

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Paulo Cezar dos Santos**

**MÉTODO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA COM DETECTOR EVAPORATIVO DE  
ESPALHAMENTO DE LUZ PARA A DETERMINAÇÃO DE  
BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO**

**Dissertação**

**Porto Alegre, dezembro/2008.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Paulo Cezar dos Santos**

**MÉTODO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA COM DETECTOR EVAPORATIVO DE  
ESPALHAMENTO DE LUZ PARA A DETERMINAÇÃO DE  
BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO**

**Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química**

**Profa. Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas  
Orientadora**

**Prof. Dr. Tânia Maria Pizzolatto  
Co-orientador**

**Porto Alegre, dezembro/2008.**

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2006 e dezembro/2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Liane Lucy de Lucca Freitas e Co-orientação da Professora Doutora Tânia Mara Pizzolato. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Dra. Fernanda de Oliveira V. da Cunha

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Profa. Dra. Nadya Pesce da Silveira

Profa. Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu irmão e à minha esposa Patrícia, que sempre me incentivaram profundamente em relação a todos os meus esforços e ao meu empenho profissional e acadêmico.

## **AGRADECIMENTOS**

Às professoras Dr<sup>a</sup> Liane Lucy de Lucca Freitas e Tânia Mara Pizzolatto pela dedicação, empenho e profissionalismo demonstrados durante a realização deste trabalho. Pelos ensinamentos sobre as propriedades de polímeros e as técnicas de cromatografia e extração.

Aos colegas do laboratório de controle de qualidade da Braskem S.A PP de Triunfo e do laboratório de controle de qualidade da Braskem S.A. PP de Paulínia São Paulo pelo apoio, respeito e amizade. Meu especial agradecimento aos coordenadores de Laboratório da Braskem S.A. de Triunfo Euclides João Pasinato e Domingos Sávio Pinto Bonoto da Braskem S.A. de Paulínia pelo apoio, incentivo e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus familiares que tanto me motivaram e foram atenciosos comigo.

A todos os meus amigos e àqueles que estiveram ao meu lado durante este trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 CRISTALIZAÇÃO E NUCLEAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.....	6
3.2 AGENTES NUCLEANTES.....	7
3.3 AGENTES NUCLEANTES DE ALTO DESEMPENHO ( <i>HYPER</i> ).....	9
3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO HPN-68.....	11
3.5 TOXICOLOGIA E EFEITOS NO MEIO AMBIENTE.....	11
3.6 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	12
3.7 MÉTODOS DE ANÁLISE DO HPN-68 EM MATRIZES POLIMÉRICAS.....	13
3.8 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ.....	14
3.8.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	14
3.8.2 DETECTOR EVAPORATIVO DE ESPALHAMENTO DE LUZ.....	15
3.9 EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLIPROPILENO.....	18
3.9.1 EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR MICROONDAS.....	21
3.9.1.1 REATOR DE MICROONDAS DISCOVER®.....	21
3.9.2 EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR BANHO DE ULTRASOM.....	22
3.9.3 EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR REFLUXO.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	26
4.2 EQUIPAMENTOS.....	26

4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÕES ESTOQUE E TRABALHO.....	26
4.4 MÉTODOS.....	27
4.4.1 AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO <i>HYPERFORM® HPN-68L</i> .....	27
4.4.2 AVALIAÇÃO DA FASE MÓVEL DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO.....	27
4.4.3 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO <i>HYPERFORM® HPN-68L</i> .....	29
5.2 AVALIAÇÃO DA FASE MÓVEL PARA A ANÁLISE DE BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO POR HPLC-ELSD.....	30
5.3 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO.....	35
5.3.1 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ POLIMÉRICA NO REATOR DE MICRO-ONDAS.....	35
5.3.2 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ POLIMÉRICA EM BANHO DE ULTRASOM.....	40
5.3.3 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DA MATIRZ POLIMÉRICA POR REFLUXO.....	43
5.4 AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DA INJEÇÃO DO PICO CROMATOGRÁFICO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO.	47

5.4.1 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO.....	49
6. CONCLUSÕES.....	51
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53



## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pagina</b>
<b>Figura 1</b> - Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante.....	5
<b>Figura 2</b> - Representação da molécula do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.....	8
<b>Figura 3</b> - Comparação do efeito da contração e a deformação entre classes de agentes nucleantes.....	8
<b>Figura 4</b> - Esquema do principio de detecção do ELSD.....	16
<b>Figura 5</b> - Esquema do sistema de detecção do ELSD.....	17
<b>Figura 6</b> – Esquema de funcionamento do reator de microondas Discover® .....	22
<b>Figura 7</b> – Efeito da pressão nos gás aprisionado na fenda (poro) de uma partícula: (a) pressão positiva; (b) pressão negativa.....	23
<b>Figura 8</b> – Nucleação da cavidade acústica.....	24
<b>Figura 9</b> - Crescimento de bolha e implosão em um líquido irradiado com ultra-som	24
<b>Figura 10</b> - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L <sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 100% acetonitrila.....	31
<b>Figura 11</b> - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L <sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 100% metanol.....	31
<b>Figura 12</b> - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L <sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 70% metanol e 30% acetonitrila.....	32
<b>Figura 13</b> - Cromatograma de uma solução de 500 mg L <sup>-1</sup> de Irganox 1010 em metanol.....	34
<b>Figura 14</b> - Cromatograma de uma solução de 500 mg L <sup>-1</sup> de Irgafós 168 em metanol.....	34
<b>Figura 15</b> - Cromatograma de uma solução de 500 mg L <sup>-1</sup> de Amida E em metanol.	34
<b>Figura 16</b> - Cromatograma de uma solução de 500 mg L <sup>-1</sup> de GMS em metanol.....	35
<b>Figura 17</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.....	36
<b>Figura 18</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.....	37

<b>Figura 19</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.....	37
<b>Figura 20</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).....	39
<b>Figura 21</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).....	39
<b>Figura 22</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).....	39
<b>Figura 23</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.....	40
<b>Figura 24</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.....	41
<b>Figura 25</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.....	41
<b>Figura 26</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).....	42
<b>Figura 27</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).....	42
<b>Figura 28</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).....	43
<b>Figura 29</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.....	44
<b>Figura 30</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.....	44
<b>Figura 31</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.....	44
<b>Figura 32</b> - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min).....	45

<b>Figura 33</b> - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min).....	46
<b>Figura 34</b> - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min)....	46
<b>Figura 35</b> - Comparação entre os métodos de extração em relação a área do pico do HPN-68L.....	47
<b>Figura 36</b> – Curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.....	49
<b>Figura 37</b> – Curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.....	50

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>Tabela I</b> - Identificação química da composição do <i>Hyperform</i> ® <i>HPN-68L</i> .....	9
<b>Tabela II</b> - Proposta de formulação de resina de <i>HPN-68L</i> .....	9
<b>Tabela III</b> - Propriedades físicas e químicas do <i>HPN-68</i> .....	9
<b>Tabela IV</b> - Resultados de teste de degradação do <i>HPN-68</i> comparado ao benzoato de sódio.....	10
<b>Tabela V</b> - Resultado do teste de toxicidade em peixes do <i>HPN-68</i> .....	10
<b>Tabela VI</b> - Momento dipolar e constante Dielétrica para solventes orgânicos.	20
<b>Tabela VII</b> - Comparação entre pontos de ebulição de solventes com seus pontos de ebulição em frasco fechado.....	20
<b>Tabela VIII</b> - Condições experimentais utilizadas na extração do <i>Hyperform</i> ® <i>HPN-68L</i> utilizando diferentes métodos.....	28
<b>Tabela IX</b> - Resultados obtidos para os testes de solubilidade do <i>Hyperform</i> ® <i>HPN-68L</i> .....	30
<b>Tabela X</b> - Comparação entre os tempos de retenção, área e altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio em diferentes fases móveis.....	31
<b>Tabela XI</b> Gradiente da fase móvel utilizada para eluição do Irgafós 168 e do agente nucleante.....	33
<b>Tabela XII</b> - Resultados cromatográficos dos aditivos da formulação típica para fabricação de resinas de polipropileno com <i>HPN-68L</i> .....	33
<b>Tabela XIII</b> - Tempos de extração pelo reator de micro-ondas do <i>HPN-68L</i> da matriz polimérica na mistura A (70% metanol e 30% acetonitrila).....	36
<b>Tabela XIV</b> - Influência da mistura de solventes na extração de <i>HPN-68L</i> da matriz polimérica no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).....	38
<b>Tabela XV</b> - Dados dos cromatogramas obtidos para a extração por banho de ultra-som do <i>HPN-68L</i> da matriz polimérica com a mistura A (70% metanol e 30% acetonitrila).....	40
<b>Tabela XVI</b> - Influência da mistura de solventes na extração de <i>HPN-68L</i> da matriz polimérica no banho de ultra-som (tempo = 30 min).....	42

<b>Tabela XVII</b> - Dados obtidos para a extração por refluxo do HPN-68L da matriz polimérica utilizando a mistura A.....	43
<b>Tabela XVIII</b> - Comparação ente as misturas de extração A, B e C na extração por refluxo do HPN-68L da matriz polimérica.....	45
<b>Tabela XIX</b> – Dados obtidos para o tempo de retenção e da área do pico de uma solução de 1000 mg L <sup>-1</sup> de HPN-68L.....	48
<b>Tabela XX</b> – Cálculo da média e do desvio padrão do tempo de retenção e da área do pico de uma solução de 1000 mg L <sup>-1</sup> de HPN-68L.....	48
<b>Tabela XXI</b> – Dados obtidos para a avaliação da linearidade do logaritmo da curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicaroxilato de sódio.....	50

## ABREVIATURAS

**D** – Debye, unidade de momento dipolar equivale a  $3,33.10^{-3}$  coulomb x metro.

**PP** – Polipropileno

**i-PP** – polipropileno isotático

**HPLC** - do inglês: *High Performance Liquid Chromatography*

**ELSD** - do inglês: *Evaporative Light Scattering Detector*

**HPN-68L** – *Hyperform® HPN-68L*

**C18** - coluna para cromatografia líquida com fase estacionária de sílica quimicamente modificada com normal octadecil

**LED** –do inglês: *Light Emitting Diode*

**N** - Número de pratos teóricos

m – metro;

$T_r$  – tempo de retenção;

A – área do pico

t – tempo

## GLOSSÁRIO

Alguns termos e nomes de aditivos muito utilizados na indústria de plásticos serão definidos a seguir:

Amida E - 13-cis-docosenamiada

Coadjuvante – É toda a substância, excluindo os equipamentos e os utensílios utilizados na elaboração e/ou conservação de um produto, que não se consome por si só como ingrediente alimentar e que se emprega intencionalmente na elaboração de matérias-primas, alimentos, ou seus ingredientes, para obter uma finalidade tecnológica durante o tratamento ou elaboração. Deverá ser eliminada do alimento ou inativada, podendo admitir-se no produto final a presença de traços da substância ou seus derivados.

*Commodities* - Termo em inglês que significa mercadoria é utilizado nas transações comerciais de produtos de origem primária nas bolsas de valores.

Crodamide ER powder - 13-cis-docosenamiada

**GMS** - Glicerol mono estearato

*Hyperform® HPN-68L* – Nome comercial do agente nucleante de alta eficiência

Irganox 1010 - pentaeritrol-tetra-cis [3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)] propanato

Irgafós-168 - tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito

*Pellets* - Forma do produto final do polipropileno após a passagem pela extrusora.

*Smoothing* – atenuação do equipamento para diminuir o ruído da linha de base.

*Tailor-made* – Termo em inglês que significa sob medida.

Warpage – Termo em inglês que significa deformação.

20 mesh - abertura correspondente á 0,841 mm.

## RESUMO

Os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira. O polipropileno isotático (i-PP) é um termoplástico semicristalino largamente utilizado, e suas propriedades podem ser modificadas através de substâncias que tem como função melhorar suas propriedades finais. O biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio conhecido comercialmente como *Hyperform® HPN-68L* representa um avanço tecnológico significativo em relação à tecnologia de nucleação convencional e tradicional em uso. A cromatografia líquida de alta eficiência com detector evaporativo de espalhamento de luz (HPLC-ELSD) é um dos métodos de análise preferido para a separação e quantificação de analitos orgânicos. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possibilidade de utilizar a cromatografia líquida com detector de espalhamento de luz (HPLC-ELSD) como metodologia analítica para determinar biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio, em polipropileno homopolímero. O presente trabalho foi realizado no laboratório de controle de qualidade da unidade de Polipropileno da Braskem S.A. no estado do Rio Grande do Sul e de São Paulo e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizou-se para este trabalho amostras de polipropileno comercial fornecidas pela Braskem S.A. Seis tipos de solventes orgânicos foram utilizados na avaliação da dissolução do HPN-68L e quatro aditivos de diferentes funções para avaliar a sua possível interferência no método proposto. Foi avaliada a eficiência da extração do agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* da matriz polimérica de polipropileno homopolímero pelas técnicas de microondas, banho de ultra-som e refluxo. O método proposto de HPLC-ELSD com extração por microondas apresentou os melhores resultados na identificação do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio, com boa linearidade na faixa de 13,32 a 27,36 mV.min. o que pode ser considerada aceitável para o nível de confiança de 95%.



## ABSTRACT

Traditional materials as iron, glass and wood have been substituted by polymers in the last decades. Isotactic polypropylene (i-PP) is a semi-crystalline thermoplastic of great utility, due to the numerous possibilities to modify its structure through substances that improve its end-use properties. The Bicycle [2.2.1] heptane-2,3dicarboxylic acid, disodium salt, commercially known as *Hyperform®HPN-68L*, represents a significant technological improvement over the conventional and advanced nucleation technologies used by the industry nowadays. The high performance liquid chromatography with evaporative light-scattering detector (HPLC-ELSD) is an analysis method widely used to separate and quantify organics analytes. The aim of this investigation was the development of an analytical method to quantify Bicycle [2.2.1] heptane-2,3dicarboxylic acid, disodium salt in polypropylene homopolymer by HPLC-ELSD. This investigation was made in Braskem S.A. Polypropylene Quality Control Laboratory in Rio Grande do Sul and São Paulo together with the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). Commercial polypropylene homopolymer samples were supplied by Braskem S.A. The solubility of HPN-68L in six organic solvents was evaluated and the possible interference of four different function additives normally used in polypropylene in the proposed method was investigated. It was valuing Three methods were investigated in order to extract the nucleating agent Hyperform® from the polypropylene homopolymer matrix: microwave reactor, ultrasonic batch and solvent extraction. The proposed HPLC-ELSD method after microwave extraction showed good results in separating the Bicycle [2.2.1] heptane-2,3dicarboxylic acid, disodium salt from other polypropylene additives. It was also possible to obtain a calibration curve with good linearity.

# 1. INTRODUÇÃO

Desde a II guerra mundial tem havido uma grande expansão das indústrias de polímeros e produtos plásticos, sendo que novos usos e tecnologias para estes materiais tem sido criadas com velocidade surpreendente. Rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, eletrônica e a da construção civil em produtos com aplicações especiais e militares<sup>[1]</sup>.

As poliolefinas são os termoplásticos mais utilizados em diversas aplicações, tais como: embalagens para alimentos, vestuário, peças de automóveis, eletrodomésticos, etc. O início desta era deveu-se aos pesquisadores Karl Zigler, que protagonizou a síntese do polietileno de cadeia linear em 1953; e Giulio Natta, que desenvolveu a síntese do polipropileno estéreo regular em 1954<sup>[2, 3]</sup>.

O polipropileno isotático (i-PP) é um termoplástico semicristalino largamente utilizado, tendo uma proeminente quantidade de *commodities*, favorável relação de preço e desempenho, numerosas possibilidades de modificação e boa processabilidade <sup>[1,4-6]</sup>. As propriedades do polipropileno podem ser modificadas tanto pela mudança da estrutura química como pela formação de blendas com elastômeros ou outros polímeros.

Comercialmente, as poliolefinas necessitam da adição de quantidades adequadas de aditivos, que exercem uma função técnica importante, tanto para prevenir a sua degradação e aumentar seu tempo de vida, como para obter melhor desempenho em suas aplicações <sup>[1-5]</sup>. Através da escolha e dosagem adequada dos componentes, podem-se obter materiais poliméricos feitos sob medida (*tailor-made*), para determinada aplicação.

Os aditivos são substâncias dispersas nos materiais poliméricos que tem como função tanto modificar o comportamento deles no curso do processo, como melhorar as propriedades finais. Os aditivos podem ser classificados de acordo com o efeito sobre as propriedades básicas dos materiais poliméricos e de acordo com a sua utilização prática. Esta concepção permite a divisão dos aditivos em dois grupos principais: no primeiro grupo estão os aditivos que modificam as propriedades físicas do polímero e no segundo grupo os aditivos que tem um efeito de proteção contra o envelhecimento e a degradação do polímero<sup>[8-9]</sup>. Quando um polímero em uma determinada mistura estiver em quantidade muito pequena, este pode ser considerado um aditivo<sup>[1,5-7]</sup>.

Dentro do primeiro grupo existe uma categoria de aditivos que são os agentes nucleantes que influenciam na morfologia de polímeros cristalizáveis, aceleram a velocidade de cristalização e alteram a estrutura cristalina. Este é o caso do polipropileno, cuja morfologia é crucial para determinar suas aplicações. Esta classe de aditivos também poderia ser classificada como auxiliar de processamento uma vez que os ciclos de moldagem são reduzidos<sup>[1, 10, 11]</sup>.

