



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto Politécnico

Jacques Satler Andrade Estanislau Cyrino

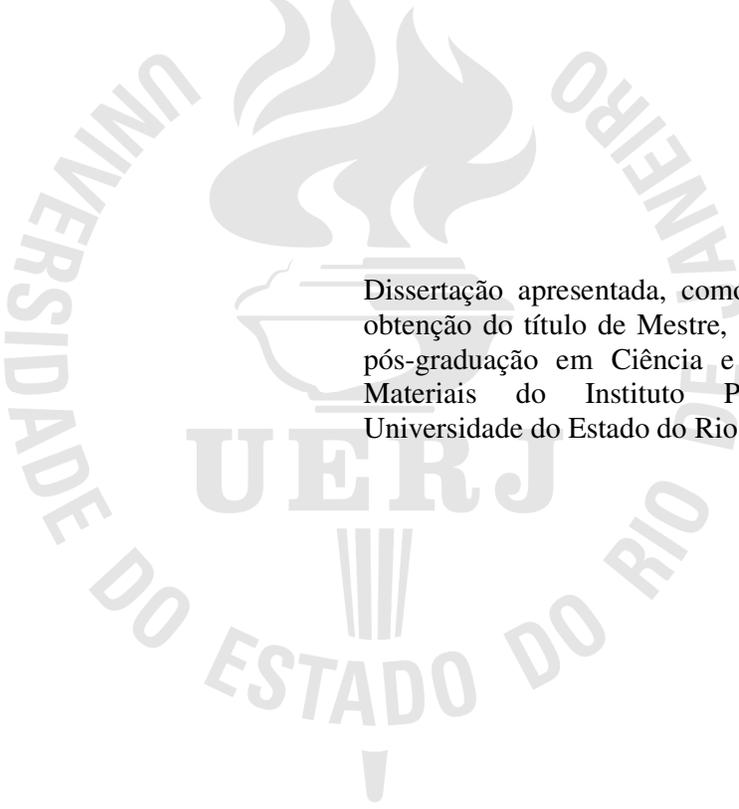
**Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em  
polipropileno reciclado**

Nova Friburgo

2019

Jacques Satler Andrade Estanislau Cyrino

**Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em polipropileno  
reciclado**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

C997 Cyrino, Jacques Satler Andrade Estanislau.  
Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em polipropileno reciclado / Jacques Satler Andrade Estanislau Cyrino. - 2019.  
92 f. : il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polipropileno - Teses. 2. Oleos vegetais - Teses. 3. Polimeros - Biodegradação - Teses. 4. Biodegradação - Teses. 5. Analise térmica - Teses. 6. Termogravimetria - Teses. 7. Polímeros – Aditivos – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.7:628.4.042

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Jacques Satler Andrade Estanislau Cyrino

**Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em polipropileno  
reciclado**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em:    de       de 2019.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

DSc. Alex da Silva Sirqueira  
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO)

---

DSc. Mônica Calixto de Andrade  
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2019

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo suporte financeiro e apoio moral ao longo dos anos. Apoio indispensável na conquista desse título, o qual pode mudar nossas vidas. Dedico a minha família mais próxima: minha mãe, Andréa Satler; e, minha irmã Desirée Satler.

Tenho também que agradecer aos meus amigos. Obrigado aos amigos: Luiz Bernardo Baptista; Raphael Nascimento; Thaynara Souza; João Paulo Mayer; e, Gabriel Machry.

Há uma pessoa que foi entrando na minha vida bem devagar e quando vi já estava a dividindo com ela; a pessoa que me motiva cada dia ser melhor, a minha namorada Suelen Marques.

Aos mestres que elevaram a um novo nível. Destaco os professores: Norberto Cella, Mônica Calixto e Solange Francisco; e, claro ao meu orientador Helson Moreira, que apesar da distância, não deixou de estar presente, compreendeu e me ajudou demais com todas as etapas para a realização desse trabalho, acreditando e trabalhando mais do que o protocolo pede.

Mesmo com todas as dificuldades, vencemos.

## RESUMO

CYRINO, Jacques Satler Andrade Estanislau. Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em polipropileno reciclado. 2019. 91 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

O objetivo desta pesquisa foi verificar a ação de três diferentes óleos vegetais (óleo de semente de uva, óleo de castanha do Brasil e óleo de mamona) como possíveis aditivos antioxidantes e foto-estabilizantes para o polipropileno reciclado (PP rec.). Os óleos foram incorporados ao PP rec. em quantidades variáveis de 0,5 phr, 1,0 phr e 1,5 phr. Após o processamento em extrusora de dupla rosca e confecção de placas, em prensa hidráulica, fragmentos foram retirados de cada amostra em particular foram retirados; então, a análise térmica, termogravimetria (TGA), em condições oxidantes, foi conduzida em três taxas de aquecimento (3°C/min, 6°C/min e 12°C/min). A análise dos dados experimentais e a implementação da metodologia ANOVA permitiu selecionar o óleo de semente de uva como o mais promissor no papel de antioxidante. Posteriormente, corpos de prova das composições de PP rec./OSU foram submetidos a 45 dias de exposição ao ultravioleta (UV). A análise térmica por TGA foi novamente conduzida e o estudo da cinética de degradação foto-oxidativa, em conjunto com o metodologia ANOVA, permitiu determinar que OSU é atuante como foto-estabilizante, porém apenas quando empregado baixo teor (0,5 phr) e a amostra é submetida a uma baixa taxa de aquecimento (3°C/min).

Palavras-Chave: Polipropileno. Óleo Vegetal. Degradação. Cinética. Análise Térmica.

## ABSTRACT

CYRINO, Jacques Satler Andrade Estanislau. Evaluation of the influence of vegetable oils as photo-stabilizers in recycled polypropylene. 2019. 91 pages. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

The objective of this research was to verify the action of three different vegetable oils (grape seed oil, Brazil nut oil and castor oil) as potential antioxidant additives and photo-stabilizers for recycled polypropylene (PP rec.). Oils were incorporated into the PP rec. in variable amounts of 0.5, 1.0 and 1.5 phr. After processing carried out by a twin-screw extruder and fabrication of plates, in a hydraulic press, fragments were removed from each particular sample; then, thermal analysis, thermogravimetry (TGA), in oxidizing conditions, was conducted at three heating rates (3°C/min, 6°C/min and 12°C/min). Analysis of the experimental data and implementation of ANOVA methodology allowed select to grape seed oil as the most promising in the antioxidant role. Subsequently, specimens of PP rec./OSU compositions have undergone 45 days of exposure to ultraviolet (UV). Thermal analysis by TGA was again conducted, and the kinetic study of the photo-oxidative degradation, in conjunction with ANOVA methodology, it allowed determining that OSU is acting as photo-stabilizer, but only when it is used in low content (0.5 phr) and sample is subjected to low heating rate (3°C/min).

Keywords: Polypropylene. Vegetable Oil. Degradation. Kinetics. Thermal Analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de polimerização do propileno.....	12
Figura 2 - Principais resinas consumidas no Brasil .....	13
Figura 3 - Espectro Eletromagnético .....	18
Figura 4 - Mecanismo Geral da Oxidação .....	19
Figura 5 - Representação Esquemática da Etapa de Iniciação da Foto-Oxidação.....	19
Figura 6 - Absorvedores de UV .....	22
Figura 7 - Representação esquemática da atuação de um <i>quencher</i> .....	22
Figura 8 - Estrutura simplificada de uma típica HALS e a estrutura de um produto comercial (à direita).....	23
Figura 9 - Possível mecanismo de atuação dos HALS .....	24
Figura 10 - Óleos Vegetais Utilizados na Dissertação .....	27
Figura 11 - Extrusora de dupla rosca da marca Leistritz®, modelo ZSE 18 Maxx, localizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ.....	28
Figura 12 - Prensa hidráulica Carver usada nesta Dissertação e localizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ.....	29
Figura 13 - Fresadora de bancada Roland® localizada no Laboratório de Elastômeros, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ .....	30
Figura 14 - Lâmpada fluorescente UVA selecionada nesta Dissertação para os estudos de envelhecimento acelerado através de exposição à radiação UV .....	31
Figura 15 - Reator EZ-TRONIC® utilizado nesta Dissertação para a montagem da câmara experimental de UV .....	31
Figura 15 - Tambor de 50 L .....	32
Figura 17 - Sistema da Câmara UV.....	33
Figura 18 - Equipamento usado para a análise térmica (TGA/DTG), localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ) .....	34
Figura 19 - Equipamento usado para a análise de espectroscopia de infravermelho (IV), localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ)..	35
Figura 20 - Gráficos <i>boxplot</i> para a análise do efeito de OMAM sobre a degradação termo- oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento .....	41

Figura 21 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa. Amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OMAM .....	44
Figura 22 - Resultado da análise de variância para os dados de energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa do PP rec .....	46
Figura 23 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. e PP rec./OMAM.....	47
Figura 24 - Gráficos <i>boxplot</i> para a análise do efeito de OCB sobre a degradação termo-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento.....	51
Figura 25 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa.....	54
Figura 26 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec./OCB.....	56
Figura 27 - Gráficos <i>boxplot</i> para a análise do efeito de OSU sobre a degradação termo-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento.....	59
Figura 28 - Distribuição Majoritária dos Principais Compostos Fenólicos na Uva.....	61
Figura 29 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes R e R' com os quais ele é produzido .....	62
Figura 30 - Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. P representa a molécula do polímero .....	63
Figura 31- Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa.....	63
Figura 32 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec./OSU.....	66
Figura 33 - Gráficos <i>boxplot</i> para a análise do efeito da irradiação por UV sobre o PP rec ...	68
Figura 34 - Espectros de infravermelho das amostras de PP rec. e PP rec. irradiado por UV..	70
Figura 35 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa.....	71
Figura 36 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec.....	73
Figura 37 - Gráficos <i>boxplot</i> para a análise do efeito de OSU sobre a degradação foto-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento .....	76
Figura 38 - Efeito da irradiação por UV sobre os valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa.....	77

Figura 39 - Níveis de transições eletrônicas predominantes nos grupos cromóforos e comprimentos de ondas típicos para ocorrer a transição .....	79
Figura 40 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec./OSU .....	82
Figura 41 - Espectros de infravermelho para as amostras irradiadas por UV. Amostras de PP rec. e PP rec./OSU .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PPH.210.40.T, de acordo com informações do fabricante.....	25
Tabela 2 - As diferentes composições de PP rec. usadas nesta Dissertação.....	28
Tabela 3 - Expressões mais comuns para as funções $f(x)$ e $g(x)$ nos mecanismos de reação em estado sólido.....	37
Tabela 4 - Efeito do óleo de mamonas sobre a degradação termo-oxidativa do PP reciclado.....	39
Tabela 5 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OMAM.....	44
Tabela 6 - Efeito do óleo de castanha do Brasil sobre a degradação termo-oxidativa do PP reciclado.....	50
Tabela 7 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OCB.....	55
Tabela 8 - Efeito do óleo semente de uva sobre a degradação termo-oxidativa do PP reciclado.....	58
Tabela 9 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OSU.....	64
Tabela 10 - Efeito da exposição ao UV na degradação do PP reciclado.....	68
Tabela 11 - Formação dos grupos funcionais em amostras de polietileno oxidado.....	70
Tabela 12 - Dados resumidos para o processo de degradação das amostras de PP rec.....	72
Tabela 13 - Efeito do óleo semente de uva sobre a degradação foto-oxidativa do PP rec.....	75
Tabela 14 - Dados resumidos para o processo de degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferente teores de OSU.....	81

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>1</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
1.1	Polipropileno (PP) .....	12
1.2	Degradação.....	14
1.2.1	Degradação oxidativa .....	16
1.2.2	Degradação foto-oxidativa .....	17
1.3	Foto-estabilizantes .....	22
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
2.1	Materiais.....	26
2.2	Processamento das misturas .....	28
2.3	Fabricação das placas.....	30
2.4	Corte dos corpos de prova.....	31
2.5	Ensaio de envelhecimento UV .....	31
2.6	Análise termogravimétrica .....	35
2.7	Análise de FTIR .....	36
2.8	Metodologia para os estudos cinéticos .....	37
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
3.1.	Efeito do Óleo de Mamona sobre o processo de degradação.....	42
3.1.1	Degradação termo-oxidativa .....	42
3.2	Efeito do Óleo de Castanha do Brasil sobre o processo de degradação .....	52
3.2.1.	Degradação Termo-Oxidativa .....	52
3.3	Efeito do Óleo de Semente de Uva sobre o processo de degradação .....	60
3.3.1	Degradação termo-oxidativa .....	60
3.4	Efeito do ultravioleta (UV) sobre a degradação do PP reciclado.....	69
3.4.1	Análise do polipropileno reciclado.....	69
3.4.2	Análise do Óleo de Semente de Uva .....	77
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>87</b>

## INTRODUÇÃO

Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400 nm) que corresponde a cerca de 5% da radiação solar. Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge à superfície terrestre é 290 nm (RABELLO, 2000).

