

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

MONIQUE KUHN HERZER

INFLUÊNCIA DO SISTEMA CATALÍTICO NAS EMISSÕES VOLÁTEIS DE
COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

Porto Alegre

2022

MONIQUE KUHN HERZER

INFLUÊNCIA DO SISTEMA CATALÍTICO NAS EMISSÕES VOLÁTEIS DE
COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, *stricto sensu*.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2022

MONIQUE KUHN HERZER

INFLUÊNCIA DO SISTEMA CATALÍTICO NAS EMISSÕES VOLÁTEIS DE
COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, *stricto sensu*.

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: 10/06/2022

BANCA EXAMINADORA

Dra. Adriane Gomes Simanke – Braskem S.A.

Dr. Moisés Magalhães Werlang – Braskem S.A.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold – UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus e minha família, que foram fonte de incentivo, apoio e compreensão. Vocês me inspiram a continuar crescendo como profissional e pessoa.

Um agradecimento especial à minha orientadora, Ruth Marlene Campomanes Santana, pelos ensinamentos, confiança e paciência diante das entregas que sofreram atrasos.

Aos meus líderes e colegas, Celso Luiz Lotti e Antonio Carlos Quental, agradeço o estímulo e suporte que me foram dados para que esta importante etapa fosse concluída.

Por fim, agradeço à empresa Braskem S.A., que disponibilizou as instalações do seu Centro de Tecnologia & Inovação para a realização dos experimentos descritos neste trabalho, bem como aos analistas que apoiaram com a execução de testes.

TRABALHOS PUBLICADOS

KUHN, Monique; SANTANA, Ruth M. C. Influência do índice de fluidez e do teor de eteno nas emissões voláteis de copolímeros de polipropileno. **15° Congresso Brasileiro de Polímeros**, Bento Gonçalves – Brasil, 2019.

RESUMO

O polipropileno (PP) é um *commoditie* de grande competitividade, que tem assumido funções atribuídas aos plásticos de engenharia com baixo custo e leveza. Algumas das suas principais aplicações estão vinculadas ao setor automotivo, que se preocupa cada vez mais com as emissões voláteis e semivoláteis provenientes dos materiais que utiliza no interior de veículos. Estas substâncias podem ser prejudiciais à saúde, conferir odor desagradável e provocar a redução da visibilidade ao embaçar sobre o para-brisa e gerar um efeito de névoa, chamado *fogging*. O teor e natureza dos compostos voláteis encontrados no PP dependem de uma série de fatores, atrelados a condições de produção e características da resina, como cristalinidade; heterogeneidade do material; massa molar dos compostos voláteis; distribuição da massa molar do polímero; orientação das cadeias poliméricas; temperatura e pressão de operação, entre outros. Parte destes fatores, especialmente os que tangem a microestrutura do polipropileno, são definidos pelo sistema catalítico utilizado durante a polimerização. Por isso, a presente pesquisa investigou amostras de copolímeros heterofásicos de eteno-propeno em matriz de polipropileno homopolímero produzidas com diferentes catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e doadores externos. Os polímeros obtidos foram submetidos a testes de quantificação de emissões voláteis e semivoláteis (conforme as normas PV 3341 e VDA 278) e de caracterização de microestrutura, buscando correlações entre estes parâmetros. Para os catalisadores estudados, observou-se que a amostra com menor adição de doador externo apresentou os maiores teores de emissões em todas as metodologias aplicadas. As técnicas de GPC IR5 e CRYSTAF indicaram que esta mesma amostra possuiu uma menor taticidade e uma distribuição de composição química mais heterogênea que as demais. O menor resultado de emissões relacionadas ao efeito *fogging* foi detectado na amostra que apresentou distribuição de massa molar mais estreita, podendo este ser um fator relevante nas emissões de moléculas semivoláteis. Embora tenham sido encontradas diferenças entre todas as amostras estudadas, tanto nos métodos de quantificação de emissões, quanto nos métodos de caracterização de microestrutura, ficou evidente que o tipo de doador externo exerceu uma baixa influência sobre os catalisadores empregados na pesquisa.

Palavras-chave: Polipropileno. Emissões voláteis e semivoláteis. Microestrutura.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) is a highly competitive commodity, which has assumed functions attributed to engineering plastics presenting low cost and lightness. Some of its main applications are linked to the automotive market, which is increasingly concerned with volatile and semi-volatile emissions from the materials used inside vehicles. These substances can be harmful to health, generate an unpleasant odor and cause reduced visibility by fogging on the windshield. The content and nature of volatile compounds found in PP depend on several factors, associated to production conditions and resin characteristics, such as crystallinity; material heterogeneity; molar mass of volatile compounds; polymer molar mass distribution; orientation of polymer chains; operating temperature and pressure, etc. Part of these factors, especially those related to the microstructure of polypropylene, are defined by the catalytic system used during polymerization. Therefore, the present research investigated samples of heterophasic ethylene-propene copolymers in polypropylene homopolymer matrix produced with different heterogeneous Ziegler-Natta catalysts and external donors. The obtained polymers were submitted to tests in order to quantify volatile and semi-volatile emissions (according to PV 3341 and VDA 278 standards) and to characterize their microstructures, searching for correlations between these parameters. For the catalysts studied, it was observed that the sample with the lowest addition of external donor presented the highest levels of emissions in all applied methodologies. GPC IR5 and CRYSTAF analysis indicated that this same sample presented lower tacticity and a chemical composition distribution that was more heterogeneous than the others. The lowest result of emissions related to the fogging effect was detected in the sample that presented a narrower molar mass distribution, which may be a relevant factor in the emissions of semi-volatile molecules. Although differences were found between all the studied samples – both in the emissions quantification and in the microstructure characterization –, it was evident that the type of external donor exerted a low influence on the catalysts used in the research.

Keywords: Polypropylene. Volatile and semi-volatile emissions. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação simplificada de obtenção do polipropileno	17
Figura 2 – Estruturas isoméricas do polipropileno.....	18
Figura 3 – Morfologia de uma partícula de copolímero heterofásico.....	20
Figura 4 – Mecanismo de Cossee-Arlman para a polimerização do eteno	23
Figura 5 – Esquema simplificado dos constituintes de catalisadores Ziegler-Natta ..	28
Figura 6 – Processo de obtenção do polipropileno via polimerização em massa	31
Figura 7 – Desvolatilizador em leito descendente com vapor em contracorrente	33
Figura 8 – Ponto de amostragem e análises realizadas.....	40
Figura 9 – Frasco utilizado para coleta de amostras.....	41
Figura 10 – GC-MS acoplado ao amostrador <i>headspace</i> utilizado nas análises	41
Figura 11 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento PV 3341	48
Figura 12 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento PV 3341	49
Figura 13 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento PV 3341.....	49
Figura 14 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento PV 3341.....	50
Figura 15 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método PV 3341.....	52
Figura 16 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento COV VDA 278...54	
Figura 17 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento COV VDA 278...54	
Figura 18 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento COV VDA 278 ..55	
Figura 19 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento COV VDA 278 ..55	
Figura 20 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método COV VDA 278	61
Figura 21 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento FOG VDA 278 ..62	
Figura 22 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento FOG VDA 278...63	
Figura 23 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento FOG VDA 278 ..63	
Figura 24 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento FOG VDA 278 ..64	
Figura 25 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método FOG VDA 278	69
Figura 26 – Distribuição de massa molar e de ramificações de cadeia curta.....	73
Figura 27 – Distribuição de massa molar das frações insolúveis.....	77
Figura 28 – Distribuição de massa molar, de ramificações de cadeia curta e de percentual de comonômero das fases amorfas.....	78

Figura 29 – Distribuição de composição química em função da temperatura	80
Figura 30 – Quantidade de amostra cristalizada em diferentes intervalos de temperatura.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades aproximadas para exemplificação dos tipos de PP	20
Tabela 2 – Performance das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta	25
Tabela 3 – Poluentes de ambientes fechados.....	35
Tabela 4 – Amostras, sistemas catalíticos e especificações	39
Tabela 5 – Condições do sistema GC-MS para o procedimento PV 3341	42
Tabela 6 – Condições do sistema GC-MS para o procedimento VDA 278	43
Tabela 7 – Identificação de picos e resultados conforme procedimento PV 3341	51
Tabela 8 – Identificação de picos e resultados via procedimento COV VDA 278	56
Tabela 9 – Identificação de picos e resultados via procedimento FOG VDA 278	64
Tabela 10 – Resultados de propriedades de especificação	71
Tabela 11 – Resultados de GPC IR5 das amostras de copolímero heterofásico.....	72
Tabela 12 – Resultados de GPC IR5 das frações insolúveis e amorfas	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 TATICIDADE	17
3.2 CRISTALINIDADE.....	18
3.3 PRINCIPAIS FAMÍLIAS DE POLIPROPILENO	19
3.4 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR.....	21
3.5 PROCESSO PRODUTIVO DO POLIPROPILENO	22
3.5.1 Catalisadores Ziegler-Natta	23
3.5.2 Processo de polimerização em massa em meio líquido	30
3.5.3 Desvolatilização do polipropileno	32
3.6 CONTROLE DE EMISSÕES VOLÁTEIS NO POLIPROPILENO	34
4 METODOLOGIA	39
4.1 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME PV 3341	40
4.2 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME VDA 278	42
4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF).....	44
4.4 SOLÚVEIS EM XILENO (SX).....	44
4.5 TEOR DE ETILENO	45
4.6 VISCOSIDADE INTRÍNSECA (VI) DA FRAÇÃO AMORFA	45
4.7 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	46
4.8 FRACIONAMENTO ANALÍTICO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF).....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME PV 3341.....	48
5.2 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME VDA 278	53
5.2.1 COV	54

5.2.2 FOG.....	62
5.3 PROPRIEDADES DE ESPECIFICAÇÃO	70
5.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	72
5.5 FRACIONAMENTO ANALÍTICO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)	79
6 CONCLUSÃO	84
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido basicamente a partir do propeno, monômero proveniente do petróleo. Apesar de ser classificado como *commoditie*, este polímero vem ocupando funções antes apenas destinadas a materiais de engenharia, com baixo custo e leveza.

O PP possui boa processabilidade, rigidez, resistência ao impacto, resistência química e ao calor, baixa densidade, boa aparência e permite a produção de peças complexas (HEMAIS, 2003). Estas características, associadas ao desenvolvimento de novas tecnologias de polímeros, aditivos e reforços, tornam o polipropileno cada vez mais confiável e atrativo a diversos nichos do mercado (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

Diversas variedades de polipropileno podem ser produzidas, cada qual com suas características e aplicações. As principais famílias de PP existentes no mercado são: homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico ou copolímero de impacto. Este último é produzido em duas etapas distintas, sendo a primeira responsável pela obtenção de polipropileno homopolímero e a segunda pela copolimerização do propileno e etileno. O resultado é um copolímero ou borracha etileno-propeno (EPR) dispersa em uma matriz de homopolímero. Esta característica faz com que o material tenha uma maior absorção de energia no impacto, o que é desejável para a confecção de determinados componentes veiculares (MOORE JR., 1996).

A substituição de artigos metálicos por poliméricos tem ocorrido de maneira crescente no segmento automotivo, pois possibilita a fabricação de carros mais leves, seguros, modernos e que consomem menos combustível. De acordo com o Conselho de Química Americano, os materiais plásticos representam 50% do volume de um automóvel, mas apenas 10% do seu peso (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019).

Em 2018, foram montados 16,81 milhões de veículos leves nos Estados Unidos, Canadá e México, o que consumiu cerca de 5,8 bilhões de libras (2,6 milhões de toneladas) de plásticos e compósitos poliméricos. Verificou-se também que um veículo leve norte-americano contém em média 351 libras (159,2 kg) de materiais plásticos, o que corresponde a 8,8% do peso total do automóvel. Destas 351 libras, 84 lb (38,1 kg) são de polipropileno – ou seja, 24% de todo polímero utilizado na

produção de um carro leve norte-americano é constituído de polipropileno (ECONOMICS & STATISTICS DEPARTMENT, 2019).

O apelo pela saúde de seus clientes fez com que a indústria automotiva se preocupasse não apenas com sustentabilidade e dispositivos de segurança, mas também com as emissões geradas por materiais poliméricos utilizados na confecção de componentes do revestimento interno de veículos. Por isso, procedimentos e critérios de aceitação foram estabelecidos para que o teor de substâncias voláteis e semivoláteis emitidas por polímeros pudesse ser determinado. Estas moléculas são absorvidas ou geradas nos processos de produção e transformação do material e podem apresentar potencial tóxico, além de conferir odor desagradável.

A investigação destas emissões se faz importante na prevenção de eventuais efeitos que substâncias voláteis podem provocar ao motorista, como sonolência, desconforto, irritação na garganta, dores de cabeça, náuseas e redução de visibilidade – compostos semivoláteis podem embaçar sobre o para-brisa e gerar um efeito de névoa, chamado *fogging* (PIZZITOLA; MACHADO; WIEBECK, 2011; SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V., 2018). Além disso, o teor de voláteis também pode indicar a eficiência de desvolatilização do polipropileno, etapa que compõe seu processo de obtenção. Esta operação visa recuperar monômeros não reagidos; reduzir emissões atmosféricas até níveis aceitos por órgãos ambientais; evitar explosões em silos de estocagem e equipamentos de processo; reduzir odores de hidrocarbonetos; e retirar oligômeros, melhorando as propriedades mecânicas do polímero.

Por sua vez, a emissão dos compostos voláteis absorvidos ou gerados pela partícula de polipropileno, bem como sua natureza química, depende de diversos fatores, como: cristalinidade da matriz polimérica; heterogeneidade do material; massa molar dos compostos voláteis; distribuição da massa molar do polímero; orientação das cadeias poliméricas; presença de ligações cruzadas; presença de aditivos; integridade da resina; e temperatura e pressão de operação (GUARITA, 2005). Parte destes fatores, especialmente os que tangem a microestrutura do polipropileno, são definidos pelo sistema catalítico utilizado durante a polimerização.

A produção de poliolefinas com baixas emissões já é uma necessidade no mercado e, para satisfazer este requisito, é preciso entender como características da resina e variáveis do processo produtivo interferem na difusão de compostos orgânicos voláteis (COV) e semivoláteis (COSV). Por este motivo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o teor de emissões voláteis de copolímeros de

polipropileno produzidos com diferentes sistemas catalíticos e correlacioná-lo com a microestrutura das amostras, gerando subsídios para o desenvolvimento de resinas mais limpas.

2 OBJETIVOS

Avaliar o teor de emissões voláteis de copolímeros de polipropileno produzidos a partir de diferentes sistemas catalíticos e correlacioná-lo com a microestrutura das amostras.

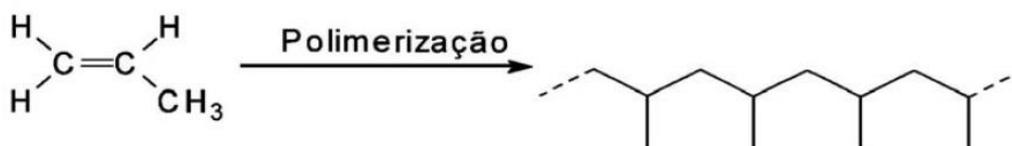
Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Utilizar a técnica de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas não só para quantificar as emissões voláteis, mas também para identificar a massa molar e natureza química das substâncias detectadas;
- Utilizar técnicas de fracionamento para detectar diferenças entre a massa molar e a distribuição de massa molar das amostras poliméricas, buscando correlações entre as referidas informações e as substâncias identificadas na análise de emissões voláteis;
- Utilizar técnicas instrumentais e de via úmida para entender a microestrutura das amostras – percentual de fração amorfa, cristalina e isotaticidade das cadeias poliméricas – e verificar se tais diferenças podem interferir nas emissões voláteis;
- Gerar informações que auxiliem no entendimento da origem das emissões voláteis do polipropileno e suportem o desenvolvimento de resinas com baixas concentrações de COV.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O polipropileno (PP) é um polímero de adição produzido a partir da polimerização do propeno (conforme Figura 1), sintetizado em seu estado cristalino pela primeira vez por Giulio Natta, em meados de 1954, na Itália. Esta descoberta impulsionou o estudo de catalisadores estereoespecíficos, ou seja, aqueles capazes de controlar a posição de cada unidade monomérica da cadeia à medida que ela cresce. Mais tarde, Natta, em conjunto com Karl Ziegler, desenvolveu o catalisador até hoje empregado nas indústrias, batizado de “Ziegler-Natta” (PORRI, 2009).

Figura 1 – Reação simplificada de obtenção do polipropileno



Fonte: adaptado de (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996)

O PP passou a ser produzido industrialmente em 1957, por uma empresa italiana. Hoje, ele é um dos *commodities* mais vendidos no mundo, concorrendo também com plásticos de engenharia (MANRICH, 2005).

O polipropileno pode ser obtido de diversas formas, de acordo com as condições empregadas em seu processo de obtenção e a aplicação final do produto. O ordenamento das cadeiras (taticidade), a cristalinidade, o tipo e quantidade de comonômero e a distribuição de massa molar são fatores que interferem diretamente nas propriedades do PP (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996), sendo brevemente abordados a seguir.

3.1 TATICIDADE

Taticidade é o nome que se dá à capacidade dos substituintes de uma cadeia carbônica possuírem distribuições distintas entre si no espaço, as quais apenas podem ser alteradas mediante rompimento de ligações químicas. Esta propriedade influi diretamente nas características físico-químicas do produto, uma vez que interfere na organização da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2010).

ou aquele em que as moléculas se dispõem de forma desordenada; ou estado cristalino, no qual há uma orientação ordenada e tridimensional das moléculas (DALPIAZ, 2006).

Muitos polímeros possuem algum grau de cristalinidade, geralmente medido em percentual. Estes materiais podem apresentar estrutura esferulítica, ou seja, uma formação esférica obtida mediante agrupamento de cristais e regiões amorfas ligadas a eles, irradiando de um ponto. De acordo com Akcelrud (2007) não existem polímeros 100% cristalinos, o que significa que os mesmos poderão ser classificados apenas como amorfos ou semicristalinos (elevado grau de cristalinidade).

Quando se trata do polipropileno, sua estrutura cristalina está intimamente ligada à taticidade da cadeia polimérica: quanto maior a taticidade, maior sua cristalinidade. A cristalização de cadeias isotáticas e sindiotáticas resulta em um grau de cristalinidade que varia de 40 a 70%. Elevadas cristalinidades exigem a presença de sequências estereoespecíficas longas e ininterruptas ao longo da cadeia polimérica. Phillips e Wolkowicz (1996) explicam que erros de inserção estereoquímica ocorrem ocasionalmente, resultando em uma espécie de impressão digital do catalisador empregado na obtenção do PP.

Quanto maior a cristalinidade da resina polimérica, maiores serão sua densidade, rigidez, resistência mecânica, resistência térmica e a solventes. Já as regiões amorfas contribuem com a elasticidade, maciez e flexibilidade. Um balanço adequado entre as características citadas permite que o produto tenha uma ampla faixa de aplicação (MANO; MENDES, 2004).

3.3 PRINCIPAIS FAMÍLIAS DE POLIPROPILENO

O polipropileno pode ser classificado basicamente de três formas distintas, tendo em vista o(s) monômero(s) empregado(s) no seu processo de obtenção: homopolímero, copolímero randômico ou copolímero heterofásico.

O homopolímero (HOMO) é produzido somente a partir do propileno, apresenta configuração de 93 a 95% isotática na temperatura ambiente e é o mais rígido e cristalino dentre os tipos de PP. Isso faz com que ele possua maior módulo de flexão, dureza e temperatura de deflexão térmica (HDT), conforme mostra a Tabela 1. Por estas propriedades, sua aplicação é direcionada à confecção de fibras ou peças que fiquem expostas a temperaturas elevadas (DALPIAZ, 2006).

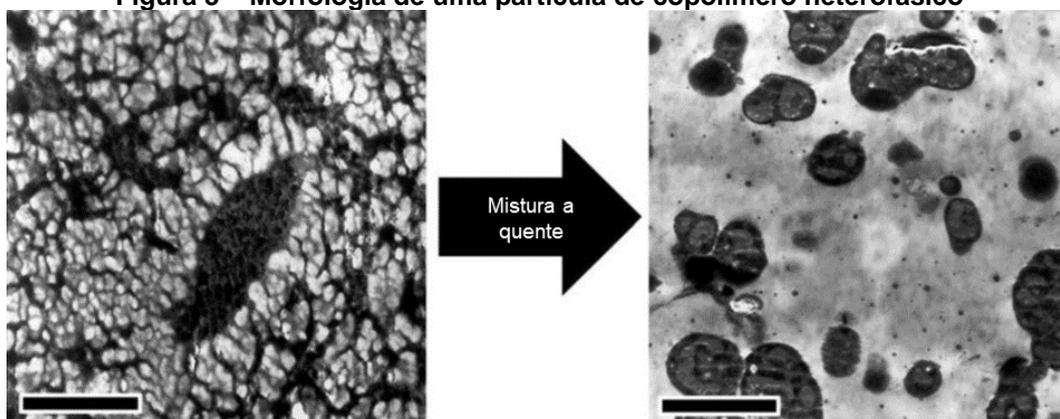
Tabela 1 – Propriedades aproximadas para exemplificação dos tipos de PP

Tipo de PP	Módulo de flexão (MPa)	Impacto Izod com entalhe (J/m)	HDT (°C)	Dureza Rockwell (R)
HOMO	1300 a 2400	27 a 70	97 a 124	97 a 105
RACO	500 a 1500	37 a 85	65 a 102	65 a 98
HECO	800 a 1300	55 a 650	72 a 117	40 a 90

Fonte: adaptado de (MANRICH, 2005)

O copolímero randômico (RACO) é obtido mediante adição de eteno (até 7% em massa, a depender da tecnologia produtiva empregada), além do propeno, o que altera a estrutura regular e repetitiva da cadeia polimérica em comparação ao PP isotático. O etileno inserido aleatoriamente à cadeia do polipropileno reduz sua cristalinidade, faz com que o polímero seja mais transparente e apresente maior resistência ao impacto à temperatura ambiente (GALLI; HAYLOCK; SIMONAZZI, 1995).

Já o copolímero heterofásico (HECO), também conhecido como copolímero de impacto (ICP), é produzido em duas etapas distintas, sendo a primeira responsável pela obtenção de PP homopolímero e a segunda pela copolimerização do propeno e etileno. O resultado é um copolímero ou borracha etileno-propeno (EPR) com cerca de 40% de eteno em massa (percentual variável) disperso uniformemente em uma matriz de homopolímero, como mostra a Figura 3 (MANRICH, 2005).

Figura 3 – Morfologia de uma partícula de copolímero heterofásico

Fonte: adaptado de (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013)

A Figura 3 mostra uma partícula de pó de ICP à esquerda e uma partícula de granulado de ICP (obtida após processamento a quente) à direita. As regiões escuras revelam a EPR e as claras mostram a matriz de PP e possíveis inclusões de polietileno cristalino. Este tipo de estrutura faz com que os copolímeros heterofásicos tenham elevada absorção de energia no impacto – tanto a temperatura ambiente, quanto a temperaturas abaixo de 0°C – e sejam apropriados para aplicações diversas, como embalagens, componentes automotivos e peças de infraestrutura.

De acordo com Gahleitner, Tranninger e Doshev (2013) as variáveis que mais exercem influência sobre as propriedades finais dos copolímeros de impacto são o teor de borracha, a composição da borracha, a distribuição da composição da borracha e a massa molar de ambas as fases, cristalina (matriz de homopolímero) e amorfa (borracha). A microestrutura do iPP e da EPR são definidas majoritariamente pelo sistema catalítico, associado ao processo de polimerização. A introdução dos catalisadores Ziegler-Natta de terceira geração e da tecnologia de polimerização em massa passou a permitir a síntese de copolímeros com elevada resistência ao impacto.