O uso de agentes nucleantes pode afetar as propriedades físicas e ópticas do polipropileno. Originalmente o foco de agentes nucleantes específicos foi melhorar a transparência dos polímeros, porém atualmente a atenção tem sido dada aos efeitos da modificação da cristalinidade sobre as propriedades mecânicas<sup>[1,5]</sup>. Atualmente produtos de polipropileno aditivados com agentes nucleantes estão substituindo produtos de politereftalato de etileno (PET) e poliestireno (PS). Os benefícios dos agentes nucleantes são sentidos em seguimentos tão diferentes como o automotivo e de fabricação de dispositivos médicos<sup>[36]</sup>.

Os primeiros agentes nucleantes usados no polipropileno eram sais de ácidos carboxílicos aromáticos e são chamados de agentes nucleantes convencionais. No início dos anos 80, sais de ésteres de fosfato passaram a ser usados para melhorar a nucleação e foram chamados de agentes nucleantes avançados.

Em 2002, a Milliken Chemical introduziu o primeiro exemplo de um *hyper nucleating agent*, o *Hyperform® HPN-68L*, que representou um avanço tecnológico significativo em relação aos agentes nucleantes convencionais e uma tecnologia de nucleação vantajosa em uso comercial<sup>[12]</sup>. Estes agentes nucleantes de alta eficiência permitem acelerar a velocidade dos processos de moldagem e extrusão<sup>[6]</sup>.

Se por um lado a evolução dos pacotes de aditivos levou à melhoria significativa do desempenho no uso final dos polímeros, por outro lado o uso cada vez mais freqüente destes materiais em contato com alimentos ou na confecção de dispositivos para medicina requer a resolução de problemas analíticos em termos de resposta rápida, maior precisão e exatidão, maior conhecimento da degradação e/ou interação entre os aditivos presentes em qualquer matriz polimérica<sup>[2]</sup>.

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) é um dos métodos de análise preferido para a separação e quantificação de analitos orgânicos presentes em amostras aquosas e não aquosas. As análises

de HPLC são rápidas e eficientes e as oportunidades de aplicações são praticamente ilimitadas. Quando utilizada como ferramenta analítica, a cromatografia líquida pode determinar o número de componentes em uma mistura, a quantidade de cada componente que está presente e o seu grau de pureza<sup>[23]</sup>.

A cromatografia líquida de alta eficiência baseia-se no fenômeno de que, em determinadas condições, cada componente em uma mistura interage com a fase estacionária e fase móvel de forma diferenciada. No processo cromatográfico existem três passos básicos que são: injeção, separação e eluição. Na injeção a amostra é introduzida na coluna analítica e a migração diferenciada dos componentes da amostra através da fase estacionária contida na coluna analítica, promove a separação destes componentes em picos distintos. A migração é o resultado de duas forças: a direção do movimento da fase móvel e o retardo resultante da interação do analito com a fase estacionária. Quando a amostra é introduzida na coluna tem-se uma estreita banda na cabeça da coluna. Se a distribuição de equilíbrios diferirem para dois componentes, haverá taxas de migração diferentes para cada um destes componentes. Os componentes eluem através da coluna como zonas ou bandas que chegam até o detector. A quantidade de todos os componentes presentes é registrada pelo detector e é proporcional à área do pico no cromatograma.

A necessidade de novos métodos de detecção universais para cromatografia líquida levou ao desenvolvimento do detector de espalhamento de luz nos anos de 1970 e 1980<sup>[16-19]</sup>. Este método de detecção é utilizado para a determinação de compostos semi-voláteis e não voláteis que não possuem grupos cromóforos, fornecendo um sinal global de forma confiável, simples e rápida<sup>[37]</sup>, com vantagem em relação aos detectores que utilizam como método de detecção a absorção na região do ultravioleta, que é seletiva, ou o índice de refração, cuja sensibilidade é mais baixa, além não ser apropriado quando gradientes de eluição são utilizados e exigir controle rigoroso de temperatura ( $\pm 0,001^\circ\text{C}$ ) para que opere com sensibilidade mais elevada<sup>[20, 60]</sup>.

O detector de espalhamento de luz tem como princípio a conversão do eluente em um aerossol a fim de permitir uma rápida e eficiente remoção do solvente. As principais vantagens deste detector são: sinal simples, confiável, rápido e não destrutivo. A resposta do detector não depende das propriedades óticas do soluto, não há necessidade de derivatização além da compatibilidade com análises que utilizam gradiente de eluição. Algumas desvantagens deste tipo de detecção são: resposta não linear, os analitos precisam ser menos

voláteis que os solventes utilizados para eluição, o limite de detecção na faixa de  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  comparados aos detectores de absorção no ultravioleta que possuem limite de detecção na faixa de  $1 \times 10^{-7} \mu\text{g mL}^{-1}$  e índice de refração que possuem limite de detecção na faixa de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g mL}^{-1}$  [55, 56, 57, 60].

Atualmente existem dois métodos de detecção para o HPN-68L que são a cromatografia a gás com detector de ionização de chama, que utiliza um pacote de agentes derivatizantes, tornando o método caro e demorado e o método por espectroscopia na região do infravermelho, que é um método secundário, necessitando da validação pelo método de cromatografia a gás. Desta forma muito esforço tem sido feito no sentido de desenvolver metodologias alternativas, rápidas e de baixo custo, que permitam a identificação e quantificação do HPN-68L em polipropileno homopolímero. Até o momento, porém, nenhum método alcançou este objetivo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia analítica por HPLC-ELSD para determinar biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio, conhecido comercialmente como *Hyperform® HPN-68L*, em polipropileno homopolímero, que permita sua determinação rápida, confiável e de baixo custo para controle de qualidade do produto final, quando o mesmo for produzido em larga escala.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Determinar a solubilidade do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (*Hyperform® HPN-68L*) em diferentes solventes;
- B. Avaliar a potencialidade de utilização da técnica de HPLC-ELSD, para análise do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (*Hyperform® HPN-68L*);
- C. Comparar a eficiência da extração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (*Hyperform® HPN-68L*), do polipropileno homopolímero utilizando reator de microondas, banho de ultra-som e refluxo, com diferentes solventes extratores.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica traz informações da literatura sobre a cristalização e nucleação de polímeros semicristalinos, a toxicologia, os efeitos no meio ambiente e as propriedades físico-químicas do *Hyperform® HPN-68* que possui o bicyclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio como principal componente de sua composição.

#### 3.1. CRISTALIZAÇÃO E NUCLEAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

A morfologia de polímeros semicristalinos é fundamental para sua aplicação. O processo de cristalização e fusão de polímeros é bastante complexo, especialmente quando comparado à cristalização de materiais de baixa massa molecular. No polipropileno isotático (i-PP) existem três diferentes modificações cristalinas, a saber: a monocíclica ( $\alpha$ ), a trigonal ( $\beta$ ) e a ortorrômbica ( $\gamma$ ), que possuem relevância prática. A adição de agentes nucleantes específicos pode induzir à formação da fase  $\alpha$  que predomina sob condições ordinárias de solidificação do estado fundido, enquanto que a formação da fase  $\beta$  trigonal, menos estável, pode ser induzida pela cristalização em gradientes de temperatura e a fase  $\gamma$  raramente pode ser induzida à cristalização<sup>[6,25-27]</sup> a partir do estado fundido.



**Figura 1** - Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante<sup>[34]</sup>.

Na figura 1 tem-se a representação esquemática da cristalização de uma matriz polimérica sem e com a adição de um agente nucleante, onde é possível observar que em presença do agente nucleante aumenta o número de sítios a partir dos quais o polímero

cristaliza a partir do estado fundido e também aumenta a temperatura a partir da qual o polímero inicia a cristalização. As conseqüências são: o aumento da taxa de cristalização e a diminuição do tamanho dos cristais.

### 3.2. AGENTES NUCLEANTES

Agentes nucleantes são utilizados quando há a necessidade de melhorar certas propriedades do polipropileno. Os benefícios são: o aumento da velocidade de processamento e suas propriedades físicas, tais como o balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto, e freqüentemente provocam outros benefícios como o aumento da transparência e a diminuição da distorção em altas temperaturas (HDT).

Os agentes nucleantes podem ser sensíveis à fusão, quando fundem abaixo ou próximo da temperatura de processamento ou insensíveis à fusão, quando não fundem na temperatura de processamento do polímero. Os agentes nucleantes sensíveis à fusão formam uma rede do tipo gel com o polímero, enquanto que os nucleantes insensíveis a fusão promovem pontos únicos de nucleação dentro do polímero <sup>[28]</sup>.

Para que o processo de cristalização de um polímero seja sensível à nucleação, a taxa de crescimento do cristal não deve ser nem muito alta, nem muito baixa. O polipropileno possui uma taxa de crescimento do cristal intermediária, sendo um dos polímeros mais fáceis para nuclear à cristalização.

Outros fatores extremamente importantes para assegurar ótima eficiência do aditivo são o tamanho de partícula dos agentes nucleantes sensíveis à fusão e a mistura destas partículas com o polímero fundido. Algumas características são indicativas de um bom agente nucleante:

- Conter um grupo orgânico e um grupo polar;
- Dispersar-se homogeneamente no polímero;
- Ser insolúvel ou tornar-se insolúvel com o polímero;
- Ter emparelhamento epitaxial com o cristal do polímero;
- Reagir quimicamente com o polímero, sendo o agente nucleante formado *in situ*.

A natureza física ou química do agente nucleante pode ser diversa, a qual pode ser;

- Impurezas como, por exemplo, resíduos do catalisador;
- Compostos orgânicos como o ácido benzóico;
- Compostos inorgânicos, tais como talco ou pigmento;
- Cristais de um polímero diferente como, por exemplo, policiclopentano, que é um agente nucleante para o polipropileno;
- Diluentes, ou seja, solventes podem induzir a cristalização <sup>[29]</sup>.

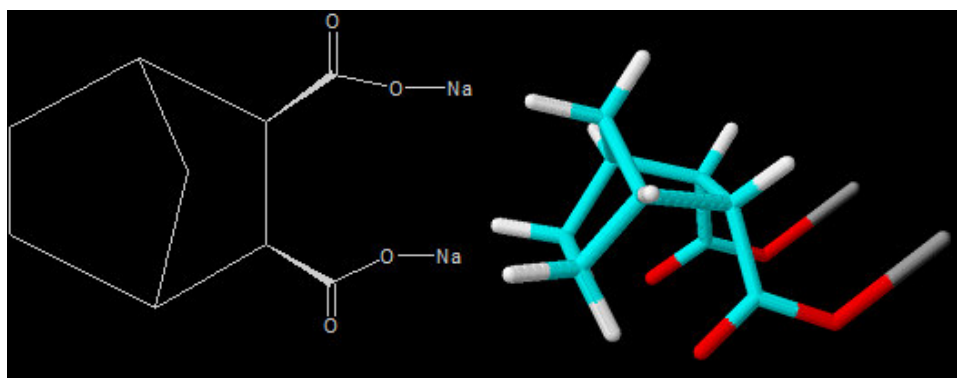
### 3.3. AGENTES NUCLEANTES DE ALTO DESEMPENHO (*HYPER*)

Os agentes nucleante originais utilizados no polipropileno foram sais de ácidos carboxílicos aromáticos tal como o benzoato de sódio, que ainda é utilizado até hoje. Cargas, como talco e pigmentos, também são utilizados para efeitos de nucleação. Estes são chamados de agentes nucleantes convencionais.

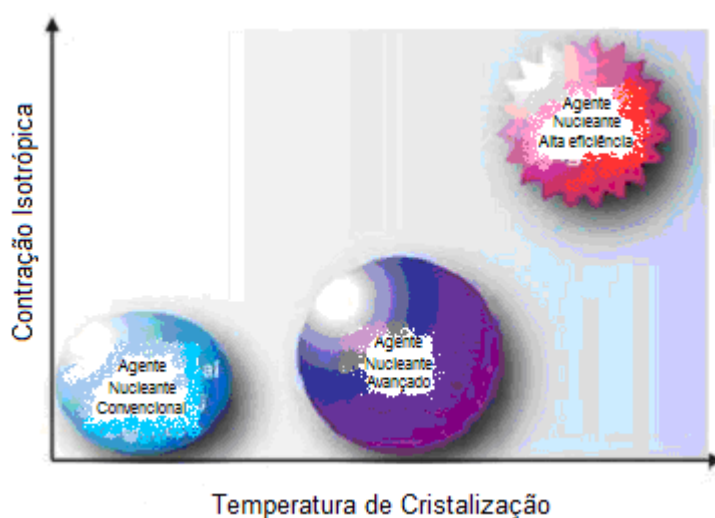
No início dos anos 80 uma nova classe de agentes nucleantes, os agentes nucleantes avançados tornaram-se amplamente utilizados em copolímeros e os mais importantes são os sais de ésteres de fosfato e o sorbitol acetal.

O HPN-68 é o representante da classe de agentes nucleantes *hyper* ou de alto desempenho, que representam um avanço tecnológico em relação aos métodos de nucleação avançados e convencionais<sup>[35]</sup>. A tecnologia de nucleação *hyper* é caracterizada por promover altas taxas de cristalização para o polipropileno, junto com outros benefícios práticos. Este agente nucleante foi introduzido no mercado em 2002 a Milliken Chemical, que tem em sua composição o biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (Fig. 2). O agente nucleante *hyper* permite uma velocidade de processamento mais rápida em processos de extrusão e molde ao mesmo tempo em que melhora as propriedades físicas. Como exemplo pode-se citar que o HPN-68 permite o uso de temperaturas de cristalização mais altas, promovendo uma contração mais uniforme (*isotropic shrinkage*) durante o resfriamento, reduzindo a deformação (*warpage*) (Fig. 3).





**Figura 2** - Representação da molécula de biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.



**Figura 3** - Comparação do efeito da contração e a deformação entre classes de agentes nucleantes<sup>[37]</sup>.

A deformação de artefatos de polipropileno é devido à interação de muitos fatores incluindo a orientação do polímero e a contração diferencial em moldes. O aumento da contração uniforme reduz a chance de deformação dos artefatos.

O *Hyperform® HPN-68L* é uma blenda formada pelos seguintes componentes apresentados na tabela I<sup>[36,37]</sup>:

**Tabela I** - Identificação química da composição do *Hyperform® HPN-68L*. [36]

Componente	Nome comercial	Concentração	CAS #
Biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio	<i>Hyperform® HPN-68</i>	80%	351870-33-2
13-Docosenamida, (Z)-	Erucamida	10%	112-84-5
Dióxido de silicone amorfo, quimicamente preparado.	Dióxido de Silicose	10%	7631-86-9

Uma formulação típica de resinas de PP contendo *Hyperform® HPN-68L* pode incluir os aditivos apresentados na tabela II.

**Tabela II** - Proposta de formulação de resina de HPN-68L. [58]

Tipo de Aditivo	Concentração (ppm)	Proposta	Tipo químico
<i>Hyperform® HPN-68L</i>	100 – 2000	Alta produtividade e melhoria da qualidade	Sal de ácido carboxílico
Anti-oxidante primário	500 - 1500	Estabilização da resina	Hidro fenóis
Anti-oxidante secundário	500 - 1500	Estabilização da resina	Fosfitos, difosfitos, difosfonitos
Anti-ácido	300 - 1000	Neutralização de resíduo catalítico	Estearato de cálcio e/ou estearato de sódio
Anti-estático ou agente deslizante	0 - 1000	Auxiliar de processo	Glicerol mono estearato, erucamida, oleamida, etileno bis estearamida.

### 3.4. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO HPN-68

As propriedades físicas e químicas do HPN-68 encontram-se resumidas na tabela III:

**Tabela III** - Propriedades físicas e químicas do HPN-68 [33].

Propriedade	Avaliação
Aparência (20°C/ 101,3 KPa)	Sólido em forma de pó inodoro.
Ponto de Fusão	Decomposição sem fusão a 352,85°C.
Ponto de Ebulição	>906,52°C
Densidade	1650 Kg/ m <sup>3</sup> a 21°C
Pressão de Vapor	<5,6 x 10 <sup>-5</sup> Pa a 25°C
Solubilidade em água	37,5 – 40% w/w a 20°C

### 3.5. TOXICOLOGIA E EFEITOS NO MEIO AMBIENTE DO HPN-68

Uma das principais aplicações de resinas de PP aditivadas com o agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* são embalagens destinadas à indústria alimentícia. Segundo a *European Food Safety Authority* (E.F.S.A.) o uso seguro do *Hyperform® HPN-68L* em contato com alimentos deve ser de no máximo 0,25% em polipropileno na formulação final<sup>[32]</sup>.

A *National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme* (NICNAS) classifica o agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* como de baixa toxicidade por via oral, apresentando um índice de  $LD_{50} > 2500$  mg/Kg e também de baixa toxicidade por via dérmica, porém com  $LD_{50} > 2000$  mg/kg<sup>[33]</sup>.

Os dados de biodegradação e a toxicidade em peixes para o HPN-68L estão apresentados nas tabelas IV e V. De acordo com os termos da *OECD Guideline* No. 301B, o HPN-68L não é totalmente biodegradável, pois apenas 33% do mesmo foi degradado após 28 dias, enquanto 87% do benzoato de sódio foi decomposto no mesmo período (Tabela IV). Por outro lado, o HPN-68L não apresentou toxicidade para peixes, uma vez que todos os peixes da amostra sobreviveram após 96h (Tabela V).