Desta forma, particularmente em aplicações externas, ou seja, ao ar livre, os polímeros tendem a enfrentar problemas como foto-amarelamento e perda de propriedades mecânicas, após tempo prolongado de exposição à radiação ultravioleta (UV). A taxa de degradação depende do meio, especialmente quanto à intensidade da luz solar, temperatura, umidade; e, também do tipo de polímero (NAGAI *et al.*, 2005).

A absorção da radiação UV por grupos específicos do polímero causa um aumento da excitação eletrônica, podendo resultar em cisão molecular. Dependendo da quantidade de energia absorvida, haverá cisão homolítica da cadeia polimérica em locais mais suscetíveis. Alguns polímeros como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) só absorvem fortemente a radiação UV com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) menores que 250 nm, o que é bem inferior ao limite de  $\lambda$  que atinge a superfície terrestre. Apesar disso, estes materiais são altamente suscetíveis à fotodegradação. A explicação mais aceita é que substâncias como hidroperóxidos e carbonilas (gerados no processamento ou na síntese) atuam como iniciadores da fotodegradação – chamados de cromóforos. Alguns aditivos como pigmentos, cargas, lubrificantes ou plastificantes também podem atuar como cromóforos durante a foto-oxidação de polímeros (RABELLO, 2000).

Assim sendo, a chamada degradação por ultravioleta (UV), resumidamente, é fruto dos efeitos combinados de fotólise e reações oxidativas. Em atmosfera inerte, somente a fotólise é importante; enquanto, em presença de ar, o processo mais importante de degradação é decorrente da foto-oxidação. A razão de importância entre esses dois mecanismos depende do meio e do tipo de polímero (GIJSMAN *et al.*, 1999).

Em função da crescente utilização dos materiais poliméricos em aplicações externas, o conhecimento da fotodegradação torna-se bastante importante. Assim sendo, prosseguindo a investigação iniciada por ESTEVES (2018), o objetivo nesta Dissertação foi avaliar alguns óleos vegetais (óleo de mamona, óleo de castanha do Brasil e óleo de semente de uva) quanto

ao teor adicionado e ao papel como possíveis agentes foto-estabilizantes, ou seja, como possíveis aditivos que protegem o PP da degradação por ultravioleta.

A metodologia experimental foi baseada na obtenção de diferentes amostras de PP contendo os diversos óleos vegetais em quantidades variáveis; e, na posterior exposição dos corpos de prova destas amostras à radiação UV por período equivalente a 45 dias. A análise termogravimétrica (TG) dos corpos de prova, antes e após o período de exposição, foi conduzida. Os dados experimentais foram tratados por meio de modelos cinéticos de degradação e a ação efetiva de cada óleo vegetal, assim como a quantidade adicionada ao termoplástico, foi dimensionada.

## **OBJETIVOS**

O principal objetivo desta investigação experimental foi avaliar o potencial de três óleos vegetais comerciais – óleo de mamona, óleo de castanha do Brasil e óleo de semente de uva – como possíveis agentes antioxidantes e foto-estabilizantes do polipropileno reciclado.

Neste sentido, as seguintes etapas foram delineadas:

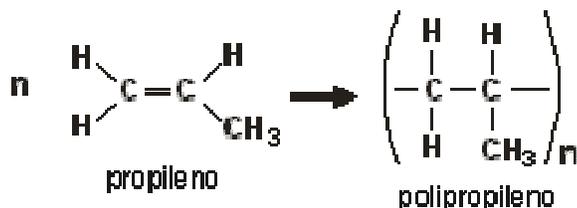
- a) Os óleos vegetais foram incorporados ao polipropileno reciclado através de processamento em extrusora de rosca dupla. A fim de que não apenas o tipo de óleo, mas também o efeito da quantidade adicionada pudesse ser aferido, teores de 0,5 phr 1,0 phr e 1,5 phr foram utilizados;
- b) Exposição dos corpos de prova de cada amostra em particular à radiação UV, em câmara fechada, por período de 45 dias.
- c) Análise térmica – termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) – das diferentes amostras. Taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min, em atmosfera oxidativa, foram empregadas. Modelos cinéticos para a degradação do termoplástico foram usados a fim de se estimar o potencial de cada óleo vegetal como antioxidante e foto-estabilizante.
- d) Uma análise de variância (ANOVA) de dois fatores foi implementada visando aferir, do ponto de vista estatístico, o efeito do tipo e da quantidade de cada óleo vegetal no processo de degradação do PP reciclado.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Polipropileno (PP)

O propileno (propeno) tem fórmula molecular  $C_3H_6$  e, após o etileno, é o alceno mais simples. No linguajar petroquímico, o propileno é genericamente chamado de olefina e é polimerizado, em condições apropriadas de temperatura e pressão com ação de catalisadores, no polímero termoplástico polipropileno (Figura 1) (TRIPATHI, 2002).

Figura 1- Reação de polimerização do propileno



Fonte: Google Imagens.

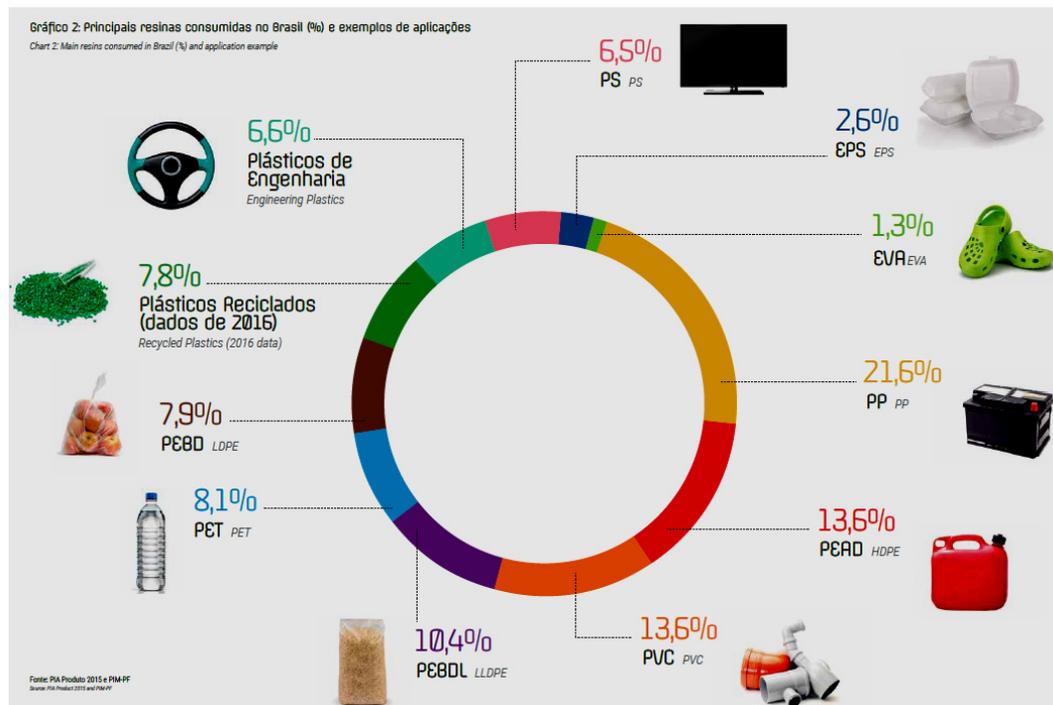
Um dos mais versáteis termoplásticos, o polipropileno é largamente usado em embalagens. Considerado inerte química e biologicamente, esse tipo de plástico, derivado do propeno, possui autorização do Ministério da Saúde para ter contato com diversos produtos, desde fármacos até alimentos perecíveis ou não. Além disso, o PP pode ser moldado com baixo custo em peças com formas complexas (TRIPATHI, 2002).

Por se tratar de uma resina com alta versatilidade de aplicações e processos, o polipropileno apresenta diversas vantagens em relação a outras matérias-primas. Cabe destacar que sua baixa densidade torna as embalagens mais leves, com menor custo de transporte e, conseqüentemente, gera menos custos em seu processo produtivo. Já em relação ao seu desempenho, o termoplástico possui ótima processabilidade, garantindo menores ciclos fabris e produtividade para a indústria (TRIPATHI, 2002).

Sua superioridade em transparência, brilho, resistência e acabamento superficial também são pontos fortes. Além disso, a sustentabilidade também é um aspecto positivo em relação aos demais polímeros, tendo em vista que o polipropileno é 100% reciclável e apresenta baixa emissão de gases de efeito estufa na atmosfera durante sua produção e transporte (TRIPATHI, 2002).

Uma ideia da importância do polipropileno no mercado de consumo de resinas termoplásticas pode ser ilustrada através da Figura 2, conforme divulgação da ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico).

Figura 2 - Principais resinas consumidas no Brasil



Nota: PIA produto 2015 e PIM-PF.  
Fonte: ABIPLAST, 2017.

O caminho do polipropileno, desde o fabricante até o consumidor, normalmente começa com a formulação da resina com um antioxidante, a *peletização*, a embalagem e o transporte para os fabricantes. O termoplástico é especialmente vulnerável quando é aquecido em temperaturas superiores a 200°C e/ou submetido a forças de cisalhamento, tais fatores podem causar a cisão das cadeias poliméricas, além de outras reações químicas que levam a degradação do polímero. Uma vez que durante as várias etapas de processamento, o polipropileno está exposto a tais condições adversas, os fabricantes introduzem outros aditivos (específicos para o uso final) e moldam o polímero fundido em inúmeros artigos, empregando uma variedade de técnicas de fabricação. O polipropileno, então, chega ao consumidor na forma de uma enorme variedade de produtos como, por exemplo, revestimentos, fibras, peças em eletrodomésticos, embalagens para micro-ondas, e uma centenas de outros itens encontrados diariamente em nossas casas, automóveis e locais de trabalho (TRIPATHI, 2002; MALPASS e BAND, 2012).

Os antioxidantes são, portanto, cruciais para as aplicações comerciais do polipropileno. Os antioxidantes interrompem o ciclo de degradação, tornando inerte ou decompondo os radicais livres. Entre os antioxidantes mais eficazes estão os fenólicos, que representam cerca de 56% do mercado total de antioxidantes vendidos na indústria global de plásticos. Ésteres e os fosfitos são os segundos em importância como antioxidantes. Por agirem sinergicamente, os fenóis impedidos são frequentemente usados em conjunto com fosfitos. Juntos, fenólicos e fosfitos respondem por mais de 85% dos antioxidantes vendidos na indústria de plásticos. A indústria de poliolefinas é o maior consumidor de antioxidantes, representando cerca de 3/4 do consumo total global (TRIPATHI, 2002; MALPASS e BAND,2012).