3.4 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

Um polímero é constituído de meros que se repetem n vezes, unidos através de ligações covalentes. Esta junção forma macromoléculas que podem conter múltiplas massas molares (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

De acordo com Canevarolo (2004), cadeias consideradas poliméricas possuem massa molar acima de 10.000 e oligômeros (polímeros constituídos de cerca de 10 unidades repetidas) não alcançam massas molares maiores de 1.000. Quanto menor a massa molar de um polímero, maiores serão as influências desta característica sobre suas propriedades físico-químicas. De modo geral, a resistência mecânica das macromoléculas aumenta proporcionalmente à massa molar.

Da mesma forma, a ExxonMobil Chemical Patents Inc. (2000) detalha que a massa molar ponderal média (M_w) e a distribuição de massa molar (DMM) são críticas para a aplicação final do artigo de polipropileno. Na obtenção de fibras, por exemplo, é recomendada a utilização de polímeros com DMM estreita e massa molar relativamente baixa. Por outro lado, elevados valores de resistência do fundido são requeridos para a extrusão de tubos e chapas espessas, o que é obtido mediante

utilização de polímeros com DMM larga e massa molar relativamente alta. Já para a obtenção de um PP que possua alta resistência à temperatura, normalmente com elevada estereoregularidade isotática, o alargamento da DMM beneficia um bom balanço entre rigidez e impacto.

Quando se trata de copolímeros heterofásicos, Gahleitner, Tranninger e Doshev (2013) explicam que, quanto maior a massa molar da matriz e da fase dispersa, maior a tenacidade/dureza do polímero sob carga de tensão plana. Além disso, uma matriz de homopolímero com distribuição de massa molar ampla beneficia a rigidez do copolímero.

Não apenas as propriedades mecânicas são afetadas pela massa molar. Blévec, Barthel e Briens (2000), Borealis Technology Oy (2013) e Sabic Global Technologies B. V. (2018) sugerem que Mw, assim como a DMM, podem interferir no teor de emissões voláteis detectado no polipropileno. É possível que esta influência esteja relacionada à presença de oligômeros ou cadeias de massa molar relativamente baixa, assim como à capacidade de as cadeias oferecerem barreira (tamanho, orientação e grau de cristalinidade) à difusão de substâncias voláteis aprisionadas na partícula de PP.

3.5 PROCESSO PRODUTIVO DO POLIPROPILENO

O polipropileno pode ser obtido por diferentes processos de polimerização, como em massa, solução, suspensão ou fase gasosa. No entanto, este trabalho dará enfoque à polimerização em massa (*bulk*) em meio líquido com copolimerização em leito fluidizado, a qual é uma das mais empregadas neste nicho de mercado (DAVIS, 2019; SEVERN et al., 2005).

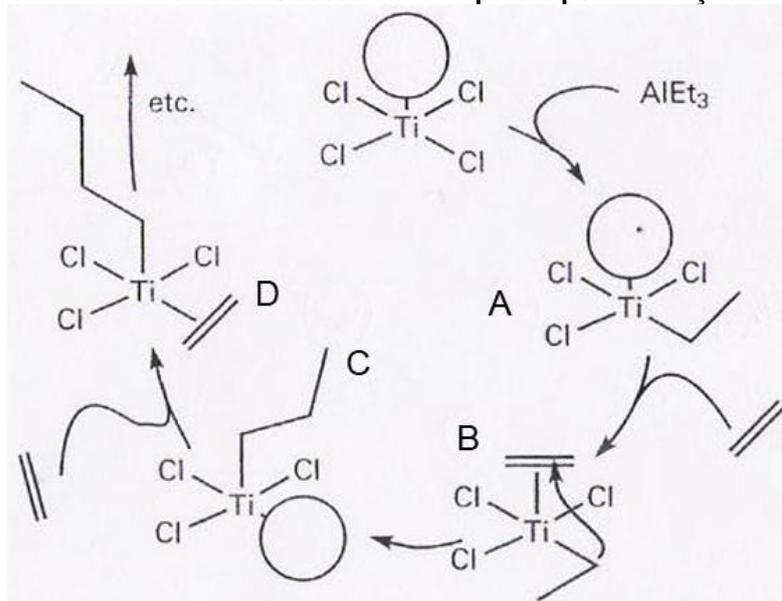
O catalisador é fundamental na obtenção do polipropileno e de suas propriedades. É ele que, junto aos parâmetros de processo, determina a taticidade, a cristalinidade, a composição e a distribuição de massa molar do polímero (WANG; HAN; XU, 2019). Por isso, os tipos de catalisadores e seus princípios básicos de funcionamento serão abordados previamente às etapas que compõe o processo de produção do PP.

3.5.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Um catalisador Ziegler-Natta pode ser definido como um composto de metal de transição que possui uma ligação metal-carbono capaz de executar inserções repetidas de α -olefinas e dienos. Normalmente, um catalisador é composto de dois componentes: um sal de metal de transição (tipicamente titânio, zircônio ou vanádio) e um alquil metálico (usualmente de alumínio) – este último gera a ligação ativa metal-carbono, por isso chamado de ativador ou co-catalisador (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996).

Até hoje, o ciclo realizado pelo catalisador de Ziegler-Natta não é totalmente conhecido. O modelo de Cossee-Arman, mostrado pela Figura 4, descreve de forma simplificada o mecanismo de crescimento da cadeia polimérica, utilizando como exemplo o monômero etileno.

Figura 4 – Mecanismo de Cossee-Arman para a polimerização do eteno



Fonte: adaptado de (SHRIVER, 2008)

As etapas acima mostradas podem ser descritas da seguinte forma:

- I. O catalisador é preparado a partir da reação entre o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e o alquilalumínio, formando cloreto de titânio III (TiCl_3) polimérico (A);
- II. O composto formado (A), através do sítio ativo que provém do TiCl_4 , proporciona a inserção da molécula de olefina desejada (B);
- III. A alquila, proveniente do alquilalumínio, migra e é inserida na olefina, dando espaço novamente a um sítio vazio (C);

- IV. Neste sítio vazio, há a entrada e uma nova molécula de olefina (D), que migra e é inserida no substituinte formado no item III (alquila mais olefina);
- V. O processo descrito no item IV gera um novo sítio vazio. A partir daí o ciclo se repete n vezes, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica (SHRIVER, 2008).

Desde a sua criação, os catalisadores estereoespecíficos já passaram por diversas melhorias, as quais permitiram o aumento da produtividade, da isotaticidade e o controle da morfologia da esfera de PP produzida (MACHADO; PINTO, 2020). Estas inovações foram genericamente classificadas nas seis gerações de catalisadores mostradas pela Tabela 2.

Tabela 2 – Performance das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta

Geração	Composição e estrutura	Produtividade* (kg PP/g cat)	Índice de isotaticidade (m/m%)	Mw/Mn	Resposta a H ₂	Controle de morfologia	Requisito de processo
1 ^a (1957 - 1970)	δ -TiCl ₃ 0,33AlCl ₃ + AlEt ₂ Cl	0,8 - 1,2	88 - 91	-	Baixa	Pó irregular.	Necessidade de purificação e remoção de fração atática.
2 ^a (1970 - 1978)	δ -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	10 - 15	94 - 97	-	Baixa	Pó irregular.	Necessidade de purificação e remoção de fração atática.
3 ^a (1978 - 1980)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Benzoato + AlEt ₃ + Benzoato	15 - 30	90 - 95	8 - 10	Baixa	Pó regular e irregular.	Necessidade de remoção de fração atática.
4 ^a (1980)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Ftalato + AlEt ₃ /Silano	20 - 60	95 - 99	6 - 8	Média	Partículas de formato regular e tamanho/distribuição de tamanho de partícula ajustáveis. Distribuição projetada dos diferentes produtos dentro de cada partícula.	-

Tabela 2 – Performance das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta (conclusão)

Geração	Composição e estrutura	Produtividade* (kg PP/g cat)	Índice de isotaticidade (m/m%)	Mw/Mn	Resposta a H ₂	Controle de morfologia	Requisito de processo
5 ^a (1988)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Diéter + AlEt ₃ MgCl ₂ /TiCl ₄ /Diéter + AlEt ₃ /Silano	50 - 130	95 - 99	4 - 6	Muito alta	Partículas de formato regular e tamanho/distribuição de tamanho de partícula ajustáveis. Distribuição projetada dos diferentes produtos dentro de cada partícula.	-
5 ^a (1999)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Succinato + AlEt ₃ /Silano	40 - 70	95 - 99	10 - 15	Média	Partículas de formato regular e tamanho/distribuição de tamanho de partícula ajustáveis. Distribuição projetada dos diferentes produtos dentro de cada partícula.	-
6 ^a	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Doador livre de ftalato + TEA/Silano	-	-	-	Muito alta	Distribuição projetada dos diferentes produtos dentro de cada partícula.	-

Fonte: adaptado de (WANG; HAN; XU, 2019)

*Polimerização em massa por 2 horas a 70°C

Os catalisadores de primeira geração eram compostos de alumínio reduzido com cloreto de titânio III (TiCl_3) ou de uma mistura de TiCl_3 com cloreto de alumínio (AlCl_3), além do cloreto de dietilalumínio (AlEt_2Cl) como co-catalisador. Estes sistemas catalíticos foram marcados pela sua baixa produtividade e estereoespecificidade, além da necessidade de incluir ao processo etapas de remoção do resíduo catalítico (purificação) e de separação da fração atática do polímero. A fim de minimizar estes inconvenientes, uma segunda geração de catalisadores foi desenvolvida. Compostos de TiCl_3 como catalisador e AlEt_2Cl como co-catalisador, a principal melhoria destes sistemas foi a redução do tamanho da partícula do sal de titânio (aumento da superfície de contato). Isso tornou os átomos do metal de transição mais acessíveis e permitiu o incremento da isotaticidade do polipropileno e da produtividade (SEVERN et al., 2005).

A terceira geração foi caracterizada pela incorporação de suportes a base de cloreto de magnésio (MgCl_2). Inicialmente, estes sistemas eram aplicados apenas à produção de polietileno – uma vez que apresentavam baixo rendimento catalítico em linhas de produção de PP. Altos níveis de ativação e estereoespecificidade foram obtidos quando o MgCl_2 , o tetracloreto de titânio (TiCl_4 , catalisador) e uma base de Lewis (doador interno adicionado ao catalisador durante sua síntese, D_i) foram combinados, adicionalmente ao trietilalumínio (AlEt_3 , co-catalisador) e uma segunda base de Lewis (doador externo adicionado ao meio reacional com o co-catalisador durante a polimerização, D_e). Algumas das primeiras bases de Lewis utilizadas em escala industrial foram os ésteres benzoato de etila, como doador interno, e *p*-toluato de metila, como doador externo. Estes catalisadores, apesar de não requererem a eliminação do resíduo catalítico, exigiam a remoção de polímero atático (que representava de 6 a 10% da quantidade total de PP produzida) (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996; MACHADO; PINTO, 2020).

As bases de Lewis alteram o comportamento cinético e estereoquímico da reação ao reagirem seletivamente com sítios não estereoespecíficos do catalisador, ou transformarem sítios atáticos remanescentes em centros altamente iso-específicos (por isso o aumento da isotaticidade). Para um dado sistema, alterar a proporção doador interno/Ti e/ou a razão Al/doador externo pode gerar um polímero com estrutura drasticamente diferente. A presença das bases de Lewis também ajuda a prevenir a aglomeração do suporte do catalisador durante a etapa de síntese,

favorecendo o controle de morfologia e porosidade da esfera de PP durante a polimerização (CUNHA; FORTE; ZACCA, 2000).

Por sua vez, o suporte é uma substância inorgânica, normalmente $MgCl_2$, na qual o catalisador e o doador interno de elétrons ficam dispersos. Estes materiais, embora inativos para a polimerização, influenciam no aumento da atividade catalítica e na modificação das propriedades do polímero produzido. Acredita-se que isso é possível devido ao aumento de estabilidade dos centros ativos, que são imobilizados sobre a superfície do catalisador (KASHIWA, 2003).

A fim de facilitar o entendimento, a Figura 5 apresenta um esquema simplificado dos diferentes constituintes adotados a partir da terceira geração de catalisadores ZN e suas funções básicas.



Fonte: autora

A quarta geração de catalisadores Ziegler-Natta originou de uma nova combinação de doadores de elétrons. Os ésteres mencionados anteriormente foram substituídos por alquil ftalatos (D_i) e alcóxissilanos (D_e), aumentando novamente o patamar de isotaticidade do polipropileno. Além disso, o catalisador era suportado em $MgCl_2$ ativo, o que permitiu a eliminação da etapa de remoção de atático e reduziu a formação de partículas finas durante o processo, aumentando significativamente sua produtividade (GALLI; VECCELLIO, 2001).

O polipropileno formado no processo produtivo é uma réplica morfológica quase perfeita do catalisador Ziegler-Natta heterogêneo utilizado na reação, adotando sua

forma, densidade, textura e porosidade. A replicação das características físicas do catalisador está diretamente relacionada ao fenômeno de crescimento e expansão dos grãos poliméricos, que ocorre sobre a matriz catalítica durante a polimerização (RÖNKKÖ et al., 2009).

A quinta geração de catalisadores utiliza 1,3-diéteres como doadores internos de elétrons e apresenta elevada isotaticidade mesmo sem a necessidade de uma base de Lewis externa. Os diéteres, em particular, possuem alta atividade de polimerização, elevado rendimento catalítico, boa resposta à adição de hidrogênio e distribuição de massa molar relativamente estreita (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996).

Diferente dos catalisadores à base de diéter (5ª geração) e ftalato (4ª geração), os sistemas que utilizam succinato como D_i e alcóxissilano como D_e geram uma distribuição de massa molar muito mais larga (de 10 a 15). Além disso, os catalisadores a base de succinato também produzem borracha etileno-propileno com temperatura de transição vítrea menor, o que permite a obtenção de copolímeros heterofásicos com ótimo balanço entre rigidez e impacto. A mistura de doadores internos, como diéter e succinato, por exemplo, também é empregada em vários casos.

Nas últimas décadas, pesquisadores tem procurado substâncias mais potentes para serem utilizadas como doadores de elétrons e levar à sexta geração de catalisadores Ziegler-Natta. No entanto, o advento de legislações que restringem fortemente o teor de substâncias perigosas em materiais como o polipropileno motivou e tornou mais competitivo o uso de sistemas totalmente isentos de ftalato (WANG; HAN; XU, 2019).

A evolução dos catalisadores Ziegler-Natta permitiu não só a obtenção de polímeros com propriedades diferenciadas, mas também a eliminação de algumas restrições de processo, como a separação e recuperação de material atático e a remoção de resíduos metálicos do catalisador. A redução de resíduos catalíticos minimiza problemas de toxicidade, corrosão e envelhecimento precoce das peças finais, além de reduzir a necessidade de investimentos e custos de operação do processo. Este ganho em versatilidade dos ativos viabilizou a expansão da capacidade produtiva do PP (GALLI, 1999).

Os catalisadores utilizados na indústria atualmente se destacam por apresentarem elevada atividade e seletividade; permitirem o controle da microestrutura do polímero (massa molar, distribuição de massas molares e

taticidade); permitirem o controle da macroestrutura do polímero (distribuição do tamanho da partícula, morfologia e porosidade); e permitirem o controle das propriedades finais do polímero (resistência à tração, rigidez, transparência, etc.). Tudo isso resulta em produtos com uma ampla faixa de aplicações (ALAMO, 2003).

3.5.2 Processo de polimerização em massa em meio líquido

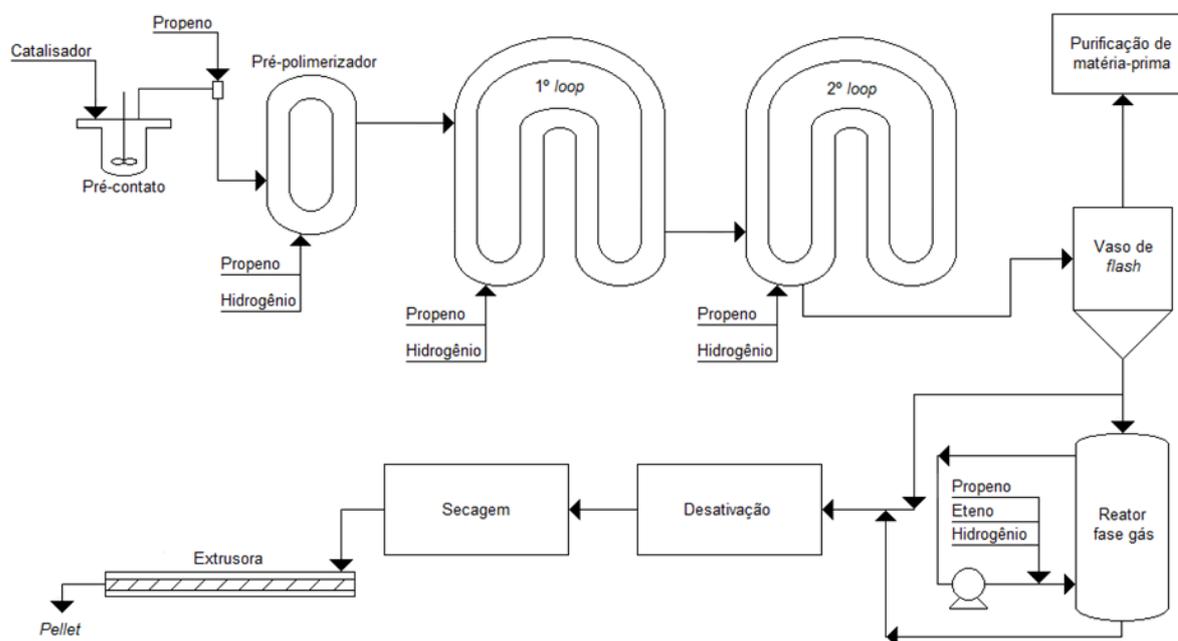
O propeno e o etileno são os monômeros utilizados na obtenção de homo e copolímeros. Para que a polimerização ocorra de forma satisfatória, estes compostos, bem como os gases hidrogênio e nitrogênio utilizados ao longo do processo, devem ter um elevado grau de pureza e serem isentos de venenos para os catalisadores Ziegler-Natta (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996).

O etileno, empregado na produção de copolímeros randômicos e heterofásicos, passa por sistemas de purificação a fim de remover água (que desativa o catalisador) e monóxido de carbono. Uma filtração para evitar o carregamento de materiais particulados para os reatores também é necessária.

De forma análoga, o propeno é separado de frações leves (como o etileno) e passa por sistemas que removem umidade, compostos oxigenados, sulfurados, gás carbônico, arsina, fosfina e metilacetileno, que age como iniciador de ligações cruzadas. Por fim, a corrente de propileno também passa por um processo de filtragem, de forma a evitar o transporte de particulados (MANO; MENDES, 2004; CUNHA, 2010).

A Figura 6 esquematiza o processo simplificado de produção do polipropileno via polimerização em massa (*bulk*) em meio líquido com copolimerização em leito fluidizado.

Figura 6 – Processo de obtenção do polipropileno via polimerização em massa



Fonte: adaptado de (CUNHA, 2010), p 156

Inicialmente, os componentes do sistema catalítico são misturados em um vaso de pré-contato. Após, o catalisador é inserido em um pré-polimerizador, com adição de propeno e gás hidrogênio, para que o mesmo ative e dê início à polimerização, em condições brandas de temperatura. Esta etapa assegura que a estrutura esférica dos catalisadores de morfologia controlada seja mantida, uma vez que o polímero copia a sua forma (RÖNKKÖ et al., 2009).

A carga previamente reagida é transferida por diferença de pressão para o primeiro reator *loop*, onde o polímero que é obtido fica suspenso em propeno no estado líquido, caracterizando uma polimerização *bulk* (CUNHA, 2010; LYONDELLBASELL, [201-?]).

O polipropileno homopolímero formado é continuamente enviado para o segundo reator *loop*, com o objetivo de aumentar o rendimento da reação. Os reatores são alimentados com correntes de propeno fresco e propeno reciclado, separadamente. Em cada fluxo de propeno também é introduzida determinada quantidade de gás hidrogênio, a qual varia de acordo com o índice de fluidez desejado para o produto (inversamente proporcional à massa molar). Caso o objetivo seja produzir polipropileno randômico, os reatores também são alimentados com até 4% de eteno – em relação ao propeno (MAIER; CALAFUT, 1998).

Após, o conteúdo do segundo *loop* é conduzido para um ciclone por meio de uma linha aquecida. Neste equipamento ocorre a vaporização (*flash*) dos gases não reagidos (propeno, propano, gás hidrogênio) por aquecimento e consequente queda de pressão. O propeno evaporado passa por um processo de recuperação para ser reutilizado, já o polímero misturado ao propeno não evaporado pode ter dois destinos: se o objetivo for produzir homopolímero ou copolímero randômico, a massa passa por um sistema de desativação do catalisador (em meio a vapor d'água) e secagem (com auxílio de gás nitrogênio); caso se deseje produzir copolímero heterofásico, o carregamento vai para um reator fase gás e posterior desativação e secagem (PHILLIPS; WOLKOWICZ, 1996).

No reator fase gás ocorre a inserção de propeno, eteno e hidrogênio, junto às partículas porosas de homopolímero ou copolímero randômico que ainda possuem catalisador ativo uniformemente distribuído. Neste meio é formada a EPR, a qual se dispersa na matriz de PP alimentada e gera um copolímero heterofásico com até 40% de borracha (MAIER; CALAFUT, 1998; SEVERN et al., 2005).

Como resultado dos procedimentos citados obtém-se o polipropileno em esferas. Para ser comercializado, o PP ainda passa por procedimento de extrusão, no qual é aditivado e moldado no formato de *pellets*, os quais, finalmente, são estocados em silos de armazenamento e embalados (MANO; MENDES, 2004).

3.5.3 Desvolatilização do polipropileno

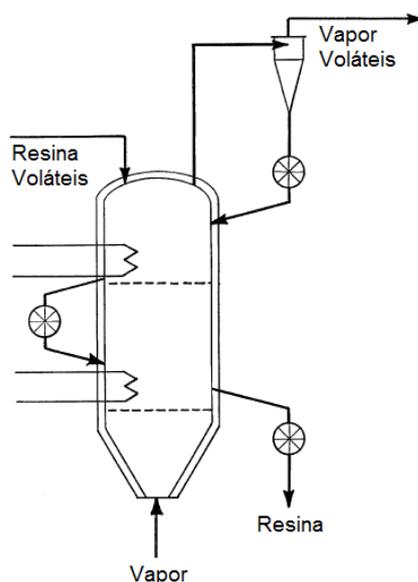
Após qualquer processo de polimerização, a macromolécula obtida pode absorver monômeros não reagidos e conter um pequeno teor de oligômeros de baixa massa molar, carregando-os consigo (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V., 2018). A solubilidade destes hidrocarbonetos na resina depende da cristalinidade da mesma (quanto maior a cristalinidade, menor a inserção de voláteis), das condições de temperatura e pressão do meio e da massa molar dos gases presentes (GUARITA, 2005).

Para que parte destes compostos sejam eliminados do produto, a corrente que sai do reator é enviada para equipamentos que realizam um processo chamado de desvolatilização (composto pelas etapas de desativação e secagem mostradas na Figura 6). Os principais objetivos desta etapa são: recuperar monômeros não reagidos; reduzir emissões atmosféricas até níveis aceitos pelo órgão ambiental;

evitar explosões em silos de estocagem e equipamentos de processo; retirar oligômeros, melhorando propriedades mecânicas; reduzir odores de hidrocarbonetos e inativar o catalisador mediante injeção de água (ALBALAK, 1996).