**Tabela IV** - Resultados do teste de degradação do HPN-68 comparado ao benzoato de sódio<sup>[33]</sup>.

Substância Teste		Benzoato de Sódio	
Dia	% degradação	Dia	% degradação
1	0	1	27
6	12	6	48
14	14	14	65
28	33	28	87

**Tabela V** - Resultado do teste de toxicidade em peixes do HPN-68<sup>[33]</sup>.

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )		Número de peixes	Mortalidade					
Normal	Atual		1h	1h	24h	48h	72h	96h
0	<LOQ	10	0	0	0	0	0	0
100	105	20	0	0	0	0	0	0

Obs: O limite de quantificação LOQ é de 4,7 mg.L<sup>-1</sup><sup>[33]</sup>.

### **3.6. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA**

A resolução nº 23, de 15 de março de 2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA dispõe sobre o manual de procedimentos básicos para registro e dispensa da obrigatoriedade de registro de produtos pertinentes à área de alimentos.

Este manual se aplica a todos os setores envolvidos com o trâmite de processo de registro ou dispensa da obrigatoriedade de registro de alimentos, aditivos, coadjuvantes de tecnologia e embalagens, nacionais e importados. Esta resolução apresenta dois anexos: os produtos do Anexo I estão dispensados de registro, enquanto que os produtos do Anexo II devem ser registrados no órgão competente do Ministério da Saúde. Os produtos de um anexo podem passar a integrar o outro anexo. Esta mudança pode ocorrer em função do histórico de qualidade do produto <sup>[38, 39]</sup>.

A resolução CNNPA nº08, de 24 de julho de 1975 dispõe quanto as substâncias e materiais que poderão se empregados na fabricação de recipientes ou utensílios destinados a entrar em contato com alimentos e outros.

As resoluções, RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 e RDC nº 20, de 22 de março de 2007 se aplicam a embalagens e equipamentos que entrem em contato direto com alimentos durante sua produção, elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição comercialização e consumo.

Embalagens para alimentos são artefatos que estão em contato direto com alimentos e devem ser fabricados em conformidade práticas estabelecidas de forma a, quando utilizadas em condições normais ou previsíveis de emprego, não apresentarem migração de componentes indesejáveis, tóxicos ou contaminantes em quantidades que superem os limites máximos estabelecidos de migração total ou específica, tais que:

- a) Possam representar um risco à saúde humana;
- b) Ocasionem uma modificação inaceitável na composição dos alimentos ou nas características sensoriais dos mesmos.

Os componentes utilizados nos materiais destinados a entrar em contato com alimentos serão registrados pelos seguintes princípios:

- a) Devem estar incluídos nas listas positivas que são relações taxativas de substâncias que provaram ser fisiologicamente inócuas em ensaios com animais e cujo uso está autorizado para a fabricação de materiais em contato com alimentos;
- b) Em alguns casos, para alimentos específicos, podem ser estabelecidas relações de uso;
- c) Devem seguir critérios de pureza compatíveis com a sua utilização;
- d) Devem cumprir o limite de migração total estabelecido e os limites de migração total estabelecidos para certos componentes.

São reconhecidos os seguintes tipos de materiais que compõe as embalagens e equipamentos para alimentos:

- a) Materiais plásticos, incluídos os vernizes e revestimentos;
- b) Celulose regenerada;
- c) Elastômeros e borrachas;
- d) Vidro;
- e) Metais e ligas;
- f) Madeira incluindo cortiça;
- g) Produtos têxteis;
- h) Ceras de parafina e micro cristais <sup>[40]</sup>.

Os revestimentos poliméricos podem ser elaborados com substâncias incluídas nas listas positivas de polímeros e aditivos para materiais plásticos em contato com alimentos com as restrições de uso e limites de composição e migrações específicas, estabelecidos nas resoluções correspondentes <sup>[41]</sup>.

A lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, RDC nº 17 de 17 de março de 2008 inclui: as substâncias que são adicionadas aos materiais plásticos para alcançar um efeito técnico no produto final (aditivos), como por exemplo: antioxidantes, antiestáticos, espumantes, anti-espumantes, cargas, modificadores de impacto, plastificantes, lubrificantes, estabilizantes, protetores de UV, conservantes, endurecedores etc. Incluem-se nesta lista as substâncias utilizadas para proporcionar um meio adequado para a polimerização. Esta lista não inclui substâncias que possam estar presentes no produto final, por exemplo: impurezas das substâncias utilizadas, produtos intermediários de ação e produtos de decomposição. Não inclui, ademais, os sistemas catalíticos, iniciadores de polimerização, aceleradores,

catalisadores, modificadores e desativadores de catalisadores, reguladores de massa molecular, agentes REDOX.

Para os efeitos desta lista positiva se considera:

**L.C.**- Limite de composição;

**L.M.E** - Limite de migração específica, expresso em mg/Kg de simulante;

**L.M.E.** - (T): Limite de migração específica, expresso como total dos grupos ou substâncias indicados, expresso em mg/Kg de simulante.

**L.C.A.** - Limite de Composição por unidade de área da superfície do material em contato com o alimento. Os limites de migração específica de solventes foram estabelecidos do ponto de vista sanitário. O bico [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio encontra-se na Resolução de Diretoria Colegiada nº 17 de 17 de março de 2008 onde são apresentadas as seguintes restrições: LME = 5 mg/Kg, Pureza  $\geq$  96%, não deve ser utilizado em polietileno em contato e com produtos alimentícios ácidos<sup>[42]</sup>.

Observação: simulantes são utilizados para os ensaios de migração em embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, são definidos os seguintes simulantes de alimentos: Simulante A: água destilada; Simulante B: solução de ácido acético em água destilada a 3% (m/v); Simulante C; solução de etanol em água destilada a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso; Simulante D: azeite de oliva refinado; alternativo n-heptano<sup>[1]</sup>.

### 3.7. MÉTODOS DE ANÁLISE DO HPN-68 EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Atualmente existem dois métodos para a determinação de HPN-68 em polipropileno:

A determinação por cromatografia a gás, com detector de ionização na chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) utiliza uma mistura de agentes derivatizantes, a saber, bis(trimetilsilil) trifluor acetamida (BSTFA), trimetilclorosilano (TMCS), que são altamente reativos e desprendem fumos tóxicos e o trimetilbenzeno (TMB), que também é tóxico. A mistura de agentes derivatizantes ainda é composta por dioctil fitalato (DOP), 4-dimetilamino piridina (DMAP) e 1-metil-2-pirrolidina (NMP). As principais desvantagens deste método são o alto custo, devido a utilização de vários agentes derivatizantes, e o tempo de preparo da amostra, que é de no mínimo 4 horas.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também pode ser utilizada como método de determinação do *Hyperform® HPN-68L* em homo- e copolímeros alternados e heterofásicos de polipropileno. O HPN-68L apresenta uma banda de absorção em  $1572\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação axial do grupo carboxila. A determinação da concentração de HPN-68 utilizando FTIR é um método analítico secundário, ou seja, necessita calibração e uma das principais desvantagens do método são as interferências causadas no espectro de infravermelho por outros aditivos presentes na matriz polimérica. Para cada pacote de aditivação dever ser realizada uma nova curva de calibração, que, por sua vez, deve ser validada pela técnica de cromatografia a gás ou gravimetria. A utilização da gravimetria como método analítico primário pode ser viável, entretanto não é recomendada a calibração por este método, pois pode haver erro de pesagem ou perda de produto durante a moagem ou granulação, ou seja, o método primário mais recomendado para a calibração do método por FTIR é a cromatografia a gás. A determinação de HPN-68 por espectroscopia FTIR torna-se crítica para concentrações abaixo de  $500\text{ ppm}$ <sup>[44, 45]</sup>.

### **3.8. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICÊNCIA COM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ**

#### **3.8.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

O conceito de cromatografia líquida abrange uma diversidade de técnicas de separação, como a cromatografia líquido-líquido, a cromatografia sólido-líquido, a cromatografia de troca iônica e a cromatografia por exclusão de tamanho, todas com o envolvimento de uma fase estacionária que pode ser um sólido ou um líquido em um suporte sólido e uma fase móvel líquida.

As vantagens desta técnica são a grande versatilidade, já que abrange vasta gama de aplicações; a possibilidade de separações de misturas complexas, a rapidez com que os resultados são obtidos, a possibilidade de análises não destrutivas de quantidades reduzidas de amostra e a relativa facilidade de interpretar os resultados.

A cromatografia líquida de fase reversa é um dos modos cromatográficos mais utilizados em separações analíticas e preparativas de compostos de interesse científicos e tecnológicos<sup>[60, 61, 62]</sup>.

A principal força de retenção na cromatografia líquida de fase reversa é o efeito hidrofóbico, a fase estacionária é mais apolar do que a fase móvel e a ordem de eluição dos analitos, normalmente, é inversa da que se observa na cromatografia de fase normal, isto é os compostos polares eluem antes dos compostos apolares. A fase móvel exerce papel importante no processo de separação, por isso, a escolha de um solvente ou mistura de solventes que possua habilidade para deslocar um dado componente que irá interagir com a fase estacionária deve ser feita levando-se em consideração a natureza dos grupos funcionais, a polaridade, momento dipolar, a interatividade e dispersividade de forças moleculares bem como a força dos solventes<sup>[23,24]</sup>.

### **3.8.2. DETECTOR EVAPORATIVO DE ESPALHAMENTO DE LUZ**

A necessidade de novos métodos de detecção universal para cromatografia líquida levou ao desenvolvimento do detector evaporativo de espalhamento de luz (*Evaporative Light Scattering Detector – E.L.S.D.*) ao final de 1970 e início de 1980. Este método de detecção pode ser utilizado com gradiente de eluição na determinação de compostos semi-voláteis, não voláteis e que não possuem grupos cromóforos.

No detector evaporativo de espalhamento de luz (*Evaporative light scattering Detector – E.L.S.D.*), o eluente da coluna é convertido em um aerossol (nebulização) e subsequentemente é evaporado (evaporação). Os analitos são menos voláteis que os solventes e as condições podem ser controladas para que o analito não evapore, enquanto a fase móvel é removida. As partículas do analito espalham a luz e esta é transformada em um sinal relacionado com a concentração do analito<sup>[43]</sup>.

Existem três processos básicos que ocorrem dentro do detector ELSD que são: a nebulização, a evaporação e a detecção apresentadas na figura 4.



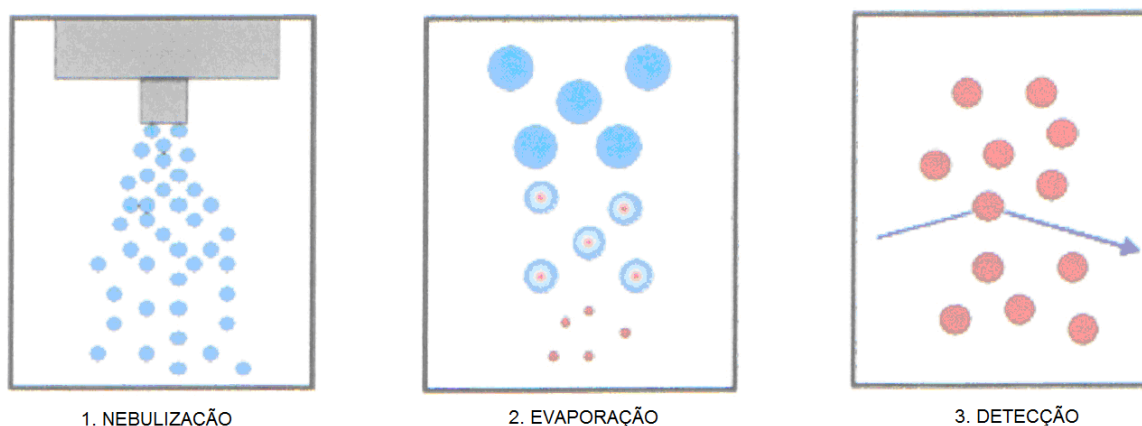


Figura 4 - Esquema do princípio de detecção do ELSD<sup>[64]</sup>.

Na nebulização o fluxo da coluna contendo o eluente entra no detector pela câmara de evaporação e é misturado com o gás (nitrogênio ou ar secos) no nebulizador como mostra a figura 5. A mistura de gás e eluente formam um aerossol contendo uma dispersão uniforme das partículas que passam para o evaporador. As partículas de diâmetro grande ou frações de nebulização ineficiente são coletadas em torno da entrada do evaporador e descartadas.

Após o processo de nebulização o fluxo passa por um tubo de temperatura controlada e o solvente é removido deixando apenas as partículas menos voláteis do analito. Um difusor seca as partículas permitindo uma eficiente troca térmica e facilitando o alcance das partículas secas na câmara de espalhamento.

O último processo é a detecção propriamente dita. Um feixe de luz passa através do instrumento em um determinado ângulo em relação ao fluxo de gás. O local onde o feixe de luz incide sobre a amostra é totalmente isolado para evitar a interferência de reflexões internas. Quando somente a fase móvel passa o solvente é evaporado e os vapores passam no caminho da luz incidente gerando uma pequena quantidade de luz espalhada que é captado por uma fotomultiplicadora ocasionando uma linha de base constante. Quando um soluto não volátil está presente, uma partícula passa no caminho da luz incidente e causa o seu espalhamento que entra no sistema de detecção e gera um sinal em um fotodiodo em tempo real<sup>[63,64]</sup>.

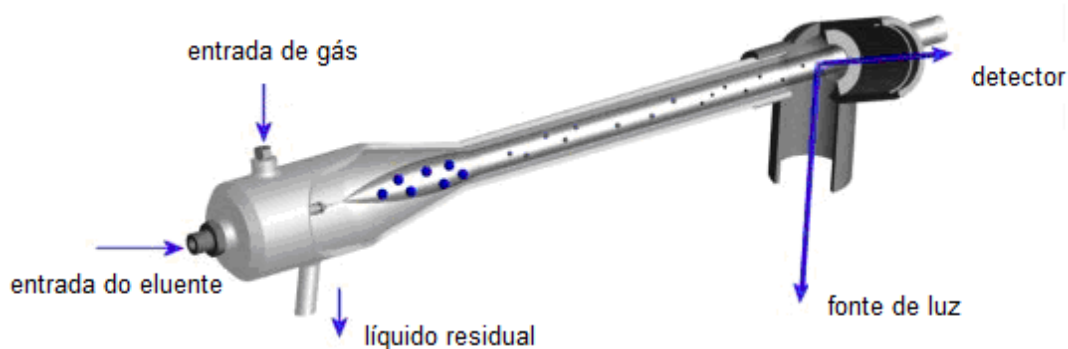


Figura 5 - Esquema do sistema de detecção do ELSD [63].

A qualidade do sinal é dependente da concentração do soluto e da distribuição das partículas. A área do pico é relacionada com a massa da amostra pela seguinte equação:

$$A = am^b$$

onde:

**a e b** = são coeficientes que dependem do tamanho da gota, concentração, natureza do soluto, gás, taxa de fluxo, volatilidade;

**A** = área do pico;

**m** = massa do analito<sup>[22]</sup>

São quatro os principais processos pelo qual a trajetória da radiação eletromagnética ou a luz podem mudar de direção quando passam através de um meio contendo uma fase com partículas suspensas:

- a) Dispersão Rayleigh;
- b) Dispersão Mie;
- c) Reflexão
- d) Refração

A importância de cada um destes processos depende do raio da partícula (**r**) comparado com o comprimento de onda (**λ**) da luz incidente. O espalhamento Rayleigh é predominante quando  $r/\lambda$  é  $<5 \times 10^{-2}$ . Quando as dimensões da partícula forem maiores que  $\lambda/20$  eles não se comportam como fontes de espalhamento e a dispersão Mie torna-se predominante causando uma luz refletida de baixa intensidade para o ângulo de medida. Quando o tamanho da partícula se aproxima do comprimento de onda da luz incidente a reflexão e a refração predominam.

A resposta não linear do ELSD é consequência da dependência de processos de dispersão Rayleigh, dispersão Mie e reflexão e refração sobre a média do tamanho da partícula. O tamanho da partícula é determinado por vários parâmetros experimentais (desenho do nebulizador, propriedades da fase móvel, taxa de fluxo do nebulizador, temperatura, etc.) bem como a concentração do soluto. A máxima eficiência do espalhamento da luz é obtida para partículas na região de 0,1  $\mu\text{m}$ . Baixas concentrações do analito levam formação de partículas menores na faixa onde a luz espalhada é eficiente, consequentemente menos luz é espalhada por unidade de massa. Estes fenômenos são responsáveis pela obtenção de curvas não lineares e baixos limites de detecção na ordem de 0,1 a 1 ppm, tipicamente observados neste detector. Na prática as curvas são logaritimadas para produzir propostas de quantificação.

A resposta do ELSD também aumenta com o aumento do modificador orgânico na fase móvel. Este fenômeno conduz a variações do fator de resposta em função do tempo de retenção em análises com gradiente de eluição.

As propriedades da fase móvel tais como: tensão superficial, densidade e viscosidade são conhecidas para determinar o tamanho de partícula e o número de gotas produzidas pelo nebulizador melhorando a resposta do detector <sup>[46, 47, 63,64]</sup>.