## 1.2 Degradação

Muitos polímeros podem ser vistos como substâncias orgânicas comuns cujas cadeias são principalmente compostas por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. As ligações químicas presentes e a magnitude das forças intermoleculares são equivalentes àquelas encontradas em moléculas pequenas. As propriedades usuais dos materiais poliméricos são derivadas do comprimento da cadeia (massa molar) e entrelaçamentos das cadeias poliméricas, e não de qualquer propriedade especial dos átomos e ligações que constroem essas cadeias (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

Desta forma, as propriedades dos materiais poliméricos são particularmente mais sensíveis a temperatura e ao tempo do que as de outros materiais como, por exemplo, os metais e as cerâmicas. A *degradação* (uma série de reações químicas envolvendo a ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula) de um material polimérico pode ocorrer durante a síntese, o processamento, a exposição à luz solar e/ou temperatura, e durante o período de armazenamento. As reações responsáveis por variações nas massas moleculares (reação de cisão de cadeia e reação de reticulação) resultam também em mudanças nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do polímero (GEUSKENS, 1991; BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

Uma definição mais abrangente para a *degradação* é “qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, podendo ser até mesmo a perda de plastificantes

devido à migração”. Dependendo do nível estrutural das mudanças, a degradação pode ser distinguida em (RABELLO, 2000; NGUYEN, 2005):

- a) **Degradação física:** é resultado de mudanças no estado termodinâmico do sistema (temperatura, pressão e volume molar, por exemplo) durante o uso diário do material. Durante o processamento, as cadeias poliméricas podem ser orientadas e a amostra resfriada de forma não homogênea, o que resulta em tensão interna. Com o tempo, as cadeias têm oportunidade de relaxar, a partir de suas conformações de não equilíbrio, para o estado de menor energia livre. O resultado das mudanças na orientação, volume livre, tensão interna, porcentagem de cristalinidade e transições de fase são conhecidas globalmente como envelhecimento físico. Em princípio, as amostras envelhecidas fisicamente não são afetadas em sua estrutura química e podem ser “rejuvenescidas” por tratamento térmico adequado;
- b) **Degradação físico-química:** envolve a difusão de moléculas de tamanho pequeno ou médio internamente no polímero (plastificantes ou outros aditivos) ou para dentro do polímero (absorção de água, solventes e líquidos superficiais), resultando em mudanças nas propriedades. Ainda que a integridade estrutural do material seja preservada, a degradação físico-química é geralmente irreversível em função de mudanças localizadas na composição química, e podem resultar em severas alterações nas propriedades do material; e,
- c) **Degradação química:** a qual resulta em mudanças irreversíveis da estrutura química do material polimérico. É iniciada por um variedade de agentes ativos, frequentemente encontrados na exposição ao ar livre do polímero – oxigênio (causa oxidação), poluentes reativos (ozônio, óxidos nítricos), enzimas (causam biodegradação), calor (causa degradação térmica), fótons (a partir de UV ou radiação  $\gamma$ ), elétrons e partículas de alta energia (causam fotodegradação e degradação radioativa); e, tensão mecânica (causa degradação mecano-química).

Deve-se ter em mente que, em condições práticas de uso, os três tipos de degradação podem ocorrer simultaneamente e de forma sinérgica. Em alguns casos, a conjunção de fatores ocasiona a falha prematura do material quando em serviço.

Em casos particulares, as reações de degradação podem ser desejáveis: obtenção de produtos plásticos biodegradáveis e durante a "mastigação" de borrachas. No primeiro caso, a degradação é por micro-organismos, podendo ser acelerada por condições ambientais como radiação ultravioleta e umidade. Já no segundo caso, a quebra das cadeias durante a "mastigação" de borrachas é necessária para a redução da viscosidade, facilitando a incorporação de aditivos (RABELLO, 2000).

### 1.2.1 Degradação Oxidativa

Embora a degradação térmica pura seja um fator limitante no processamento de polímeros e em seu uso em temperaturas elevadas, ela tem pouca relevância em aplicações em temperatura ambiente, especialmente quando o polímero está em contato com ar. Para a maioria dos polímeros, a estabilidade por longos períodos é determinada pela resistência à oxidação (GEUSKENS, 1991; BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

A *oxidação* pode ser definida como a reação do polímero com oxigênio em temperaturas onde a degradação térmica é negligenciável. Desta maneira, ela pode ser distinguida da *combustão*, a qual é a reação entre oxigênio e os produtos voláteis da decomposição térmica do polímero. Conseqüentemente, em situações de fogo, a *degradação* é uma mistura tipicamente complexa de oxidação e combustão, a qual depende do polímero e das condições de degradação (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

A oxidação é tipicamente uma reação muito lenta entre um sólido, possivelmente semicristalino, o polímero, e o gás. Embora seja descrita na literatura por um formato global aparentemente simples, cineticamente é bastante complexa e modelada por uma série de modelos teóricos. As principais diferenças para a degradação térmica são que as reações na oxidação ocorrem em semanas ou anos, a produção de voláteis pode ser considerada negligenciável e a difusão do polímero através do polímero é requerida (RABELLO, 2000; BILLINGHAM, 2002).

As condições sob as quais a oxidação ocorre variam grandemente, mas há dois casos principais. No primeiro caso, a oxidação ocorre durante o processamento do polímero<sup>1</sup>,

---

<sup>1</sup>Rabello (2000) define como degradação termo-oxidativa, ou seja, a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes, iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas

quando a temperatura é alta e existem “pontos quentes” (*hot-spots*) em função do cisalhamento. O polímero encontra-se fundido, a concentração de oxigênio é muito baixa e o alto nível de cisalhamento leva a possibilidade de formação de radicais por cisão mecano-química das cadeias poliméricas. O segundo caso ocorre em condições normais de uso, o polímero é um sólido, as reações são muito lentas e há saturação de oxigênio, além de possível exposição à radiação UV, poluentes atmosféricos, etc (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

### 1.2.2 Degradação foto-oxidativa

#### 1.2.2.1 Radiação Ultravioleta (R-Uv)

A radiação eletromagnética emitida pelo Sol apresenta um largo espectro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e, é uma fonte de energia natural que possui um vasto potencial de utilização em função de sua acessibilidade e abundância. Pode ser dividida em duas grandes regiões com base na capacidade de ionização atômica: radiação ionizante e radiação não-ionizante. A radiação ionizante pode ser subdividida em raios X e raios  $\gamma$  (altamente prejudiciais aos organismos), que não penetram na atmosfera terrestre (LOPES *et al.*, 2012).

O espectro solar não-ionizante que chega à Terra é formado pelas radiações ultravioleta (UV), visível ( $\lambda$  entre 400 e 800 nm) e infravermelha ( $\lambda$  acima de 800 nm). A radiação ultravioleta (UV) é uma pequena porção da radiação total recebida do Sol. Foi descoberta em 1801 pelo físico alemão Johann Wilhelm Ritter (1776- 1810). Tornou-se um tópico de crescente preocupação nos anos 1970, quando a diminuição da camada de ozônio foi observada. Ela atua em estruturas atômicas, dissociando moléculas (ela rompe algumas cadeias de carbono, muitas essenciais à vida) afetando, portanto, os seres vivos e alguns materiais (termoplásticos e elastômeros, por exemplo). O ozônio é o seu principal filtro (LOPES *et al.*, 2012; SEGURANÇA E TRABALHO, 2019).

---

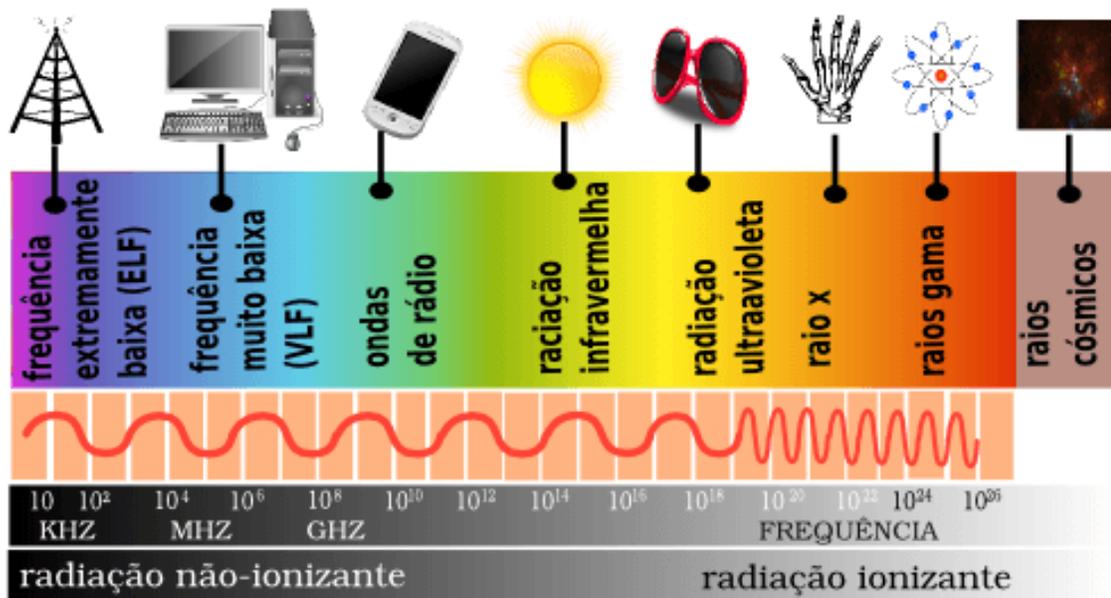
elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula.

A radiação ultravioleta (R-UV) é a parte do espectro eletromagnético referente aos comprimentos de onda entre 100 e 400 nm. De acordo com a intensidade que a R-UV é absorvida pelo oxigênio e ozônio e pelos efeitos fotobiológicos, costuma-se dividir a região R-UV em três intervalos (LOPES *et al.*, 2012; INPE, 2019):

- a) R-UVC: Intervalo espectral 100 – 280 nm. É completamente absorvida pelo O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. Possui elevada energia (germicida) e é utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos;
- b) R-UVB: Intervalo espectral 280 – 320 nm. É fortemente absorvida pelo O<sub>3</sub> estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e, a longo prazo, câncer de pele; e,
- c) R-UVA: Intervalo espectral 320 – 400 nm. Constitui, aproximadamente, 90% a 95% da radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre, além de representar a maior parte do espectro ultravioleta. A intensidade da radiação UVA mantém-se constante durante todo o ano; entretanto, no decorrer do dia há um ligeiro aumento na intensidade com que esta radiação atinge a superfície, com pico de irradiação compreendido entre 10 e 16 h. Sofre pouca absorção pelo O<sub>3</sub> estratosférico e é importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém, o excesso de exposição pode causar queimaduras e, a longo prazo, causa o envelhecimento precoce.

Na Figura 3 há um resumo da radiação eletromagnética emitida pelo Sol. Pode-se dizer que o Sol emite energia em, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético permeados pelas diversas linhas de absorção. Aproximadamente 44% de toda essa energia emitida se concentra entre 400 e 700 nm, o denominado *espectro visível* de energia. O restante é dividido entre radiação ultravioleta (< 400nm) com 7%; infravermelho próximo (entre 700 e 1500nm) com 37%; e, infravermelho (> 1500nm) com 11%. Menos de 1% da radiação emitida concentra-se acima da região do infravermelho (micro-ondas e ondas de rádio) e abaixo da região ultravioleta (raios X e raios gama) (INPE, 2019).