A separação de voláteis pode ser realizada com o polímero no estado sólido, através de processos de secagem, ou no estado fundido, pela remoção através de ventilação de extrusoras. Em processos de polimerização em massa em meio líquido, é comum que seja utilizado desvolatilizador em leito descendente com vapor em contracorrente, conforme mostra a Figura 7 (MONTEDISON S.P.A., 1982).

Figura 7 – Desvolatilizador em leito descendente com vapor em contracorrente



Fonte: adaptado de (MONTEDISON S.P.A., 1982)

A desvolatilização envolve gradiente de concentração na remoção de compostos da matriz polimérica, ou seja, faz uso da difusão. No processo ilustrado pela Figura 7, os hidrocarbonetos se difundem através do polímero até a região de fronteira onde, por convecção, são retirados do mesmo. Ou seja, ao ser alimentado pela extremidade superior do desvolatilizador, o polímero entra contato com vapor em contracorrente, que auxilia na remoção de voláteis mediante convecção. Como resultado desta etapa, obtém-se uma resina polimérica com menor teor de COVs e uma corrente de vapor que carrega os compostos eliminados (ALBALAK, 1996).

A difusão dos voláteis presentes em resinas depende: da temperatura de operação, uma vez que em temperaturas próximas às de transição vítrea a difusividade varia devido ao relaxamento das cadeias poliméricas; da heterogeneidade do material devido a blendas poliméricas ou presença de aditivos;

da massa molar do polímero; da orientação das cadeias; da presença de ligações cruzadas e da cristalinidade (BLÉVEC; BARTHEL; BRIENS, 2000).

Guarita (2005), ao estudar a remoção de voláteis do polietileno em desvolatilizadores com leito descendente, concluiu que a eficiência do equipamento é significativamente afetada pela velocidade relativa entre o polímero e o gás que por ele passa. Além disso, a modelagem destes aparelhos revelou eficiência de desvolatilização semelhante quando vapor ou nitrogênio são utilizados como gases. O emprego de vapor, no entanto, exige a existência de uma unidade de secagem do polímero final.

Adicionalmente às etapas usuais de desvolatilização citadas anteriormente, Sabic Global Technologies B. V. (2018) explica que processos usualmente chamados de ventilação, desgaseificação ou purga são empregados em alguns casos na redução do teor de emissões pouco voláteis de pellets ou pó de polipropileno. Estes procedimentos consistem basicamente no aumento da temperatura por tempo determinado, o que pode ser feito mediante alimentação contínua do polímero em um silo, preferencialmente em contracorrente a um gás aquecido como nitrogênio ou ar. Considerando que este é um passo adicional à produção do PP, sua utilização eleva o custo do polímero. A depender do tempo de exposição do material à temperatura, o mesmo pode sofrer degradação parcial e ter sua coloração afetada.

3.6 CONTROLE DE EMISSÕES VOLÁTEIS NO POLIPROPILENO

De acordo com Koppmann (2007), compostos orgânicos voláteis (COV) são substâncias orgânicas que possuem pressão de vapor maior que 10 Pa a 25°C, ponto de ebulição de até 260°C à pressão atmosférica e 15 ou menos átomos de carbono. Esta definição engloba uma grande gama de moléculas a base de carbono, como aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos leves.

Quando emitidas, estas substâncias podem ser consideradas poluentes do ar – tanto em ambientes fechados, quanto em espaços abertos – e impactar a saúde das pessoas expostas ao meio. Se tratando de poluição em locais fechados, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos descreve que COV são substâncias químicas orgânicas cuja composição permite que elas evaporem sob condições atmosféricas internas de temperatura e pressão (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2020).

Geralmente, quanto menor o ponto de ebulição de um composto, mais volátil ele é e mais facilmente ele será emitido de um produto ou superfície para o ar (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989). Por isso, a Organização Mundial da Saúde classificou a volatilidade de compostos orgânicos de acordo com seus pontos de ebulição, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Poluentes de ambientes fechados

Descrição	Abreviação	Intervalo de ponto de ebulição (°C)	Exemplos de compostos
Compostos orgânicos muito voláteis (gases)	COMV	<0 a 50-100	Propano, butano, cloreto de metila
Compostos orgânicos voláteis	COV	50-100 a 240-260	Formaldeído, d-limoneno, tolueno, acetona, etanol, 2-propanol, hexanal
Compostos orgânicos semivoláteis	COSV	240-260 a 380-400	Pesticidas, clordano, plastificantes (ftalatos), retardantes de chama

Fonte: adaptado de (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989)

COMV são encontrados quase inteiramente como gases no ar, o que torna difícil a sua determinação. Já COV e COSV constituem apenas uma pequena fração do ar total presente em um ambiente fechado, pois a maior parte das moléculas estará aprisionada nos materiais sólidos e líquidos que os contêm ou em superfícies, como poeira, móveis e peças (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2020).

Devido ao seu potencial tóxico e possível odor desagradável, a presença de substâncias voláteis vem sendo monitorada nos mais variados tipos de materiais e aplicações (FREIRE et al., 2008). Nesta linha, o apelo pela saúde dos clientes fez com que empresas do setor automotivo se preocupassem com as emissões geradas pelos polímeros que fazem parte do revestimento interno de veículos (BLEDZKI; KESSLER; LIESER, 1999).

A determinação de emissões voláteis se faz importante na prevenção de efeitos que COV podem provocar ao motorista, como sonolência, desconforto, irritação na

garganta, dores de cabeça, náuseas, etc. (PIZZITOLA; MACHADO; WIEBECK, 2011). A depender das condições de exposição do automóvel, o PP também pode emitir COSV – constituídos de mais de 16 carbonos –, os quais geram uma sensação pegajosa na superfície de peças ou condensam sobre o para-brisa. Este fenômeno de embaçamento, chamado de *fogging*, pode obstruir a transmissão da luz e causar a redução da visibilidade (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V., 2018; WYPYCH, 2017).

Por isso, normas e critérios de aceitação foram estabelecidos para determinar o teor de emissões voláteis provenientes de resinas poliméricas utilizadas na confecção de peças automobilísticas. Dentre estes procedimentos está o PV 3341, que indica que as amostras sejam inseridas em frascos hermeticamente fechados e aquecidas em condições de tempo e temperatura padronizados com auxílio de amostrador *headspace* estático. Os voláteis liberados por este método devem ser analisados por cromatografia a gás e os resultados são calculados com auxílio de curva de calibração de acetona previamente preparada. Este método analisa compostos orgânicos voláteis com cadeias de aproximadamente 4 a 12 carbonos e o resultado é um somatório expresso em microgramas de carbono por grama de amostra (VW, 1995).

Pizzitola, Machado e Wiebeck (2011) utilizaram esta metodologia para determinar o teor de carbono total em compósitos de PP desenvolvidos para veículos. Em sua pesquisa, o valor de $50 \mu\text{gC}\cdot\text{g}^{-1}$ foi empregado como limite máximo para que as emissões voláteis das resinas ainda se mantivessem em critérios aceitos pelo mercado visado. Esta meta foi definida levando em consideração o volume, características e tipos de materiais presentes no interior de um automóvel.

Com o objetivo de determinar as emissões de carbono provenientes de materiais poliméricos utilizados no interior de automóveis, Silva (2014) implementou o método cromatográfico descrito no procedimento PV 3341, obtendo resultados satisfatórios. A autora também relata que, apesar da cromatografia gasosa ser uma técnica complexa e demorada, permite a quantificação de diversas substâncias quando devidamente calibrada ou associada a um equipamento de identificação de compostos.

O procedimento VDA 278 também é amplamente empregado na determinação de emissões voláteis em peças não-metálicas utilizadas no interior de veículos, aplicando a técnica de dessorção térmica seguida de cromatografia a gás com

espectrometria de massas (CG-EM). O ensaio é dividido em duas etapas: a primeira, chamada de “COV”, é utilizada na determinação do teor de substâncias voláteis e semivoláteis com cadeias de até 25 carbonos e emprega tolueno como calibrante; a segunda etapa, chamada de “FOG”, determina a concentração de substâncias de baixa volatilidade com cadeias de 14 a 32 carbonos e utiliza curva de calibração de hexadecano. Os resultados são expressos em microgramas de substâncias voláteis por grama de amostra e incluem a identificação das substâncias emitidas (VDA, 2011).

Reingruber et al. (2010) utilizaram as técnicas de dessorção térmica e *headspace* estático, seguidas de CG-EM, para avaliar qualitativa e quantitativamente as emissões voláteis de amostras de polipropileno. As condições analíticas recomendadas pelos procedimentos VDA 277 e VDA 278 foram aplicadas. Os autores verificaram que a dessorção térmica permite a introdução de substâncias com pontos de ebulição maiores no sistema cromatográfico, mas requer o controle da geometria da amostra – a emissão depende mais da superfície do que da massa. Já para o *headspace* estático, a emissão foi governada pela relação entre a fase gasosa e a amostra, e não pela evaporação completa dos analitos. A caracterização das substâncias eluídas revelou a presença predominante de alcanos, alcenos e alcinos. Substâncias com mais de 16 carbonos foram detectadas apenas nas amostras preparadas via dessorção térmica.

De acordo com Sabic Global Technologies B. V. (2018), as montadoras de veículos normalmente exigem valores de até $500 \mu\text{g.g}^{-1}$ para FOG. Tendo em vista que estes requisitos se tornarão cada vez mais restritivos, acredita-se que valores de até 350 ou até $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ sejam desejáveis no futuro.

Não só a quantificação, mas também a identificação de substâncias se faz importante na avaliação da real toxicidade das emissões provenientes de materiais não metálicos durante sua via útil. Com este intuito, Bortoluzzi (2007) estudou a degradação térmica do polipropileno a 470°C e, com auxílio da espectrometria de massas, identificou 41 compostos voláteis emitidos pelo material durante o experimento, sendo um deles aromático. Dentre as substâncias identificadas, foram encontrados 79,27% de alcenos, 15,38% de alcanos e 5,34% de dienos.

Conforme Wypych (2017), alcanos, alcenos e alcadienos são os voláteis predominantemente encontrados em análises de polipropileno. Quando estas moléculas possuem menos de 16 átomos de carbono, elas não contribuem para o fenômeno *fogging*, mas participam da formação do odor (que em alguns casos é

ácido). Além disso, o teor de emissões depende mais da superfície da amostra do que da sua massa, variando de acordo com a composição da matéria-prima, presença de aditivos e condições de polimerização e/ou processamento (pressão, temperatura e tempo de residência).

Ribeiro (2012) estudou a influência de diferentes plastificantes e da calcita nas emissões voláteis de composições a base de polipropileno e de copolímeros em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Foi verificado que o aumento da estabilidade térmica do plastificante refletiu no aumento da estabilidade térmica dos compósitos e na redução do efeito *fogging*. Além disso, plastificantes mais viscosos apresentaram menos emissões e, conseqüentemente, levaram a compósitos com menor geração de *fogging*. As emissões voláteis dos compósitos foram pouco afetadas pelo tamanho da partícula da calcita, porém o aumento do teor de carga provocou uma melhora no desempenho de *fogging* dos compósitos.

Segundo Bernstein (2007), a emissão de voláteis em polipropileno é proveniente da desvolatilização e degradação da resina, além da degeneração de aditivos ou resíduos de catalisador do processo. A quantidade e os tipos de COV presentes no polímero depende tanto do material quanto da sua história térmica, podendo ser encontradas substâncias de baixa massa molar, como aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, olefinas leves, éteres, ésteres, água e monóxido de carbono.

Os resultados quantitativos foram expressos em microgramas por grama de amostra ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e foram provenientes da soma de todos os picos presentes nos cromatogramas, ponderada pelos fatores de resposta dos respectivos padrões externos. Também foram obtidos resultados qualitativos, decorrentes da análise dos espectros de massa das substâncias eluídas.

4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

A análise de IF foi realizada conforme norma ASTM D-1238, em Plastômetro Melt Flow Quick Index CEAST e condições padrão para o polipropileno (2,16 kg, 230°C). Para garantir uma melhor homogeneização das amostras (que tratavam de esferas), as mesmas foram quarteadas e aditivadas com uma blenda 1:1 de antioxidantes primário e secundário (Irganox 1010 e Irgafós 168), evitando sua degradação durante o ensaio.

4.4 SOLÚVEIS EM XILENO (SX)

A determinação do teor de solúveis em xileno foi realizada de acordo com a norma ASTM 5492-06 e permitiu a quantificação e separação das frações cristalina e amorfa do polímero. A porção denominada solúvel é composta por polímero amorfo e oligômeros. Já a porção insolúvel é composta pela fração cristalina.

Uma quantidade determinada de amostra (de 3 a 4 g) foi pesada em balança analítica e dissolvida em xileno P.A. (de 300 a 400 mL) a $135 \pm 3^\circ\text{C}$ por 30 minutos com auxílio de sistema de refluxo e agitação magnética. A solução foi resfriada até atingir a temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ para que o material insolúvel fosse precipitado e separado por filtração. Para que a fração insolúvel pudesse ser utilizada em outras análises, o material contido no filtro foi transferido para um copo de béquer junto a 200 mL de acetona P.A. e aquecido até ebulição com agitação. Esta mistura foi novamente filtrada e secada em estufa a vácuo a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ por 60 minutos.

Uma alíquota de 100 mL da fração solúvel, anteriormente filtrada, foi adicionada à 200 mL de acetona P.A. e 200 mL de metanol P.A. com o intuito de precipitar, filtrar e quantificar o polímero amorfo. A fração amorfa contida no filtro também foi secada em estufa para posterior utilização em ensaios. Outra alíquota de 100 mL da fração solúvel original foi evaporada a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ em estufa à vácuo para quantificação do

seu resíduo (solúveis totais). O teor de oligômeros foi obtido indiretamente pela diferença percentual entre solúveis totais e polímero amorfo.

4.5 TEOR DE ETILENO

A determinação do teor de eteno, expresso em percentual de eteno contido na amostra, foi realizada com auxílio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As esferas de copolímero heterofásico foram prensadas de quatro a seis vezes, a 175°C e 30 segundos, para homogeneização. A lâmina formada (espessura de aproximadamente 0,3 mm) foi inserida no equipamento Thermo Scientific modelo Nicolet iS50 e analisada entre os números de onda de 4700 a 400 cm^{-1} . A quantificação do teor de eteno foi realizada mediante integração da banda posicionada entre 775 e 670 cm^{-1} (a qual foi normalizada pela banda que representa a espessura da amostra, entre 4482 e 3950 cm^{-1}).

As frações amorfa e insolúvel, previamente obtidas na análise de solúveis em xileno, também foram ensaiadas. O teor de eteno da fração amorfa foi determinado mediante integração da banda posicionada entre 782 e 654 cm^{-1} (a qual foi normalizada pela banda de propeno, entre 1191 e 1115 cm^{-1}). Já o teor de etileno da fração insolúvel foi calculado pela integração da banda posicionada entre 758 e 702 cm^{-1} (a qual também foi normalizada pela banda que representa a espessura da amostra, entre 4482 e 3950 cm^{-1}).

4.6 VISCOSIDADE INTRÍNSECA (VI) DA FRAÇÃO AMORFA

A fração amorfa, obtida previamente na análise de SX, foi pesada em frasco apropriado (aproximadamente 0,0130 g) e a ela foram acrescentados 15 mL de tetralina estabilizada com butilhidróxitolueno (BHT). O sistema foi submetido a aquecimento por 10 minutos a 145°C e agitação magnética por mais 170 minutos a temperatura ambiente para obtenção da solução polimérica.

A medição da viscosidade intrínseca foi realizada em viscosímetro modelo Ubbelohde, conforme norma ASTM D445. Primeiramente, realizou-se a leitura da viscosidade de 15 mL de tetralina estabilizada, a uma temperatura de $135 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Após limpeza do sistema com xileno P.A., 15 mL da solução polimérica foram inseridos no viscosímetro para análise. Tanto a amostra quanto o solvente puro foram

avaliados 9 vezes. Dentre todas as leituras, foram selecionados 4 valores cuja diferença entre o mais alto e o mais baixo não ultrapassasse 0,1 segundos.

A viscosidade intrínseca das soluções poliméricas das amostras foi determinada pela comparação entre o tempo (t) em que um dado volume das referidas soluções levou para escoar por um tubo capilar e o tempo (t_0) em que o mesmo volume de solvente puro (tetralina estabilizada) levou para escoar pelo mesmo capilar.

4.7 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A análise de cromatografia de permeação em gel foi realizada em equipamento GPC 3D de alta temperatura (Polymer Char GPC IR5) acoplado à três detectores em série: infravermelho IR5 (Polymer Char), viscosimétrico (Polymer Char) e de espalhamento de luz de oito ângulos (Wyatt). A separação via GPC foi realizada usando quatro colunas de leito misto Tosoh de 13 μm a 140°C. A taxa de fluxo e o volume de injeção foram, respectivamente, de 1 mL/min e 200 μL . As amostras (polímero total e frações amorfa e insolúvel obtidas previamente no ensaio de SX) foram dissolvidas a uma concentração de 1 mg/mL em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) estabilizado com 100 ppm de BHT. Para garantir a dissolução completa, as amostras foram mantidas a 160°C por 90 minutos sob agitação magnética rigorosa. O TCB foi utilizado também como fase móvel do sistema cromatográfico. Os valores reportados no capítulo seguinte são a média de análise em triplicada.

A técnica de GPC acoplada ao detector de infravermelho IR5 foi selecionada por ser uma importante ferramenta, não apenas na determinação da massa molar dos polímeros sintetizados, mas também por fornecer informações sobre a distribuição de composição química. Os detectores de infravermelho dispõem de pelo menos dois filtros de interferência: um para medir a absorção global da região C-H e outro para medir a absorção C-H dos grupos metil. Desta forma, é possível mensurar o número de grupos metil por 1.000 átomos de carbono ($\text{CH}_3/1000\text{C}$). Os resultados obtidos são a média das ramificações de cadeia curta para cada valor de massa molar ao longo da distribuição de massa molar (DMM) das amostras (POLYMER CHAR, 2022).

As resinas de homopolímero de PP podem ser produzidas em configurações que resultam em diferentes cristalinidades (isotática, sindiotática ou atática). Não apenas estas variações de taticidade afetam a cristalinidade do polímero, mas também o acréscimo de comonômeros – os quais perturbam a regularidade da cadeia

do polipropileno. A adição de eteno, conforme realizado neste trabalho, resulta em copolímeros de etileno-propileno que interferem nas curvas de distribuição de composição química (SUÁREZ; CABALLERO; COTO, 2010; POLYMER CHAR, 2022).

4.8 FRACIONAMENTO ANALÍTICO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

O fracionamento analítico por cristalização também tem a função de avaliar a distribuição da composição química de copolímeros lineares de etileno α -olefinas. Por meio desta técnica, foi possível fracionar as cadeias poliméricas de acordo com a sua cristalinidade em soluções diluídas. Durante a cristalização, a concentração de polímero em solução foi medida em função da temperatura de cristalização, gerando um perfil de concentração acumulativo. A derivada desse perfil é proporcional à fração de polímero cristalizado em cada intervalo de temperatura e representa a distribuição de cadeias cristalinas na amostra.

Os perfis de distribuição da composição química das amostras foram obtidos utilizando o equipamento Polymer Char CRYSTAF/a-TREF. As amostras foram pesadas em balança analítica ($0,0250 \pm 0,0050$ g) e transferidas para o vaso de análise do instrumento. Os copolímeros de polipropileno foram dissolvidos em 40 mL de TCB a 160°C e mantidos nessa temperatura por 120 minutos para garantir sua dissolução completa. Antes de iniciar o fracionamento, a temperatura foi diminuída para 100°C e mantida por 45 minutos para estabilização. A solução de polímero foi resfriada a 30°C a uma taxa constante de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A amostragem foi realizada em intervalos de tempo regulares. A concentração de cada alíquota de amostra foi determinada em função da temperatura usando um detector de infravermelho em linha (IR4) e gerando a curva integral. Os perfis CRYSTAF mostrados neste trabalho são a forma diferencial da curva integral.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas descritas no capítulo anterior possibilitaram a avaliação das propriedades tidas como especificação, a determinação de emissões voláteis e a investigação da microestrutura das amostras. Tais resultados, assim como a correlação entre eles, são discutidos a seguir.

5.1 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME PV 3341

As Figuras 11, 12, 13 e 14 mostram os cromatogramas das amostras de copolímero heterofásico A, B, C e D, obtidos mediante procedimento PV 3341.