### **3.9. EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLIPROPILENO**

A questão da extração de uma mistura, sólida, líquida ou gasosa, de um determinado produto é comum em laboratórios. A extração é empregada tanto em forma analítica quanto preparativa no controle de qualidade de uma variedade de produtos e no enriquecimento de amostras para análise. Para ser submetido a extração com solventes, o material precisa ser pulverizado, a fim de expor uma grande área de contato do material com o solvente.

A análise de estabilizantes em plásticos freqüentemente requer a extração dos estabilizantes da matriz polimérica, especialmente se os aditivos são analisados por métodos cromatográficos. Os pacotes de aditivos usados em poliolefinas podem ser complexos e conter vários antioxidantes, antiestáticos, agentes deslizantes, pigmentos, etc. É muito importante para o processamento e a longevidade do produto final que a quantidade correta de cada

aditivo esteja presente. Uma falha na escolha do correto pacote de aditivo pode resultar na degradação durante o processamento ou a oxidação permanente do polímero<sup>[48,49]</sup>.

### **3.9.1. EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR MICROONDAS**

Define-se como microonda a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. A energia microondas é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de estresse induzido, ocorre o aquecimento, sendo que o mesmo não é produzido por fonte externa de aquecimento, mas sim, pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra. As microondas possuem frequências que variam de 300 a 300.000 MHz. A energia típica que um sistema de microondas irradia é de 600 - 700 W. Desta forma, em cinco minutos, aproximadamente 43 kcal pode ser fornecida por um forno de microondas para o preparo de uma amostra. O instrumento típico, usado no aquecimento de amostras para as diversas aplicações analíticas, consiste de seis componentes básicos: o gerador de microondas (chamado de magnetron), o guia de ondas, a cavidade das microondas, o agitador (para espalhar as ondas), um circulador e um exaustor de ar. As microondas são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas, e inseridas diretamente dentro da cavidade do forno onde o espalhador as distribui em diferentes direções sendo, então, absorvidas pelas moléculas de amostras e solventes<sup>[53]</sup>.

A temperatura é um importante parâmetro nos processos de extração sólido-líquido. Devido ao aquecimento o polímero suspenso em um líquido de um processo de extração de microondas sofre um efeito de inchamento que o torna mais permeável ao solvente, auxiliando na extração dos aditivos.

**Tabela VI** - Momento dipolar e constante Dielétrica para solventes orgânicos. <sup>[54]</sup>

Solvente	Momento Dipolar	Constante Dielétrica
Acetona <sup>a</sup>	2,77	20,7
Benzeno <sup>a</sup>	0	2,27
Ciclohexano <sup>a</sup>	0	2,02
Etanol <sup>a</sup>	1,71	25,00
Acetonitrila <sup>a</sup>	3,47	37,5
Hexano <sup>a</sup>	0	1,89
Metanol <sup>a</sup>	1,68	33,62
Metiletilcetona <sup>b</sup>	2,76	18,51
Diclorometano <sup>b</sup>	1,14	8,93

A temperatura de extração de métodos tradicionais tal como Soxhlet e refluxo são limitados pelo ponto de ebulição do solvente. O ponto de ebulição do solvente em tubo fechado apresentado na Tabela VII mostra altas temperaturas de ebulição que aumentam a eficiência da extração e a redução o tempo<sup>[54]</sup>.

**Tabela VII** - Comparação entre pontos de ebulição de solventes com seus pontos de ebulição em frasco fechado<sup>[54]</sup>.

Solvente e/ou mistura de solventes	P.E. (°C)	P.E. (°C) <sup>c</sup> frasco fechado
Diclorometano	38,9 <sup>d</sup>	140
Acetona	56,8 <sup>d</sup>	164
Metanol	64,7 <sup>d</sup>	151
Hexano	68,7 <sup>d</sup>	-
Etanol	78,3 <sup>d</sup>	164
Ciclohexano	80,7 <sup>d</sup>	-
Acetonitrila	81,6 <sup>d</sup>	194
2-Propanol	82,4 <sup>d</sup>	145
Éter de Petróleo	35-80 <sup>d</sup>	-
Acetona: Hexano 1:1 vol/vol	52 <sup>e</sup>	156
Acetona: Ciclohexano 70:70 vol/vol	52 <sup>e</sup>	160
Acetona: Éter de petróleo 1:1 vol/vol	39 <sup>e</sup>	147

<sup>a</sup>Dear JÁ.ed. Lange's Handbook of Chemistry 14th ed. (McGraw-Hill. Inc. New York. N.Y. 1992).

<sup>b</sup>Baxter Diagnostics. Inc. Burdick & Jackson Div. Solvent Handbook (Muskegon. MI.1990).

<sup>can</sup> pressão = 175 psig.

<sup>d</sup>BLange's Handbook of Chemistry 14<sup>th</sup> ed.

<sup>e</sup>determinado experimentalmente.

Tem sido demonstrado que a temperatura de 125 °C é ótima para a extração de aditivos de matrizes de alta cristalinidade como o PP homopolímero e o PP heterofásico. Temperaturas maiores que 125°C tornam os tempos de extração menores, porém podem causar o colapso ou a fusão do polímero podendo diminuir a eficiência da extração. Por outro lado temperaturas menores que 125 °C podem promover uma diminuição do efeito de inchamento da matriz [2].

Se o solvente é apolar, ele não absorve energia das microondas e não aquecerá. A Tabela VI apresenta a lista de momento dipolar e constante dielétrica dos solventes orgânicos mais utilizados na extração de aditivos em poliolefinas<sup>[54]</sup>.

### **3.9.1.1. REATOR DE MICROONDAS DISCOVER®**

Os fornos de microondas convencionais utilizados atualmente na preparação de amostras para análise possuem um módulo com várias cavidades constituindo uma geometria volumosa que favorece a dissipação da energia, fazendo com que esta atinja as amostras com intensidades diferentes. Desta forma amostras podem receber energia com diferentes intensidades dependendo de sua posição no forno e da quantidade de amostras que estiverem dentro do mesmo ocasionando a perda de eficiência nas extrações.

O reator de microondas Discover® é uma tecnologia nova com aplicação em extrações e reações químicas, tendo como proposta uma configuração diferenciada para aplicação da energia de microondas. Como princípio, a técnica de cavidade circular única focaliza a energia de microondas sobre a amostra, permitindo que a energia atinja a amostra através de múltiplas entradas, assegurando sempre uma alta homogeneização. O desenho da cavidade única como mostra a Figura 6 permite o uso de recipientes de vidro para reações em frascos abertos de até 125 mL, bem como o uso de frascos pressurizados de 10 a 80 mL. O equipamento permite aplicações em ambientes atmosféricos e pressurizados. O sistema é capaz de atingir uma potência máxima de 300 W de força contínua, garantindo reprodutibilidade nos resultados<sup>[67]</sup>.

O Discover® possui um sistema de agitação com uma placa contendo rolos eletromagnéticos posicionados abaixo da cavidade da amostra. Este sistema permite que a amostra seja agitada durante o processo de extração garantindo maior homogeneização.

O sistema necessita de um sistema de fornecimento de ar que é injetado diretamente nas paredes do frasco de amostra permitindo o resfriamento rápido após a aplicação da energia de microondas em torno de 2 min.

A temperatura pode ser programada de 0° a 300°C e é controlada por um sensor de infravermelho localizado no fundo da cavidade de amostra [67, 68].

As principais vantagens do reator de microondas Discover® são:

- Rapidez
- Alta eficiência
- Baixo volume de solvente
- Eficiência independente da amostra
- Baixa exposição do operador a solventes

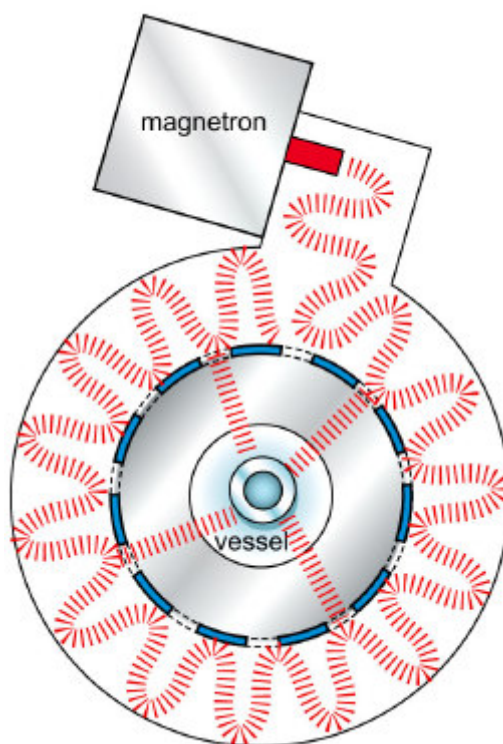
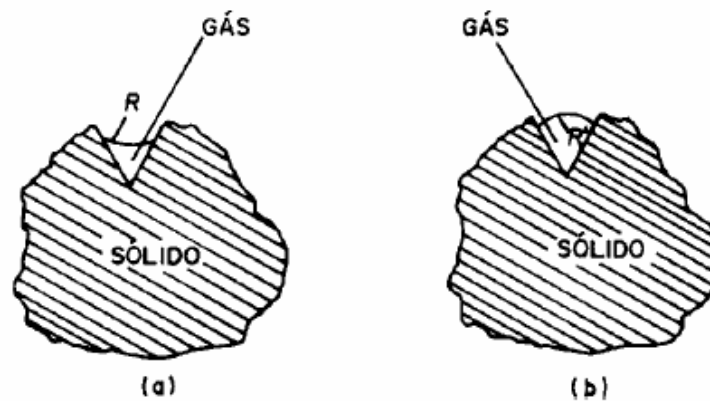


Figura 6 – Esquema de funcionamento do reator de microondas Discover®[67]

### 3.9.2. EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR BANHO DE ULTRA-SOM

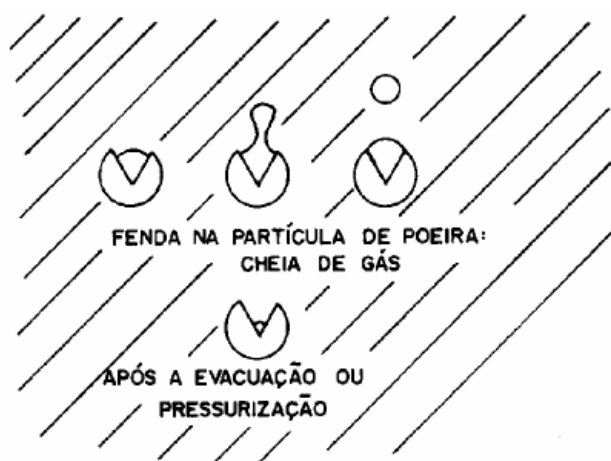
A extração de aditivos de matrizes poliméricas utilizando a energia de ultrassom tem se tornado um eficiente caminho para diferentes aplicações tais como a extração de compostos

orgânicos e inorgânicos. As ondas ultra-sônicas são um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapores e gases, denominados cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades. O crescimento da cavidade depende da intensidade do som e o colapso das bolhas pode ocorrer como uma compressão adiabática gerando altas temperaturas. Em um líquido com partículas sólidas dispersas os gases são adsorvidos nos poros das partículas como ilustrado nas Figuras 7 e 8. Na etapa de compressão os gases ou vapores, no interior da cavidade, são comprimidos para o interior da partícula, Figura 7 a; e na etapa de expansão esses gases ou vapores são dirigidos para fora da partícula, Figura 7 b. A cavidade aumenta de tamanho em direção ao interior do líquido, separa-se da partícula permanecendo um núcleo na cavidade Figura 8. A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade<sup>[50,51,52]</sup>.



**Figura 7** – Efeito da pressão nos gás aprisionado na fenda (poro) de uma partícula: (a) pressão positiva; (b) pressão negativa<sup>[50]</sup>.

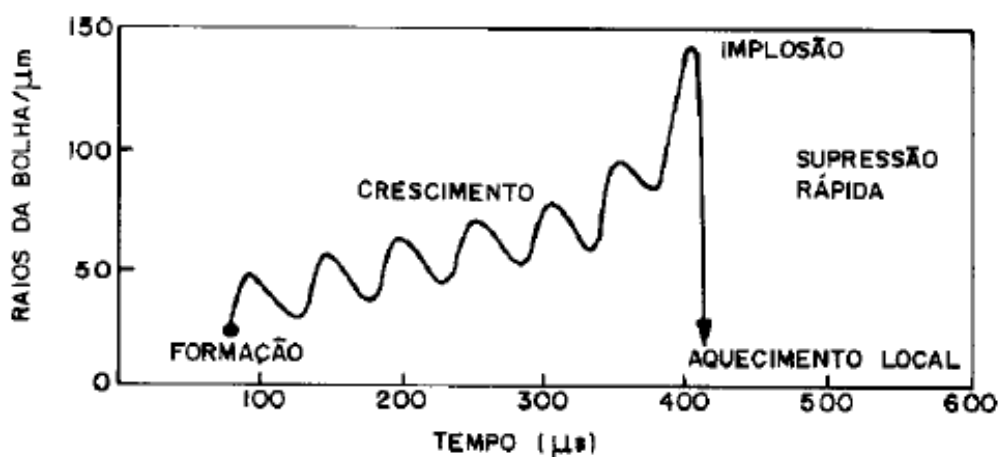




**Figura 8** – Nucleação da cavidade acústica<sup>[50]</sup>.

O ultra-som tem sido utilizado em sínteses orgânicas, polimerização, sonoluminescência, sonólise, preparação de catalisadores, sonoeletrosíntese, entre outras aplicações, visando o entendimento da natureza da cavitação e dos efeitos químicos do ultra-som.

Durante a etapa de compressão, estes gases os vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade. A cavidade ao atingir um tamanho crítico implode-se, liberando grandes quantidades de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido. Estas etapas estão representadas na Figura 9<sup>[50,52]</sup>.



**Figura 9** - Crescimento de bolha e implosão em um líquido irradiado com ultra-som<sup>[50]</sup>.

A temperatura e a pressão exatas, durante a implosão, não é fácil de ser calculada teoricamente ou medida experimentalmente. No ultra-som a precisão do termômetro é comprometida devido ao tempo de alcance do equilíbrio térmico entre o termômetro e o meio

líquido de propagação. Portanto, o termômetro mede a média do aquecimento da compressão e de resfriamento da expansão. A temperatura da implosão foi determinada indiretamente baseando-se na dependência da cinética de reações conhecidas em função de temperatura. Concluindo que a temperatura de implosão no interior da cavidade é cerca de 5500 °C, enquanto que ao redor da cavidade é cerca de 2100 °C. A pressão é estimada em torno de 500 atm<sup>[50,59]</sup>.

### **3.9.3. EXTRAÇÃO DE ADITIVOS EM POLÍMEROS POR REFLUXO**

Refluxo é a operação que consiste no contínuo aquecimento à ebulição e na condensação simultânea dos vapores de um líquido, estabelecendo-se um equilíbrio de temperatura. A operação de refluxo é necessária nos procedimentos prolongados de extração de produtos químicos em solventes voláteis em muitos casos é possível dispensar o controle de temperatura pelo uso de refluxo. Emprega-se um solvente cujo ponto de ebulição corresponda à faixa de temperatura desejada, e simplesmente procede-se ao aquecimento sob refluxo.

Os condensadores de refluxo diferem dos condensadores descendentes usados em destilação por apresentarem maior superfície de condensação sendo o tipo mais comum o condensador de bolas (condensador de Allihn).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. REAGENTES E SOLVENTES

Os solventes utilizados neste trabalho foram: polipropileno homopolímero comercial da Braskem S.A., clorofórmio PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Metanol PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Isopropanol PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Decalina PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Dimetilformamida PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha) Butanol PA (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Acetonitrila grau HPLC (Merck Kga, Damstadt, Alemanha); Metanol grau HPLC Merck (Merck Kga, Damstadt, Alemanha). pentaeritrol-tetra-cis [3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)] propanato (Irganox 1010), Ciba; tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (Irgafós-168), Ciba; Glicerol monoestearato (GMS), Danisco S.A., *HYPERFORM® HPN-68L*, Milliken do Brasil; 13-cis-docosenamiada (Crodamide ER powder), Croda do Brasil.

### 4.2. EQUIPAMENTOS

1. Banho de ultra-som da marca Unique 75 Hz;
2. Reator de Micro ondas marca CEM, modelo Discover<sup>®</sup>, série DC-5051;
3. Espectrofotômetro UV-VIS Varian, modelo Cary 100;
4. Cromatógrafo de líquido marca Varian modelo Prostar;
5. Programa de aquisição de dados Workstation Galaxie, marca Varian;
6. Coluna cromatográfica C18 (250 mm x 4,6mm x 5µm) marca Varian Chromospher e pré-coluna OminiSpher 5 C18;
7. Detector E.L.S.D. (do inglês: *Evaporative Light Scattering Detector*) da marca Polymer modelo PL-ELS 2100;
8. Moinho de facas marca Marconi modelo MA 340.

### 4.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÕES ESTOQUE E TRABALHO

As soluções padrão estoque foram preparadas nas concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> para o HPN-68L; 500 mg L<sup>-1</sup> para o Irganox 1010; 500 mg L<sup>-1</sup> para o Irgafós 168; 500 mg L<sup>-1</sup> para

a Amida E e 500 mg L<sup>-1</sup> para o mono estearato de Glicerol. Em todas as soluções o solvente utilizado foi o metanol.

