% (mol)	% (peso)
propeno	86,7 <sup>a</sup>	90,69 <sup>c</sup>
eteno	13,3 <sup>b</sup>	9,31 <sup>d</sup>

a – valor calculado a partir da equação 15; b - valor calculado a partir da equação 16; c - valor calculado a partir da equação 17; d - valor calculado a partir da equação 18.

O resultado de teor de eteno obtido para a amostra EQ1 na análise RMN-<sup>13</sup>C (9,3% em peso) foi bem próximo do valor encontrado através da análise de FT-IR (9,6% em peso), considerando-se que o erro do RMN é em torno de 6%.



Para a amostra 4GS<sup>d</sup> fez-se uma análise similar do espectro de RMN-<sup>13</sup>C obtido para essa amostra, obtendo-se os seguintes dados:

Tabela XVII. Dados obtidos a partir do espectro de RMN-<sup>13</sup>C para a amostra 4GS<sup>c</sup>.

Picos (ppm)	Carbono	Integral	Triade	% (mol)
24,42	Sββ	1,37	[PEP]	72,1
27,16	Sβδ	2,15	[EEP+PEE]	9,4
28,69	Tββ	25,46	[PPP]	2,4
29,84	Sδδ	4,32	[EEE]	6,1
30,76	Tβδ	3,31	[EPP+PPE]	3,9
33,12	Tδδ	0,86	[EPE]	6,1

Os percentuais de comonômero incorporado na amostra GS4<sup>c</sup> foram calculados com base nos dados da Tabela XVII, e estão mostrados na Tabela XVIII.

Tabela XVIII. Percentuais de comonômero incorporados na amostra GS4<sup>d</sup>.

Comonômero	% (mol)	% (peso)
propeno	83,9 <sup>a</sup>	88,7 <sup>c</sup>
eteno	16,1 <sup>b</sup>	11,3 <sup>d</sup>

a – valor calculado a partir da equação 15; b - valor calculado a partir da equação 16; c - valor calculado a partir da equação 17; d - valor calculado a partir da equação 18.

Com a análise de FT-IR obteve-se um valor de eteno de 10,8% (p/p) para essa amostra e através da análise de RMN-<sup>13</sup>C o valor encontrado foi de 11,3% (p/p), o que pode ser considerado um bom resultado.

Uma vez que para as duas amostras analisadas por RMN-<sup>13</sup>C os teores de eteno encontrados ficaram bem próximos dos valores obtidos por FT-IR, pode-se sugerir que o FT-IR pode ser usado como uma técnica alternativa ao RMN-<sup>13</sup>C na quantificação de teor de eteno em copolímeros de propileno (PP/EPR/PE), com a redução do custo e tempo de análise.

## CONCLUSÕES

Uma variável envolvida na análise de quantificação do teor de eteno por FT-IR em copolímeros heterofásicos de polipropileno (homopolímero de PP / borracha etileno-propileno) é o número de prensagens ao qual a amostra é submetida em sua preparação, independentemente da forma em que se apresenta: esfera ou grão. No caso das amostras estudadas, as mesmas apresentaram maior homogeneidade nos teores de eteno encontrados para as duas leituras feitas para cada amostra, na faixa entre 5 e 7 prensagens.

Comparando-se os dois processos utilizados para a homogeneização das amostras de esferas, quarteamento e extrusão, verificou-se que o teor médio de eteno encontrado para ambos foi praticamente o mesmo. Analisando-se o desvio padrão calculado, os resultados obtidos para as amostras submetidas ao processo de extrusão foram melhores, uma vez que um menor desvio padrão, em comparação às amostras de esferas quarteadas, foi encontrado. No entanto, considerando que o teor de eteno não varia significativamente, quando comparados ambos os processos de homogeneização, pode-se concluir que ambos os processos são eficientes.

Verificou-se que os aditivos A (antioxidante) e E (antiácido), adicionados às amostras de esferas submetidas ao processo de extrusão, não interferem na quantificação do teor de eteno feita por FT-IR, nas quantidades em que foram adicionados às amostras.

Constatou-se que os aditivos presentes nas amostras de grãos estudadas causam interferência no processo de quantificação do teor de eteno feito através de FT-IR.

Com relação aos métodos testados para a remoção desses aditivos interferentes, chegou-se à conclusão que o aditivo F (nucleante) necessita de um método diferenciado (método 3) para sua remoção e que para os demais aditivos (A-E), o método 1 utilizado é eficiente.