Figura 11 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento PV 3341

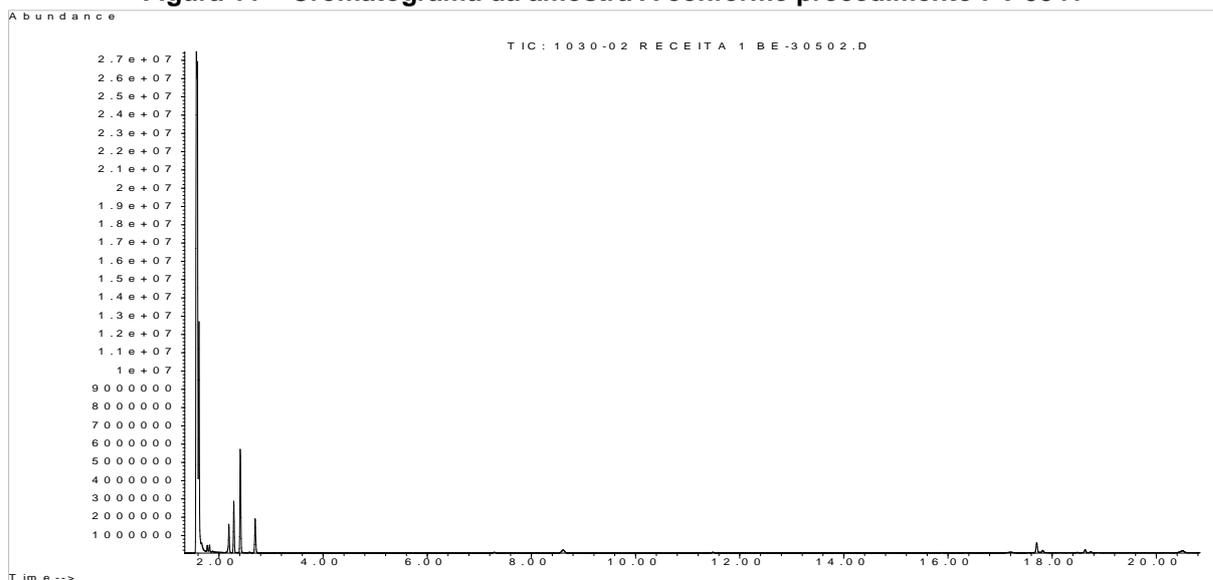


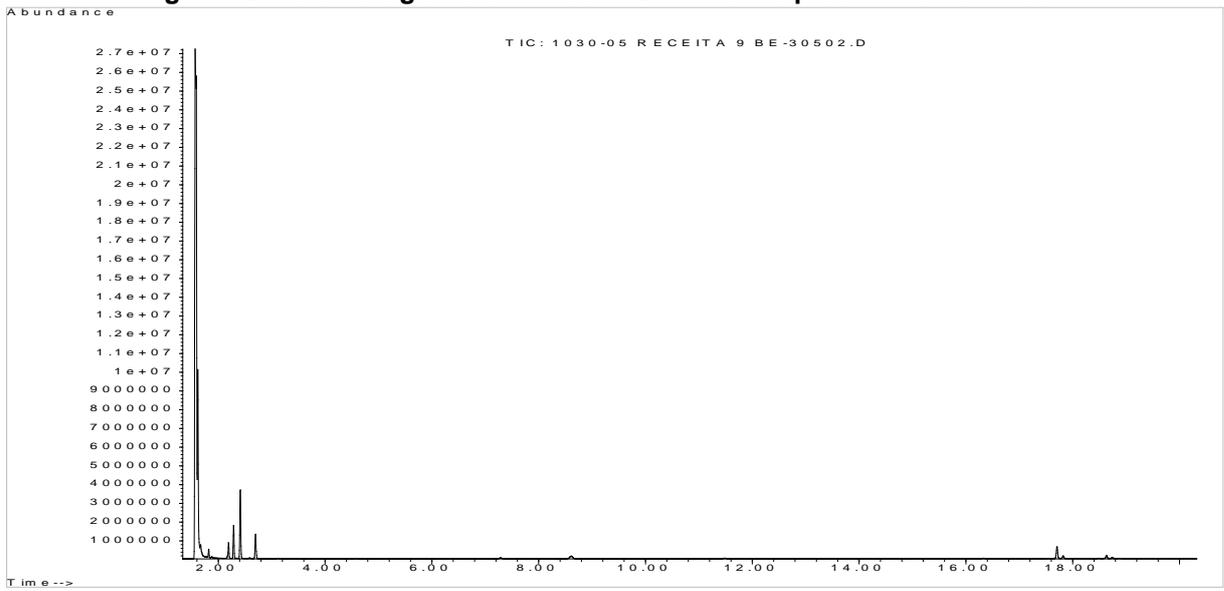
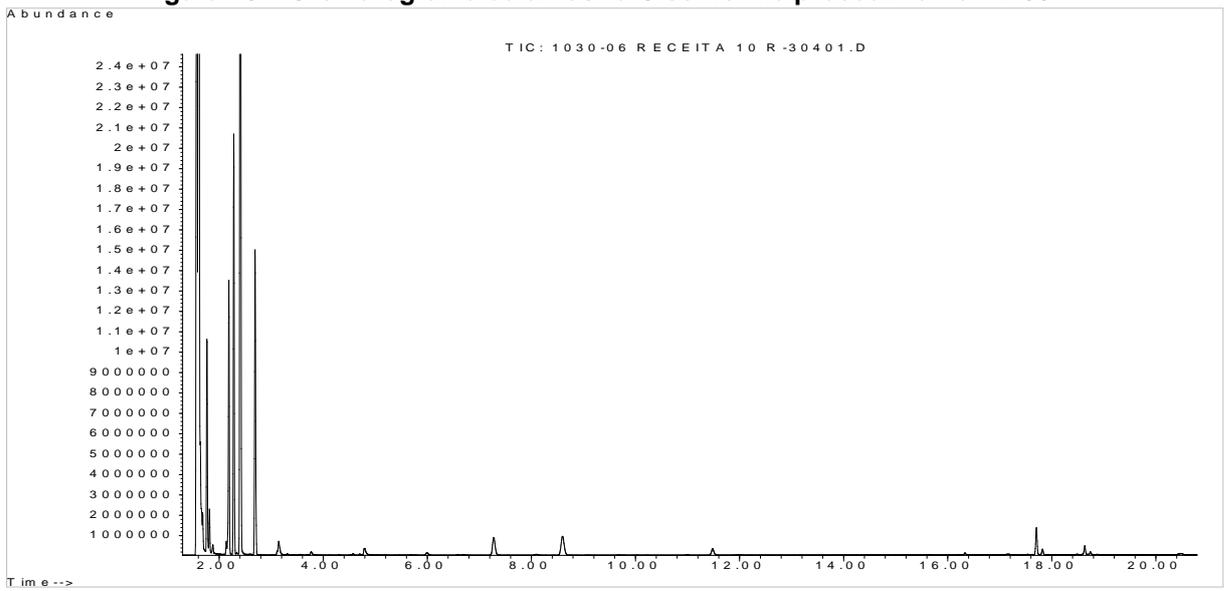
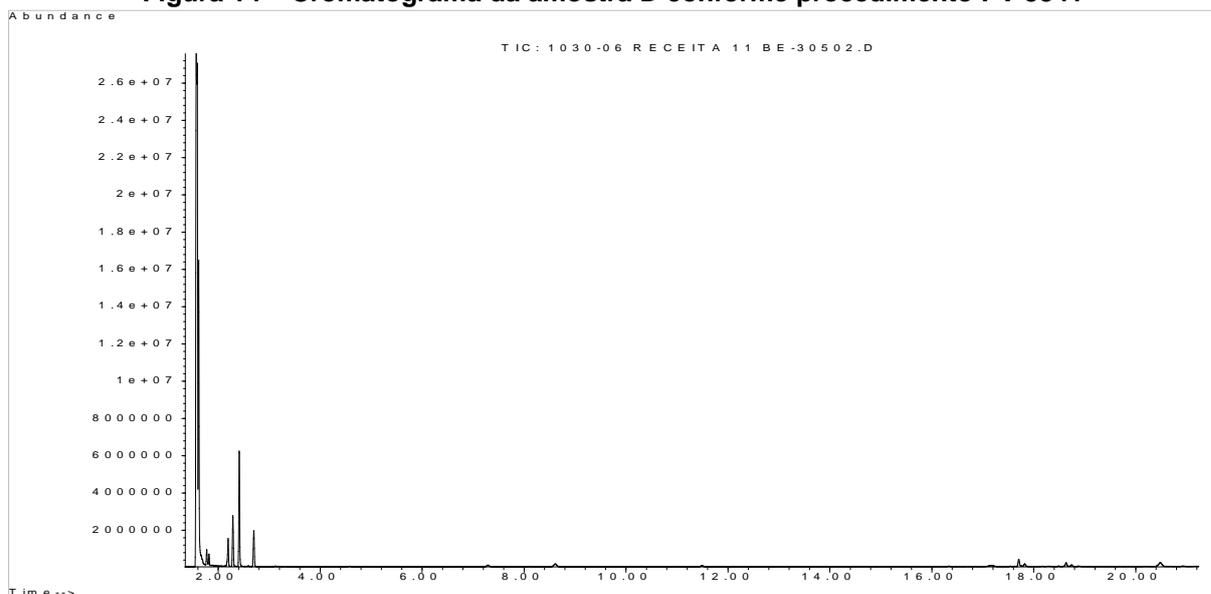
Figura 12 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento PV 3341**Figura 13 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento PV 3341**

Figura 14 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento PV 3341

A Tabela 7 mostra a identificação dos picos presentes nos cromatogramas das Figuras 11, 12, 13 e 14, bem como suas áreas percentuais, tempos de retenção em minutos (T.R.) e o número de átomos de carbono que constituem as moléculas caracterizadas com auxílio da biblioteca de dados do equipamento ($n^{\circ} C$).

Uma vez que a concentração de emissões voláteis foi quantificada a partir do somatório das áreas dos picos detectados nos cromatogramas, também foi possível mensurar a contribuição de cada substância no resultado total. Portanto, o teor de emissões voláteis total e por substância (Conc.), em $\mu\text{gC.g}^{-1}$, também consta na Tabela 7.

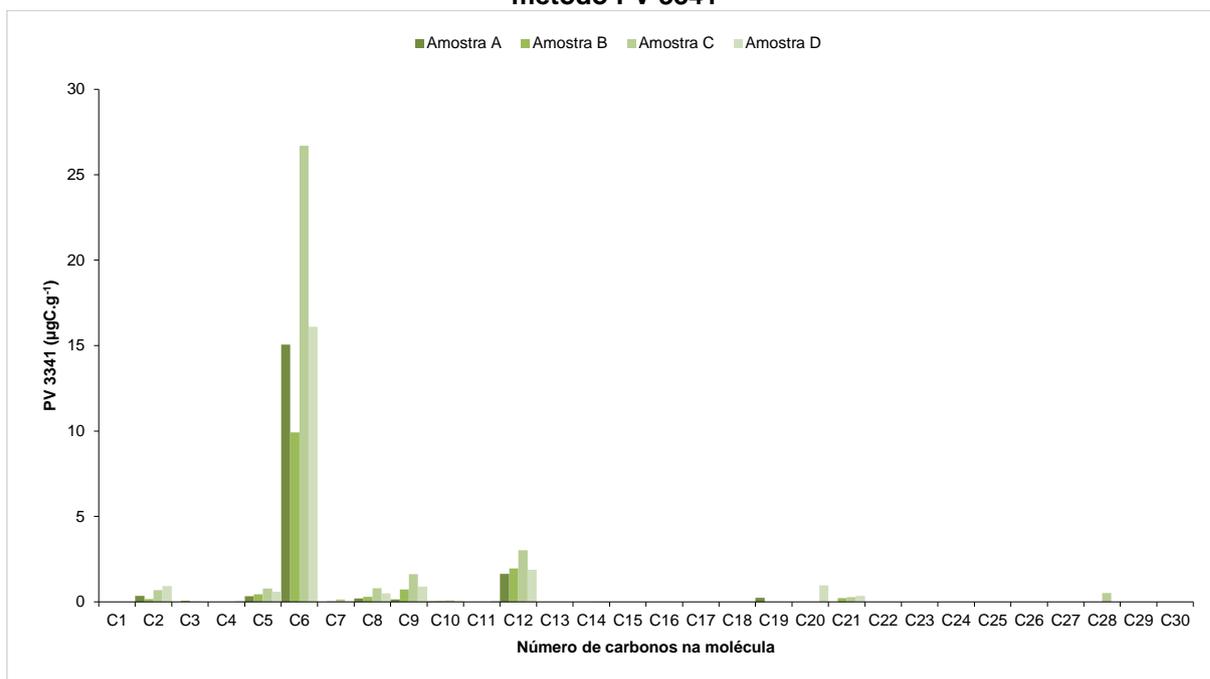
Tabela 7 – Identificação de picos e resultados conforme procedimento PV 3341

Substância	n° C	T.R. (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. ($\mu\text{gC.g}^{-1}$)						
Etanol	C2	1,749	2,0	0,4	1,2	0,2	2,0	0,7	4,2	0,9
2-metil-butano	C5	1,798	1,8	0,3	3,2	0,4	2,3	0,8	2,6	0,6
Acetona	C3	1,869	-	-	0,5	0,1	-	-	-	-
1-propanol	C3	2,123	-	-	-	-	0,1	0,0	-	-
2-metil-pentano	C6	2,185	10,7	1,9	8,1	1,1	8,9	3,1	8,7	1,9
3-metil-pentano	C6	2,266	18,6	3,4	15,7	2,2	15,7	5,4	14,9	3,3
Hexano	C6	2,394	39,2	7,1	33,9	4,7	38,9	13,5	35,4	7,9
Metil-ciclopentano	C6	2,667	14,9	2,7	13,8	1,9	13,3	4,6	12,7	2,8
Ciclohexano	C6	3,104	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0
1-butanol	C4	3,135	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1
2,4-dimetil-pentano	C7	3,144	-	-	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0
3-metil-hexano	C7	3,278	-	-	0,1	0,0	0,1	0,0	-	-
Ciclotetradecano	C14	4,298	-	-	-	-	0,1	0,0	0,1	0,0
2,4-dimetil-hexano	C8	4,552	0,1	0,0	0,5	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1
1-etil-2-metil-ciclopentano	C8	6,600	-	-	-	-	0,1	0,0	-	-
Octano	C8	7,235	0,8	0,1	1,4	0,2	1,7	0,6	1,5	0,3
3-etil-hexano	C8	8,055	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1
2,4-dimetil-heptano	C9	8,515	-	-	4,5	0,6	3,8	1,3	3,0	0,7
2,3-dimetil-heptano	C9	10,921	0,1	0,0	-	-	-	-	-	-
4,5-dietil-octano	C12	10,939	-	-	-	-	-	-	0,1	0,0
4-metil-octano	C9	11,429	0,7	0,1	0,7	0,1	0,9	0,3	1,0	0,2
Decano	C10	16,319	0,2	0,0	0,3	0,0	0,3	0,1	0,2	0,1
Nonadecano	C19	17,098	1,3	0,2	-	-	-	-	-	-
Heneicosano	C21	17,139	-	-	1,5	0,2	0,8	0,3	1,6	0,3
4,6,8-trimetil-1-noneno	C12	17,518	-	-	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
2,3,6,7-tetrametil-octano	C12	17,606	-	-	-	-	0,1	0,0	-	-
3,6-dimetil-decano	C12	17,651	5,5	1,0	8,2	1,1	5,0	1,7	0,1	0,0
4-etil-decano	C12	17,789	1,2	0,2	2,2	0,3	1,3	0,4	5,0	1,1
Dodecano	C12	17,874	1,9	0,3	-	-	-	-	0,1	0,0
Hexil-pentil-éter	C11	18,453	-	-	-	-	-	-	0,2	0,0
5-metil-undecano	C12	18,582	0,6	0,1	2,6	0,4	1,7	0,6	2,1	0,5
3,7-dimetil-decano	C12	18,859	-	-	1,0	0,1	0,6	0,2	0,8	0,2
Eicosano	C20	20,410	-	-	-	-	-	-	4,3	1,0
Octacosano	C28	20,437	-	-	-	-	1,5	0,5	-	-
Total	-	-	100	18,0	100	13,8	100	34,7	100	22,4

De acordo com a Tabela 7, a amostra C apresentou o maior teor de emissões voláteis ($34,7 \mu\text{gC.g}^{-1}$) e a amostra B o menor ($13,8 \mu\text{gC.g}^{-1}$). No entanto, todas as receitas mostraram resultados inferiores a $50 \mu\text{gC.g}^{-1}$ – limite máximo citado por Pizzitola, Machado e Wiebeck (2011).

A fim de facilitar a análise qualitativa dos dados, a Figura 15 mostra a distribuição do teor de emissões voláteis por número de carbonos presentes nas moléculas detectadas e caracterizadas via espectrometria de massas.

Figura 15 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método PV 3341



Diante da Figura 15, observa-se que a maior parte das substâncias eluídas durante a análise possuem cerca de 6 carbonos em sua estrutura e, portanto, pontos de ebulição que as classificam como voláteis de acordo com *World Health Organization* (1989). Isso leva a crer que o ajuste de condições de polimerização e/ou processamento como pressão, temperatura e tempo de residência podem auxiliar na remoção destas moléculas (WYPYCH, 2017; GUARITA, 2005).

Yang, Yang e Licina (2020) avaliaram a emissão de compostos orgânicos voláteis em materiais tipicamente utilizados no interior de veículos quando expostos a temperaturas de 25 e 60°C ao longo do tempo, dentro de uma cabine ventilada. Sua conclusão foi que a concentração total de COV – bem como a concentração individual das substâncias emitidas – é função do tipo de material, temperatura do ar da cabine e tempo. As moléculas predominantemente emitidas pelos materiais foram as alifáticas (como 4-dimetil-heptano, 4-metil-octano e ciclohexano), podendo ser detectadas a 25°C já na primeira hora de exposição. O teor de substâncias emitidas apresentou um aumento significativo quando as amostras foram expostas a 60°C, o que demonstra a dependência entre a temperatura e a difusão de COV.

Em relação à natureza dos compostos caracterizados, foram identificados predominantemente alcanos (com cadeias que variaram de 5 a 28 carbonos), os quais podem ser oriundos de oligômeros presentes nas amostras e corroboram com as

informações publicadas por Wypych (2017). Além disso, foram encontrados picos pouco intensos de álcoois, cetona e éter (com cadeias de 2 a 11 carbonos), os quais podem ser considerados subprodutos ou impurezas provenientes do processo produtivo – conforme proposto por Bernstein (2007).

Utilizando-se os percentuais das áreas dos compostos identificados, verificou-se que os picos mais intensos foram: hexano (2,394 min), 3-metil-pentano (2,266 min), metil-ciclopentano (2,667 min), 2-metil-pentano (2,185 min) e 3,6-dimetil-decano (17,651 min).

Valvassori Filho (2008) avaliou a qualidade do ar interno da cabine de veículos populares, constatando que parte dos compostos voláteis presentes em automóveis são emitidos pelos materiais utilizados no seu acabamento, como o polipropileno. A análise do ar, mediante a técnica de GC-MS, revelou a presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como: n-pentano, 2,7,10-trimetil-dodecano, 2,3,4-trimetil-decano, 3,6-dimetil-undecano, 1,2-dimetil-benzeno, entre outros. Embora os dados encontrados pelo autor não sejam referentes apenas ao PP, mas sim à mistura ocasionada pelas emissões de diferentes materiais, eles se assemelham aos compostos relatados nesta pesquisa.

Reingruber et al. (2010) utilizaram as condições dos procedimentos VDA 277 e VDA 278 para avaliar as emissões voláteis de amostras de pó de polipropileno. Os autores observaram que a técnica de *headspace* estático (VDA 277) não se mostrou tão eficiente quanto a de dessorção térmica (VDA 278) na introdução de substâncias com mais de 16 carbonos no sistema CG-EM, permitindo a detecção de emissões voláteis, mas não de substâncias que ocasionam o efeito *fogging*. Estes dados corroboram com os apresentados no presente trabalho, tendo sido detectadas predominantemente substâncias de baixa massa molar.

5.2 EMISSÕES VOLÁTEIS CONFORME VDA 278

Conforme explanado anteriormente, o procedimento VDA 278 confere dois resultados: COV e FOG. Por isso, os resultados provenientes desta metodologia foram subdivididos nos capítulos que seguem.

5.2.1 COV

As Figuras 16, 17, 18 e 19 mostram os cromatogramas das amostras de copolímero heterofásico A, B, C e D, obtidos mediante procedimento de COV da norma VDA 278.