As soluções padrões foram mantidas sob condições controladas de temperatura e sob o abrigo da luz.

## **4.4. MÉTODOS**

### **4.4.1. AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO HYPERFORM® HPN-68L**

A avaliação da solubilidade do HPN-68-L foi realizada preparando soluções do agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* em diferentes solventes em temperatura ambiente.

Foram preparadas soluções de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L em acetonitrila, butanol, clorofórmio, dimetilformamida, isopropanol e metanol. Todas as soluções foram colocadas em banho de ultra-som por 10 min para ajudar na solubilização do aditivo.

### **4.4.2. AVALIAÇÃO DA FASE MÓVEL PARA ANÁLISE DE BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO POR HPLC-ELSD**

Para as análises por HPLC-ELSD, foi preparada uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L na mistura de solventes 70% metanol e 30 % acetonitrila para avaliar a composição de fase móvel que apresentasse os melhores resultados no que se refere à qualidade do cromatograma resultante. Para isso foram considerados: tempo de retenção, largura da base do pico, resposta de área, número de pratos teóricos e resolução. As seguintes composições da fase móvel foram utilizadas:

- (A) 100% de acetonitrila;
- (B) 100% metanol;
- (C) 70% metanol e 30% acetonitrila;

As amostras foram analisadas em uma coluna C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 µm), na temperatura ambiente com fluxo de fase móvel de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. As demais condições de análise foram: temperatura do nebulizador 70 °C, temperatura do evaporador 70 °C, fluxo do gás do nebulizador 0,9, intensidade do LED 100% e *smoothing* 50 (atenuação para diminuir o ruído da linha de base).

#### 4.4.3. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO

Para avaliar a extração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio da matriz polimérica foi preparada uma amostra contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> de HPN-68L e polipropileno homopolímero em *pellets* (esferas).

A massa apropriada da matriz polimérica contendo HPN-68L foi moída em um moinho de facas com tela de 20 mesh. As seguintes misturas de solventes foram utilizadas na extração:

- **mistura A** - 70% de metanol e 30% de acetonitrila;
- **mistura B** - 70% metanol e 30% clorofórmio;
- **mistura C** - 90% (70% metanol e 30% acetonitrila) e 10% decalina.

Na Tabela VIII encontram-se os tempos de extração, massa de polipropileno moído e volume das misturas de solventes A, B e C utilizados com cada um dos métodos de extração testados.

**Tabela VIII** – Condições experimentais utilizadas na extração do *Hyperform*® HPN-68L utilizando diferentes métodos.

Método de Extração	Tempos de Extração	Massa de PP moído	Volume de Solvente	Observações
Micro-ondas	1, 3, 5 e 10 min	1,0 g	10 mL	Temperatura=130°C Potência=300W
Banho de ultra-som	0,5, 1, 2, e 3 h	1,5 g	15 mL	-
Extração por refluxo	0,5, 1, 2, e 3 h	5,0 g	50 mL	-

Todas as amostras foram analisadas no HPLC-ELSD utilizando as seguintes condições: fase móvel de 70% de metanol e 30% de acetonitrila, fluxo da coluna de 1 ml/min., fluxo do gás do nebulizador de 0,9, temperatura do nebulizador e do evaporador de 70°C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO *HYPERFORM*® *HPN-68L*

As propriedades de uma solução dependem de sua composição e da natureza dos seus componentes. Quando um componente está presente em grande excesso em relação ao outro, ele é geralmente denominado solvente. Os outros componentes em menores proporções são chamados solutos.

Quando um sólido é adicionado em um líquido para formar uma solução, ocorre um processo de destruição da estrutura cristalina do soluto. A facilidade com que isto ocorre depende das intensidades relativas das forças entre as partículas adjacentes do soluto (interações soluto-soluto) e entre as partículas do solvente (interações solvente-solvente) antes do processo de dissolução e as forças entre as partículas do soluto e do solvente (interações soluto-solvente) após a dissolução. À medida que ocorre a dissolução as forças soluto-soluto e solvente-solvente são substituídas pelas forças soluto-solvente, ou seja, forças fracas soluto-soluto (energia reticular), solvente-solvente e forças fortes soluto-solvente, geralmente favorecem a alta solubilidade.

A solubilidade de um soluto em um dado solvente é definida como a concentração daquele soluto na sua solução saturada. Alguns solutos são muito solúveis em um dado solvente, enquanto outros têm solubilidades tão baixas que não são mensuráveis por métodos diretos. Embora provavelmente não haja insolubilidade completa, o termo insolúvel é aplicado para uma substância cuja solubilidade é muito baixa. Os termos pouco solúvel e ligeiramente solúvel são também empregados.

A dissolução de um sólido em um líquido é geralmente acompanhada de absorção de calor (processo endotérmico). A ruptura do retículo cristalino do sólido exige energia que se manifesta pela absorção de calor. Se geralmente a temperatura for aumentada, favorece-se a dissolução de mais soluto, ou seja, a solubilidade de um sólido em um líquido aumenta com o aumento da temperatura <sup>[65, 66]</sup>.

A fim de avaliar a solubilidade do *Hyperform*® *HPN-68L* em diferentes solventes, foram preparadas soluções na temperatura ambiente contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> do agente nucleante em clorofórmio, metanol, isopropanol, acetonitrila, decalina, butanol e dimetilformamida. Os resultados são apresentados na Tabela IX.

**Tabela IX** - Resultados obtidos para os testes de solubilidade do *Hyperform® HPN-68L*.

Solventes	Solúvel	Pouco Solúvel	Insolúvel
Acetonitrila	X		
Butanol			X
Clorofórmio		X	
Decalina			X
Dimetilformamida			X
Isopropanol		X	
Metanol	X		

O agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* é pouco solúvel em clorofórmio e isopropanol, totalmente solúvel em metanol e acetonitrila e insolúvel em decalina, butanol e dimetilformamida. Quando o agente nucleante é adicionado aos solventes metanol e acetonitrila ocorre um processo de destruição da estrutura cristalina do agente nucleante (soluto), favorecendo a dissolução. À medida que a dissolução acontece as forças de interação entre as partículas soluto-soluto e as forças solvente-solvente são substituídas pelas forças solvente-soluto, ou seja, as forças entre o metanol e acetonitrila (solvente) e o agente nucleante (soluto). Os ensaios foram realizados utilizando metanol e acetonitrila como os principais solventes para a extração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio da matriz polimérica de polipropileno homopolímero, pois a solubilidade do agente nucleante é grande nestes solventes.

## **5.2. AVALIAÇÃO DA FASE MÓVEL PARA A ANÁLISE DE BICICLO [2.2.1] HEP-TANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO POR HPLC-ELSD**

Uma solução contendo  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de *Hyperform® HPN-68L* 70% de metanol e 30% de acetonitrila foi analisada no HPLC-ELSD com diferentes composições da fase móvel. Os resultados são apresentados na Tabela X e nas Figuras de 10 a 12.

**Tabela X** - Comparação entre os tempos de retenção, área e altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio em diferentes fases móveis.

Fase Móvel	T <sub>r</sub> (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
100% MeOH	2,29	5,4	25,9	4492
100 % ACN	2,68	8,7	90,0	20132
70 MeOH/ 30 ACN	2,18	28,7	154,4	4656

N – número de pratos teóricos; m – metro; T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico

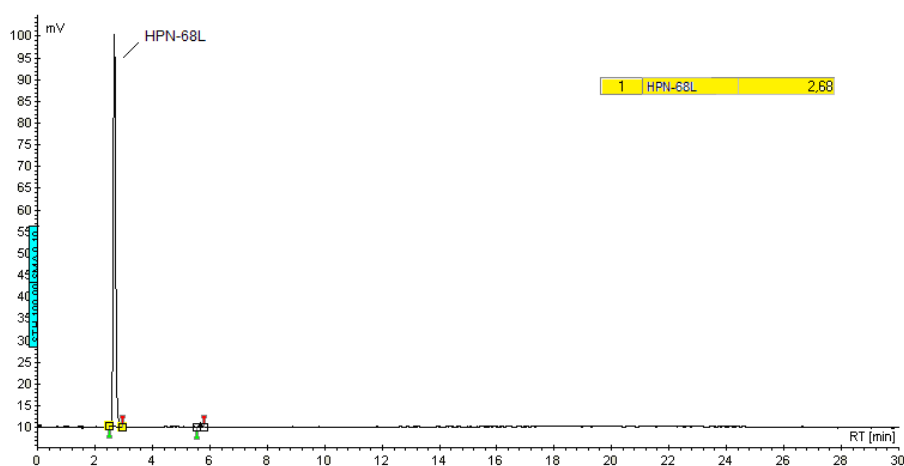


Figura 10 - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 100% acetonitrila.

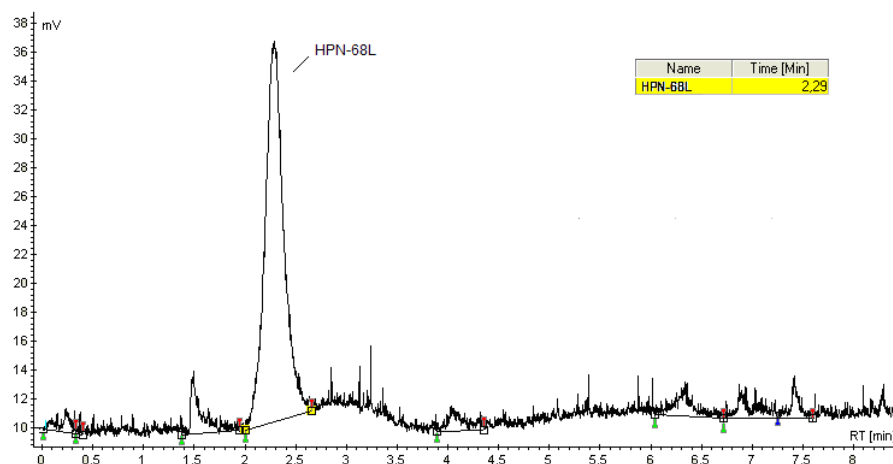


Figura 11 - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 100% metanol.



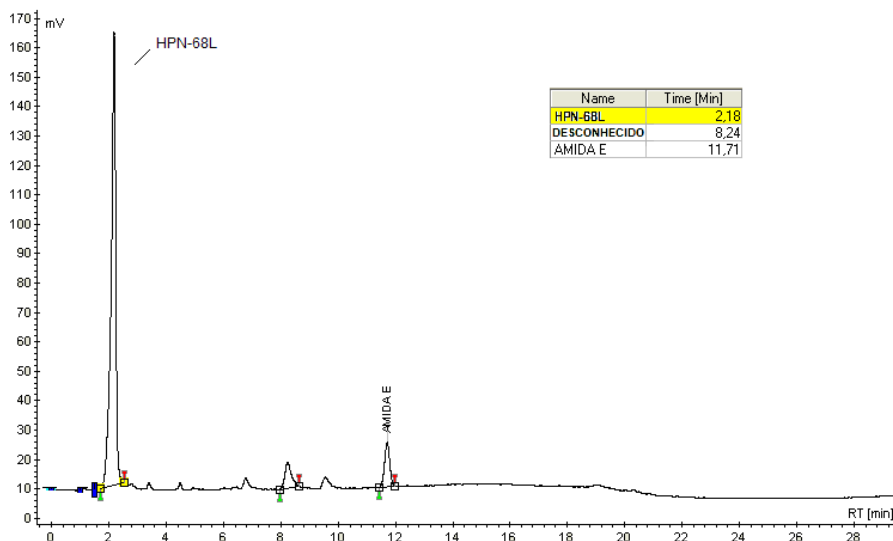


Figura 12 - Cromatograma de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L em metanol e fase móvel 70% metanol e 30% acetonitrila.

Como a fase estacionária da coluna é apolar, as forças que governam a retenção dos compostos são hidrofóbicas, a escolha de uma mistura de solventes 70% de metanol e 30% de acetonitrila como fase móvel diminuiu a interação do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio com a fase estacionária aumentando a sua interação com a fase móvel promovendo o aumento da área e da altura do pico cromatográfico como mostra a Tabela X e o aumento da resolução com a separação da amida E que representa 10% da composição do HPN-68L como mostra a Figura 12. O aparecimento de um pico desconhecido em 8,24 min pode ser oriundo de alguma contaminação, pois este não aparece nas análises posteriores. A partir da análise destes dados definiu-se como fase móvel para análise cromatográfica, a composição de 70% de metanol e 30% de acetonitrila.

A formulação típica indicada pelo fabricante do agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* para a fabricação de resinas de polipropileno envolve a utilização de outros aditivos na estabilização e no processamento do polímero. Portanto, a fim de avaliar a interferência destes aditivos no método que está sendo proposto, foram preparadas soluções individuais de cada aditivo contendo esferas de polipropileno homopolímero sem aditivo com 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L, 500 mg L<sup>-1</sup> de Irganox 1010, 500 mg L<sup>-1</sup> de GMS, 500 mg L<sup>-1</sup> de Amida E e 500 mg L<sup>-1</sup> de Irgafós 168 em 70% metanol e 30% acetonitrila.

Após a análise cromatográfica, as soluções contendo os aditivos com a fase móvel 70% de metanol e 30% de acetonitrila, haviam indícios de que alguns aditivos tais como

Irgafós 168 estava retido na coluna. Foi observado que nas análises posteriores este aparecia como interferente. Diante deste problema houve a necessidade de alterar na fase móvel para resolver a retenção do Irgafós 168. Para isso realizou-se um gradiente conforme apresentado na Tabela XI. Com isso o tempo de retenção excessivo do Irgafós 168 foi reduzido.

**Tabela XI** - Gradiente da fase móvel utilizada para eluição do Irgafós 168 e do agente nucleante.

Tempo (min)	Fluxo (mL min <sup>-1</sup> )	%A	%B	Exp
0.0	1.0	70	30	1
5.0	1.0	70	30	1
10.0	1.0	100	0	1
15.0	1.0	100	0	1
20.0	1.0	100	0	1
25.0	1.0	70	30	1
30.0	1.0	70	30	1

%A – Metanol; %B - Acetonitrila

Com o objetivo de avaliar a nova fase móvel apresentada na Tabela XI e confirmar a identificação dos aditivos que compõem a formulação típica para fabricação de resinas contendo HPN-68L, as soluções de 500 mg L<sup>-1</sup> em 70% metanol e 30% acetonitrila de Irganox 1010, Irgafós 168, Amida E e GMS foram analisadas individualmente como mostram a Tabela XI e as Figuras de 13 à 16.

**Tabela XII** - Resultados cromatográficos dos aditivos da formulação típica para fabricação de resinas de polipropileno com HPN-68L.

Aditivos	T <sub>r</sub> (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
I-1010	10,47	116,6	370,6	28144
GMS 1	11,27	39,0	128,6	36000
GMS 2	15,24	37,2	110,6	58696
Amida E	18,73	18,6	55,4	78144
I-168	31,43	103,1	86	18644

N – número de pratos teóricos; m – metro; T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico

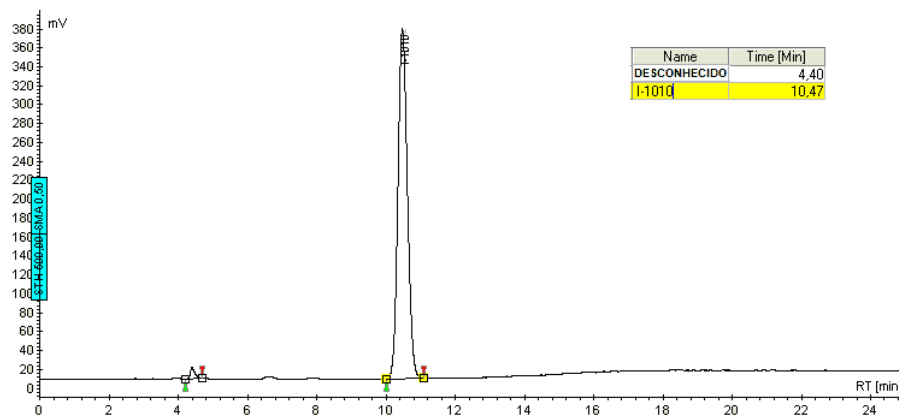


Figura 13 - Cromatograma de uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup> de Irganox 1010 em metanol.

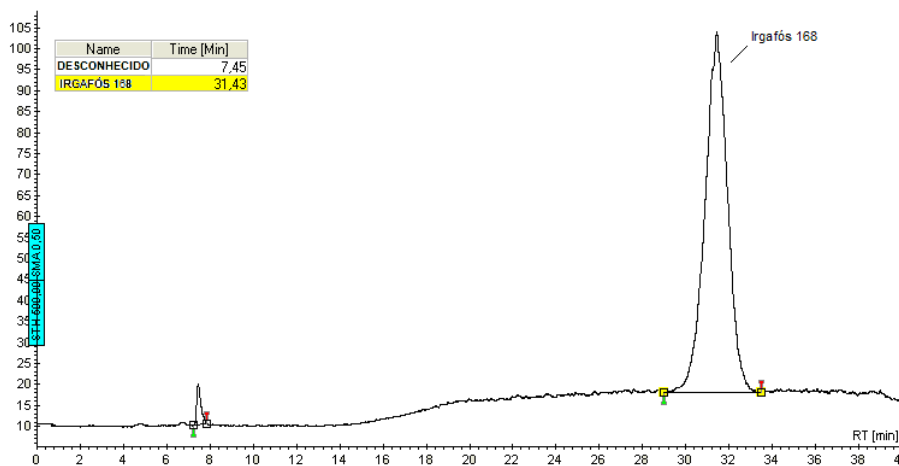


Figura 14 - Cromatograma de uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup> de Irgafós 168 em metanol.