Comparando-se os resultados de eteno obtidos através das técnicas de RMN-<sup>13</sup>C e de FT-IR, verificou-se que os resultados obtidos com as duas técnicas estão bem próximos e, portanto, a quantificação de eteno pode ser feita através da técnica de FT-IR como alternativa ao RMN-<sup>13</sup>C, desde que se garanta a homogeneidade das amostras que se apresentam na forma de esferas e que se verifique se os aditivos presentes nas amostras de grãos causam interferência no processo de quantificação e, em caso positivo, se faça a remoção dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Liang, J. Z.; Li R. K. Y.; *J. appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 409- 417.
- (2) Galli, P.; *Handbook of Polypropylene – Polymerization, characterization, properties, processing, applications*; Hanser Publishers: New York, **1996**.
- (3) Harper, C. A; *Modern Plastics Handbook*; McGraw-Hill, **2000**.
- (4) Mano, E. B.; Mendes, L.C; *Introdução a polímeros*. Editora Edgard Blücher LTDA, 2ª edição, **1999**.
- (5) Usami, T.; Gotoh, Y.; Umemoto, H.; Takayama, S.; *J. appl. Polym. Sci.: appl. Polym. Symp.*, **1993**, 52,145 – 158.
- (6) Lee, J. S.; Chung H.; *Vibrational Spectroscopy*, **1998**, 17, 193-201.
- (7) Koenig, J. L.; *Spectroscopy of Polymers*; ACS – Professional Reference Book, 2ª edição, **1993**.
- (8) Paroli, R. M.; Lara, J.; Hechler, J.; Cole, K. C.; Butler, I. S.; *Appl. Spectr.*, **1987**, 41, 2.
- (9) Gowariker V.R.; Viswanathan, N. V.; Sreedhar, J.; *Polymer Science*; A Halsted Press Book, **1986**.
- (10) Brydson, J.; *Plastics Materials*; Elsevier, 7ª edição, **1999**.
- (11) White, J. L.; Choi, D. D.; *Polyolefins - Processing, Structure Development, and Properties*; Hanser Publishers, **2005**.
- (12) Júnior, S. V. C.; *Ciência dos polímeros*; Artliber Editora, **2001**.
- (13) Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymers*; Royal Society of Chemistry (Paperbacks), **1994**.
- (14) Utracki, L.A.; *Commercial Polymer Blends.*; Springer – Verlag, **1998**.
- (15) Singh, G.; Kothari, A. V.; Gupta, V. K.; *Polymer Testing*, **2009**, 28 (2009) 475–479.
- (16) Fan, Z.; Zhang, Y.; Xu, J.; Wang, H., Feng, L.; *Polymer*, **2001**, 42, 5559 – 5566.
- (17) Starke, J. U.; Michler, G. H.; Grellmann W.; Seidler, S.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Nezbedova, E.; *Polymer*, **1998**, 39, 75-82.
- (18) Jiang, T.; Chen, H.; Ning, Y.; Kuang, D.; Qu, G.; *J. appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101, 1386–1390.

- (19) Jang, G.; Cho, W.; Ha, C.; Kim, W.; Kim, H.; *Colloid Polym. Sci.*, **2002**, 280, 424–431.
- (20) Ferreira, M. P. F.; Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha etileno-propileno e polietileno (PP/EPR/PE); Porto Alegre, **2004**, dissertação (mestrado), Pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.
- (21) Lu, L.; Fan, H.; Li, B.; Zhu, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 8349–8355.
- (22) Rabello, M.; Aditivção de Polímeros. Artliber Editora, **2000**.
- (23) Pritchard, G.; *Plastics Additives – An A-Z reference*. Springer – Verlag, **1998**.
- (24) Silverstein, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Guanabara, 5ª edição, **1991**.
- (25) Skoog, D. A.; Princípios de análise instrumental; Bookman: Porto Alegre, 5ª edição, **2002**.
- (26) Straughon, B. P.; Walker, S.; *Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd.: London, **1976**.
- (27) Koenig J. L.; *Chemical Micostructure of polymer chains*. Robert E. Krieger publishing Company: Florida, **1990**.
- (28) Ferraro, John R.; Krishnan, K.; *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial and laboratory chemical analysis*. San Diego: Academic Press, **1990**.
- (29) Júnior, E. G. B.; *Infrared and Raman Spectroscopy*. NY: Marcel Dekker, **1977**.
- (30) Ojeda, T.; Copolímeros de Propeno-etileno com baixas quantidades de etileno: estrutura, morfologia e propriedades; Porto Alegre, **1996**, tese (doutorado), pós-graduação em ciência dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.
- (31) Mello, I. L.; Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Albino, F. F. M.; Santos, S. M.; *Polímeros*, **2006**, 16.
- (32) Randall, J. C.; *JMS – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1989**, C29 (2&3), 201-317.
- (33) Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. E.; *Macromolecules*, **1977**, 10, 3.

## ANEXO I – Curvas de padrões com teores de etileno determinados por RMN-<sup>13</sup>C