Figura 16 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento COV VDA 278

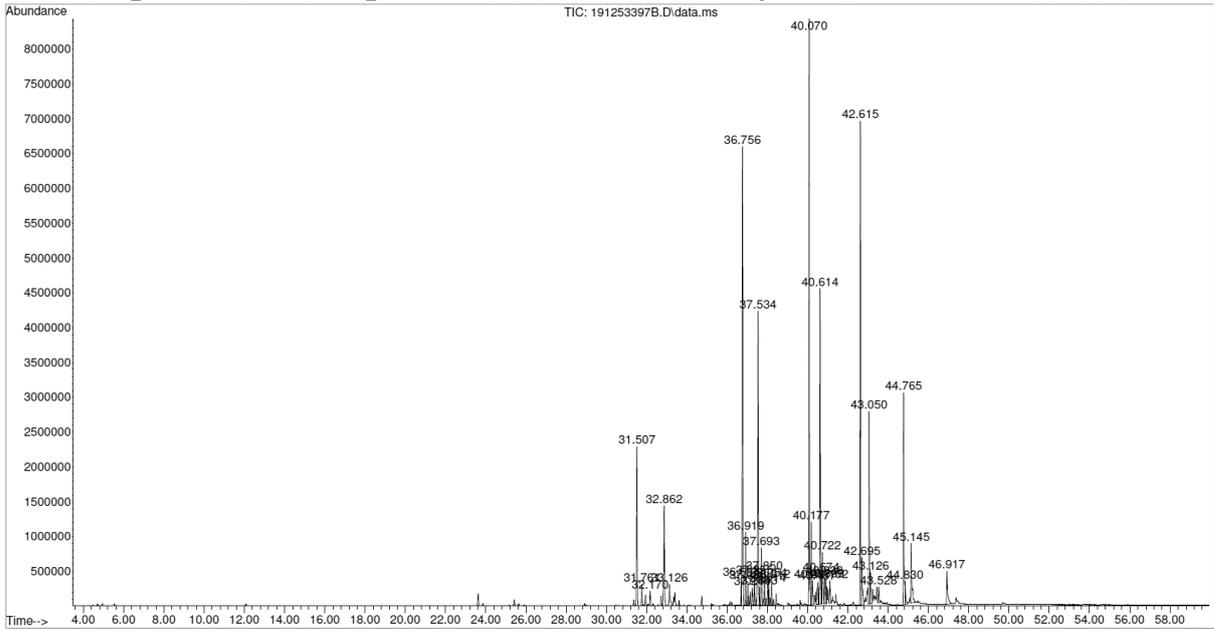


Figura 17 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento COV VDA 278

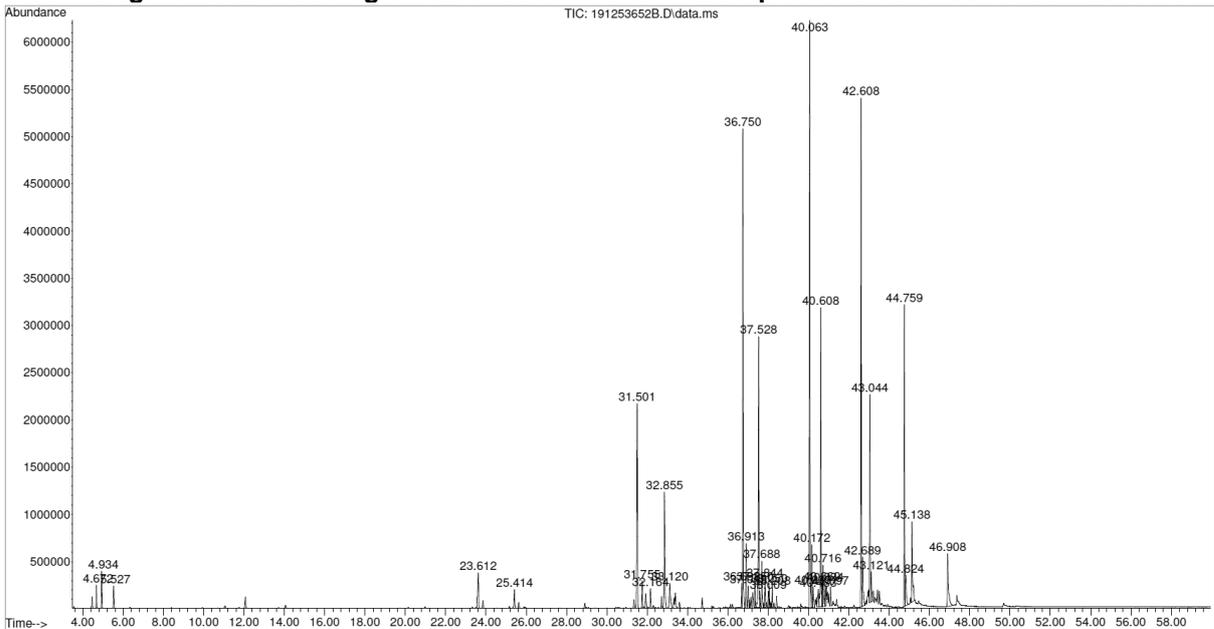


Figura 18 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento COV VDA 278

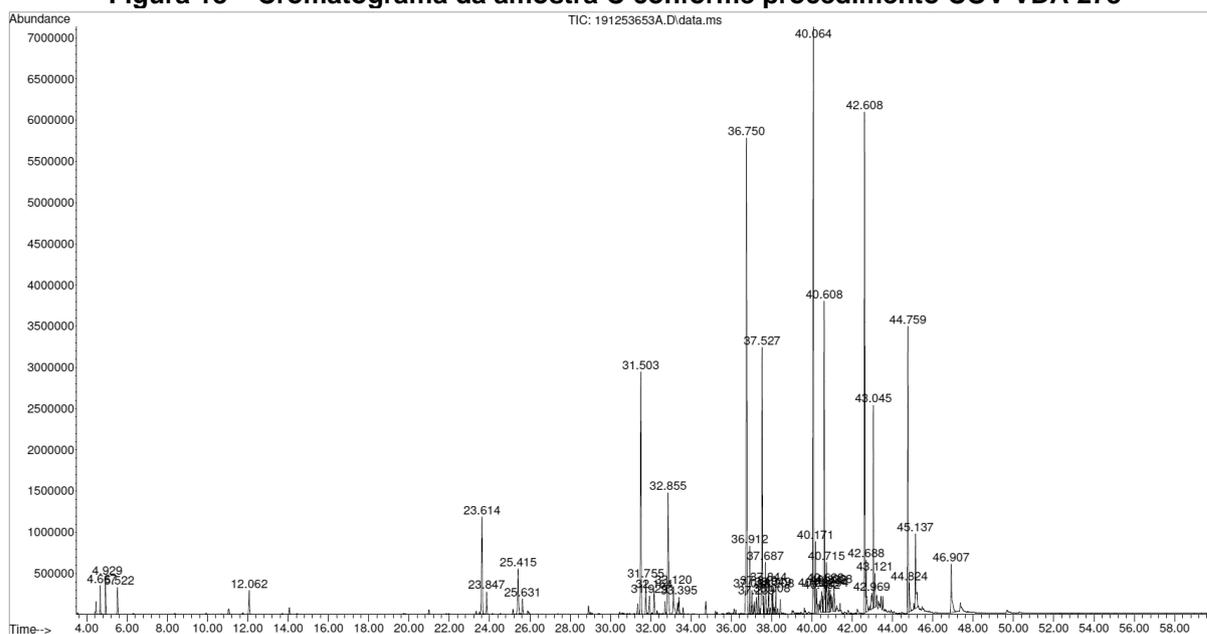
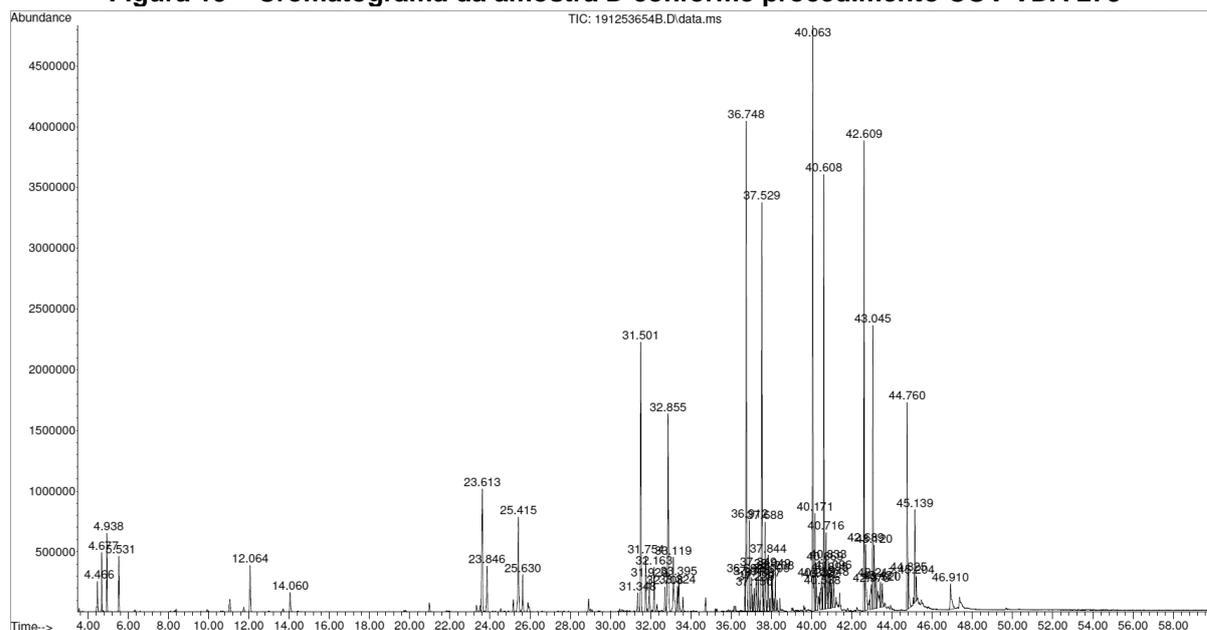


Figura 19 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento COV VDA 278



À primeira vista, as Figuras 16 a 19 já mostram diferenças consideráveis em relação às Figuras 11 a 14. Observa-se que o procedimento COV da norma VDA 278 gerou cromatogramas mais povoados e com picos mais intensos em tempos de retenção maiores – diferente do procedimento PV 3341, que resultou cromatogramas mais limpos e com picos detectados em tempos de retenção menores. Estas diferenças eram esperadas e condizem com as técnicas de amostragem empregadas em cada análise.

A Tabela 8 mostra a identificação dos picos presentes nos cromatogramas das amostras, bem como suas áreas percentuais, tempos de retenção em minutos (T.R.), o número de átomos de carbono que constituem as moléculas caracterizadas com auxílio da biblioteca de dados do equipamento (nº C) e o teor de emissões voláteis total e por substância (Conc.), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tabela 8 – Identificação de picos e resultados via procedimento COV VDA 278

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)						
2-metil-pentano	C6	4,46	-	-	0,2	1	0,2	2	0,4	3
3-metil-pentano	C6	4,67	-	-	0,4	3	0,5	4	0,8	6
Hexano	C6	4,93	-	-	0,7	4	0,6	5	0,9	7
Metil-ciclopentano	C6	5,52	-	-	0,5	3	0,5	4	0,7	6
Octano	C8	11,05	-	-	-	-	0,1	1	0,2	2
2,4-dimetil-heptano	C9	12,06	-	-	0,3	2	0,6	5	0,9	7
4-metil-octano	C9	14,06	-	-	-	-	0,2	2	0,4	3
Decano	C10	20,98	-	-	-	-	0,1	1	0,2	1
Alifático	-	23,61	-	-	1,0	6	2,4	21	2,4	18
4-etil-decano	C12	23,62	0,3	3	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	23,85	-	-	0,2	1	0,6	5	0,8	6
Hexil pentil éster ácido sulfuroso	C11	25,16	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Hexil neopentil éster ácido oxálico	C13	25,16	-	-	-	-	-	-	0,2	2
Alifático	-	25,41	-	-	0,5	3	1,2	10	1,9	14
4-metil-undecano	C12	25,42	0,2	1	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	25,63	-	-	-	-	-	-	0,7	5
2,6-dimetil-decano	C12	25,63	-	-	0,2	1	-	-	-	-
3,6-dimetil-decano	C12	25,63	-	-	-	-	0,4	3	-	-
3,7-dimetil-decano	C12	25,89	-	-	-	-	-	-	0,2	1
Dodecano	C12	28,91	-	-	-	-	0,2	2	0,2	2
2-metil-dodecano	C13	31,35	-	-	-	-	0,2	2	-	-
3-metil-dodecano	C13	31,35	-	-	-	-	-	-	0,3	2
10-metil-eicosano	C21	31,35	-	-	0,2	1	-	-	-	-
2,6,11,15-tetrametil-hexadecano	C20	31,36	0,2	1	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	31,50	4,2	33	5,3	32	5,7	49	4,7	35
Alifático	-	31,75	0,5	4	0,7	4	0,8	7	0,9	7
4,6-dimetil-dodecano	C14	31,93	-	-	0,4	3	-	-	-	-
Alifático	-	31,94	0,3	3	-	-	0,5	4	0,6	5
Alifático	-	32,16	0,4	3	0,5	3	0,5	4	0,7	5
2,3,5-trimetil-decano	C13	32,71	-	-	0,3	2	-	-	-	-
3,5-dimetil-undecano	C13	32,71	-	-	-	-	0,3	2	0,4	3
2,6-dimetil-decano	C12	32,72	0,2	2	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	32,86	2,7	21	3,1	19	2,9	25	3,7	28
Alifático	-	33,13	0,8	7	0,9	6	0,9	8	1,4	11
Alifático	-	33,32	-	-	-	-	-	-	0,4	3
3,3-dimetil-hexano	C8	33,33	-	-	-	-	0,2	2	-	-
3-etil-3-metil-heptano	C10	33,33	-	-	0,3	2	-	-	-	-

**Tabela 8 – Identificação de picos e resultados via procedimento COV VDA 278
(continuação)**

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. (µg.g ⁻¹)						
Alifático	-	38,05	0,5	4	-	-	-	-	-	-
8-metil-heptadecano	C18	38,05	-	-	0,4	3	-	-	0,5	4
Pentacosano	C25	38,05	-	-	-	-	0,4	4	-	-
Alifático	-	38,13	0,2	2	-	-	-	-	-	-
2-metil-pentadecano	C16	38,13	-	-	-	-	0,2	1	-	-
5-propil-tridecano	C16	38,13	-	-	-	-	-	-	0,2	2
2-bromo-dodecano	C12	38,21	-	-	0,4	2	-	-	-	-
Hexadecano	C16	38,21	-	-	-	-	0,4	3	-	-
8-metil-heptadecano	C18	38,21	0,5	4	-	-	-	-	0,5	4
Hexadecano	C16	38,29	0,1	1	-	-	-	-	0,2	1
Hexadecano	C16	38,42	0,2	2	0,2	1	0,2	2	0,2	1
Alifático	-	40,06	12,4	98	10,9	67	10,4	89	7,5	56
Alifático	-	40,17	1,5	12	1,2	7	1,2	10	1,1	8
2,6,10,15-tetrametil-heptadecano	C21	40,23	-	-	-	-	-	-	0,5	4
Alifático	-	40,23	0,6	5	0,5	3	0,5	4	-	-
Heneicosano	C21	40,34	-	-	-	-	0,2	1	-	-
Hexadecano	C16	40,34	-	-	-	-	-	-	0,2	1
1-iodo-nonano	C9	40,35	0,2	2	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	40,40	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Pentadecano	C15	40,40	-	-	-	-	-	-	0,2	2
Heneicosano	C21	40,40	-	-	-	-	0,2	2	-	-
Heptacosano	C27	40,41	0,3	2	-	-	-	-	-	-
Heptacosano	C27	40,48	-	-	-	-	-	-	0,6	4
Alifático	-	40,49	0,7	5	0,5	3	0,5	5	-	-
Alifático	-	40,54	0,4	3	-	-	-	-	-	-
Hexadecano	C16	40,54	-	-	-	-	0,3	3	0,3	2
Heptacosano	C27	40,54	-	-	0,3	2	-	-	-	-
Alifático	-	40,61	6,5	51	5,5	34	5,2	45	5,5	41
Alifático	-	40,67	0,5	4	-	-	0,4	4	0,5	4
Pentacosano	C25	40,67	-	-	0,4	3	-	-	-	-
Alifático	-	40,72	1,4	11	1,1	7	1,2	10	1,4	10
Alifático	-	40,83	0,7	5	0,5	3	0,6	5	0,8	6
Hexadecano	C16	40,89	-	-	-	-	0,4	4	-	-
Heneicosano	C21	40,89	-	-	0,4	3	-	-	-	-
Alifático	-	40,89	0,5	4	-	-	-	-	-	-
1-iodo-octadecano	C18	40,90	-	-	-	-	-	-	0,5	4
Alifático	-	40,95	0,4	3	-	-	-	-	-	-
3,5-dimetil-dodecano	C14	40,95	-	-	0,3	2	-	-	-	-
Eicosano	C20	40,95	-	-	-	-	-	-	0,4	3
10-metil-eicosano	C21	40,95	-	-	-	-	0,3	3	-	-
Pentadecano	C15	41,00	-	-	-	-	0,3	3	-	-
Heneicosano	C21	41,00	-	-	0,3	2	-	-	0,4	3
Alifático	-	41,01	0,3	3	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	41,10	0,6	5	0,5	3	0,6	5	0,7	5
1-iodo-octadecano	C18	41,23	0,2	2	-	-	-	-	-	-

**Tabela 8 – Identificação de picos e resultados via procedimento COV VDA 278
(continuação)**

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. (µg.g ⁻¹)						
Eicosano	C20	41,23	-	-	-	-	0,2	2	-	-
8-hexil-pentadecano	C21	41,23	-	-	-	-	-	-	0,3	2
Octacosano	C28	41,23	-	-	0,2	1	-	-	-	-
3-metil-tridecano	C14	41,40	-	-	-	-	-	-	0,3	2
2,6,10,15-tetrametil-heptadecano	C20	41,40	-	-	0,2	1	0,2	2	-	-
Octacosano	C28	41,40	0,3	2	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	42,61	9,3	73	9,4	58	8,6	74	5,7	42
Alifático	-	42,69	1,4	11	1,4	8	1,3	11	1,3	10
Alifático	-	42,87	-	-	-	-	0,1	1	0,3	2
2-metil-pentadecano	C16	42,87	0,2	1	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	42,97	0,7	5	0,7	4	0,7	6	0,7	5
Alifático	-	43,04	4,1	33	4,3	26	3,8	32	4,0	30
Alifático	-	43,12	0,9	7	0,9	6	0,9	8	1,1	8
Heneicosano	C21	43,22	-	-	-	-	-	-	0,6	5
Alifático	-	43,23	0,5	4	0,5	3	0,5	4	-	-
Eicosano	C20	43,30	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Docosano	C22	43,30	-	-	-	-	0,3	2	-	-
Heptacosano	C27	43,30	-	-	-	-	-	-	0,3	2
Pentacosano	C25	43,31	0,2	2	-	-	-	-	-	-
Heptacosano	C27	43,34	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Eicosano	C20	43,34	-	-	-	-	0,2	2	-	-
2-metil-hexadecano	C17	43,35	0,2	1	-	-	-	-	0,2	2
2-metil-hexadecano	C17	43,42	-	-	-	-	0,5	4	-	-
Octacosano	C28	43,42	-	-	-	-	-	-	0,6	4
Alifático	-	43,43	0,6	4	0,5	3	-	-	-	-
Heptacosano	C27	43,52	-	-	-	-	0,4	3	-	-
10-metil-eicosano	C21	43,52	-	-	-	-	-	-	0,5	4
Hentriacontano	C31	43,52	-	-	0,4	3	-	-	-	-
Alifático	-	43,53	0,5	4	-	-	-	-	-	-
Heneicosano	C21	43,63	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Heptacosano	C27	43,63	-	-	-	-	-	-	0,2	2
Hentriacontano	C31	43,63	-	-	-	-	0,2	1	-	-
Eicosano	C20	43,64	0,2	1	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	44,76	4,3	34	5,5	34	4,6	40	2,7	20
Alifático	-	44,82	0,7	5	0,8	5	0,7	6	0,7	5
Octadecano	C18	45,06	-	-	0,3	2	-	-	-	-
Tetratriacontano	C34	45,06	-	-	-	-	-	-	0,3	2
Alifático	-	45,07	0,2	2	-	-	0,3	3	-	-
Alifático	-	45,14	1,9	15	2,5	15	2,1	18	1,7	13
Tetratriacontano	C34	45,20	-	-	-	-	-	-	0,5	4
4,6-dimetil-dodecano	C14	45,28	-	-	-	-	0,2	1	-	-
Heptadecano	C17	45,29	0,1	1	0,2	1	-	-	-	-
Octadecano	C18	45,46	-	-	-	-	0,2	1	-	-
Octacosano	C28	45,46	-	-	-	-	-	-	0,2	1
2,6,10,14-tetrametil-hexadecano	C20	45,47	0,1	1	-	-	-	-	-	-

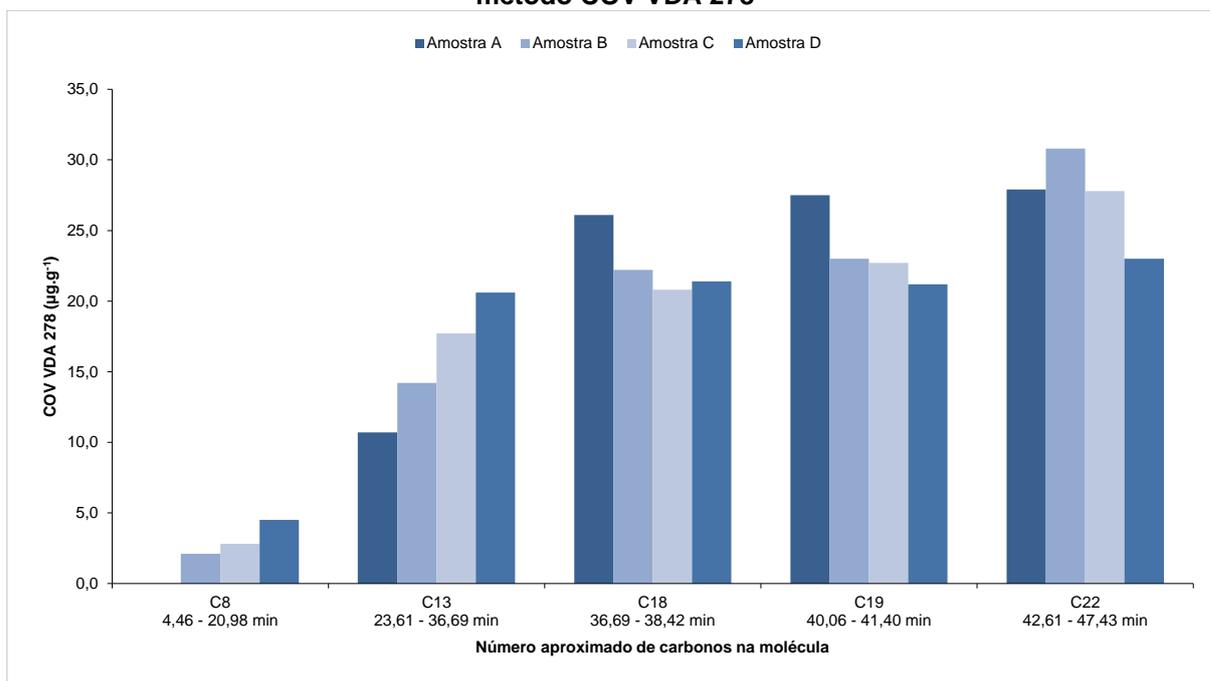
Tabela 8 – Identificação de picos e resultados via procedimento COV VDA 278 (conclusão)

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						
Heneicosano	C21	45,47	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Alifático	-	46,91	1,3	10	1,9	12	1,6	14	0,8	6
Hentriacontano	C31	47,36	-	-	-	-	-	-	0,3	2
Alifático	-	47,37	-	-	0,7	4	-	-	-	-
Tetatriacontano	C34	47,37	0,5	4	-	-	0,3	3	-	-
2-metil-hexadecano	C17	47,43	-	-	-	-	0,3	2	-	-
Pentacosano	C25	47,43	-	-	-	-	-	-	0,3	2
Total de substâncias (<1 ppm) acima da linha de base	-	-	7,6	60	7,8	48	8,2	70	8,9	66
Total	-	-	100	790	100	613	100	859	100	746

De acordo com a Tabela 8, a amostra C apresentou o maior teor de emissões voláteis e semivoláteis ($859 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e a amostra B o menor ($613 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), assim como observado no procedimento PV 3341.

A fim de facilitar a análise qualitativa dos dados, a Figura 20 mostra a distribuição do teor de emissões voláteis e semivoláteis por número médio de carbonos presentes nas moléculas detectadas e caracterizadas via espectrometria de massas. Uma vez que os picos mais intensos foram caracterizados apenas como alifáticos, para a construção do gráfico inferiu-se que seu número de carbonos seria próximo ao das moléculas adjacentes presentes nos cromatogramas e que puderam ser caracterizadas.

Figura 20 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método COV VDA 278



Diante da Figura 20, observa-se que o número médio de carbonos aumentou com o decorrer do tempo de análise. Este comportamento era esperado, dado que na cromatografia a gás o tempo de eluição é inversamente proporcional à volatilidade dos analitos. Além disso, pode-se verificar que as substâncias de cadeias supostamente mais longas foram as principais contribuintes para os resultados de emissões voláteis e semivoláteis, havendo uma tendência crescente: quanto maior o tempo de retenção, maior a intensidade dos picos (especialmente de C18 a C22). A exceção foi a amostra D – produzida com um catalisador Y, diferente das demais – que apresentou concentrações de emissões voláteis homogêneas de C13 a C22.

Em relação à natureza dos compostos que puderam ser caracterizados, foram predominantemente detectados alcanos com cadeias que variaram de 6 a 34 carbonos. Além disso, foram encontrados picos pouco intensos de álcoois, cetona e compostos de função orgânica mista (ésteres, ácidos carboxílicos, ácidos sulfurosos e halogenados) com cadeias que variaram de 11 a 16 carbonos, semelhante ao encontrado no experimento PV 3341. Mais uma vez, estes compostos podem ser considerados subprodutos ou impurezas provenientes do processo produtivo, como o sistema catalítico que apresenta halogênios em sua composição.

Utilizando-se os percentuais das áreas dos compostos detectados, verificou-se que os picos mais intensos foram caracterizados como alifáticos e apresentaram

tempos de retenção de 36,75, 37,53, 40,06, 40,61 e 42,61 minutos. Dentre os picos que puderam ser caracterizados, os mais intensos foram: 3-metil-pentano (4,67 min), metil-ciclopentano (5,52 min), 2,4-dimetil-heptano (12,06 min), 2,3,6-trimetil-decano (36,70 min) e heptacosano (40,48 min).

Bortoluzzi (2007), ao estudar a degradação térmica do PP isotático a 470°C, detectou predominantemente alcenos, além de alcanos, dienos e um aromático, sendo os compostos majoritários: 2,4-dimetil-1-hepteno, 2-metil-1-penteno, 2,3-dimetil-hexano, n-pentano e 1,3,5-trimetil-ciclohexano. As divergências encontradas entre os resultados da autora mencionada e os do presente trabalho provavelmente se devem as diferentes condições analíticas empregadas, como a temperatura de preparo das amostras.

5.2.2 FOG

As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os cromatogramas das amostras de copolímero heterofásico A, B, C e D, obtidos mediante procedimento de FOG da norma VDA 278.