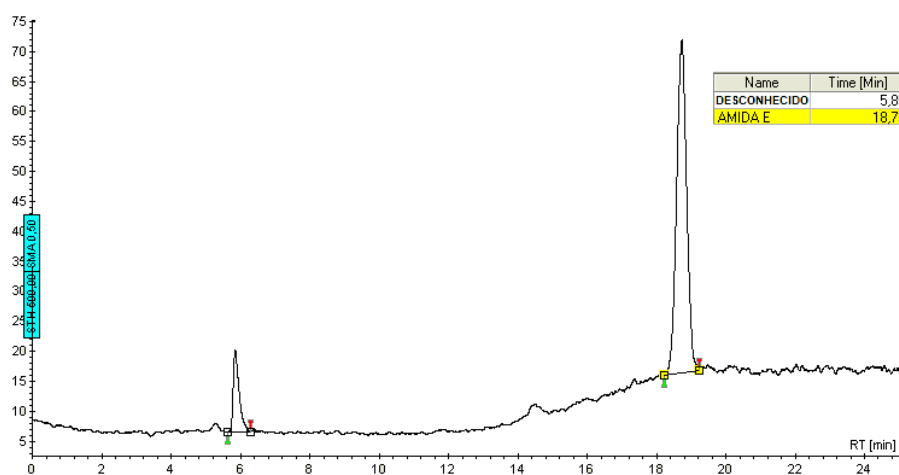


Figura 15 - Cromatograma de uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup> de Amida E em metanol.

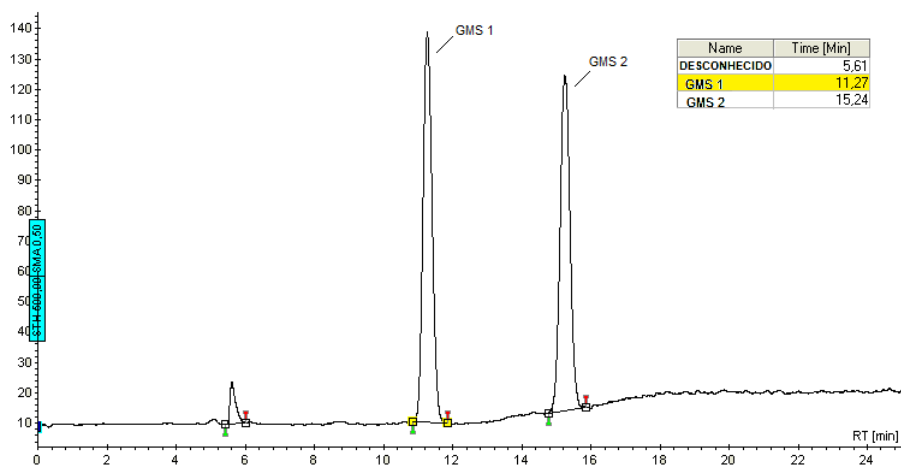


Figura 16 - Cromatograma de uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup> de GMS em metanol.

Avaliando os cromatogramas apresentados nas Figuras 13 a 16 do pacote de aditivção sugerido pelo fabricante para a fabricação de polipropileno contendo HPN-68L e os dados da Tabela XII podemos concluir pelos tempos de retenção que o irganox 1010, a amida E, o glicerol monoestearato e o irgafós 168 não interferem no pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.

### **5.3. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ DE POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO**

Diferentes métodos de extração, a saber, reator de micro-ondas, banho de ultra-som e refluxo, foram utilizados para verificar qual deles é mais eficiente na extração do HPN-68L da matriz de polipropileno homopolímero. Para cada método foi considerada a influência do solvente e do tempo de extração nos resultados obtidos, como descrito a seguir.

#### **5.3.1. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ POLIMÉRICA NO REATOR DE MICRO-ONDAS.**

Para investigar a eficiência do reator de micro-ondas na extração de HPN-68L da matriz de polipropileno homopolímero, a amostra moída foi extraída com a mistura de

solventes A nos tempos de 1, 3, 5 e 10 min e com as misturas de solventes B e C no tempo de 5 min. Os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas XIII e XIV e nas Figuras de 17 a 22.

**Tabela XIII** - Tempos de extração pelo reator de micro-ondas do HPN-68L da matriz polimérica na mistura A (70% metanol e 30% acetonitrila).

t (min)	T <sub>r</sub> (min.)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
1	2,08	0,4	2,4	5900
3	2,04	0,4	2,6	5868
5	1,92	0,5	3,5	6228
7	2,08	0,5	2,9	6896
10	1,95	0,3	2,4	8548

N – número de pratos teóricos; m – metro; T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico; t – tempo

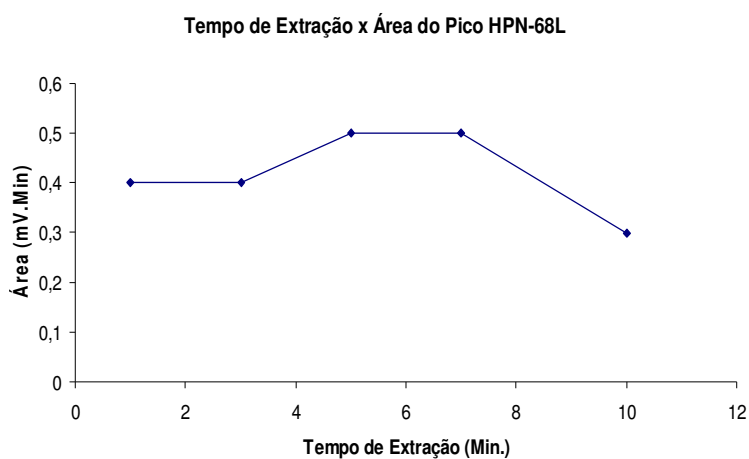


Figura 17 – Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.

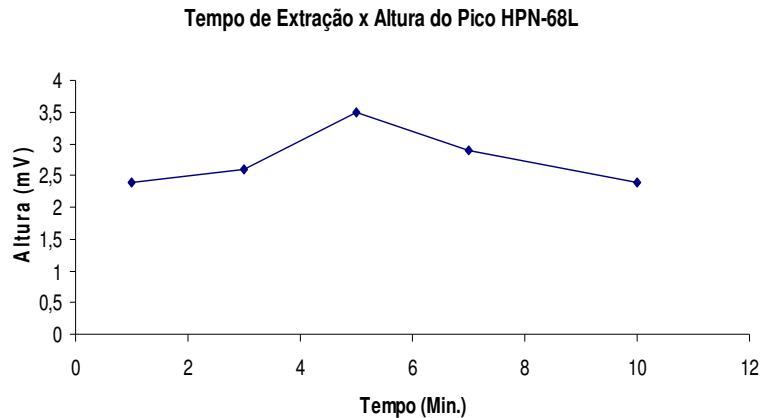


Figura 18 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.

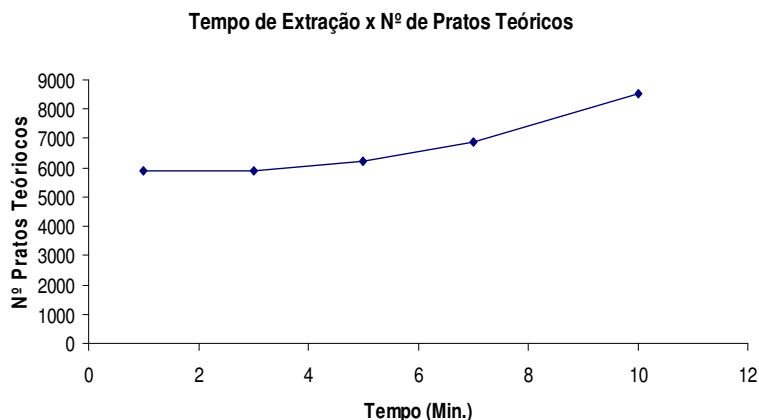


Figura 19 – Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no reator de micro-ondas utilizando a mistura de solventes A.

Foi reportado anteriormente na literatura<sup>[2]</sup>, que a temperatura de 125°C é ideal para uma boa extração de aditivos de matrizes de alta cristalinidade como o PP, pois, embora temperaturas mais altas possam reduzir o tempo de extração, elas também podem levar ao colapso da estrutura da amostra ou à fusão do polímero. Quando isto ocorre parte do solvente fica aprisionada no polímero após o resfriamento, diminuindo a eficiência da extração.

Na extração com o reator de microondas utilizou-se a temperatura de extração de 130°C com o objetivo de melhorar a eficiência e reduzir o tempo de extração do HPN-68L.

Observou-se que nesta temperatura não ocorreu fusão do polímero, embora isto tenha ocorrido para a temperatura de 135 °C. A partir dos dados da Tabela XIII, pode-se verificar que o tempo de extração de 5 minutos apresentou os melhores resultados de área e altura do pico cromatográfico, exibidos nas Figuras 17 e 18. Entretanto, analisando o número de pratos teóricos em função do tempo de extração verifica-se que no tempo de 10 min o número de pratos teóricos foi maior para o pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio, indicando um aumento da eficiência da coluna como mostra a Figura 19. Apesar deste último resultado, utilizou-se o tempo de 5 min para verificar a influência do solvente na eficiência da extração, pois apresentou os melhores resultados para a área e altura do pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio na extração com a mistura A.

Na Tabela XIV e nas Figuras de 20 a 22 encontram-se os dados que permitem avaliar como a utilização das misturas de solventes A, B e C afetam a eficiência da extração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio no reator de micro-ondas. Analisando-se estes dados, é possível observar que com a utilização da mistura C (90% (metanol e acetonitrila) e 10% decalina) ocorreu uma elevação considerável nos valores de área e de altura do pico do HPN-68, ou seja, a inclusão da decalina na mistura provoca uma melhora na extração do agente nucleante da matriz de polipropileno homopolímero, provavelmente por esta ser capaz de inchar a matriz polimérica. O número de pratos teóricos para as misturas A e C foram bastante semelhantes, ou seja, a presença da decalina não afeta significativamente este parâmetro.

**Tabela XIV** – Influência da mistura de solventes na extração de HPN-68L da matriz polimérica no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).

Solvente	T <sub>r</sub> (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
Mistura A	1,95	0,5	3,5	6228
Mistura B	2,04	0,6	3,6	3828
Mistura C	1,95	4,7	25	5952

N – número de pratos teóricos; m – metro; T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico; t – tempo

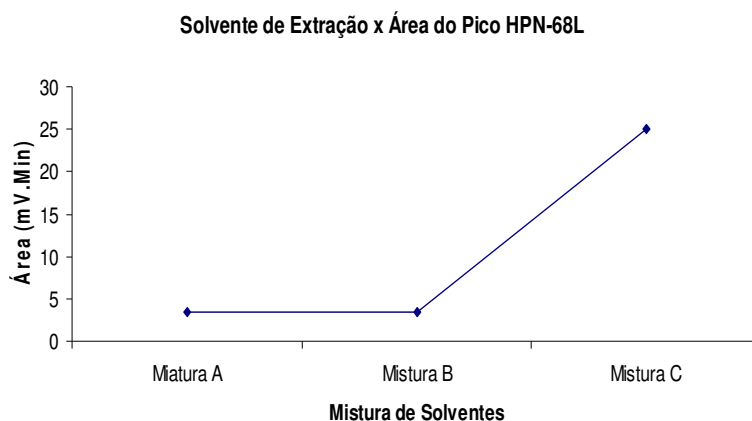


Figura 20 - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).

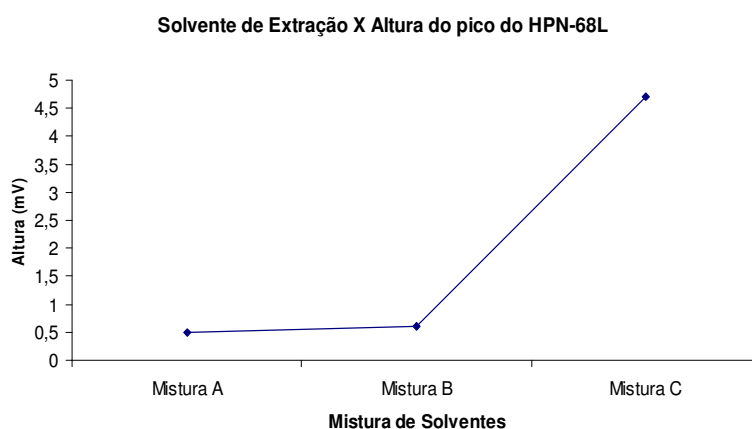


Figura 21 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).

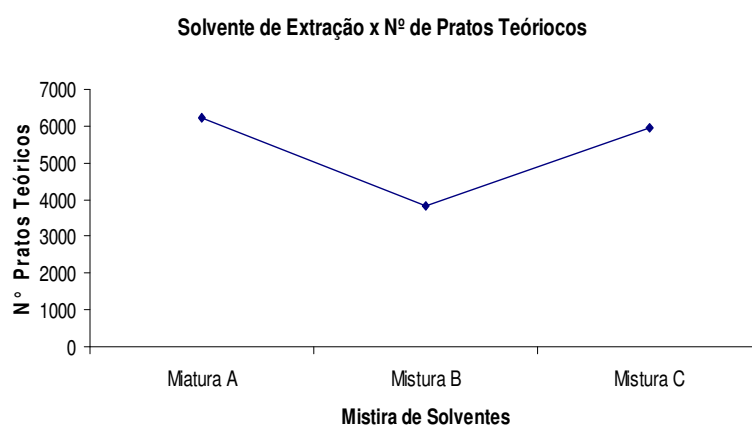


Figura 22 - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no reator de micro-ondas (tempo = 5 min).



### 5.3.2. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ POLIMÉRICA EM BANHO DE ULTRA-SOM.

Para avaliar a eficiência da extração do HPN-68L da matriz de polipropileno homopolímero em banho de ultra-som utilizou-se inicialmente a mistura de solventes A nos tempos de 30, 60, 120 e 180 min. Os resultados encontram-se na Tabela XV e nas Figuras 23 a 25. É possível observar que os melhores resultados de área, altura e número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio foram obtidos no tempo de 30 min para a extração em banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A. Este tempo foi utilizado para realizar as extrações com as misturas B e C.

**Tabela XV** - Dados dos cromatogramas obtidos para a extração por banho de ultra-som do HPN-68L da matriz polimérica com a mistura A (70% metanol e 30% acetonitrila).

t (min.)	T <sub>r</sub> (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
30	1,98	0,4	2,8	6256
60	1,91	0,2	1,0	4788
120	1,86	0,2	1,3	3840
180	1,95	0,2	1,2	3828

N – número de pratos teóricos; m – metro; T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A - área do pico; t – tempo

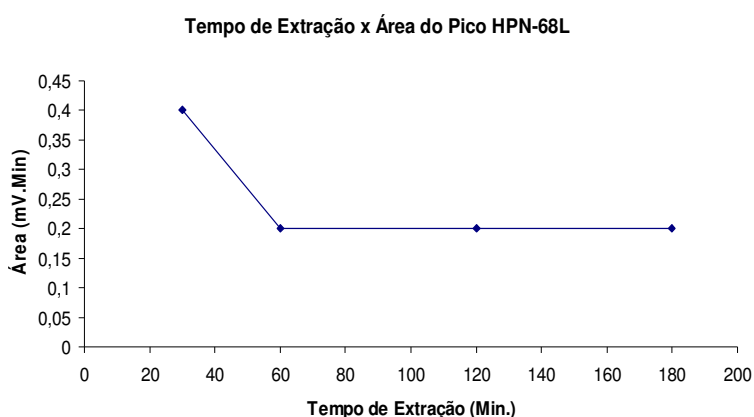


Figura 23 - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.

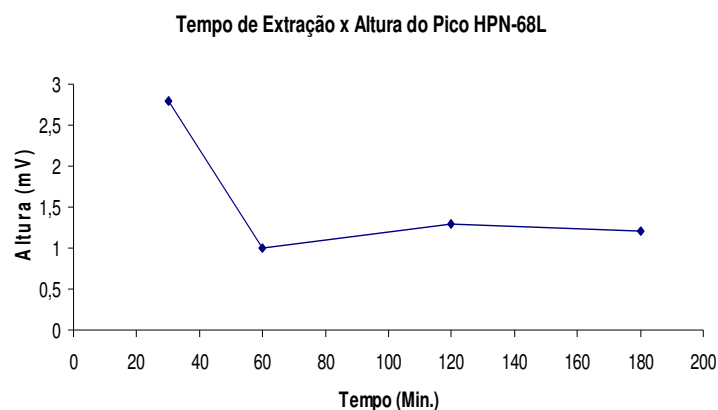


Figura 24 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.