Figura 3 - Espectro Eletromagnético



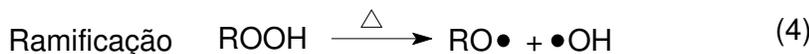
Fonte: INPE, [s.d.].

#### 1.2.2.2 Mecanismo de Degradação Foto-Oxidativa

Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é 290 nm. A absorção desta radiação por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultarem cisão molecular. Em presença de oxigênio tem-se a foto-oxidação, que apresenta características muito semelhantes à oxidação (Figura 4).

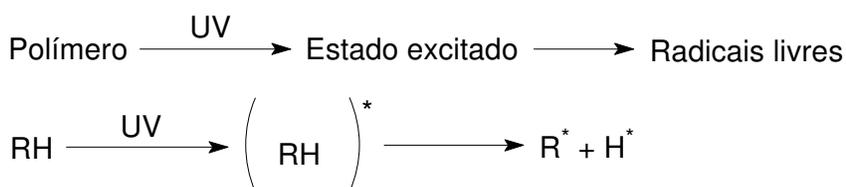
A diferença fundamental entre os processos de termo e foto-oxidação está na etapa de iniciação, que na foto-oxidação pode ser representada na Figura 5. As etapas seguintes de oxidação são as mesmas da termo-oxidação e provocam no polímero uma grande deterioração nas propriedades físicas e na aparência superficial (RABELLO, 2000; BILLINGHAM, 2002).

Figura 4 - Mecanismo Geral da Oxidação



Fonte: RABELLO, 2000.

Figura 5 - Representação Esquemática da Etapa de Iniciação da Foto-Oxidação



Fonte: RABELLO, 2000.

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre em reação através de radicais livres. É um processo de auto-oxidação que se caracteriza por dois aspectos: (i) autocatálise; e, (ii) pode ser inibida por componentes externos (aditivos). As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 4 e seguem a mesma teoria de oxidação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, compreendendo as etapas de *iniciação*, *propagação*, *ramificação* e *terminação* (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

A iniciação ocorre pela clivagem homolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação ( $R^*$ ) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi ( $ROO^*$ ), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ( $ROOH$ ) e outro radical alquil (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente (reações 4 e 5) dando prosseguimento às reações oxidativas. Como a energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa, os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcóxila e um hidroxila. O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (reações 8 a 10), mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos nas reações 9 e 10 também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos nas reações mostradas na Figura 1 apenas o ROH (reação 6) e o R-R (reação 8) são estáveis (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicais produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termo-oxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e, conseqüentemente, o ciclo exposto anteriormente pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação efetiva. Daí a natureza autocatalítica das reações oxidativas (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Uma característica importante da oxidação é que a presença de íons metálicos pode catalisar a decomposição do polímero ou de hidroperóxidos presentes. Estes íons podem estar presentes como resíduos de catalisadores, traços de metais da máquina de processamento, na superfície de cargas minerais e como substrato de revestimento. Outro aspecto fundamental é a dependência da concentração de oxigênio (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

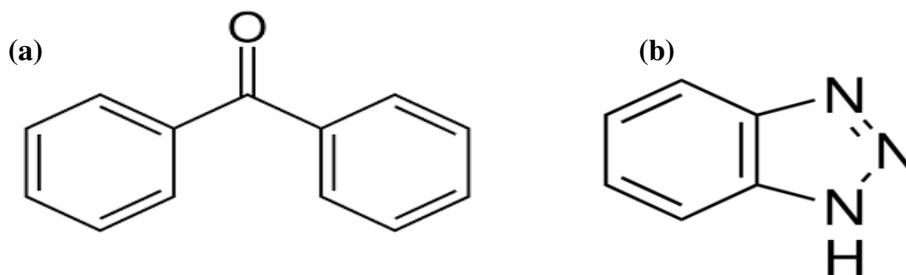
### 1.3 Foto-Estabilizantes

Existem vários tipos de aditivos para proteger os polímeros contra os efeitos da radiação ultravioleta:

- a) Absorvedores de UV;
- b) Desativadores de estados excitados;
- c) Antioxidantes primários;
- d) Antioxidantes secundários;
- e) Desativadores de metais; e,
- f) Bloqueadores de UV.

Os **absorvedores de UV** são aditivos que atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa do ultravioleta, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Uma vez que cada polímero, de acordo com sua constituição química, apresenta maior sensibilidade a um determinado comprimento de onda, o absorvedor de ultravioleta é específico para cada material, a fim de absorver preferencialmente radiação na faixa mais prejudicial a um determinado polímero. É comum a utilização de misturas de absorvedores a fim de se ter um aditivo com uma faixa mais abrangente de aplicação. As principais classes dos absorvedores de UV são as benzofenonas e as benzotriazolas (Figura 6)(AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Figura 6 - Absorvedores de UV

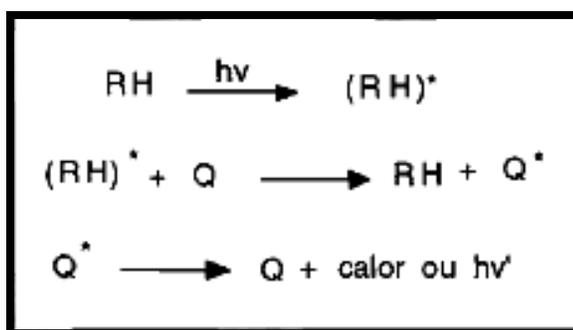


Legenda: (a) Benzofenona (cetona aromática importante na fotoquímica orgânica e na perfumaria bem como em síntese orgânica); (b) Benzotriazol (composto heterocíclico contendo três átomos de nitrogênio, com a fórmula química  $C_6H_5N_3$ . Este composto aromático é incolor e polar e pode ser usado em vários campos).

Fonte: Google Imagens.

Na iniciação da fotodegradação, a molécula que absorve a radiação UV atinge um estado excitado antes de haver a quebra de ligações químicas. Em presença dos **desativadores de estados excitados** (*quenchers*), o estado excitado do grupo cromóforo é desativado e a molécula volta ao seu estado fundamental, como mostra esquematicamente a Figura 7. Neste processo a energia absorvida é liberada na forma de calor ou outro tipo de radiação (como fluorescente) e as moléculas deste estabilizantes não são consumidas (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Figura 7 - Representação esquemática da atuação de um *quencher*

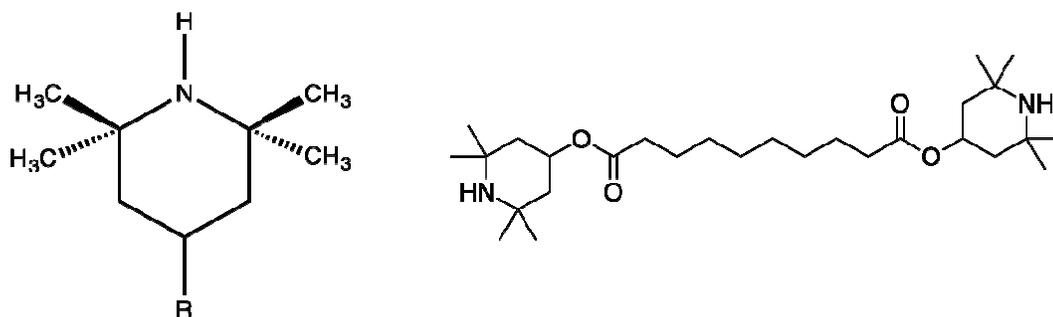


Fonte: RABELLO, 2000.

O mecanismo de transferência de energia ainda não é completamente compreendido, mas acredita-se que possa ser por interação dipolo-dipolo (em distâncias de 5-10 nm) ou por colisão (em distâncias de até 1,5 nm). A consequência é que a eficiência da estabilização dependerá da concentração e distribuição do aditivo e do tempo de vida do grupo cromóforo excitado (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

A mais importante classe de foto-estabilizantes são os **antioxidantes primários** de fotodegradação, também denominados bloqueadores de radicais livres. Eles são representados pelas aminas estericamente bloqueadas ou HALS (*hindered amine light stabilizers*) com a estrutura representada na Figura 8 (RABELLO, 2000).

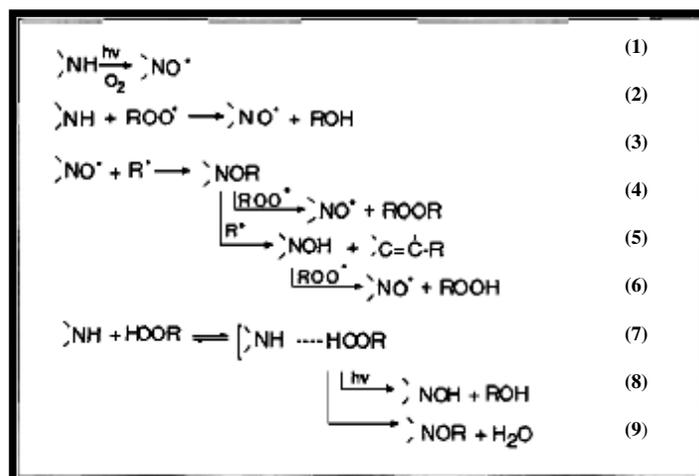
Figura 8 - Estrutura simplificada de uma típica HALS e a estrutura de um produto comercial (à direita)



Fonte: Google Imagens.

Os HALS representam um dos desenvolvimentos mais recentes em estabilização de polímeros e possibilitaram um bom avanço neste campo, uma vez que são aditivos altamente eficientes e atuam por mais de um mecanismo. O mecanismo de atuação dos HALS ainda não está completamente estabelecido, mas acredita-se que as reações mostradas na Figura 9 possa ocorrer (RABELLO, 2000).

Figura 9 - Possível mecanismo de atuação dos HALS



Fonte: RABELLO, 2000.

Os grupos nitróxi ( $\text{NO}^*$ ) são os mais reativos com os radicais livres poliméricos e são formados diretamente por reações foto-oxidativas (reação 1) ou por reação com os radicais peróxi (2). Note na Figura 9 que o grupo nitróxi é regenerado através de vários tipos de

reações, e que alguns produtos de reação também atuam como antioxidantes primários (reações 4-6). Isto aumenta bastante a eficiência deste tipo de estabilizante que, inclusive, também atua como estabilizante térmico, em reações semelhantes às mostradas acima. Observa-se também na Figura 9 (reações 7-9) que os HALS também agem como antioxidantes secundários, desativando os hidroperóxidos existentes (RABELLO, 2000).

Os **bloqueadores de radiação ultravioleta**, também chamados de “agentes de ocultação” ou “UV *screeners*”, atuam basicamente na superfície do material e não têm necessariamente atividades químicas para retardar a foto-oxidação. Estes tipos de aditivos refletem ou absorvem a radiação UV na superfície do produto impedindo a transmissão para o interior da peça. A degradação, portanto, fica restrita às camadas superficiais e as consequências para o comportamento mecânico são menores. Exemplos de aditivos que atuam por este mecanismo são basicamente pigmentos (negro de fumo e dióxido de titânio) e cargas minerais (talco). É essencial enfatizar que muitas vezes pigmentos e cargas podem acelerar a fotodegradação por conter impurezas como íons metálicos ou grupos cromóforos (RABELLO, 2000).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Nesta Dissertação foram utilizadas como matérias-primas um polipropileno (PP) reciclado comercial e os óleos vegetais de castanha do Brasil, semente de uva e de mamona.