Figura 21 – Cromatograma da amostra A conforme procedimento FOG VDA 278

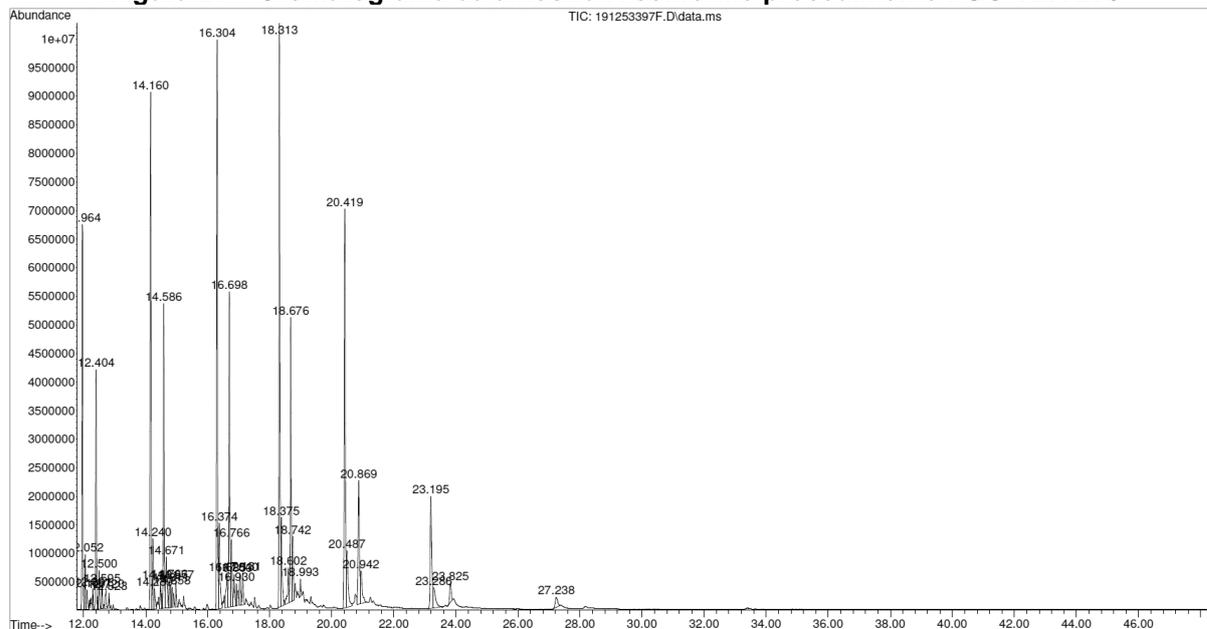


Figura 22 – Cromatograma da amostra B conforme procedimento FOG VDA 278

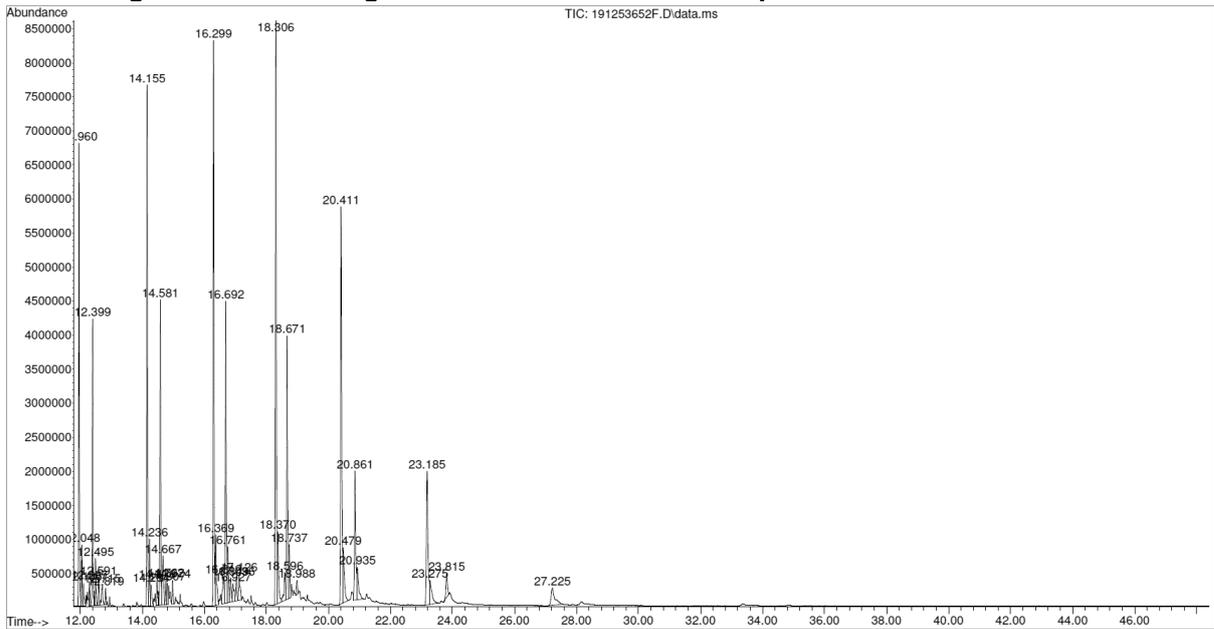


Figura 23 – Cromatograma da amostra C conforme procedimento FOG VDA 278

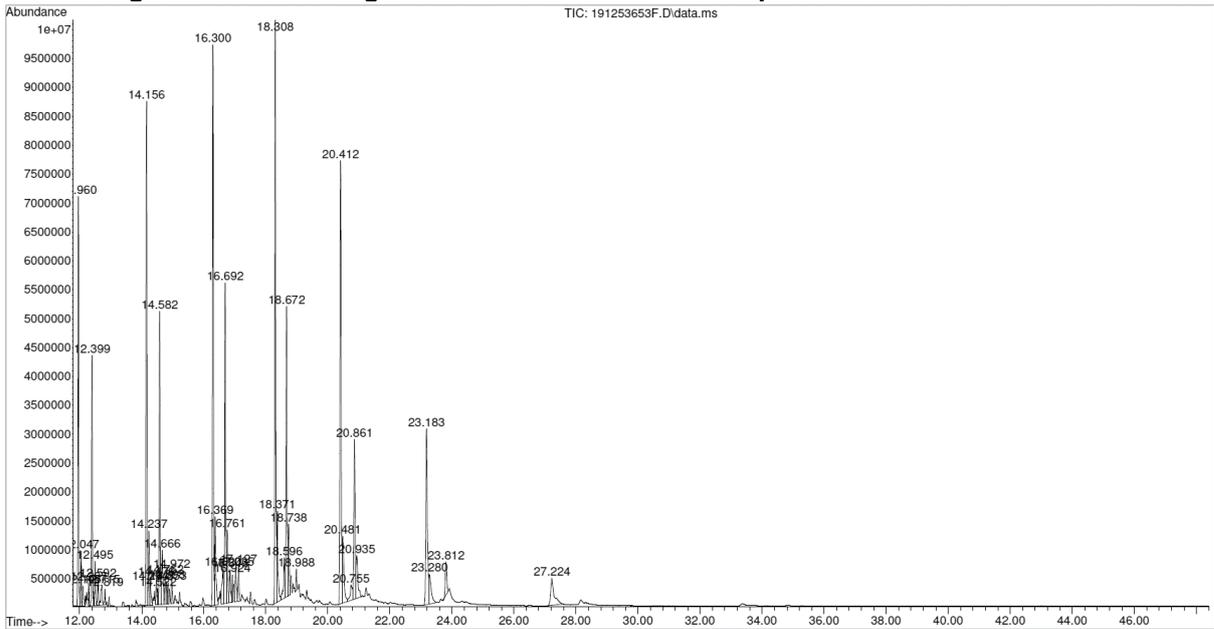
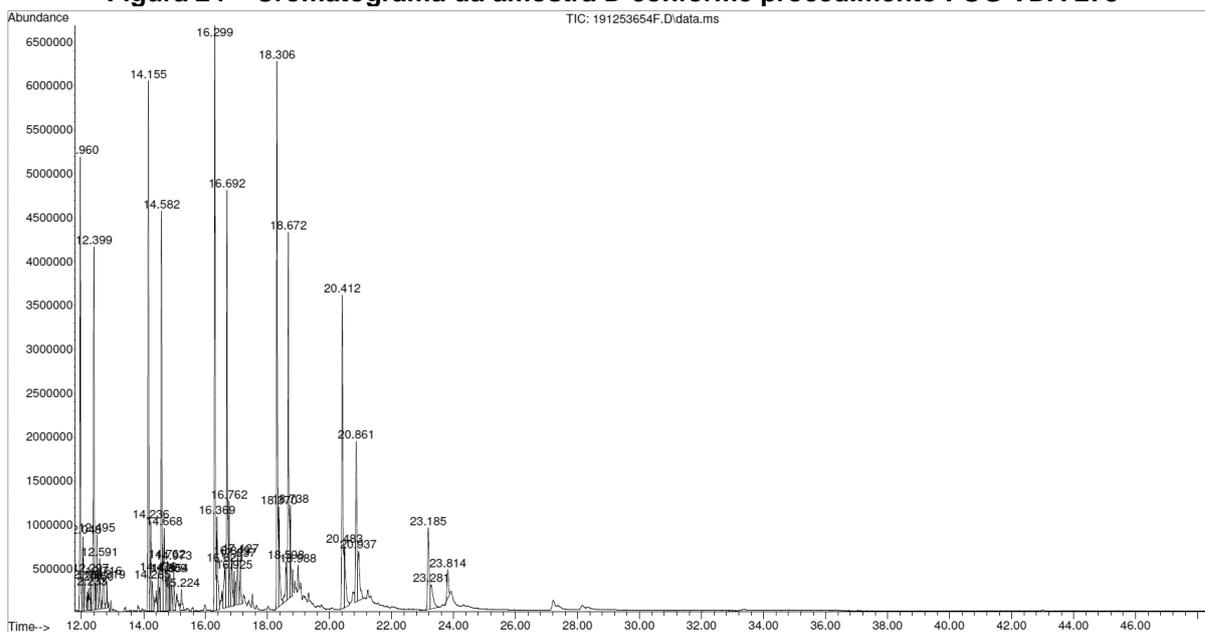


Figura 24 – Cromatograma da amostra D conforme procedimento FOG VDA 278



A Tabela 9 mostra a caracterização dos picos presentes nos cromatogramas das amostras, bem como suas áreas percentuais, tempos de retenção em minutos (T.R.), o número de átomos de carbono que constituem as moléculas identificadas com auxílio da biblioteca de dados do equipamento (nº C) e o teor de emissões voláteis total e por substância (Conc.), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tabela 9 – Identificação de picos e resultados via procedimento FOG VDA 278

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. ($\mu\text{g.g}^{-1}$)						
Alifático	-	11,96	5,1	55	5,9	54	4,5	58	4,4	37
Alifático	-	12,05	0,6	7	0,7	6	0,6	7	0,7	6
Alifático	-	12,10	0,3	3	0,3	3	-	-	-	-
2-bromo-tetradecano	C14	12,10	-	-	-	-	-	-	0,4	3
Eicosano	C20	12,11	-	-	-	-	0,3	4	-	-
Alifático	-	12,19	0,1	1	0,1	1	-	-	-	-
Heneicosano	C21	12,19	-	-	-	-	0,1	1	0,2	2
8-metil-heptadecano	C18	12,23	-	-	-	-	0,2	2	-	-
Tetracosano	C24	12,23	-	-	-	-	-	-	0,3	3
Alifático	-	12,24	0,2	2	0,2	2	-	-	-	-
Alifático	-	12,30	0,3	3	0,4	3	-	-	-	-
5-metil-5-propil-nonano	C13	12,30	-	-	-	-	-	-	0,3	3
8-metil-heptadecano	C18	12,30	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Alifático	-	12,40	3,0	32	3,5	31	2,6	34	3,7	31
Alifático	-	12,45	0,1	2	0,2	1	0,1	2	0,2	2
Alifático	-	12,50	0,6	6	0,6	6	0,5	7	0,8	7
Alifático	-	12,59	-	-	0,4	4	-	-	0,6	5
5-propil-tridecano	C16	12,59	-	-	-	-	0,4	5	-	-

**Tabela 9 – Identificação de picos e resultados via procedimento FOG VDA 278
(continuação)**

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. (µg.g ⁻¹)						
2,6,11-trimetil-dodecano	C15	12,60	0,4	4	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	12,72	-	-	0,5	4	-	-	0,7	6
3,8-dimetil-decano	C12	12,72	0,4	5	-	-	0,4	5	-	-
Alifático	-	12,82	-	-	-	-	-	-	0,4	3
8-metil-heptadecano	C18	12,82	0,2	3	0,3	3	0,2	3	-	-
Hexadecano	C16	12,95	-	-	0,1	1	0,1	1	-	-
2-bromo-tetradecano	C14	13,41	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Hexacosano	C26	13,82	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Alifático	-	14,16	7,0	76	7,2	65	6,1	78	5,5	47
Alifático	-	14,24	1,0	10	0,9	8	0,8	11	1,0	8
Alifático	-	14,28	-	-	0,3	3	-	-	-	-
Eicosano	C20	14,28	-	-	-	-	0,3	4	-	-
Hexadecano	C16	14,29	0,3	4	-	-	-	-	-	-
Octadecano	C18	14,29	-	-	-	-	-	-	0,4	3
2-bromo-dodecano	C12	14,37	0,1	1	-	-	-	-	-	-
Pentadecano	C15	14,37	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Heneicosano	C21	14,37	-	-	-	-	-	-	0,1	1
2-bromo-dodecano	C12	14,41	-	-	-	-	-	-	0,2	2
3-etil-3-metil-heptano	C10	14,42	0,2	2	-	-	-	-	-	-
1-iodo-2-metil-undecano	C12	14,42	-	-	-	-	0,2	2	-	-
Pentacosano	C25	14,42	-	-	0,2	2	-	-	-	-
2-bromo-tetradecano	C14	14,48	-	-	-	-	-	-	0,5	4
Hexadecano	C16	14,48	0,4	4	-	-	0,4	5	-	-
Eicosano	C20	14,48	-	-	0,4	3	-	-	-	-
Dodecano	C12	14,52	-	-	0,2	2	-	-	-	-
Eicosano	C20	14,52	-	-	-	-	0,2	2	-	-
Heneicosano	C21	14,52	-	-	-	-	-	-	0,2	2
Hexadecano	C16	14,53	0,2	2	-	-	-	-	-	-
Alifático	-	14,58	4,2	45	4,1	37	3,5	45	4,5	38
Alifático	-	14,67	1,2	13	1,1	10	1,1	14	1,6	13
Heptacosano	C27	14,76	-	-	0,4	4	-	-	-	-
Hentriacontano	C31	14,76	-	-	-	-	0,4	5	-	-
Alifático	-	14,77	0,5	5	-	-	-	-	0,7	6
1-iodo-2-metil-nonano	C10	14,81	-	-	0,3	3	-	-	-	-
1-iodo-decano	C10	14,81	-	-	-	-	0,3	4	-	-
Heptacosano	C27	14,81	0,3	4	-	-	-	-	-	-
Hentriacontano	C31	14,81	-	-	-	-	-	-	0,4	3
Heneicosano	C21	14,85	-	-	-	-	0,3	4	0,4	4
Heptacosano	C27	14,85	-	-	0,3	3	-	-	-	-
Eicosano	C20	14,86	0,3	3	-	-	-	-	-	-
5-etil-5-metil-decano	C13	14,90	-	-	-	-	-	-	0,3	3
Eicosano	C20	14,90	0,2	3	0,2	2	-	-	-	-
Pentacosano	C25	14,90	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Alifático	-	14,97	0,5	5	0,5	4	0,5	6	0,7	6
Alifático	-	15,08	-	-	-	-	0,2	2	-	-

**Tabela 9 – Identificação de picos e resultados via procedimento FOG VDA 278
(continuação)**

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. (µg.g ⁻¹)						
Triacotano	C30	18,55	-	-	-	-	0,3	4	-	-
Alifático	-	18,60	1,1	12	0,9	8	0,8	10	0,8	7
Alifático	-	18,67	5,0	54	4,5	41	4,4	56	4,9	41
Alifático	-	18,74	1,2	13	1,0	9	1,2	15	1,5	13
Octadecano	C18	18,81	-	-	0,5	4	-	-	-	-
Alifático	-	18,82	0,5	6	-	-	0,5	6	0,7	6
2-metil-heptadecano	C18	18,88	-	-	-	-	0,3	4	-	-
Alifático	-	18,89	0,5	6	-	-	-	-	0,7	6
Octadecano	C18	18,89	-	-	0,4	4	-	-	-	-
Heptacosano	C27	18,92	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Alifático	-	18,99	0,7	7	0,6	5	0,7	9	0,9	7
Heptacosano	C27	19,06	0,4	5	-	-	-	-	0,5	5
Heneicosano	C21	19,07	-	-	-	-	0,4	6	-	-
Docosano	C22	19,07	-	-	0,4	3	-	-	-	-
1-iodo-decano	C10	19,16	0,2	2	-	-	-	-	-	-
2,6,10-trimetil-dodecano	C15	19,16	-	-	0,2	2	-	-	-	-
Nonadecano	C19	19,16	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Pentacosano	C25	19,16	-	-	-	-	-	-	0,3	2
4-metil-dodecano	C13	19,21	-	-	-	-	-	-	0,3	3
Hexacosano	C26	19,21	-	-	0,2	2	-	-	-	-
Heptacosano	C27	19,21	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Tetratriacontano	C34	19,21	0,2	3	-	-	-	-	-	-
3,8-dimetil-decano	C12	19,32	-	-	-	-	-	-	0,3	2
2,3,5-trimetil-decano	C13	19,32	-	-	-	-	0,2	3	-	-
Pentacosano	C25	19,32	-	-	0,2	2	-	-	-	-
Heptacosano	C27	19,33	0,2	3	-	-	-	-	-	-
Eicosano	C20	19,38	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Octacosano	C28	19,46	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Heptacosano	C27	19,65	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Tetratetracontano	C44	19,73	-	-	-	-	0,1	1	-	-
Alifático	-	20,41	7,2	77	7,3	66	7,2	92	4,4	37
Alifático	-	20,48	1,6	17	1,5	14	1,6	21	1,5	13
Alifático	-	20,75	0,6	6	0,6	5	0,7	9	0,6	5
Alifático	-	20,86	2,7	29	2,8	25	2,9	37	2,9	24
Alifático	-	20,93	1,3	14	1,3	12	1,4	18	1,7	14
4,8-dimetil-tridecano	C15	21,12	-	-	-	-	0,2	2	-	-
Alifático	-	21,24	0,3	3	-	-	-	-	-	-
Heptacosano	C27	21,24	-	-	0,3	3	-	-	0,4	4
Tetratriacontano	C34	21,24	-	-	-	-	0,4	5	-	-
Heptacosano	C27	21,32	-	-	-	-	0,3	4	0,4	3
Tetratriacontano	C34	21,33	-	-	0,3	3	-	-	-	-
Alifático	-	21,34	0,3	3	-	-	-	-	-	-
Heptacosano	C27	21,55	-	-	-	-	0,1	2	-	-
Alifático	-	23,18	2,9	31	3,5	31	3,9	50	1,8	15
Alifático	-	23,28	0,9	9	1,0	9	1,1	14	0,9	8

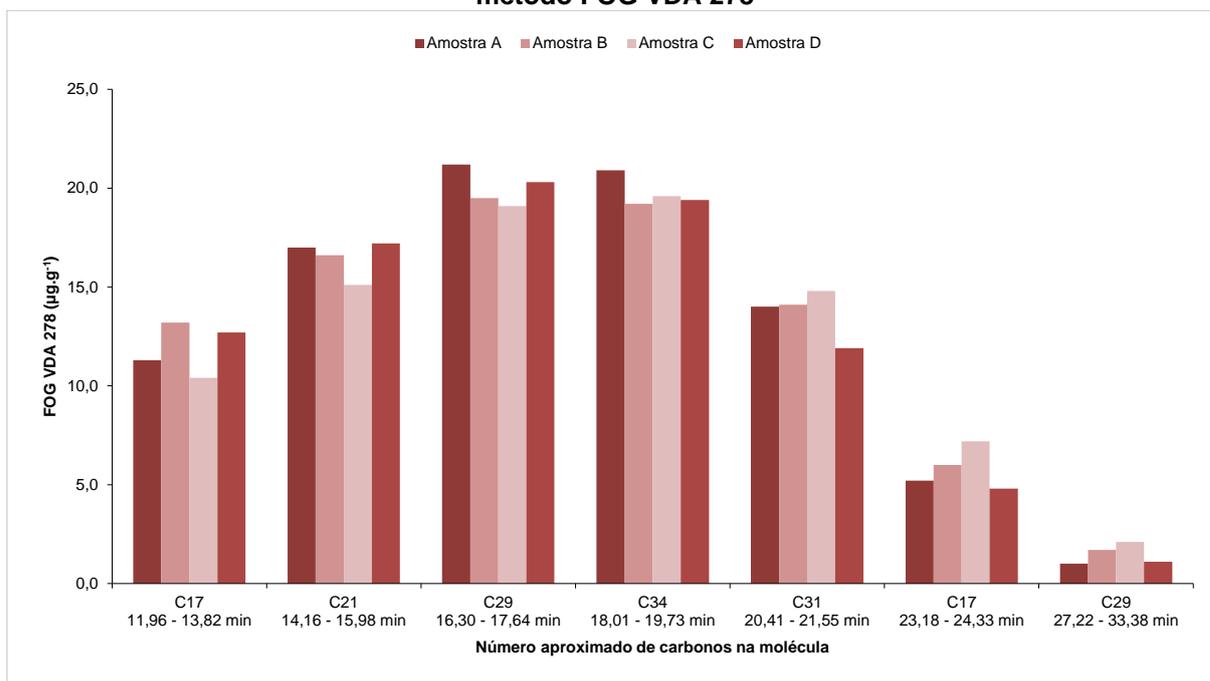
Tabela 9 – Identificação de picos e resultados via procedimento FOG VDA 278 (conclusão)

Substância	nº C	TR (min)	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
			Área (%)	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						
Alifático	-	23,65	0,1	1	-	-	0,2	2	0,1	1
Alifático	-	23,81	0,8	9	1,0	9	1,2	16	1,1	9
Alifático	-	23,92	0,5	5	0,5	5	0,7	9	0,8	7
2-metil-hexadecano	C17	24,32	-	-	-	-	-	-	0,1	1
Alifático	-	24,33	-	-	-	-	0,1	2	-	-
1-iodo-2-metil-nonano	C10	27,22	-	-	-	-	-	-	0,4	3
Alifático	-	27,24	0,9	9	1,3	11	1,5	19	-	-
Heptacosano	C27	27,36	-	-	-	-	-	-	0,3	2
3-metil-dodecano	C13	28,16	-	-	0,2	2	-	-	-	-
Pentacosano	C25	28,16	-	-	-	-	-	-	0,2	2
Alifático	-	28,16	0,1	1	-	-	0,3	3	-	-
Heptacosano	C27	28,31	-	-	-	-	-	-	0,2	1
Alifático	-	28,32	-	-	-	-	0,2	2	-	-
3-metil-octadecano	C19	28,32	-	-	0,2	1	-	-	-	-
Alifático	-	33,38	-	-	-	-	0,1	2	-	-
Fração isomérica de parafina	C17 - 29	14 - 30	9,3	101	9,9	90	11,3	144	12,4	104
Total	-	-	100	1077	100	903	100	1281	100	843

De acordo com a Tabela 9, a amostra C apresentou o maior teor de emissões semivoláteis ($1281 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e a amostra D o menor ($843 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). No entanto, todas as receitas mostraram resultados superiores a $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – limite máximo normalmente aceito pelas montadoras, relatado por Sabic Global Technologies B. V. (2018).

A fim de facilitar a análise qualitativa dos dados, a Figura 25 mostra a distribuição do teor de emissões voláteis e semivoláteis por número médio de carbonos presentes nas moléculas detectadas e caracterizadas via espectrometria de massas. Uma vez que os picos mais intensos foram caracterizados como alifáticos, para a construção do gráfico inferiu-se novamente que seu número de carbonos seria próximo ao das moléculas adjacentes presentes nos cromatogramas.

Figura 25 – Distribuição de emissões voláteis por número de carbonos de acordo com o método FOG VDA 278



Diante da Figura 25, observa-se que o número médio de carbonos aumentou com o decorrer do tempo de análise, mas voltou a decrescer após tempo de retenção de 20 minutos. Este comportamento pode estar associado à incerteza inerente à caracterização dos picos com auxílio dos espectros de massas e da biblioteca de dados. Além disso, pode-se verificar que as substâncias supostamente com cadeias de 21 a 34 carbonos tiveram a maior contribuição no teor de emissões semivoláteis. Todas as amostras mostraram comportamento semelhante, havendo um aumento do teor de emissões até C29 a C34 e, em seguida, uma queda na intensidade dos picos detectados nos cromatogramas.

Reingruber et al. (2010) utilizaram a técnica de dessorção térmica seguida de CG-EM e as condições do procedimento FOG VDA 278 para avaliar as emissões voláteis de amostras de pó de polipropileno. Assim como observado na presente pesquisa, os picos de hidrocarbonetos não puderam ser identificados pela biblioteca do espectrômetro de massas de forma definitiva. Além disso, picos eluídos em tempos de retenção significativamente diferentes foram atribuídos à mesma substância pelo software.