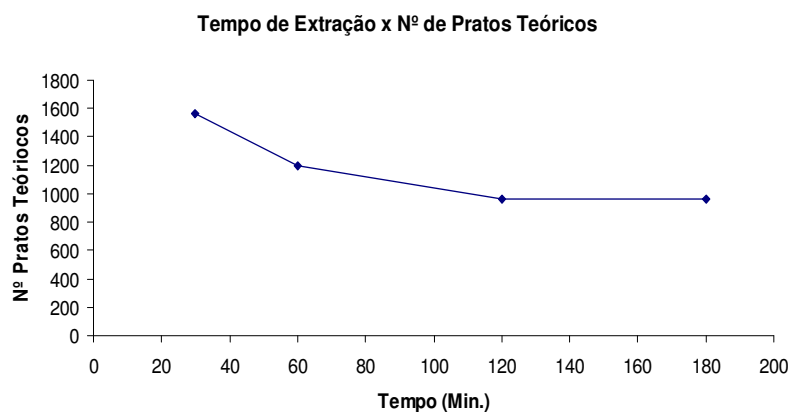


Figura 25 – Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração no banho de ultra-som utilizando a mistura de solventes A.

Na Tabela XVI e nas Figuras 26 a 28 pode-se observar que com mistura C (90%(metanol e acetonitrila) e 10% decalina) ocorreu aumento, tanto da área como da altura do pico do HPN-68L quando comparada com as misturas A e B no tempo de extração de 30 min. Novamente observa-se que a inclusão da decalina na mistura solvente causa uma melhora na extração do agente nucleante da matriz de polipropileno homopolímero.

**Tabela XVI** - Influência da mistura de solventes na extração de HPN-68L da matriz polimérica no banho de ultra-som (tempo = 30 min)

Solvente	$T_r$ (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
Mistura A	1,91	0,2	1,0	4788
Mistura B	1,86	0,2	1,0	4428
Mistura C	1,95	0,4	2,6	5412

N – número de pratos teóricos; m – metro;  $T_r$  – tempo de retenção; A – área do pico; t – tempo

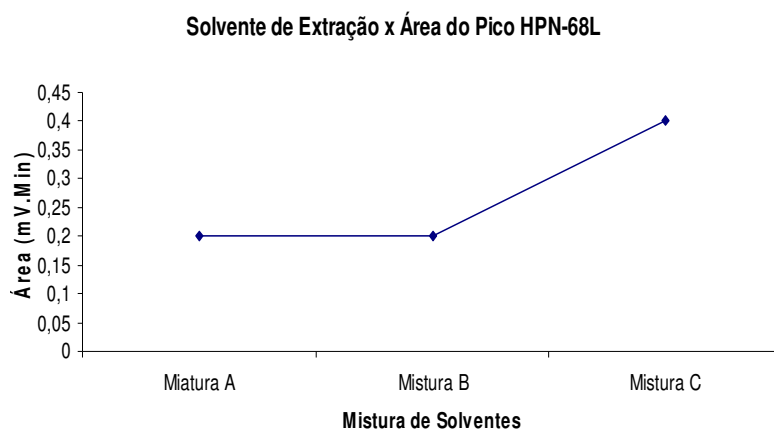


Figura 26 - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).

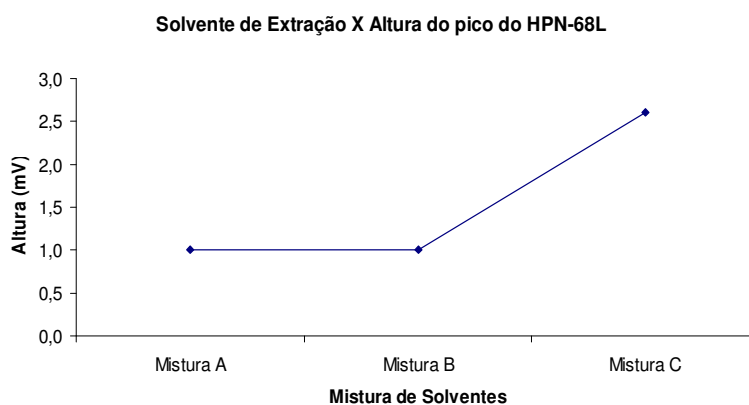


Figura 27 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).

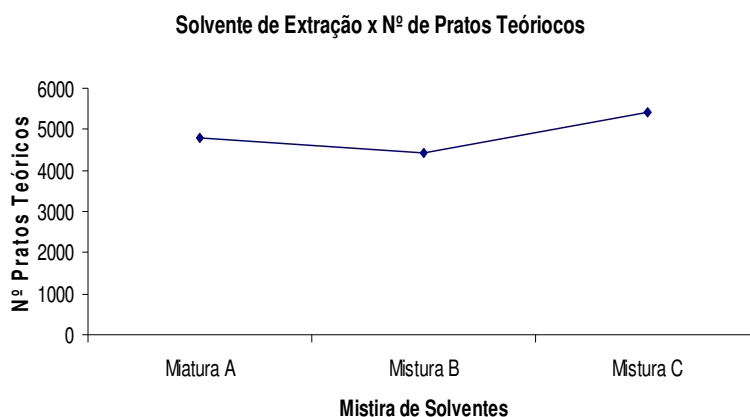


Figura 28 - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração no banho de ultra-som (tempo = 30 min).

Os resultados da extração do HPN-68L da matriz polimérica utilizando o banho de ultra-som não apresentaram resultados satisfatórios, pois os valores encontrados para a área e altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio foram muito baixos tanto quando se variou o tempo de extração com a mistura A como quando se variou a mistura de solventes, apesar de resultados um pouco melhores terem sido obtidos quando decalina foi adicionada à mistura de solventes.

### 5.3.3. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO DA MATRIZ POLIMÉRICA UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR REFLUXO

Para avaliação da extração do HPN-68L por refluxo utilizou-se inicialmente a mistura de solventes A nos tempos de 30, 60, 120 e 180 min. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela XVII e nas Figuras 29 a 31.

**Tabela XVII** - Dados obtidos para a extração por refluxo do HPN-68L da matriz polimérica utilizando a mistura A.

t (min.)	T <sub>r</sub> (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
30	1,95	0,9	7,7	10404
60	1,97	1,8	15,5	10040
120	1,98	1,6	12,3	6032
180	1,97	1,4	10,6	1823

N – número de pratos teóricos; m – metro; A – área do pico; t – tempo

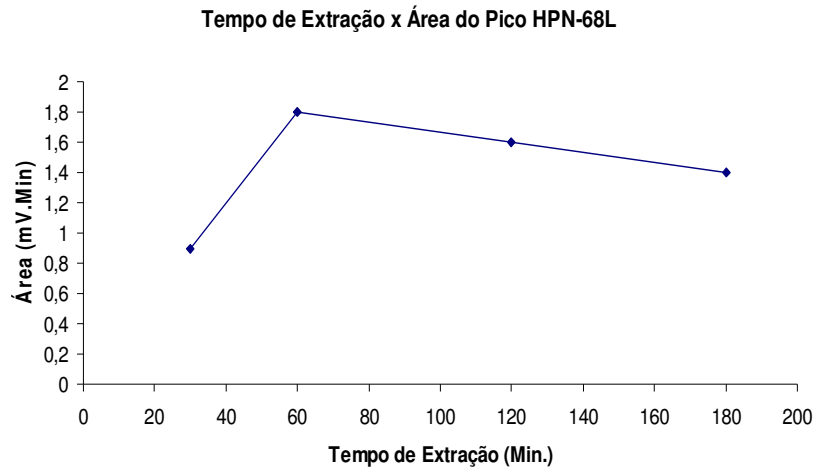


Figura 29 - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.

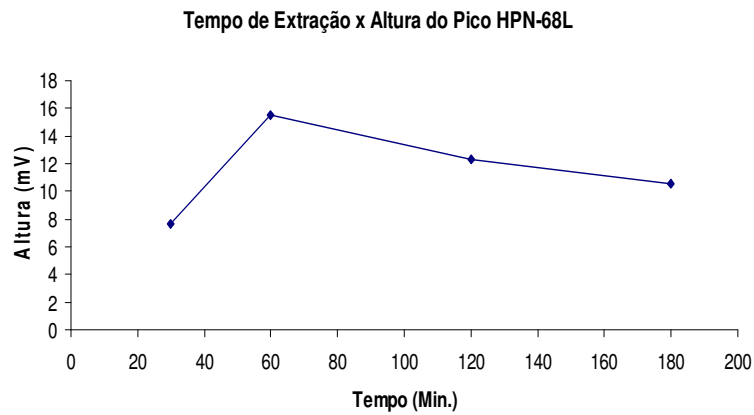


Figura 30 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.

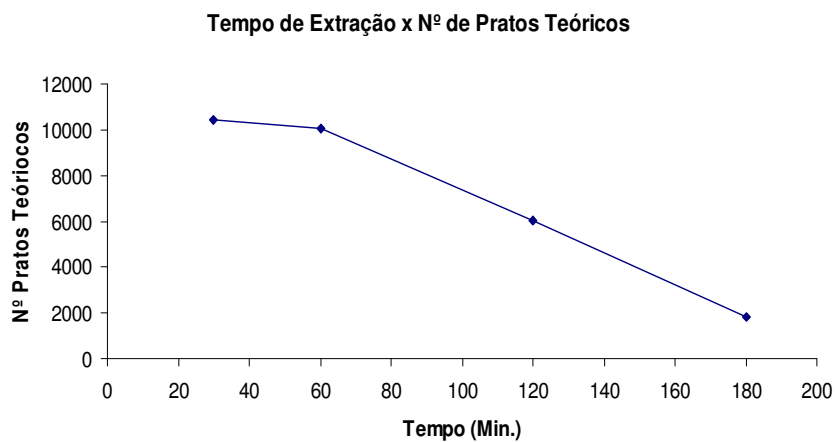


Figura 31 - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função do tempo de extração por refluxo utilizando a mistura de solventes A.

O tempo de 60 minutos para a extração por refluxo mostrou melhores resultados para a área e altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio. O número de pratos teórico permaneceu quase constante quando o tempo aumentou de 30 para 60 min e decresceu acentuadamente para tempos maiores do que 60 min.

Na tabela XVIII e nas figuras de 32 a 34 encontram-se os resultados obtidos para a extração por refluxo utilizando-se as misturas de solvente A, B e C com um tempo de extração de 60min. É possível verificar que a mistura C (90%(metanol e acetonitrila) e 10% decalina) apresentou elevação considerável da área e da altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio HPN-68L para extração em refluxo do agente nucleante HPN-68L, assim como ocorreu para a extração em reator de micro-ondas e em banho de ultrassom.

**Tabela XVIII** - Influência da mistura de solventes na extração por refluxo do HPN-68L da matriz polimérica (tempo = 60 min).

Solvente	$T_r$ (min)	A (mV.min.)	Altura do pico (mV)	N / m
Mistura A	2,00	1,1	9,3	9580
Mistura B	1,90	0,2	1,5	6340
Mistura C	1,97	1,8	15,5	10040

N – número de pratos teóricos; m – metro;  $T_r$  – tempo de retenção; A – área do pico; t – tempo

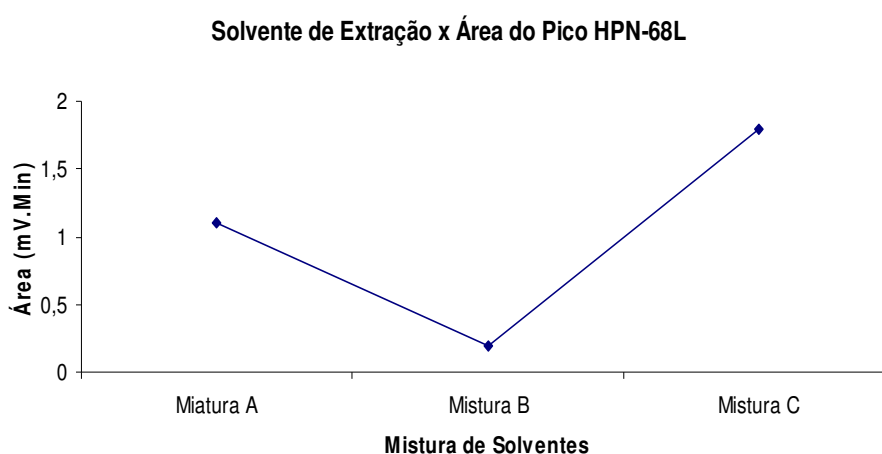


Figura 32 - Área do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min).

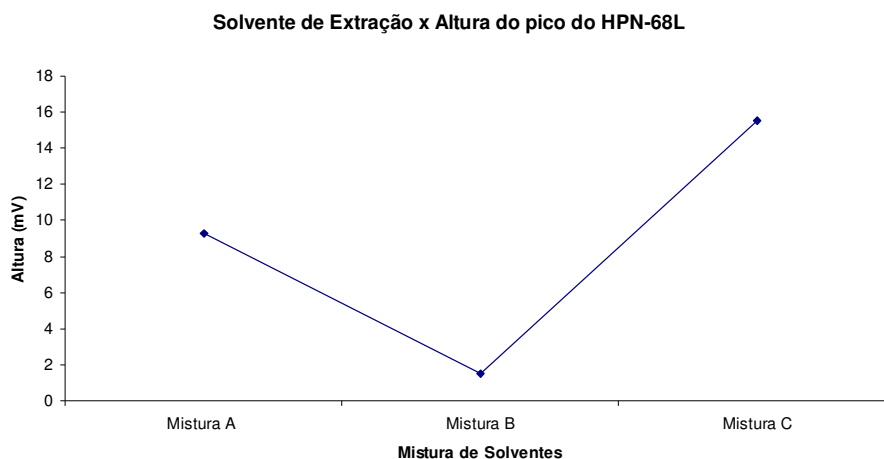


Figura 33 - Altura do pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min).

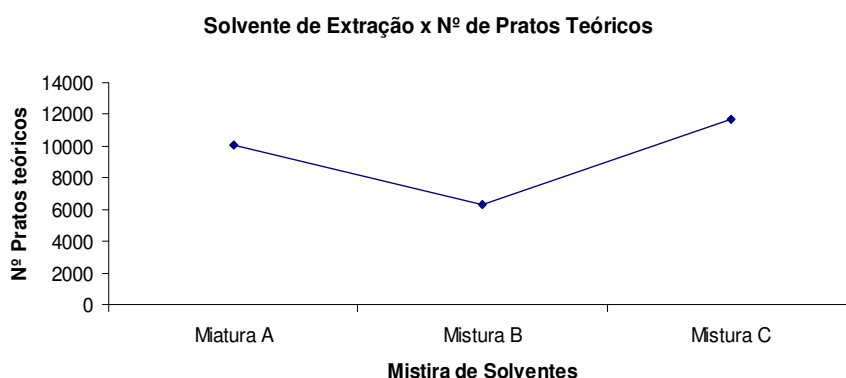


Figura 34 - Número de pratos teóricos para o pico cromatográfico do HPN-68L em função da mistura de solventes utilizada na extração por refluxo (tempo = 60 min).

O tempo de 60 min foi utilizado para realizar as extrações com as misturas B e C porque apresentou os melhores resultados para a área do pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio na extração com a mistura A. Na Tabela XVII e nas Figuras de 32 a 34 podemos verificar que a mistura C (90% (metanol/ acetonitrila) e 10% decalina) apresentou uma elevação considerável da área e da altura do pico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (HPN-68L) e uma pequena elevação do número de pratos teóricos para extração por refluxo.

A Figura 35 apresenta um comparativo entre a área do pico do cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (HPN-68L) e os métodos de extração pelo

reator de microondas (Discover®), pelo banho de ultrasom e por refluxo utilizando como solvente de extração a mistura C de 90% (metanol e acetonitrila) e 10% de decalina.

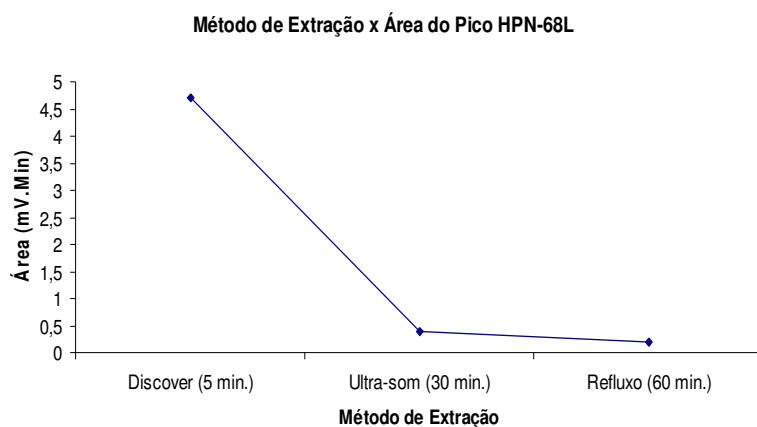


Figura 35 - Comparação entre os métodos de extração em relação a área do pico do HPN-68L.

É possível observar um aumento significativo da área do pico cromatográfico do bicclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxialto de sódio quando a extração foi realizada no reator de micro-ondas. Levando-se em consideração ainda que neste método a quantidade de amostra e de solvente utilizados são inferiores aos dos outros métodos e que o tempo de extração é muito menor que os demais, pode-se afirmar que a extração em reator de micro-ondas é o método de extração mais eficiente neste caso.

#### **5.4. AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DA INJEÇÃO DO PICO CROMATOGRAFICO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO**

A fim de avaliar a reprodutibilidade da área do pico cromatográfico do HPN-68L, foram realizadas dez análises em seqüência de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L, apresentado abaixo nas Tabelas XIX e XX.



**Tabela XIX** - Dados obtidos para o tempo de retenção e da área do pico de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L.