O polipropileno (PP) reciclado comercial, PPH.210.40.T, foi adquirido junto à empresa Plastimil – Inovações em Compostos e Reciclados, Vinhedo, SP. De acordo com a empresa, a família PPH é composta por termoplásticos formulados através da polimerização do propeno, apresentando melhor rigidez em relação aos copolímeros. Além disso, são resistentes a altas temperaturas e dispõem de boa resistência química contra ácidos, bases e solventes. As principais aplicações são: embalagens (películas de embalagens de alimentos, rafia, embalagens industriais e sacolas); aplicações em medicina (seringas e material hospitalar esterilizável); e, outras (papel fotográfico, papel cartão e pasta de celulose) (PLASTIMIL, 2017).

O PPH.210.40.T apresenta coloração preta, é fornecido em grãos (sacaria de rafia de 25 kg) e é adequado para a obtenção peças automotivas através do processamento por injeção. De acordo com o fabricante, as propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do PPH.210.40.T, de acordo com informações do fabricante

PROPRIEDADES	VALORES TÍPICOS
Índice de fluidez (ASTM D 1238; 230°C; 2,16 kg)	12 g/ 10 min
Densidade (ASTM D 792)	1,2 g/cm <sup>3</sup>
Teor de carga (FT-IT-18; 670°C; 40 min)	40%
Contração (FT-IT-45)	0,7%
Envelhecimento (Estufa; 150°C)	> 700 h
Impacto (Izod; ASTM D 256; 23°C, com entalhe)	30 J/m
Resistência à tração (ASTM D 638)	25 MPa
Módulo de flexão (ASTM D 790)	2300 MPa
Ponto de fusão (ASTM D 3418)	160°C

Fonte: PLASTIMIL, 2017

O óleo de castanha do Brasil, designado nesta Dissertação pela sigla **OCB**, foi comprado junto à empresa Quinarí, localizada em Ponta Grossa, Paraná. OCB é um óleo rico em ácidos graxos insaturados (ácido oleico, 38%; e, ácido linoleico, 35%), amirina<sup>2</sup> e nutrientes essenciais nos processos bioquímicos de formação do tecido epitelial. Apresenta vitaminas A e E e uma considerável quantidade de dois minerais bastante importantes – o zinco, que afasta o risco de infecções, além de atuar no crescimento e na cicatrização; e, o selênio, que fortalece o sistema imunológico, equilibra a tireoide e previne tumores. Este óleo, ainda, auxilia na restauração dos cabelos danificados e desidratados, hidrata a pele e pode substituir o azeite de oliva na culinária devido ao seu suave e agradável sabor (QUINARÍ, 2018).

O óleo de semente de uva, designado nesta Dissertação pela sigla **OSU**, foi comprado junto à empresa Quinarí, localizada em Ponta Grossa, Paraná. OSU é um dos óleos mais concentrados em ácidos graxos poli-insaturados, representando cerca de 95% de sua composição. Além de rico em insaturados, ele apresenta propriedades bastante interessantes do ponto de vista cosmético e alimentício: é macio, rapidamente absorvido pela pele, não sendo gorduroso ou pegajoso. OSU ajuda a balancear o pH da pele, além de ser hipoalergênico, e rico em vitamina E e proantocianidinas, importantes agentes antioxidantes. Este óleo tem, por exemplo, 50% mais capacidade antioxidante que o óleo de gergelim (QUINARÍ, 2018).

O óleo de mamona, designado nesta Dissertação pela sigla **OMAM**, foi comprado junto à empresa Quinarí, localizada em Ponta Grossa, Paraná. OMAM, ao contrário das sementes, não contém ricina e por isso não é tóxico. Com aproximadamente 90% de ácido ricinoleico<sup>3</sup>, trata-se de um poderoso adstringente – portanto, ideal para peles oleosas. Porém, em virtude de suas características laxativas, ele não deve ser utilizado em aplicações alimentícias (QUINARÍ, 2018).

Todos os três óleos vegetais foram usados conforme recebidos (recipientes plásticos de 1 L de capacidade), sem quaisquer tipos de tratamentos físico-químicos. Na Figura 10 há uma foto ilustrativa dos óleos vegetais usados nesta Dissertação em suas embalagens originais.

---

<sup>2</sup>As **amirinas** são um par de compostos químicos naturais estritamente relacionadas ao triterpeno. São designadas como  $\alpha$ -amirina e  $\beta$ -amirina. Cada um dos compostos têm a fórmula química  $C_{30}H_{50}O$ . Estão amplamente distribuídas na natureza e podem ser isoladas a partir de uma variedade de fontes vegetais. Fonte: <https://es.wikipedia.org/wiki/Amirina>.

<sup>3</sup>O ácido ricinoleico é um ácido graxo ômega 9 que ocorre naturalmente no óleo da mamona. Quimicamente, ele difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no décimo segundo carbono. Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido\\_ricinoleico](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido_ricinoleico).

Figura 10 - Óleos Vegetais Utilizados na Dissertação



Fonte: O Autor, 2019.

## 2.2 Processamento das misturas

A amostra de polipropileno reciclado (PP rec.) e as composições de PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais (PP rec./OCB – polipropileno reciclado contendo óleo de castanha do Brasil; PP rec./OSU – polipropileno reciclado contendo óleo de semente de uva; e, PP rec./OMAM – polipropileno reciclado contendo óleo de mamona), após *pesagem* das concentrações pré-determinadas (ver Tabela 2), foram processadas em extrusora de dupla rosca da marca Leistritz<sup>®</sup>, modelo ZSE 18 Maxx (Figura 11).

A ZSE 18 Maxx é equipada com roscas de 19 mm sendo apropriada para o uso nos laboratórios e na produção de pequenas empresas. A extrusora de dupla rosca utiliza uma taxa da produção de até 40 kg/h. Em nosso trabalho foi utilizada uma taxa de produção de 10 kg/h. O material apresentou boa fluidez e, desta forma, houve um mínimo de desperdício durante o processamento. Tomamos o cuidado de processar somente um tipo de amostra por dia para que não houvesse contaminação. As condições de extrusão escolhidas foram: velocidade de rotação igual a 100 rpm; e, perfil de temperatura de 180°C (zona de alimentação) até 220°C (zona da matriz).

As amostras processadas, em forma de três fios contínuos (matriz *macarrão*), foram resfriadas em água em temperatura ambiente e, posteriormente, granuladas em moinho de facas. A secagem do material granulado ocorreu em estufa com circulação de ar por 24 h e temperatura de 80°C.

Tabela 2 - As diferentes composições de PP rec. usadas nesta  
Dissertação

Amostra	Quantidade do óleo vegetal (phr)*
PP rec.	0
PP rec./Óleo vegetal	0,5
PP rec./ Óleo vegetal	1,0
PP rec./ Óleo vegetal	1,5

Legenda: (\*) - As quantidades de óleo vegetal estão referenciadas em phr, ou seja, partes por cem partes de resina. Assim, por exemplo, PP rec./Óleo vegetal 0,5 phr representa 0,5 grama de óleo vegetal para cada 100 g de PP rec. Observação: óleo vegetal = OCB, OSU ou OMAM.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 11 - Extrusora de dupla rosca da marca Leistritz®, modelo ZSE 18 Maxx, localizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ



Fonte: O Autor.

### 2.3 Fabricação das Placas

Placas quadradas a partir do material granulado foram confeccionadas em prensa hidráulica com uso de molde metálico apropriado. Uma prensa da marca Carver®, modelo 3851-00, foi empregada nesta etapa (ver Figura 12). Placas de, aproximadamente, 15 cm x 15 cm x 3 mm foram obtidas usando-se 5 toneladas de força de fechamento e 200°C de temperatura. Após 5 minutos de prensagem, as placas foram imediatamente resfriadas em água gelada a 10°C e, posteriormente, extraídas do molde.

Figura 12 - Prensa hidráulica Carver usada nesta Dissertação e localizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ



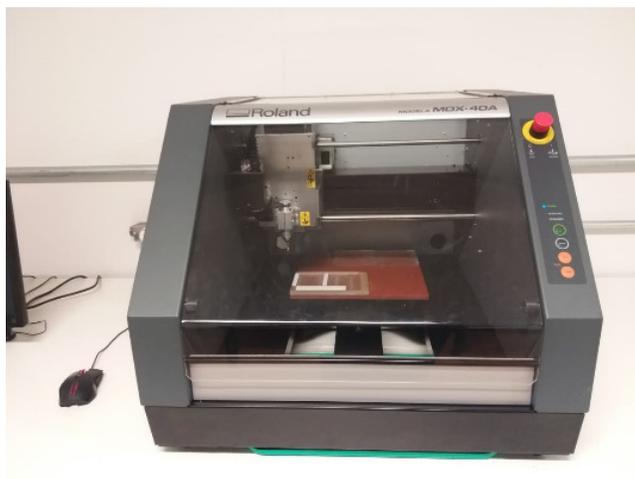
Fonte: O Autor.

## 2.4 Corte dos corpos de prova

Com todas as placas das diferentes amostras de PP rec. e PP rec./Óleo vegetal prontas, corpos de prova retangulares foram cortados em uma fresadora de bancada Roland®, modelo MDX-40A (ver Figura 13).

As placas prensadas foram fixadas com fita dupla face na mesa de corte e com auxílio de um desenho em CAD, o corte foi executado. Uma rotação de 9.000 rpm para o *spindle* foi selecionada e uma velocidade de avanço X/Y de 30 mm/s foi empregada. Foram cortados, em média, 10 corpos de prova retangulares de dimensões 1,50 cm de largura x 10 cm de comprimento x 3 mm de espessura.

Figura 13 - Fresadora de bancada Roland® localizada no Laboratório de Elastômeros, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ), Nova Friburgo, RJ



Fonte: O Autor.

## 2.5 Ensaio de envelhecimento UV

A realização de ensaios de envelhecimento acelerado em polímeros através de radiações UV encontra, muitas vezes, a disponibilidade de equipamento como obstáculo. No

mercado existem alguns modelos de câmaras de UV disponíveis, porém sua aquisição nem sempre é possível. Uma alternativa seria a construção do equipamento, uma vez que o aparato envolvido em sua construção não é complexo.

Assim sendo, nesta Dissertação, uma câmara experimental foi construída para que a exposição ao UV pudesse ser implementada. A escolha das lâmpadas foi feita de acordo com o tipo de radiação a ser simulada para promover a degradação do material. Excetuando situações especiais de uso de materiais poliméricos, a principal fonte de radiação degradativa provém do Sol. Por esta razão, as lâmpadas fluorescentes UVA com bulbo negro da marca LIGHT EXPRESS®, modelo F20T8BLB, foram selecionadas e compradas.

Estas lâmpadas apresentam um comprimento total de 450mm, bulbo T8, potência de 20 W e comprimento de onda 365 nm (Figura 14). A construção da câmara experimental usando estas lâmpadas seguiu as diretrizes gerais expostas na norma ASTM G154 (2006).

Figura 14 - Lâmpada fluorescente UVA selecionada nesta Dissertação para os estudos de envelhecimento acelerado através de exposição à radiação UV



Fonte: O Autor.

Pela norma ASTM G154 (2006), o Sol emite uma radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, sendo que as responsáveis pelos principais processos fotodegradativos são as mais energéticas, compreendidas na faixa de 280 a 400 nm. Na faixa entre  $360\text{nm} < \lambda \leq 400\text{nm}$ , onde se encontra a lâmpada do ensaio, temos 54,2% da porcentagem de referência da radiação solar. Para o projeto foram compradas 08 lâmpadas de 20 W, totalizando 160 W de potência na câmara escura.

O reator utilizado foi o da marca EZ-TRONIC®, modelo EZ-A-PLUS 2X20W BIVOLT (Figura 15), escolhido pela disponibilidade, custo e por ter como característica poder ligar duas lâmpadas em cada reator. Assim, foram necessários somente 4 reatores para o projeto, o que reduziu o espaço necessário para alojamento dos mesmos.