Em relação à natureza dos compostos que puderam ser caracterizados, foram predominantemente detectados alcanos com cadeias que variaram de 10 a 44 carbonos. Além disso, foram encontrados picos pouco intensos de função orgânica

mista (ésteres, ácidos carboxílicos, ácidos sulfurosos e halogenados) com cadeias de 14 a 28 carbonos.

Utilizando-se os percentuais das áreas dos compostos detectados, verificou-se que os picos mais intensos foram caracterizados como alifáticos – tempos de retenção de 11,96, 14,16, 16,30, 18,31 e 20,41 minutos – ou como uma fração isomérica de parafina de 17 a 29 carbonos e tempo de retenção de 14,00 a 30,00 minutos. Grande parte dos picos presentes nos cromatogramas, e que não puderam ser precisamente caracterizados pela biblioteca do espectrômetro de massas, eluíram na faixa de tempos de retenção atribuída à uma fração isomérica de parafina. Por isso, deduz-se que estes analitos possuam mais de 16 carbonos e de fato contribuam para o fenômeno *fogging* – assim como trabalhos publicados por Sabic Global Technologies B. V. (2018) e Wypych (2017).

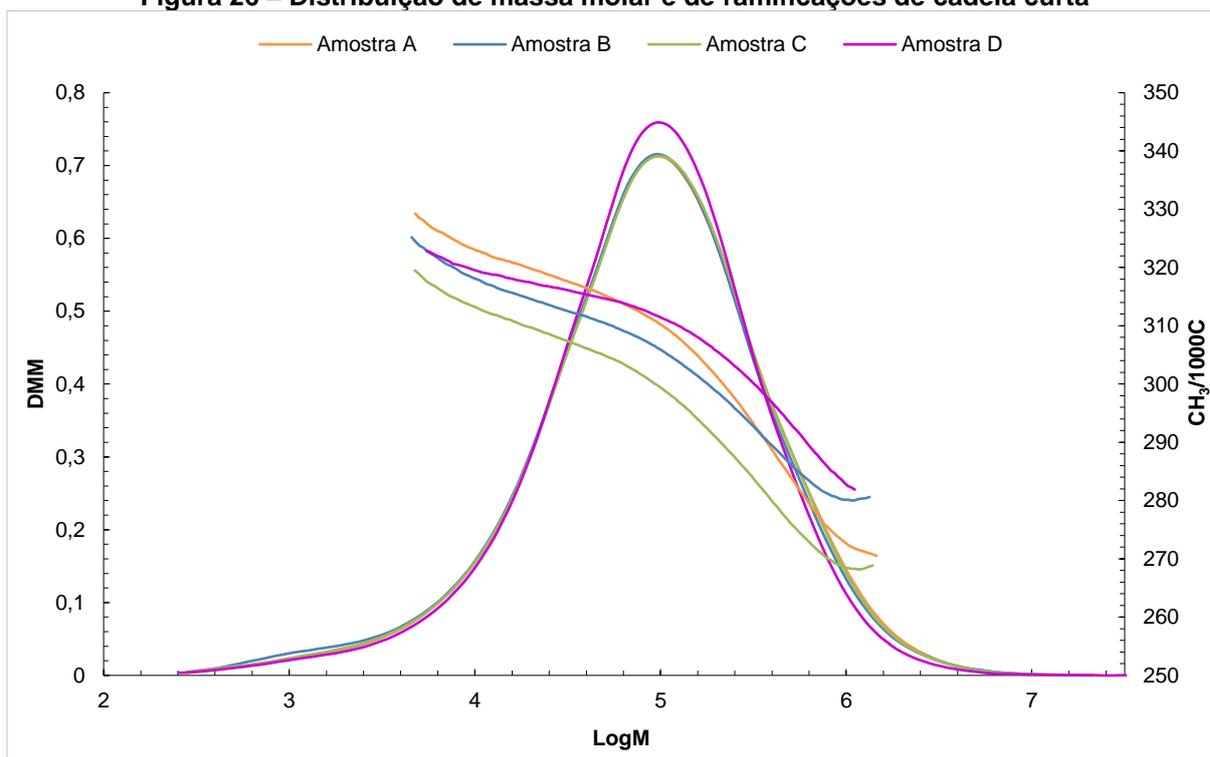
Conforme explicado anteriormente, Reingruber et al. (2010) verificaram que a dessorção térmica permite a introdução de substâncias com pontos de ebulição maiores no sistema cromatográfico, comparativamente à técnica de *headspace*. Neste estudo, substâncias com mais de 16 carbonos também foram predominantemente detectadas ao utilizar-se a dessorção térmica como técnica de preparação das amostras.

5.3 PROPRIEDADES DE ESPECIFICAÇÃO

A Tabela 10 mostra os resultados dos ensaios de índice de fluidez, solúveis em xileno e teor de eteno, executados com o intuito de verificar se as amostras atenderam às especificações pré-definidas.

Conforme detalhado no capítulo 4.4, a análise de solúveis em xileno também forneceu resultados complementares como: insolúveis em xileno (percentual de amostra não solubilizado em xileno), amorfo (percentual da fração solúvel em xileno considerada material amorfo) e oligômeros (percentual da fração solúvel em xileno considerada oligômeros). As frações insolúvel e amorfa foram reservadas para avaliação de teor de etileno junto às amostras totais, bem como a viscosidade intrínseca da fase amorfa. Estes resultados também são apresentados na Tabela 10.

Figura 26 – Distribuição de massa molar e de ramificações de cadeia curta



O polímero D se destaca na Figura 26 por mostrar a distribuição de massa molar mais estreita dentre as amostras, o que também pode ser evidenciado pela polidispersividade (relação M_w/M_n) e menor M_w apresentados na Tabela 11. Este comportamento era esperado, dado que o catalisador Y, empregado na produção do copolímero D, é distinto dos demais e propicia distribuição de massa molar mais estreita que o catalisador X. As amostras A, B e C apresentaram DMM e valores de M_w , M_n e M_z semelhantes.

A Figura 26 permite ainda observar que as amostras A, B e C apresentaram uma maior intensidade de cadeias poliméricas na região de baixas massas molares (aproximadamente $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) em comparação à amostra D. Isto pode ter exercido influência sobre os resultados encontrados mediante metodologia FOG VDA 278, nos quais a amostra D apresentou o menor teor de compostos orgânicos semivoláteis.

Com relação à distribuição de ramificações de cadeia curta – que está intimamente ligada à incorporação de etileno na fração amorfa do polímero –, a Tabela 11 apresenta valores médios semelhantes em todas as amostras. A partir da Figura 26 foi possível verificar que os copolímeros apresentaram uma distribuição heterogênea de ramificações de cadeia curta, havendo uma queda conforme o

aumento da massa molar. Diferenças muito sutis puderam ser vistas ao longo da DMM, sendo estas comparadas nos grupos abaixo:

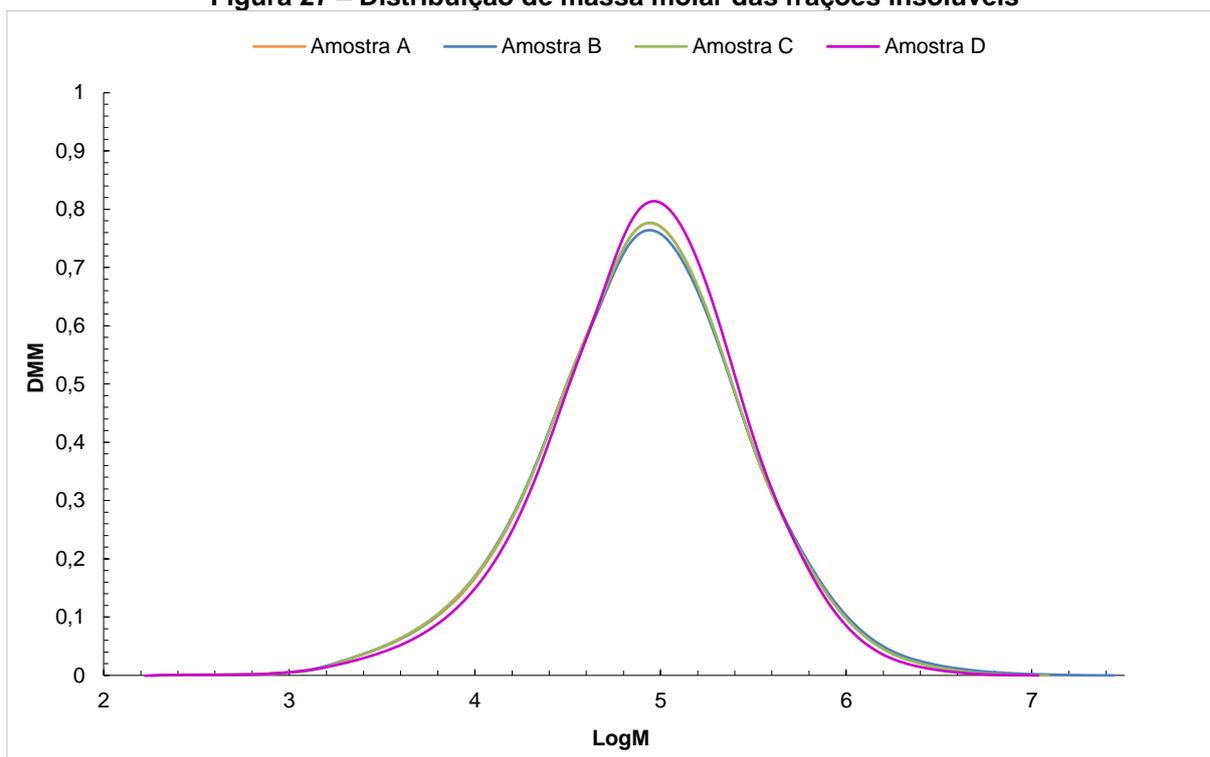
- *Amostras A e B, produzidas com o mesmo catalisador (X) e diferentes doadores externos (I e II):* foi possível observar que a amostra A possui mais ramificações de cadeia curta que a amostra B em cadeias poliméricas de baixa massa molar. No entanto, este comportamento foi invertido em cadeias de alta massa molar. Em ambas as amostras, foi evidenciada a redução de ramificações de cadeia curta à medida que a massa molar das cadeias poliméricas aumentou, o que pode ter sido consequência do aumento da incorporação de comonômero.
- *Amostras B e C, produzidas com o mesmo catalisador (X) e mesmo doador externo, este último em concentrações diferentes (II e -II):* as amostras B e C mostraram perfis de distribuição de ramificações de cadeia curta idênticos, no entanto, em patamares distintos. O copolímero C, que recebeu menor adição de doador externo, apresentou também menos ramificações de cadeia curta ao longo de toda DMM – o que pode indicar uma menor estereoespecificidade.
- *Amostras B e D, produzidas com catalisadores diferentes (X e Y) e mesmo doador externo (II):* as amostras B e D mostraram perfis de distribuição de ramificações de cadeia curta levemente diferentes, especialmente no que diz respeito à quantidade de ramificações em cadeias poliméricas de média massa molar. No entanto, as concentrações de ramificações de cadeia curta são semelhantes em cadeias poliméricas de baixa e alta massa molar. Apesar da amostra D apresentar DMM mais estreita, os catalisadores X e Y não mostraram comportamentos muito distintos no que diz respeito às ramificações de grupos metil.

A semelhança entre os perfis de distribuição de grupos metil das amostras mostrou que os catalisadores estudados são pouco sensíveis à adição de diferentes doadores externos. Este resultado era esperado, considerando os doadores internos presentes nos catalisadores empregados na pesquisa. Apesar das diferenças serem pouco significativas, a amostra C apresentou a menor quantidade de ramificações de cadeia curta ao longo de toda a distribuição de massa molar, sendo também a amostra que mostrou os maiores teores de emissões voláteis em todas as metodologias aplicadas. Este comportamento pode estar relacionado à menor dosagem de doador externo e, portanto, à geração de um copolímero com menor isotaticidade.

Zhang, Qian, Yang et al. (2021) afirmaram que a coexistência de mais de quatro tipos de centros ativos explica a distribuição de massa molar ampla encontrada nos polímeros produzidos com catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta (ZN), bem como a formação de cadeias de polipropileno com estereoregularidades diferentes. Na copolimerização do propileno com outras olefinas, como o etileno, a presença de múltiplos sítios ativos leva também a uma distribuição de composição química (CCD) significativamente ampla. Como exemplo típico, o copolímero de etileno-propileno produzido usando catalisadores ZN é uma mistura de copolímeros aleatórios de baixa cristalinidade e de copolímeros segmentados de média cristalinidade. Para comprovar, foram geradas amostras com catalisador ZN contendo doador interno diol éster, diversas razões de alimentação de comonômero e diferentes doadores externos de elétrons (DCPDMS e CHMDMS). Os autores observaram que, ao utilizar um doador externo capaz de aumentar de forma mais eficiente a seletividade do catalisador (neste caso, o DCPDMS), foram formadas mais cadeias de copolímero segmentadas, as quais contêm uma proporção maior de segmentos de polipropileno cristalizáveis – provando, assim, a relevância do doador externo na composição de copolímeros de PP.

Suárez, Caballero e Coto (2010) estudaram, a partir da técnica de GPC-4D, as distribuições de massa molar e de composição química de copolímeros de etileno-propileno produzidos a partir de catalisadores Ziegler-Natta e metaloceno. Devido às diferenças entre os sistemas catalíticos, os autores encontraram distribuições de massa molar e de comonômeros distintas para copolímeros metaloceno e Ziegler-Natta. Entre as amostras produzidas com catalisador ZN, não foi encontrada uma correlação clara entre DMM e a incorporação de comonômero, assim como na presente pesquisa. Adicionalmente, os resultados de distribuição de etileno obtidos para os copolímeros Ziegler-Natta foram mais homogêneos do que o esperado quando comparados com estudos semelhantes da literatura.

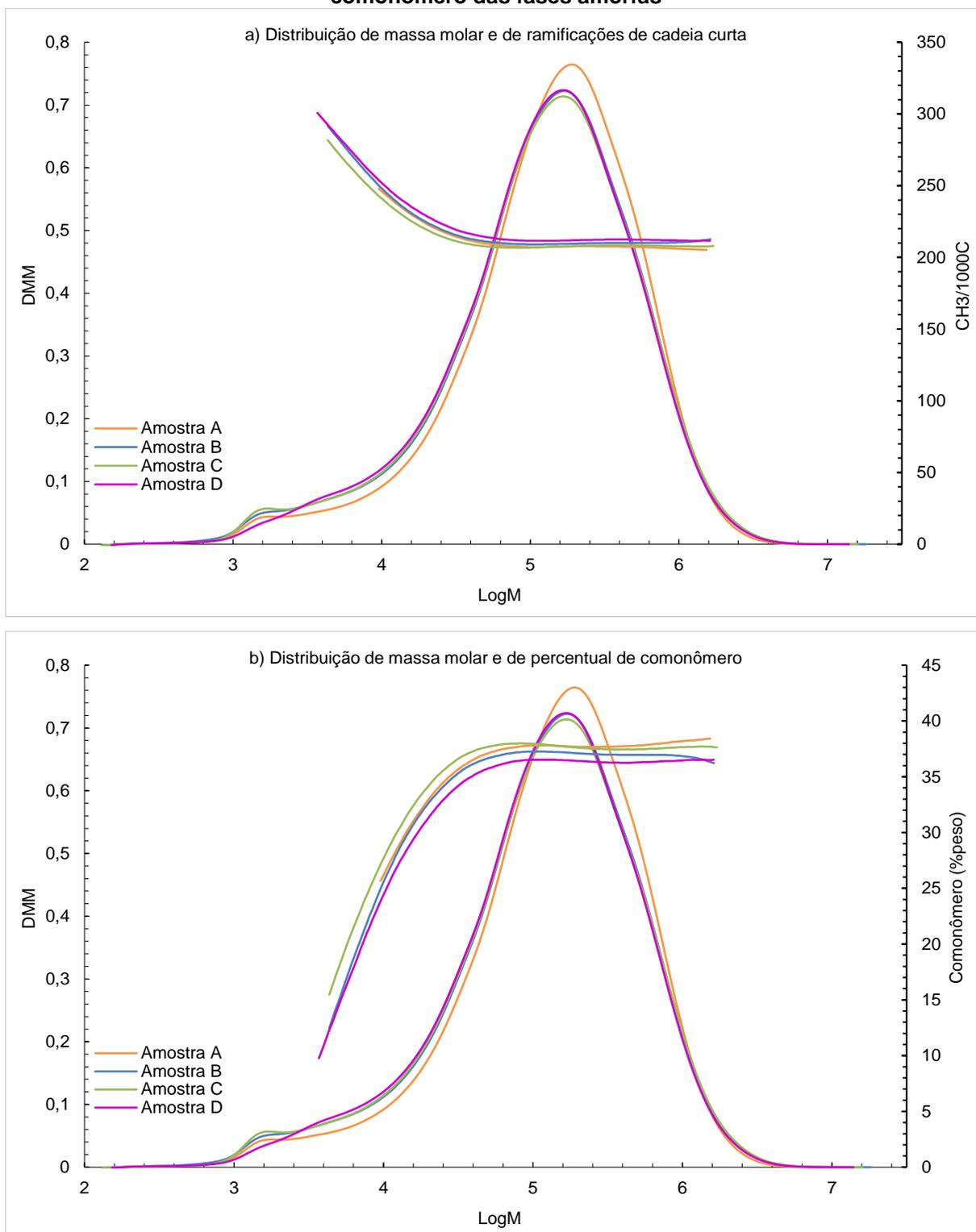
A fim de complementar os resultados acima mencionados, a Tabela 12 mostra os valores de M_w , M_n e M_z encontrados para as frações insolúveis e amorfas das amostras de copolímero heterofásico avaliadas, bem como as quantidades de cadeias de ramificação curta a cada 1.000 átomos de carbono e o percentual de comonômero em peso presente nas fases amorfas.

Figura 27 – Distribuição de massa molar das frações insolúveis

A Figura 28, por sua vez, mostra a distribuição de massa molar das frações solúveis em xileno (fase amorfa). Assim como na Figura 26, foi possível observar um pequeno ombro em massa molar de aproximadamente $1600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nos perfis das amostras A, B e C (produzidas com catalisador X). Já a amostra D, produzida com catalisador Y, não apresentou esta característica. Novamente, isto pode ter exercido influência sobre os resultados encontrados mediante metodologia FOG VDA 278, nos quais a amostra D apresentou o menor teor de compostos orgânicos semivoláteis.

A partir da Figura 28 é possível observar ainda que o perfil de DMM da fração solúvel da amostra A apresentou um leve deslocamento para a direita. Esta característica corrobora com os resultados de viscosidade intrínseca, que mostraram um valor mais elevado para a amostra A em relação às demais.

Figura 28 – Distribuição de massa molar, de ramificações de cadeia curta e de percentual de comonômero das fases amorfas



Na Figura 28a é possível observar a distribuição de cadeias de ramificação curta das frações solúveis e na Figura 28b é possível visualizar a incorporação de comonômero em peso ao longo das diversas massas molares. Em todas as amostras

foi observada uma diminuição de grupos metil até massas molares de aproximadamente $50.000 \text{ g.mol}^{-1}$, coincidindo com o aumento da incorporação de etileno. Após estas massas molares, a distribuição de cadeias curtas e o teor de comonômero se mantiveram praticamente constantes.

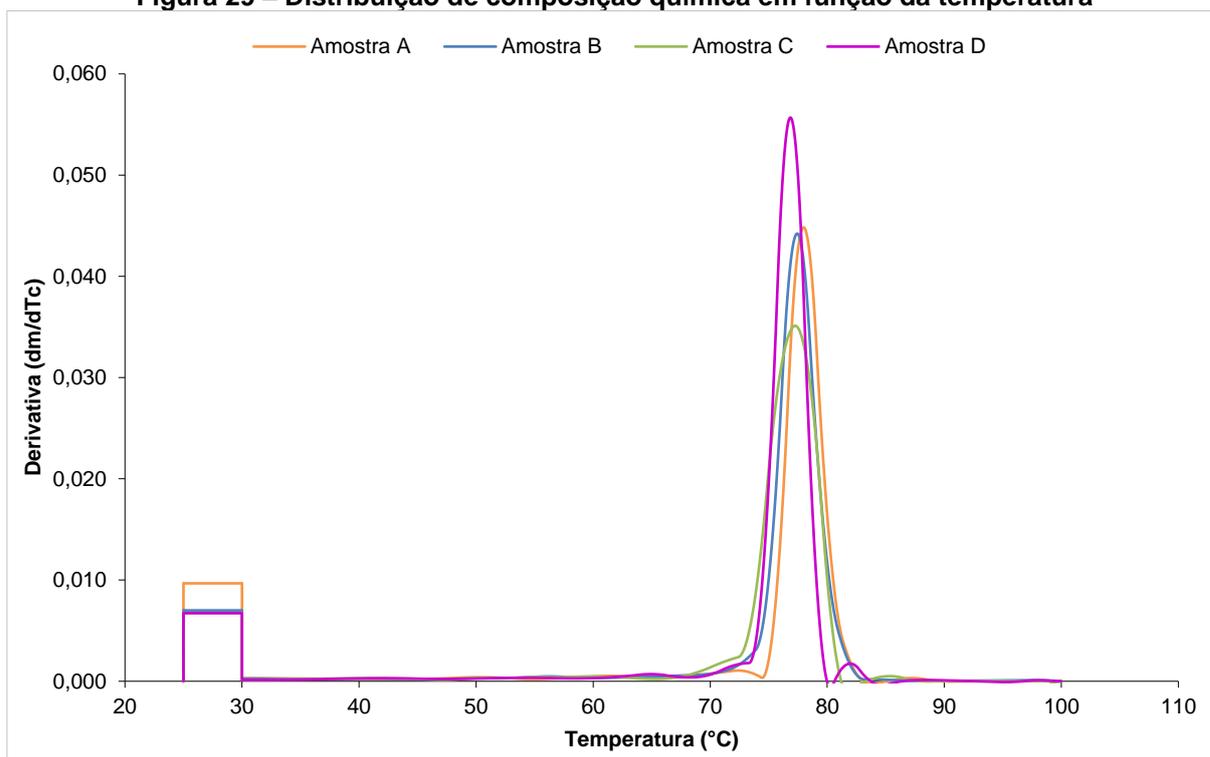
Embora o comportamento as frações amorfas de todas as amostras de copolímero heterofásico tenha sido semelhante, foi possível observar que a amostra A – produzida com doador externo diferente das demais – apresentou uma distribuição de comonômero ligeiramente mais estreita. Também pode ser verificado que a fração amorfa da amostra C apresentou uma incorporação de comonômero ligeiramente maior que as demais, especialmente em cadeias de baixa massa molar.

Ao comparar as Figuras 26 e 28, pode-se observar diferenças na quantidade de ramificações de cadeia curta: as amostras totais apresentaram uma maior quantidade de grupos metil a cada 1.000 átomos de carbono que as frações amorfas (estas últimas, mais concentradas em etileno). Isso reitera que a incorporação de comonômero interfere no ordenamento das cadeias de PP, e este pode ser afetado não apenas pelo teor de etileno adicionado ao processo, mas também pelo tipo de catalisador e doador externo (SIMANKE; CANGUSSÚ; NYLAND et al., 2020).

5.5 FRACIONAMENTO ANALÍTICO POR CRISTALIZAÇÃO (CRYSTAF)

A Figura 29 mostra os perfis de CRYSTAF das amostras de copolímero de polipropileno estudadas, que refletem a derivada da concentração de polímero cristalizada em cada intervalo de temperatura. Os picos em altas temperaturas estão relacionados à fase cristalina e os próximos a 25°C indicam a quantidade de fração solúvel (fase amorfa).