T <sub>r</sub> HPN-68L (min.)	A HPN-68L (mV min)
2,25	14,30
2,26	13,60
2,27	12,80
2,25	11,10
2,25	26,80
2,25	18,40
2,25	15,10
2,25	17,20
2,25	38,10
2,25	36,00

T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico

**Tabela XX** – Cálculo da média e do desvio padrão do tempo de retenção e da área do pico de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de HPN-68L.

Resultados Estatísticos	T <sub>r</sub> HPN-68L (min.)	A HPN-68L (mV.min)
Média	2,25	20,34
Desvio padrão	0,007	9,818
Variância	0,000046	96,40
CV	0,30	48,27
RSD	3,00	482,71
T Student (n-1)	2,262	2,262
Confiança (95%)	0,0048	7,02
Intervalo de confiança (95%)	2,25 ± 0,0048	20,34 ± 7,02

T<sub>r</sub> – tempo de retenção; A – área do pico

A fim de avaliar estatisticamente os resultados apresentados na Tabela XIX utilizou-se o teste T e o programa *Microsoft Office Excel 2003*. Através dos resultados apresentados na tabela XX pode-se verificar que a variação no tempo de retenção do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio é pequena, porém a variação da área do pico cromatográfico é maior. Quando aplicado o teste de hipótese T nos dados da Tabela XIX para um intervalo de confiança de 95% verificou-se que os valores de área de 36,00 e 38,10 mV.min para o HPN-68L estão fora deste intervalo. Desconsiderando-se estes valores e recalculando a média da

área para o HPN-68L tem-se um valor de 16,16 mV.min. e o desvio padrão que era de 9,82 passa para 4,89, já a o intervalo de confiança passou de 7,02 para 3,50. A remoção destes valores para o cálculo da média é justificada, tendo em vista que a presença de qualquer material particulado, como, por exemplo, poeira, na solução ou no sistema de injeção poderia causar um aumento da área do pico, ou seja, um desvio positivo do sinal.

#### 5.4.1. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO BICICLO [2.2.1] HEPTANO-2,3-DICARBOXILATO DE SÓDIO

Para avaliar uma possível determinação da quantidade de biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio foram preparados cinco soluções contendo nas concentrações de 296, 611, 912, 1219 e 1496 ppm em uma solução de 70% de metanol e 30% de acetonitrila. Todas as amostras foram cromatografadas utilizando as seguintes condições: fase móvel de 70% de metanol e 30% de acetonitrila, fluxo da coluna de 1 ml/min., fluxo do gás do nebulizador de 0,9, temperatura do nebulizador e do evaporador de 70°C. A Figura 36 apresenta a curva de calibração gerada entre a concentração e a área do pico cromatográfico.

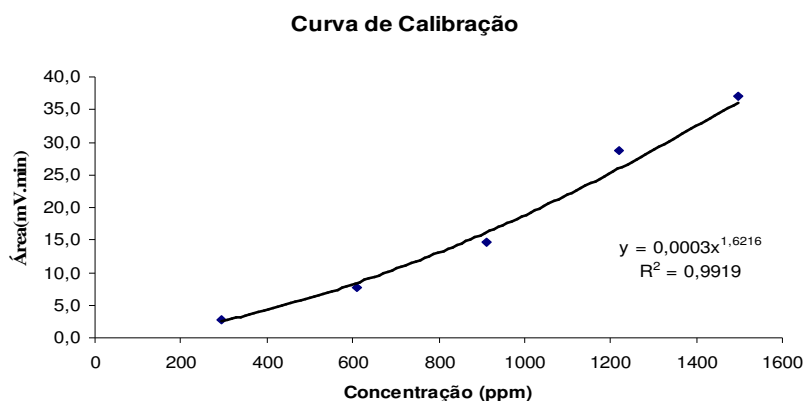


Figura 36 – Curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.

Os resultados apresentados na Figura 36 mostram que a curva não é linear, característica para este tipo de detector. Para produzir uma proposta de quantificação a curva foi logaritimizada como apresentado na Figura 37.

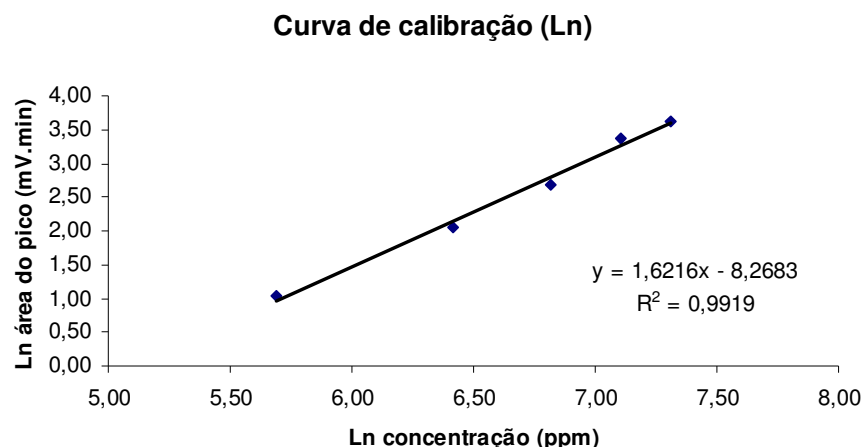


Figura 37 – Curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio logaritimada.

A avaliação da capacidade do método analítico gerar resultados foi feita a través da linearidade da curva apresentada na Tabela XXI.

**Tabela XXI** – Dados obtidos para a avaliação da linearidade do logaritmo da curva de calibração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio

Padrões	Concentração		
	(ppm)	A (mV min)	(S/Q) <sub>i</sub> %
Padrão 1	5,69	1,03	0,026
Padrão 2	6,42	2,04	0,026
Padrão 3	6,82	2,68	0,026
Padrão 4	7,11	3,36	0,027
Padrão 5	7,31	3,61	0,026

A – área do pico

(S/Q)<sub>i</sub> % – Teste de razão entre o sinal (S) e a concentração (Q)

Os resultados da injeção das soluções padrões de HPN-68L apresentados na Tabela XXI forneceram um valor constante em torno de 0,03% para a linearidade da curva quando comparadas a relação entre o logaritmo da área do pico cromatográfico e a concentração.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos dados de solubilidade do agente nucleante *Hyperform® HPN-68L* observou-se que a mesma é maior em solventes polares como o metanol e acetonitrila.

A fase móvel com 90%(70% de metanol e 30% de acetonitrila) e 10% decalina apresentou um aumento significativo da resolução cromatografia, quando se utilizou o N / m, para o biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio;

A necessidade da utilização de um gradiente de eluição para reduzir a retenção do Irgafós-168: tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, é importante a fim de resolver os picos destes dois compostos

Os aditivos pentaeritrol-tetra-cis [3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)] propanato, (Irganox 1010), tri (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (Irgafós-168), Glicerol mono estearato (GMS), 13-cis-docosenamoda (Amida E), que compõem o pacote de aditivação sugerido pelo fabricante para a formulação de resinas termoplásticas utilizando o *Hyperform® HPN-68L*, não interferem no pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.

A solução de extração contendo 90% de (70% metanol/ 30% acetonitrila) e 10% de decalina melhorou a extração do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio da matriz polimérica de polipropileno homopolímero, utilizando-se o reator de microondas especialmente desenvolvido para este fim.

A avaliação da reprodutibilidade para a área do pico cromatográfico do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio, mostrou uma variação da faixa de 13,32 á 27,36 mV.min. o que pode ser considerada aceitável devido para o nível de confiança de 95%.

O método proposto mostrou-se eficiente para identificação e quantificação do biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estabelecer um protocolo para quantificar o agente nucleante *Hyperform HPN-68L* (biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio) em amostras de polipropileno por HPLC-ELSD;

Validar o procedimento analítico estabelecido por HPLC-ELSD do agente nucleante biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio (*Hyperform*® *HPN-68L*).

Aplicar o procedimento validado às amostras reais do sistema de produção.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rabello, Marcelo; *Aditivação de Polímeros*, São Paulo Artliber Editora, 2000.
2. Marcato, B.; Vianello, M.; *Journal of Chromatography A*, 869 (2000) 285-300.
3. Revista *Plástico Moderno*; Editora QD Ltda. São Paulo, Edição Junho/2002 n°332, 8 (2002).
4. Liang, J.Z.; Li r. k. y.; *Journal Apply Polymer Science*, 200, 77, 409.
5. Yokoyama, y.; Ricco, T.; *Polymer*, 39 (1998),, 3675.
6. Karger-Kocis J, editor, *Polypropylene: Na A-Z reference*. Dordrechht: Kluwer Academic Publishers; 1999.
7. Avramova, Nadka; *Polymer additives: the miscibility of blends; Plastics Additives: An A-Z reference*, Chapman & Hall, London 1998.
8. Mascia, L. *The Role of Additives in Plastics*. EdwardArnold, London 1974.
9. Stepek, J.; Daoust, H.; *Additives for Plastics*, Springer-Veriag New York inc, 1983.
10. Xu, T.; Lei, H.; Xie, C., S.; *Materials and Design* 24 (2003) 227-230.
11. Shanks, A. Robert; TiAvramova, Nadka; *Polymer additives: the miscibility of blends; Plastics Additives: An A-Z reference*, Chapman & Hall, London 1988.
12. [www.millikenchemical.com](http://www.millikenchemical.com); Acesso em 08 de setembro 2005.
13. Seymour, R.B., Cheng, T.; *History of Polyolefins*, D. Reidel Puvlishing Company, dordrecht, Holland (1986).
14. Paukkeri, R., Lehtinen, A.; *Polymer*, 35 (1994),, 1673 .
15. Roy W. Dixon; Dominic S. Peterson. *Analitycal Chemistry*, (2002) 2930-2937.
16. Charlesworth, J. M. *Anal. Chem.* 50 (1978), 1414.
17. Macrae, R.; Dick, J. J. *Chromatography*, 210 (1981), 138
18. Stolyhwo, A. Colin, H.; Gulochon, G. J. *Chromatography* 265 (1983), 1.
19. Mourey, T. H.; Oppenheimer, L. E. *Analitical Chemistry* 56 (1984), 2427.
20. Stolyhwo, A. Colin, H.; Gulochon, G. J. *Chromatography* 57 (1985), 1342.
21. M. Dreux, M. Lafosse, in Z. EI Rassi (ED), *Carbohydrate Analysis. Journal of Chromatography Library*, vol 8, Elsevier, Amsterdam 1995, p. 515.
22. Sylvie Héron; Michel Dreux; Alain Tchaplá. *Journal of Chromatography A* 1035 (2004) 221-225.

23. Bidlingmeyer, Brain A. “*Practical HPLC Methodology and Applications*” A Wiley Interscience publication, copyright 1992 by John Wiley & Sons, Inc.
24. Lough, W. J.; Wainer, I. W. “*High Performance Liquid Chromatography: Fundamental Principles and Practice*” Blackie Academic & Professional, 2<sup>nd</sup> Ed. London 1997.
25. Sylvie Heron, Marie-Geneviève Maloumbi, Michel Dreux, Eric Verette, Alain Tchaplal; *Journal of Chromatography A*, 1161 (2007) 152–156 D.
26. Varga J. “*β-Modification of Isotactic Polypropylene: Preparation, Structure, Processing, Properties and Application*” *J. Macromol Sci-Phys B* 41 (2002), 1121-71.
27. Raab M. Kotek J, Baldrin J, Grellman W. Toughness; *Profile in Injection-Molded Propylene: The effect of the β-Modification* *J. Appl Polym Sci* 69 (2002), 2255-9.
28. Shanks, Robert A.; Tigains, Bill E.; *Nucleating Agents for Thermoplastics: Plastics Additives: An A-Z reference*, Chapman & Hall, London 1998.
29. Kurja, J.; Mehl, N. A., in *Plastics Additives Handbook* Chapter 18 Ed H. Zweifel, 2001, 5<sup>th</sup> Edition.
30. Miroslav Raab, Jaroslav Scudla, Jan Kola; *European Polymer Journal* 40 (2004) 1317-1323.
31. Halstead, Angela; Jones, Jeff. “*A New Look at Nucleating Agents for use in Polypropylene Color Concentrates*” Milliken & Co.
32. News Release from: Milliken Chemical. Engineering talk Editorial Team on 17 June 2004.
33. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS) “*Full Public Report Hyperform® HPN-68*” File No. STD/ 1032, 10 march 2004.
34. <http://www.specialchem4polymers.com/tc/polyolefin-nucleators/index.aspx?!d=principle>. Acesso em 21 de setembro de 2008.
35. Zhao, Ed. *Introducing Hyper Nucleation Technology* Milliken Chemical, Spartanburg SC, USA.
36. <http://www.hyperformnucleatingagents.com> – *Hyperform® HPN-68L* Regulatory Information Document. Acesso em 09 de agosto de 2008.
37. <http://millikenchemical.com/chemical/chemdivp.nsf> – Acesso em 20/09/2008.
38. <http://www.anvisa.gov.br> -Resolução N° 23, de 15 de março de 2000. Acesso em 14 de julho de 2008.
39. <http://www.anvisa.gov.br> – Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 278 de 22 de setembro de 2005. Acesso em 14 de julho de 2008.

40. <http://www.anvisa.gov.br> – Resolução – RDC N° 91, de 11 de maio de 2001. Acesso em 14 de julho de 2008.
41. <http://www.anvisa.gov.br> – Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N° 20, de 22 de março de 2007. Acesso em 14 de julho de 2008.
42. <http://www.anvisa.gov.br> - Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 17, de 17 de março de 2008. Acesso em 14 de julho de 2008.
43. J.A. Koropchak, C.L. Heenan, L.B. Allen. *Journal of Chromatography A*, 736 (1996) 11-19.
44. Ehlers, Charlie; Wylie, David J.; *Determination of Hyperform® HPN-68 in polypropylene by Gas Chromatography* Milliken Chemical, May 3, 2004.
45. Ehlers, Charlie; Wylie, David J.; *Determination of HPN-68 concentration in polypropylene by FT-IR* Milliken Chemical, March 6, 2002.
46. Dixon, Roy W., Peterson, Dominic S. *Analytical Chemistry* 74 (2002), 2930-2937.
47. Villiers, André, Górecki, Tadeusz, Lynen, Frédéric, Szucs Roman, Sandra, Pat. *Journal of Chromatography A* 1161 (2007) 183-191.
48. Nielson, Richard C., *Journal of Liquid Chromatography* 14(3) (1991), 503-519.
49. Freitag, Wolfgang; John, Oswaldo. CIBA-GEIGY AG, Zentrale Analytik, FO 3.32, 4002 Basel, Switzerland. © 1990 Hüthig & Wepf Verlag, Basel.
50. Martines, Marco Antonio Utrera; Davolos, Marian Rosaly; Júnior, Miguel Jafelicci . *Química Nova* Vol 23, N° 2, 2000.
51. Nascentes, Clésia C.; Korn, Mauro; Sousa, Clarivaldo S.; Arruda, Marco A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 12, N° 1, 57-63, 2001.
52. Garbellini, Gustavo S; Banda, Giancarlo R. Salazar; Avaca, Luis A. *Química nova* vol. 31, N° 1, 123-133, 2008.
53. Arruda, Marco Aurélio Zezzi; Santelli, Ricardo Erthal. *Química Nova* vol. 20 N° 6, 638-643, 1997.
54. Hadty, Elaine; Revesz, Robert. CEM Corp. P.O. Box 200. Matthews. NC 28106. U.S.A.; tel.: 704-821-7015. February 1995.
55. Aguilera Herrador, Eva; Lucena, Rafael; C´ardenas, Soledad; Valc´arcel, Miguel; *Journal of Chromatography A*, 1141 (2007) 302-307.
56. Bravi, Elisabetta; Perretti, Giuseppe; Montanari, Luigi; *Journal of Chromatography A*, 1134 (2006) 210-214.
57. Kibbey, Tohren C.G.; Yavaraski, Thomas E; Hayes, Kim F.; *Journal of Chromatography A*, 732 (1996) 155-165.



58. <http://www.hyperformnucleatingagents.com> – *Hyperform Literature*, acesso em 02 de dezembro de 2008.
59. Mano, Eloísa Biasotto; Dias, Marcos Lopes; Oliveira, Clara Marize Firemand; *Química Experimental de Polímeros*; Edgard Blücher: Rio de Janeiro, 2004.
60. Jeffery, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C.; *Vogel's Textboof of Quantitative Chenmical Analysis*; Copyright© 1992 by LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
61. Ewing, Galen Wood; *Métodos Instrumentais de Análise Química*; Edgard Blücher São Paulo, 1972.
62. Cienfuegos, Freddy; *Análise Intrumental*; Interciência: Rio de Janeiro, 2000.
63. <http://www.polymerlabs.com/products/000288.html>; Acesso em 06 de dezembro de 2008.
64. Manual de operação PL-ELS 2100/2100; versão 1.5 maio de 2006.
65. Russell, John Blair; *General Chemistry*; Copyright© 1982 by McGraw-Hil do Brasil LTDA.
66. Maldaner, Otávio Aloísio; *Química II: Consolidação de Conceitos Fundamentais em Química*; UNIJUI, Ijuí, 1993.
67. Hayes, Brithy L.; CEM Publishing PO Box 200, Mathews, NC 28105.
68. Manual de opração Discover® S-Class 600182 rev.04 outubro de 2006. CEM Corporation Matthews, North Carolina 28106-0200