Figura 15 - Reator EZ-TRONIC® utilizado nesta Dissertação para a montagem da câmara experimental de UV



Fonte: o Autor.

Toda a estrutura da câmara experimental foi idealizada para ser resistente à corrosão e de forma que não influenciasse e não fosse influenciada pelos processos fotoquímicos que viessem a ocorrer no interior do equipamento. Desta maneira, selecionamos, para a estrutura da câmara escura, um tambor metálico de óleo lubrificante de 50 L (Figura 16a).

Figura 16 - Tambor de 50 L



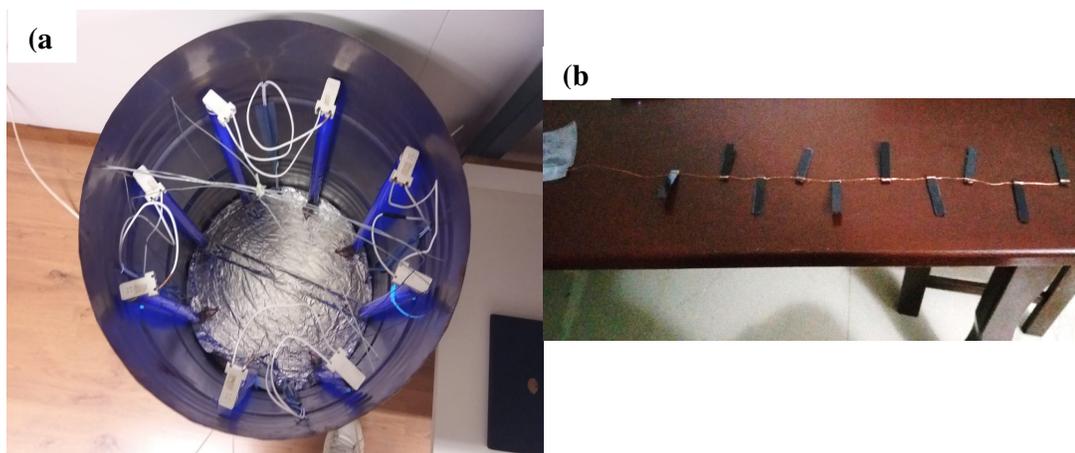
Legenda: (a) Tambor de óleo lubrificante de 50 L usado como esqueleto metálico para a câmara experimental de UV; (b) Tambor, após serrado, com tampa com alça e já envernizado.

Fonte: O Autor.

O tambor foi levado a uma serralheria para o corte de sua parte superior (Figura 16b). Uma tampa com alça foi, então, confeccionada. Como o tambor foi reutilizado, cuidado foi tomado em lavagens consecutivas para que não apresentasse nenhum óleo ou sujeira residual em seu interior ou exterior. Para manter sua integridade, todo tambor foi pintado com uma camada de verniz transparente.

Toda parte elétrica, ligações de todos os 4 reatores em uma única fonte de energia elétrica de 110V externa, foi feita por baixo de um fundo falso separado por uma placa de isopor, a qual foi coberta por papel alumínio. Assim, apenas os fios de energia das lâmpadas ficaram expostos no interior do tambor de aço (Figura 17a). As lâmpadas foram dispostas em uma separação regular entre elas dentro do tambor, fazendo com que assim as amostras recebessem a radiação UV por todos os lados conforme apresentado na Figura 17a. Os corpos de prova foram amarrados em fios finos de cobre retirados de cabos elétricos e dispostos em um sistema de varal dentro da câmara (Figura 17b).

Figura 17 - Sistema da Câmara UV



Legenda: (a) Tambor de óleo já montado com as lâmpadas de UV dispostas em seu interior; (b) Corpos de prova já fixados através do fio de cobre e em prontos para serem dispostos no interior da câmara experimental de UV.

Fonte: o Autor.

Dez corpos de prova de cada amostra foram selecionados para exposição ao UV. Após o início do ensaio, os corpos de prova ficaram expostos durante 45 dias ininterruptos à radiação UV. Não foram detectadas variações significativas na rede de fornecimento de energia elétrica neste período, o que garantiu a confiabilidade no tempo de exposição. Após os 45 dias, as amostras foram retiradas e organizadas, tirando-se dois corpos de prova de cada amostra para a análise térmica. O restante dos corpos de prova foi guardado para futuros ensaios.

## 2.6 Análise termogravimétrica

A análise térmica foi conduzida em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer (Figura 18). Os termogramas gerados pelas análises de termogravimetria (TGA/DTG) foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento.

As condições escolhidas para promover a degradação termo-oxidativa via análises termogravimétricas foram: atmosfera oxidativa (ar sintético), com fluxo de ar de 20 mL/min; taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min nos estudos de cinética de degradação; material do cadinho ou porta amostra: porcelana, pois foi o cadinho disponível para o modelo de equipamento usado; quantidade de amostra entre 10 e 15 mg; e, faixa de varredura de temperatura de 30°C até 600°C.

Figura 18 - Equipamento usado para a análise térmica (TGA/DTG), localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ)



Fonte: O Autor.

Cabe ressaltar que o estudo cinético de degradação foi focado nas amostras de PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais e seus respectivos teores, antes e após a exposição à radiação UV por 45 dias.

## 2.7 Análise de FTIR

O equipamento usado para as análises de espectroscopia de infravermelho foi espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo Frontier (Figura 19). As condições de análise foram: faixa de comprimentos de onda,  $4.000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ; resolução,  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; e, velocidade de varredura,  $0,2 \text{ cm/s}$ .

O acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) foi utilizado, o que permitiu que as amostras sólidas ou líquidas fossem posicionadas diretamente em cima do sensor do equipamento (um cristal opticamente denso e com alto índice de refração). Assim, evitou-se o dispendioso preparo das amostras – desafio presente nos métodos convencionais de transmissão e absorção. Antes da análise de cada amostra foi realizado um espectro de *background* do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro.

Cabe ressaltar que os estudos espectroscópicos foram focados nas amostras de PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais e seus respectivos teores, antes e após a exposição à radiação UV por 45 dias.

Figura 19 - Equipamento usado para a análise de espectroscopia de infravermelho (IV), localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ / UERJ)



Fonte: O Autor.

## 2.8 Metodologia para os estudos cinéticos

A metodologia utilizada nesta Dissertação para os estudos da cinética de degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa foi baseada nos trabalhos prévio de ESTEVES *et al.* (2017), ESTEVES (2018) e COSTA *et al.* (2018). Tal metodologia pode ser descrita em três etapas sequenciais, conforme descrito a seguir.

- **Etapa 1: Determinação dos valores de  $E_{iso}$**

Para a determinação dos valores da energia de ativação isoconversional<sup>4</sup> ( $E_{iso}$ ), o método selecionado foi o método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW), o qual emprega uma aproximação numérica para a resolução da integral de temperatura de Arrhenius. Usando a aproximação mais simples, sugerida por Doyle, temos (ACHILIAS *et al.*, 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2018):

$$\ln(\beta_i) = \ln \frac{A_x E_x}{Rg(x)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_x}{RT_{x,t}} \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com esse método, a energia de ativação pode ser calculada, para certo valor de  $x$ , a partir da inclinação da linha reta gerada pelo gráfico  $\ln(\beta_i)$  vs.  $1/T_i$ . É importante ressaltar que esse método permite a estimativa de  $E_x$  sem o conhecimento de qualquer função  $f(x)$  específica para a cinética. O método OFW assume que  $E_x$  é constante, então, um erro sistemático na estimativa do parâmetro  $E_x$  deve ser esperado, se  $E_x$  variar com  $x$  (ACHILIAS *et al.*, 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2018).

---

<sup>4</sup>Os **métodos isoconversionais** (*model free*) são métodos baseados no princípio isoconversional, o qual assegura que a velocidade de reação para um grau de conversão ( $x$ ) constante é somente função da temperatura. Desta forma, essa dependência pode ser usada para calcular valores isoconversionais de energia de ativação ( $E_{iso}$ ) diretamente a partir de dados experimentais  $x - T$ , independente de modelos cinéticos do tipo  $f(x)$ . Assim, para valores fixos de  $x$ , os métodos envolvem medidas de temperatura tomadas em experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento  $\beta$  (ACHILIAS *et al.*, 2008 e 2011; CHRISSAFIS, 2009; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2018).

Com os valores de  $E_x$  encontrados para cada grau de conversão  $x$ , a metodologia estatística denominada *teste t para uma amostra*<sup>5</sup> foi aplicada para a determinação do intervalo de confiança para o valor médio da energia de ativação do processo de degradação. As hipóteses para a aplicação da metodologia são: (i) os dados são contínuos (não discretos); (ii) os dados seguem uma distribuição de probabilidades normal; e, (iii) a amostra é resultado de uma amostragem aleatória a partir da população (LARSON e FARBER, 2016).

- **Etapa 2: Modelos de ajuste e peneiramento**

Nesta etapa foi utilizado um dos mais populares modelos de ajuste, o método de Coasts-Redfern (CR). Esse método é baseado na Equação 2 (BOURBIGOT *et al.*, 2001; DAHIYA *et al.*, 2008; CHRISAFIS, 2009):

$$\ln\left(\frac{g_i(x)}{T^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_i R}{\beta E_{a_i}}\right) - \frac{E_{a_i}}{RT} \quad \text{Equação 2}$$

A escolha de um modelo cinético,  $g(x)$ , adequado permite que o gráfico de  $\ln\left(\frac{g_i(x)}{T^2}\right)$  versus  $1/T$  dê origem a uma linha reta, cuja inclinação e o coeficiente linear geram uma estimativa da energia de ativação ( $E_a$ ) e do parâmetro  $A$ , respectivamente.

Diversos modelos cinéticos  $g_i(x)$ , ver Tabela 3, foram empregados e diversos valores de  $E_a$  e  $A$  foram obtidos. A etapa de *peneiramento* foi, então, implementada considerando-se: a análise do coeficiente de correlação, obtido pela Equação 2; e, a comparação entre os valores obtidos de  $E_a$  e o intervalo de confiança para  $E_a$  determinado na etapa 1.

---

<sup>5</sup>O **teste t** é usado para testar hipóteses sobre a média da população, assumindo que a variância da população não seja conhecida. Fonte: <http://www.portalaction.com.br/manual-estatistica-basica/teste-t-amostra-unica> (Consulta em abril de 2019).