Figura 29 – Distribuição de composição química em função da temperatura



A maior parte das cadeias dos copolímeros de etileno-propileno cristalizaram entre 70 e 85°C. As amostras A, B e C – produzidas com catalisador X – apresentaram picos de larguras distintas e pequenas variações na temperatura inicial de cristalização:

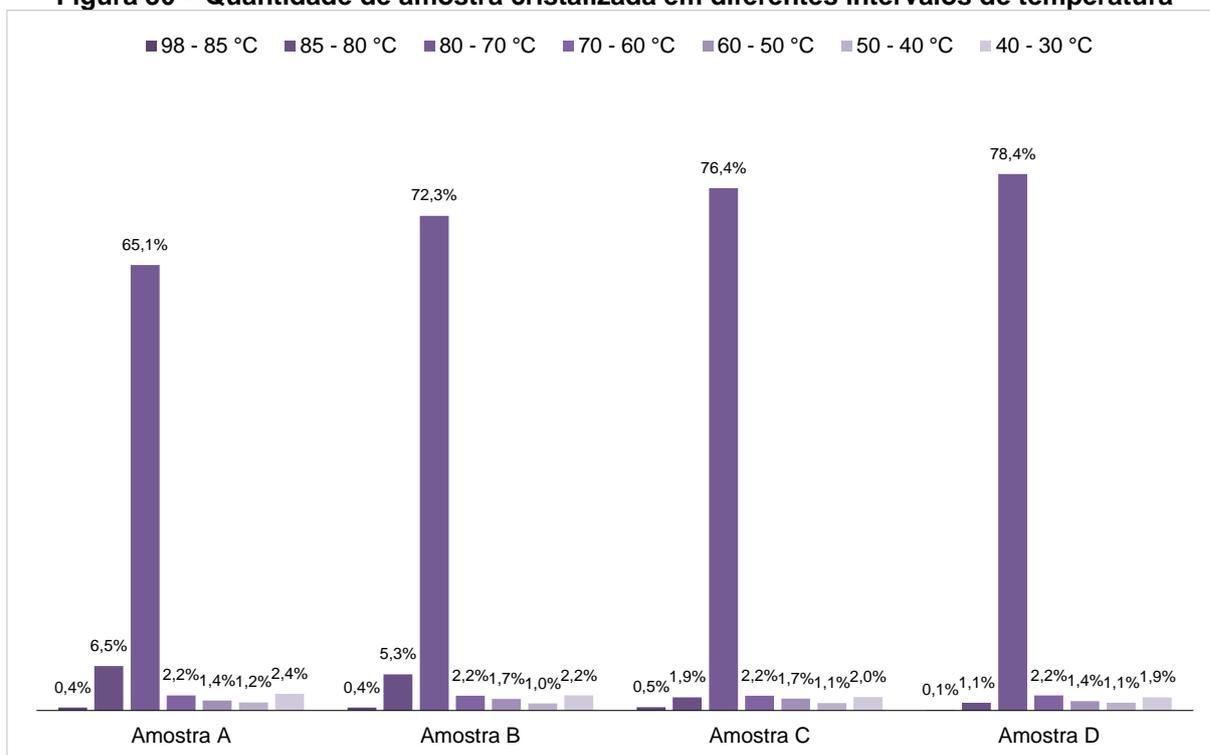
- A amostra A foi a primeira a iniciar um processo de cristalização, sendo este finalizado mais rapidamente (pico mais estreito). Com isso, houve uma maior quantidade de material cristalizado em faixas de temperatura mais altas em relação aos demais copolímeros. Isso pode indicar a presença de uma fração de cadeias mais ordenadas e estar relacionado à distribuição de comonômero mais estreita observada para a fração amorfa desta amostra (Figura 28b). Este resultado, porém, não corrobora com o maior teor de etileno detectado na fração insolúvel da amostra A (tendo possivelmente formando copolímeros de polipropileno ou até mesmo polietileno) e menor incorporação de etileno à fase amorfa. Por fim, a amostra A também apresentou o maior teor de polímero não cristalizado ao término do processo analítico, condizendo com o teor de solúveis em xileno apresentado no subcapítulo 5.3.
- A amostra B iniciou um processo de cristalização em temperatura semelhante à amostra A, mas este foi mais prolongado – havendo um alargamento do pico

de cristalização. Isso pode indicar que a amostra B possui uma porção de cadeias poliméricas ligeiramente menos ordenadas que a amostra A.

- A amostra C, por sua vez, foi a última a iniciar a cristalização. Este processo, no entanto, se prolongou e gerou um pico mais largo que o das amostras A e B. Isso pode indicar uma porção de cadeias poliméricas ainda menos ordenadas que as amostra A e B. Este comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade de grupos metil detectada ao longo da DMM (Figura 26) e à menor dosagem de doador externo.

A amostra D, produzida com catalisador Y, apresentou um pequeno pico de cristalização acima de 80°C. Após, iniciou um processo que gerou outro pico bastante intenso, relativamente mais estreito e, possivelmente, com menos sequências cristalizáveis que as amostras A, B e C. A largura do pico de cristalização pode estar relacionada à menor heterogeneidade de grupos metil encontrada ao longo da DMM para a amostra D. Isso é evidenciado na Figura 30, que mostra o percentual de cada amostra que cristalizou em diferentes intervalos de temperatura. Por outro lado, o fato de a cristalização ter iniciado após as demais amostras pode indicar que o catalisador Y é menos estereoespecífico que o catalisador X.

Figura 30 – Quantidade de amostra cristalizada em diferentes intervalos de temperatura



A partir da soma dos percentuais apresentados pela Figura 30, foi possível verificar um aumento da massa de amostra cristalizada na seguinte ordem: A (79,2%) < B (85,1%) < C (85,8%) < D (86,2%). Estes números mostram uma relação clara com o ensaio de solúveis em xileno. As demais diferenças encontradas entre as amostras podem estar relacionadas às pequenas divergências vistas na distribuição de grupos metil ao longo das massas molares e incorporação de comonômero. É evidente que o tipo de doador externo interferiu na microestrutura das amostras, no entanto, a influência sobre os catalisadores X e Y foi sutil.

Simanke, Cangussú, Nyland et al. (2020) avaliaram a microestrutura de diferentes amostras de copolímeros de impacto de polipropileno utilizando diversas técnicas analíticas, entre elas o CRYSTAF. As autoras concluíram que a largura dos picos de cristalização depende da distribuição da composição química e pode ser um indicativo da distribuição do tamanho do cristal. Embora o CRYSTAF não forneça detalhes sobre a microestrutura da fração amorfa, ele pode ser usado para entender pequenas variações na distribuição dos comonômeros, que afetam o comportamento de cristalização das amostras. As pequenas diferenças observadas na temperatura e largura dos picos das amostras apresentadas no artigo tiveram boa correlação com a caracterização de microestrutura realizada via ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C).

Xu, Feng e Yang et al. (1997) avaliaram a influência de doadores internos e externos de elétrons na taticidade e na distribuição da composição de copolímeros de buteno-polipropileno produzidos com catalisadores Ziegler-Natta. Amostras de propileno com pequena quantidade de buteno foram preparadas com diferentes catalisadores e fracionadas usando a técnica de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF) – técnica esta semelhante ao CRYSTAF. Algumas das frações obtidas foram caracterizadas por RMN ^{13}C e os resultados sugerem que o fracionamento foi realizado principalmente de acordo com a taticidade. Verificou-se também que tanto os doadores internos como os externos aumentam a isotaticidade e estreitam a distribuição de taticidade de copolímeros, mas não restringiram a distribuição de composição química de copolímeros. Um comportamento semelhante foi observado no presente trabalho.

Por fim, Fu, Tu e Fan (2013) produziram em polimerização sequencial multiestágio uma série de ligas de polipropileno isotático/borracha etileno-propileno (iPP/EPR) com catalisador industrial Ziegler-Natta de alta eficiência, trietilalumínio

como co-catalisador e misturas de difenildimetoxissilano e dicitlopentildimetoxissilano (DDS e doador D) como doadores externos de elétrons. Os efeitos do doador externo de elétrons na estrutura e propriedades das ligas de iPP/EPR foram estudados e influências significativas foram encontradas. De acordo com os autores, as ligas iPP/EPR eram compostas principalmente de poli(etileno-propileno) aleatório, poli(etileno-propileno) multibloco e PP altamente isotático. Para misturas de doadores DDS/D, à medida que a quantidade de doador D na proporção aumentou, a massa molar e a isotaticidade do homopolímero de polipropileno aumentaram, assim como a uniformidade estrutural do poli(etileno-propileno) multibloco. No entanto, quando o doador D foi usado sozinho como doador de elétrons externo, elas diminuíram.

6 CONCLUSÃO

Quatro amostras de copolímero de impacto de polipropileno foram produzidas com diferentes sistemas catalíticos, tendo sido empregadas como variáveis dois catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e dois tipos de doadores externos. Os polímeros obtidos foram submetidos a testes de quantificação de emissões voláteis e semivoláteis e de caracterização de microestrutura, buscando correlações entre estes parâmetros.

A amostra C apresentou os maiores teores de emissões voláteis e semivoláteis em todas as metodologias aplicadas (PV 3341, COV VDA 278 e FOG VDA 278). Já os teores mais baixos de COV e COSV foram encontrados no polímero B e as menores emissões responsáveis pelo efeito *fogging* foram detectadas na amostra D.

Ao avaliar os resultados de GPC das amostras totais, observou-se que o copolímero C apresentou a menor quantidade de ramificações de cadeia curta ao longo de toda a distribuição de massa molar. A técnica de CRYSTAF permitiu confirmar que seu processo de cristalização iniciou mais tarde que o dos polímeros A e B – produzidos com mesmo catalisador (X) – e se encerrou após todas as amostras. Este comportamento leva a crer que a amostra C é menos estereoespecífica que A e B, além de possuir a composição mais heterogênea dentre as resinas estudadas. A taticidade reduzida corrobora com a menor quantidade de doador externo (-II) adicionada durante a obtenção do copolímero C e pode ser causa do aumento de emissões voláteis e semivoláteis.

Ao comparar as amostras A e B, produzidas com mesmo catalisador (X) e diferentes doadores externos (I e II), foi possível verificar menores resultados de emissões para o polímero B em todos os métodos aplicados. Na análise de CRYSTAF, a amostra B iniciou um processo de cristalização em temperatura semelhante à amostra A, mas este foi mais prolongado – havendo um alargamento do pico de cristalização. Isso pode indicar que a amostra B possui uma porção de cadeias poliméricas ligeiramente menos ordenadas que a amostra A. Por outro lado, a amostra A apresentou o maior teor de polímero não cristalizado ao término do processo analítico, corroborando com seu teor elevado de solúveis em xileno. Esta maior quantidade de material amorfo pode indicar que há uma tendência a copolímeros produzidos com catalisador X e doador externo I apresentarem emissões voláteis mais elevadas que polímeros produzidos com mesmo catalisador e doador externo II.

As amostras B e D – produzidas com catalisadores diferentes (X e Y) e mesmo doador externo (II) – mostraram perfis de distribuição de massa molar diferentes, podendo ser este o motivo pelo qual o polímero D apresentou o menor teor de emissões causadoras do efeito *fogging*. Apesar dos resultados de CRYSTAF inferirem que o catalisador Y pode ser menos estereoespecífico que o X, entre as amostras B e D a diferença de DMM pode ter tido uma maior influência sobre as emissões.

Embora tenham sido encontradas diferenças entre todas as amostras estudadas, tanto nos métodos de quantificação de emissões, quanto nos métodos de caracterização de microestrutura, ficou evidente que o tipo de doador externo exerceu uma baixa influência sobre os catalisadores X e Y (compostos de misturas de diéter e succinato). Por isso, acredita-se que a alteração do doador externo pode prover pequenas modificações nos teores de emissões voláteis, mas não será capaz de reduzi-los à níveis mais próximos dos aceitos pela indústria automotiva. Neste contexto, a alteração de condições de desvolatilização presentes no processo produtivo do PP, ou até mesmo a inserção de etapas adicionais de desgaseificação, devem ser mais eficazes na remoção de COV e COSV.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) para avaliação da formação de copolímeros de etileno-propileno ou polietileno na fração insolúvel de amostras de copolímero heterofásico. Estes resultados podem enriquecer a discussão de CRYSTAF, bem como a caracterização dos picos detectados nos ensaios cromatográficos de emissões voláteis (cadeias lineares podem ser provenientes de polietileno).
- Análise de termogravimetria (TGA) nas mesmas condições de tempo e temperatura das metodologias de emissões voláteis, a fim de verificar se as amostras podem sofrer degradação nas condições do experimento e auxiliar na caracterização dos picos detectados via cromatografia.
- Análise de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C) para avaliação do perfil das sequencias cristalizáveis presentes na fração insolúvel de amostras de copolímero heterofásico.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1ª ed. Barueri: Malone, 2007. 288 p.
- ALAMO, Rufina G.. The role of defect microstructure in the crystallization behavior of metallocene and MgCl₂-supported Ziegler-Natta isotactic poly(propylenes). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Tallahassee, p. 270-275. 2003.
- ALBALAK, Ramon J.. **Polymer devolatilization**. New York: Marcel Dekker, 1996. 721 p.
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Plastics Major Markets: Automotive**. Disponível em: <<https://plastics.americanchemistry.com/Automotive/>>. Acesso em: 30 nov. 2019.
- BERNSTEIN, R. et al. The origins of volatile oxidation products in the thermal degradation of polypropylene, identificades by selective isotopic labering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 2076-2094, 2007.
- BLÉVEC, Jean-marc Le; BARTHEL, Eric; BRIENS, Cedric. Measurement of volatile diffusivity in polymer particles. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, n. 4, p.315-322, 19 abr. 2000.
- BLEDZKI, Andrzej K.; KESSLER, Andreas; LIESER, Jürgen. Odour reduction on plastics and its measurement. **Polymer Testing**, v. 18, p. 63-71, 1999.
- BOREALIS TECHNOLOGY OY (Finland). Markus Gahleitner; Erwin Kastner; Hartmut Siebert; Manfred Stadlbauer. **Low emission polymer composition**. US nº 008344069B2, 8 abr. 2009, 1 jan. 2013.
- BORTOLUZZI, Janaína Heberle. **Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros**. 2007. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- CANEVAROLO, Sebastião. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 280 p.
- CANEVAROLO, Sebastião. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 448 p.
- CUNHA, Fernanda O. V.; FORTE, Madalena C.; ZACCA, Jorge J.. Avaliação do Desempenho de Catalisadores Híbridos Ziegler-Natta/Metaloceno na Homo- e Copolimerização de Etileno. **Polímeros**. Porto Alegre, p. 122-129. jul. 2000.
- CUNHA, Fernando Reis da. **Modelos para predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais**. 2010. 380 f. Tese (Doutorado) - Curso

de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DALPIAZ, Giovani. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Departamento de Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

DAVIS, Steve. **LyondellBasell Technology**: Houston: SPE International Polyolefins Conference, 2019. 26 slides. Disponível em: <<https://www.4spe.org/files/events/2019/Polyolefins/proceedings/033-Davis-LyondellBasell-2019-SPE-Polyolefins-Conference.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2020.

ECONOMICS & STATISTICS DEPARTMENT. American Chemistry Council. **Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles**. Disponível em: <<https://www.automotiveplastics.com/blog/2019-plastics-and-polymer-composites-in-light-vehicles/>>. Acesso em: 30 nov. 2019.

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (United States). Nemesio Delgado Miro; George Byron Georgellis; Homer Swei. **Dual donor catalyst system for the polymerization of olefin**. US nº 6111039A, 19 dez. 1996, 29 ago. 2000.

FREIRE, Maria Teresa de Alvarenga et al. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: Desenvolvimento e validação de métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p.1522-1532, 01 set. 2008.

FU, Zhisheng; TU, Songtao; FAN, Zhiqiang. Effect of the Combined External Electron Donors on the Structure and Properties of Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) In-Reactor Alloys Prepared by High-Efficiency Industrial Ziegler-Natta Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 5887-5894, mar. 2013.

GAHLEITNER, Markus; TRANNINGER, Cornelia; DOSHEV, Petar. Heterophasic Copolymers of Polypropylene: Development, Design, Principles, and Future Challenges. **Journal Of Applied Polymer Science**. Linz, p. 3028-3037. jun. 2013.

GALLI, P.. The reactor granule technology: the ultimate expansion of polypropylene properties? **Journal of Macromolecular Science**. Hoofddorp, p. 1561-1586. 1999.

GALLI, P.; HAYLOCK, J. C.; SIMONAZZI, T.. **Manufacturing and properties of polypropylene copolymers**. Germany: Chapman & Hall, 1995. 205 p.

GALLI, P.; VECCELLIO, G.. Technology: Driving force behind innovation and growth of polyolefins. **Progress In Polymer Science**. Ferrara, p. 1287-1336. out. 2001.

GUARITA, Marcelo Bohrer. **Modelagem e simulação de equipamentos para remoção de voláteis de polietileno**. 2005. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HEMAIS, Carlos A.. Polímeros e indústria automobilística. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 2, p.107-114, 2003.

KAMINSKY, W.. Polymerization catalysis. **Catalysis Today**. Hamburg, p. 23-34. set. 2000.

KASHIWA, Norio. The Discovery and Progress of MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts. **Polymer Science: Polymer Chemistry**. Sodegaura, p. 1-8. ago. 2003. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pola.10962>>. Acesso em: 22 jan. 2020.

KOPPMANN, Ralf. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Germany: Blackwell Publishing, 2007. 269 p.

KUHN, Monique; SANTANA, Ruth M. C. Influência do índice de fluidez e do teor de eteno nas emissões voláteis de copolímeros de polipropileno. **15º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2019.

LYONDELLBASELL. **Licensed Polyolefin Technologies and Services**. [201-?]. Disponível em: <<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spheripol-brochure.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2020.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth E. C.. **Caracterização de polímeros**: Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MACHADO, Fabricio; PINTO, José Carlos. **Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas Usando Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos**. Disponível em: <http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:_SbuJdE8rLgJ:scholar.google.com/+Uma+Revis%C3%A3o+sobre+Polimeriza%C3%A7%C3%A3o+de+Olefinas+Usando&hl=pt-BR&as_sdt=0,5&as_vis=1>. Acesso em: 15 jan. 2020.

MAIER, C.; CALAFUT, T.. **Polypropylene**: The Definitive User's Guide and Databook. PDL Handbook Series, Plastic Design Library, 1998.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2004. 191 p.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos**: Rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 431 p.

MONTEDISON S.P.A. (Milan). Giovanni di Drusco; Roberto Rinaldi; Gabriele Govoni. **Process for treating olefinic polymers with steam**. US nº 4332933A, 01 jul. 1980, 01 jun. 1982.

PHILLIPS, R. A.; WOLKOWICZ, M. D.. **Polypropylene Handbook**. Munich: Hanser, 1996. Edited by Edward P. Moore Jr..

PASQUINI, Nello. **Polypropylene Handbook**. 2. ed. Munich: Hanser, 2005. 584 p.

PIZZITOLA, Ivani C. dos P.; MACHADO, Mariana M.; WIEBECK, Hélio. Propriedades mecânicas e comportamento a emissões de voláteis de compósitos de polipropileno/fibras curtas de sílica. **Polímeros**, São Paulo, v. 21, n. 3, p.223-228, 2011.

POLYMER CHAR. **Short-chain Branching in polyolefins: what causes short-chain branches and how to study them.** Disponível em: <<https://polymerchar.com/blog/short-chain-branching-in-polyolefins-causes-and-study>>. Acesso em: 13 mai. 2022.

PORRI, Lido. Os Anos 1954-1963 no Politécnico de Milão. **Polímeros**, Milão, v. 19, n. 3, p.4-11, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282009000300003&script=sci_arttext>. Acesso em: 23 jan. 2020.

REINGRUBER, E. et al. Studies on the emission behavior of polypropylene by gas chromatography/mass spectrometry with static headspace or thermodesorption. **Journal Of Chromatography A**. Linz, p. 3326-3331. nov. 2010.

RIBEIRO, Vanda Ferreira. **Estudo da influência do tipo de plastificante e da calcita nas características de fogging e nas propriedades de compósitos termoplásticos a base de SEBS/PP.** 2012. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RÖNKKÖ, Hanna-leena et al. Particle growth and fragmentation of solid self-supported Ziegler–Natta-type catalysts in propylene polymerization. **Journal Of Molecular Catalysis: Chemical**. Finland, p. 40-49. ago. 2009.

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V. (Netherlands). Benoit Thérèse Philippe Lecouvet; Aurora Alexandra Batinas-geurts; Rick Robert Emilie Bercx. **The process for manufacture of low emission polypropylene.** US nº 20180155536A1, 12 jun. 2015, 7 jun. 2018.

SEVERN, John R. et al. “SEVERN but Not Gagged” - Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts. 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr040670d#>>. Acesso em: 23 jan. 2020.

SHRIVER, Duward F. et al. Química Inorgânica. Tradução Roberto Barros de Faria. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008. 848 p.

SILVA, Ana Rita Sousa. **Implementação de métodos para determinação da emissão de formaldeído e compostos orgânicos voláteis em plásticos para interior de automóveis.** 2014. 49 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Porto, Porto, 2014.

SIMANKE, Adriane G.; CANGUSSÚ, Manoela E.; NYLAND, Laura et al. Microstructure Characterization of Amorphous Phase of Polypropylene Impact Copolymers. **Brazilian Polymer Conference 2019**, vol. 394, 2020.

SUÁREZ, Inmaculada; CABALLERO, Maria Joaquina; COTO, Baudilio. Characterization of ethylene/propylene copolymers by means of a GPC-4D technique. **European Polymer Journal**. Madrid, p. 171-178. dez. 2010.

TOKUMOTO, Shinichi. **Deformação plástica do polipropileno isotático**: Aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia. 2003. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <[HTTPS://WWW.EPA.GOV/INDOOR-AIR-QUALITY-IAQ/TECHNICAL-OVERVIEW-VOLATILE-ORGANIC-COMPOUNDS#8](https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8)>. Acesso em: 26 fev. 2020.

VERBAND DER AUTOMOBILINDUSTRIE E. V.. **VDA 278**: Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe. Berlin: Verband der Automobilindustrie e.V., 2011. 45 p.

VOLKSWAGEN. **PV 3341**: Determination of emissions of organic compounds. Germany, 1995.

WANG, Xiong; HAN, Xiaoyu; XU, Renwei. **Versatile Propylene-Based Polyolefins with Tunable Molecular Structure through Tailor-Made Catalysts and Polymerization Process**. 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85963>>. Acesso em: 29 jan. 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Indoor air quality: organic pollutants**. 1989. Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 1989.

WYPYCH, George. **Handbook of odors in plastic materials**. 2. ed. Toronto: Chemtec Publishing, 2017.

XU, Junting; FENG, Linxian; YANG, Shilin et al. Influence of Electron Donors on the Tacticity and the Composition Distribution of Propylene-Butene Copolymers Produced by Supported Ziegler-Natta Catalysts. **Macromolecules**, v. 30, p. 7655-7660, 1997.

YANG, Shen; YANG, Xudong; LICINA, Dusan. Emissions of volatile organic compounds from interior materials of vehicles. **Elsevier: Building and Environment**, v. 170, mar. 2020.

ZHANG, Biao; QIAN, Qingyun; YANG, Pengjia; et al. Responses of a Supported Ziegler-Natta Catalyst to Comonomer Feed Ratios in Ethylene-Propylene Copolymerization: Differentiation of Active Centers with Different Catalytic Features. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, p. 4575-4588, mar. 2021.