Tabela 3 - Expressões mais comuns para as funções  $f(x)$  e  $g(x)$  nos mecanismos de reação em estado sólido (continua)

N <sup>o</sup>	MOD.	$g(x) = \int_0^x dx/f(x)$	$F(X)$	MECANISMO DETERMINANTE DA TAXA
<b>1. PROCESSO QUÍMICO (ORDEM DE REAÇÃO)</b>				
1	F <sub>1/3</sub>	$1 - (1-x)^{2/3}$	$(3/2)(1-x)^{2/3}$	Reação química
2	F <sub>3/4</sub>	$1 - (1-x)^{1/4}$	$4(1-x)^{3/4}$	Reação química
3	F <sub>3/2</sub>	$(1-x)^{-1/2} - 1$	$2(1-x)^{3/2}$	Reação química
4	F <sub>2</sub>	$(1-x)^{-1} - 1$	$(1-x)^2$	Reação química
5	F <sub>3</sub>	$(1-x)^{-2} - 1$	$1/2 (1-x)^3$	Reação química
6	F <sub>4</sub>	$(1-x)^{-3} - 1$	$1/3 (1-x)^4$	Reação química
7	G <sub>1</sub>	$1 - (1-x)^2$	$1/[2(1-x)]$	Reação química
8	G <sub>2</sub>	$1 - (1-x)^3$	$1/[3(1-x)^2]$	Reação química
9	G <sub>3</sub>	$1 - (1-x)^4$	$1/[4(1-x)^3]$	Reação química
<b>2. EQUAÇÕES COM TAXA ACELERADA</b>				
10	P <sub>3/2</sub>	$x^{3/2}$	$(2/3)x^{-1/2}$	Nucleação (lei das potências)
11	P <sub>1/2</sub>	$x^{1/2}$	$2x^{1/2}$	Nucleação (lei das potências)
12	P <sub>1/3</sub>	$x^{1/3}$	$3x^{2/3}$	Nucleação (lei das potências)
13	P <sub>1/4</sub>	$x^{1/4}$	$4x^{3/4}$	Nucleação (lei das potências)
14	P <sub>2</sub>	$x^2$	$(1/2)x^{-1}$	Nucleação (lei parabólica)
15	E <sub>1</sub>	$\ln(x)$	$x$	Nucleação (lei exponencial)
16	E <sub>2</sub>	$\ln(x^2)$	$x/2$	Nucleação (lei exponencial)
<b>3. EQUAÇÕES COM TAXA SIGMOIDAL (NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NÚCLEOS)</b>				
17	A <sub>1</sub>	$-\ln(1-x)$	$1-x$	Nucleação randômica (Mampel)
18	A <sub>2/3</sub>	$[-\ln(1-x)]^{2/2}$	$(2/3)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-1/2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
19	A <sub>3/2</sub>	$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	$(3/2)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-2/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
20	A <sub>3/4</sub>	$[-\ln(1-x)]^{4/3}$	$(3/4)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-1/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
21	A <sub>5/2</sub>	$[-\ln(1-x)]^{2/5}$	$(5/2)(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/5}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
22	A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
23	A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
24	A <sub>4</sub>	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$	$4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
25	A <sub>1/2</sub>	$[-\ln(1-x)]^2$	$(1/2)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-1}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
26	A <sub>1/3</sub>	$[-\ln(1-x)]^3$	$(1/3)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
27	A <sub>1/4</sub>	$[-\ln(1-x)]^4$	$(1/4)(1-x)[- \ln(1-x)]^{-3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
28	B <sub>1</sub>	$\ln [x/(1-x)]$	$x/(1-x)$	Núcleos de ramificação (Prout-Tompkins)

Tabela 3 - Expressões mais comuns para as funções  $f(x)$  e  $g(x)$  nos mecanismos de reação em estado sólido (conclusão)

N <sup>o</sup>	MOD.	$g(x) = \int_0^x dx/f(x)$	$F(X)$	MECANISMO DETERMINANTE DA TAXA
<b>4. EQUAÇÕES COM TAXA DESACELERADA (CONTORNO DE FASE RESTRITO)</b>				
29	R <sub>1</sub>	$x$	1	Simetria plana
30	R <sub>2</sub>	$1 - (1 - x)^{1/2}$	$2(1 - x)^{1/2}$	Simetria cilíndrica
31	R <sub>3</sub>	$1 - (1 - x)^{1/3}$	$3(1 - x)^{2/3}$	Simetria esférica
<b>5. EQUAÇÕES COM TAXA DESACELERADA (MECANISMO DE DIFUSÃO)</b>				
32	D <sub>1</sub>	$x^2$	$1/(2x)$	Difusão unidimensional
33	D <sub>2</sub>	$x + (1 - x)\ln(1 - x)$	$[-\ln(1 - x)]^{-1}$	Difusão bidimensional
34	D <sub>3</sub>	$[1 - (1 - x)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - x)^{2/3}[1 - (1 - x)^{1/3}]^{-1}$	Difusão tridimensional (Jander)
35	D <sub>4</sub>	$1 - (2/3)x - (1 - x)^{2/3}$	$(3/2)[(1 - x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Ginstling-Brounshtein)
36	D <sub>5</sub>	$[(1 - x)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 - x)^{1/3}[(1 - x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Crank)
37	D <sub>6</sub>	$[(1 + x)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + x)^{2/3}[(1 + x)^{1/3} - 1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Komatsu)
38	D <sub>7</sub>	$1 + (2/3)x - (1 + x)^{2/3}$	$(3/2)[(1 + x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difusão tridimensional
39	D <sub>8</sub>	$[(1 + x)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + x)^{1/3}[(1 + x)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Zuravlev, Lesbhim e Temelman – ZLT)
<b>6. OUTRAS EQUAÇÕES CINÉTICAS SEM MECANISMO JUSTIFICADO</b>				
40	G <sub>7</sub>	$[1 - (1 - x)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1 - x)[1 - (1 - x)^{1/2}]\}^{1/2}$	
41	G <sub>8</sub>	$[1 - (1 - x)^{1/3}]^{1/2}$	$6\{(1 - x)^{2/3}[1 - (1 - x)^{1/3}]\}^{1/2}$	

Fonte: BOURBIGOT *et al.*, 2001; DAHIYA *et al.*, 2008; CHRISAFIS, 2009; TRACHE *et al.*, 2017

- **Etapa 3: Determinação do fator pré-exponencial e da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa usando o método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP)**

No método IKP, o “verdadeiro” modelo cinético pode ser obtido através do cálculo de uma série de valores de  $\ln A$  e  $E_a$ , em diferentes taxas de aquecimento. Se o efeito de compensação entre  $\ln A$  e  $E_a$  existir, então, gráficos lineares de  $\ln A$  vs.  $E_a$  devem ser obtidos em cada taxa de aquecimento, de acordo com a Equação 3 (ACHILIAS *et al.*, 2011).

$$\ln A = a^* + b^* E_a$$

Equação 3

As retas geradas pela Equação 3 devem apresentar interseção em um ponto, o qual corresponde aos valores “reais” de  $E_a$  e  $\ln A$  – parâmetros cinéticos invariantes de

Lesnikovich e Levchik ( $E_{inv}$  e  $A_{inv}$ ). Uma vez que certas variações nas condições experimentais exercem influência nas regiões de interseção, o ponto de interseção é somente uma aproximação. Assim sendo, a fim de se minimizar o efeito de tais variações, a Equação 4 pode ser aplicada (ACHILIAS *et al.*, 2011).

$$a^* = \ln A_{inv} - b^* E_{inv} \quad \text{Equação 4}$$

A Equação 4 é chamada de supercorrelação e deve ser observado que o método IKP pode ser usado somente se  $E_a$  não depende da conversão  $x$ , um pré-requisito que pode ser verificado por métodos isoconversionais (ACHILIAS *et al.*, 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2018).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1.Efeito do Óleo de Mamona Sobre o Processo de Degradação

##### 3.1.1 Degradação Termo-Oxidativa

O óleo de mamona (OMAM) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado em teores de 0,5, 1,0 e 1,5 phr. Após o processamento em extrusora de rosca dupla, o material foi granulado, prensado e corpos de prova foram confeccionados por fresagem.

Em uma primeira etapa de nossa investigação, fragmentos dos corpos de prova foram retirados e submetidos à degradação termo-oxidativa. Os dados da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeito do óleo de mamonas obreadegradação termo-oxidativa do PP reciclado

Taxa - 3°C/min	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (s)	T <sub>Pico</sub> (°C)	Δm(%)
0,0 phr	343,5	433,0	332,1	7774,7	424,9	34,9
0,5phr	333,0	435,0	333,1	7758,0	435,0	34,7
1,0phr	346,5	442,1	334,5	7898,6	431,5	34,6
1,5phr	323,5	440,3	331,9	7857,8	426,2	34,2
Taxa - 6°C/min						
0,0 phr	360,7	448,5	349,9	4057,6	440,0	35,1
0,5phr	371,1	458,7	358,8	4093,8	449,2	34,8
1,0phr	373,4	460,4	356,4	4108,6	450,3	34,6
1,5phr	343,8	459,7	355,7	4103,5	449,0	34,6
Taxa - 12°C/min						
0,0 phr	382,6	467,9	372,4	2087,3	456,6	35,0
0,5phr	403,5	474,8	382,0	2169,5	464,9	35,0
1,0phr	411,4	470,7	375,4	2128,6	455,5	34,8
1,5phr	374,3	473,2	376,5	2148,1	458,2	34,6

Fonte: O autor, 2019.

Além dos dados sumarizados na Tabela 4, as curvas experimentais de perda de massa, resultantes das análises termogravimétricas, foram transformadas em um gráfico do tipo *boxplot* (diagrama de caixa)<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>O *boxplot* é uma ferramenta gráfica para representar a variação de dados observados de uma variável numérica por meio de quartis. O *boxplot* tem uma reta (*whisker* ou fio de bigode) que se estende verticalmente ou horizontalmente a partir da caixa, indicando a variabilidade fora do quartil superior e do quartil inferior. Os valores atípicos ou *outliers* (valores discrepantes) podem ser plotados como pontos individuais. O *boxplot* não é

Para a construção do gráfico *boxplot* as curvas de TG foram segmentadas em intervalos regulares de 5% desde 5% até 55% de perda de massa. Os valores correspondentes de temperatura para cada intervalo foram registrados e, então, os gráficos foram gerados para cada amostra em particular em cada taxa de aquecimento usada nesta investigação. A representação *boxplot* para as curvas termogravimétricas são encontradas na Figura 20.

A interpretação de um gráfico *boxplot* deve atentar para as seguintes características principais (LARSON e FARBER, 2016; MINITAB, 2019):

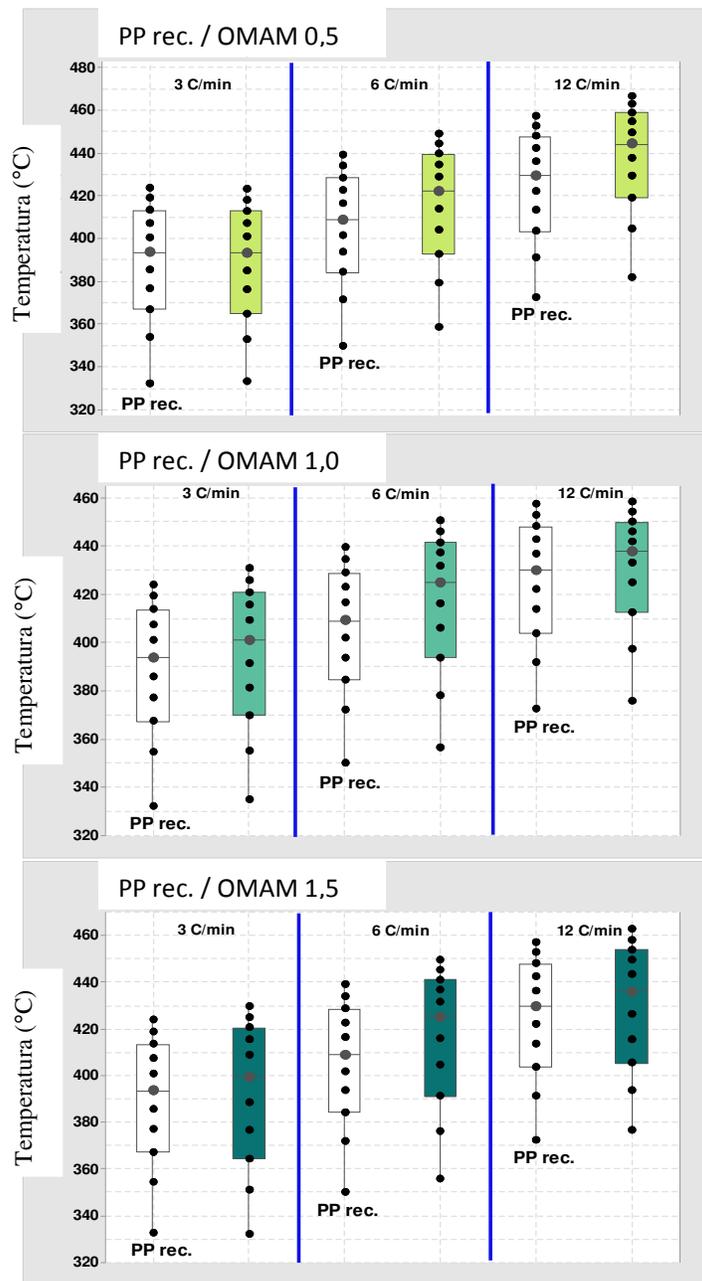
- a) O centro e a dispersão da distribuição devem ser avaliados. A **mediana** é representada pela linha central na caixa. A mediana é uma medida comum do centro dos dados. Metade das observações são menores ou iguais, e metade são maiores ou iguais a elas;
- b) Os **quartis** devem ser observados. Os três quartis (Q1, Q2 e Q3) dividem um conjunto de dados ordenado em quatro partes iguais. Aproximadamente  $\frac{1}{4}$  dos dados recaem sobre ou abaixo do primeiro quartil Q1. Aproximadamente metade dos dados recaem sobre ou abaixo do segundo quartil, Q2 (o segundo quartil é o mesmo que a mediana do conjunto de dados). Aproximadamente  $\frac{3}{4}$  dos dados recaem sobre ou abaixo do terceiro quartil, Q3;
- c) A **caixa da amplitude interquartílica** deve ser observada. A caixa de amplitude interquartílica representa a metade, 50% dos dados. Ela mostra a distância entre o primeiro e o terceiro quartis (Q3-Q1);
- d) Os **traços** merecem atenção. Os traços se estendem de ambos os lados da caixa. Os traços representam as amplitudes para o fundo de 25% e o topo de 25% dos valores de dados, excluindo outliers; e,
- e) **Assimetria** dos dados deve ser analisada. Quando os dados são assimétricos, a maior parte dos dados está localizada no lado superior ou inferior do gráfico. A assimetria indica que os dados podem não ser normalmente distribuídos.

---

paramétrico, apresentando a variação em amostras de uma população estatística sem fazer qualquer suposição da distribuição estatística subjacente. Os espaços entre as diferentes partes da caixa indicam o grau de dispersão, a obliquidade nos dados experimentais, os quartis (25%, 50% e 75%) e os *outliers*(LARSON e FARBER, 2016).

A partir dos dados da Tabela 4 e da análise da Figura 20 é possível tecer algumas considerações preliminares.

Figura 20 - Gráficos *boxplot* para a análise do efeito de OMAM sobre a degradação termo-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento



Fonte: O autor, 2019.

Primeiramente, todas as amostras apresentaram uma massa residual, em média, de 35%. De acordo com o fornecedor, o polipropileno adquirido é proveniente da reciclagem de para-choques de automóveis. Assim sendo, o resíduo encontrado está provavelmente relacionado ao teor de negro fumo presente no termoplástico.

Em segundo lugar, o efeito do teor de óleo de mamona (OMAM) pareceu não exercer função protetiva contra a degradação termo-oxidativa do PP rec. em baixa taxa de aquecimento, ou seja, em 3°C/min. Os dados da Tabela 4 para a temperatura de início do processo de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e a para a temperatura correspondente a 5% de perda de massa ( $T_{5\%}$ ), além da comparação entre os *boxplots* do PP rec. e das composições de PP rec./OMAM 0,5phr, 1,0phr e 1,5phr, permitem que tal hipótese seja sustentada.

De maneira contrária, em taxa de aquecimento moderada, 6°C/min, o óleo de mamona adicionado já parece apresentar um efeito inibitório na degradação termo-oxidativa do PP rec., especialmente, em um teor de 1,0 phr. Tal observação pode ser especulada quando se verificam os valores de  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{5\%}$  e  $t_{1/2}$  (tempo de meia-vida, ou seja, o tempo necessário para que metade da amostra seja consumida).

Além de ter sido detectado um efeito positivo do óleo vegetal em uma taxa de aquecimento de 6°C/min, a dispersão dos dados de temperatura de perda de massa para as composições de PP rec./OMAM também demonstrou assimetria negativa, ou seja, a posição da linha da mediana (posição do quartil Q2 indicado pela linha interna do *boxplot*) foi mais próxima ao terceiro quartil (contorno externo superior do retângulo). Considerando a amostra de PP rec./OMAM 1,0 phr, isto significa que pelo menos 30% de perda de massa ocorreu em uma faixa de temperatura entre 356°C e 425°C; ao passo que no PP rec. foi encontrado, para o mesmo grau de degradação, um intervalo de temperatura entre 350°C e 409°C.

Finalmente, em elevada taxa de aquecimento, ou seja, em 12°C/min, as amostras de PP rec./OMAM, especialmente em 0,5 phr e 1,0 phr, apresentaram uma redução da caixa da amplitude interquartílica, ou seja, para o registro de perda de massa entre 15% e 45%, enquanto o PP rec. registrou um intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) de 45°C, as amostras contendo 0,5 phr e 1,0 phr exibiram um  $\Delta T$  de 40°C e 38°C, respectivamente. Pelos dados da Tabela 4, a amostra PP rec./OMAM 0,5 phr foi a de melhor desempenho, comparado ao PP rec. puro, quanto aos parâmetros  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{5\%}$  e  $t_{1/2}$ .

O óleo de mamona possui um diferencial em relação aos demais óleos vegetais explicado pela presença de grande quantidade de grupamentos hidroxila – especialmente, em

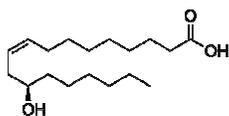
função do ácido ricinoleico<sup>7</sup> que constitui, em média, 90% da composição. Os grupos OH são altamente reativos, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais e, também, conferem, ao óleo de mamona, estabilidade e alta viscosidade. Na verdade, um dos óleos mais viscosos, quando comparado a outros óleos vegetais (AZEVEDO *et al.*, 1997; COSTA, 2006). De acordo com dado experimental determinado por LEONARDO (2018), a viscosidade de OMAM foi de  $620 \pm 18$  cP (estimativa obtida em um reômetro de cilindros coaxiais na temperatura de 25°C).

De acordo com SOLOMONS e FRYHLE (2005), as reações de álcoois estão relacionadas principalmente com a reatividade do átomo de oxigênio da hidroxila como uma base fraca e com o próton da hidroxila como um ácido fraco, e com as reações que convertem o grupo hidroxila em um grupo abandonador, de forma a permitir reações de substituição ou eliminação. Assim sendo, quando baixas taxas de aquecimento são usadas na análise térmica parece haver tempo suficiente para que uma série de reações laterais venham a ocorrer durante a degradação termo-oxidativa do PP rec. Desta maneira, a reatividade do grupamento OH presente no ácido ricinoleico acaba por não conferir ao óleo de mamona um extensivo efeito protetor do termoplástico.

Salvo em teores iguais ou inferiores a 1,0 phr e em processos de degradação em taxas de aquecimento moderadas, OMAM parece não exercer um papel antioxidante relevante quando incorporado ao PP rec.

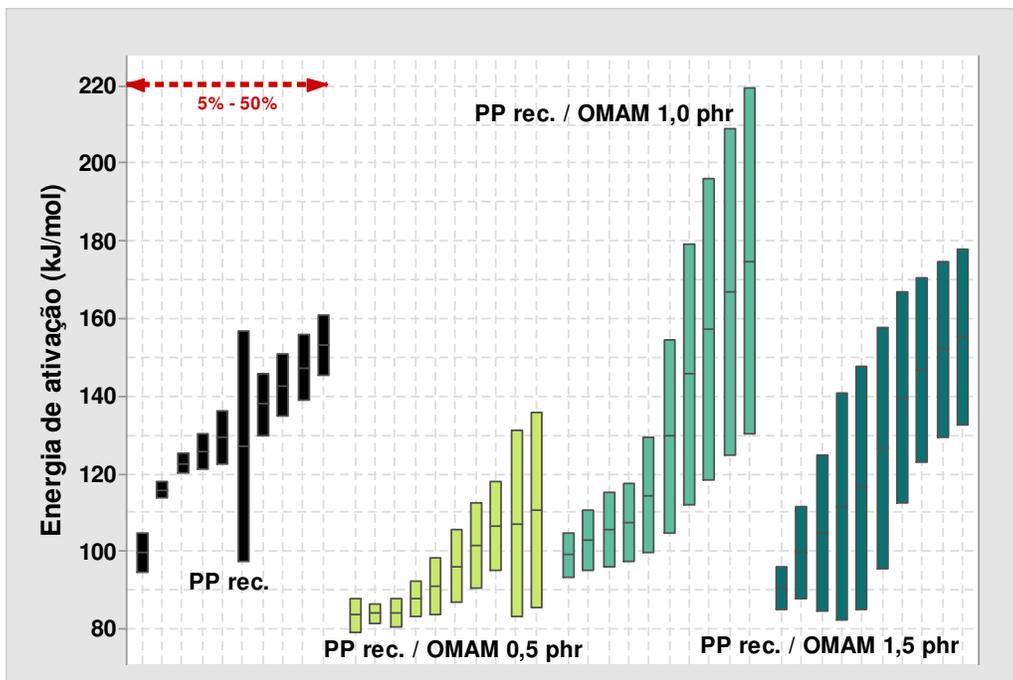
No entanto, uma perfeita compreensão só é efetivamente alcançada com o implemento do estudo cinético do processo de degradação termo-oxidativa das composições de PP rec. e PP rec./OMAM.

Assim sendo, a etapa 1 da metodologia apresentada no tópico 5.1 foi posta em execução. Na Figura 21, os valores de energia de ativação, calculados pela Equação 1, para cada amostra em particular são apresentados. Na Tabela 5, os dados são sumarizados e o intervalo de confiança de 99% para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa é exibido.



<sup>7</sup>O **ácido ricinoleico** (ácido 12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico) é um ácido graxoômega 9 que ocorre naturalmente no óleo da mamona. Quimicamente, ele difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no décimo segundo carbono (a partir da carboxila). O ácido ricinoleico é fabricado industrialmente por saponificação ou destilação fracionada de óleo de mamona hidrolisado. Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido\\_ricinoleico](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido_ricinoleico)

Figura 21 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa. Amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OMAM



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 5 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OMAM

Amostra	Energia de ativação média (kJ/mol)	Desviopadrão* (kJ/mol)	Erro padrão da média** (kJ/mol)	IC de 99% para $\mu$ *** (kJ/mol)
PP rec.	130,4	17,9	3,3	121,4 – 139,4
PP rec./OMAM 0,5 phr	95,4	14,5	2,7	88,0 – 102,9
PP rec./OMAM 1,0 phr	130,5	35,8	6,5	112,5 – 148,5
PP rec./OMAM 1,5 ph	124,5	29,8	5,4	109,5 – 139,5

Legenda: (\*) Em probabilidade, o **desvio padrão** ou desvio padrão populacional (comumente representado pela letra grega  $\sigma$ ) é uma medida de dispersão em torno da média populacional de uma variável aleatória. O termo possui também uma acepção específica no campo da estatística, na qual também é chamado de desvio padrão amostral (comumente representado pela letra latina  $s$ ) e indica uma medida de dispersão dos dados em torno de média amostral; (\*\*) O **erro padrão** é uma medida de variação de uma média amostral ( $\bar{x}$ ) em relação à média da população ( $\mu$ ). Sendo assim, é uma medida que ajuda a verificar a

confiabilidade da média amostral calculada. Para se chegar a uma estimativa do erro padrão, basta dividir o desvio padrão pela raiz quadrada do tamanho amostral; (\*\*\*) Tomando-se qualquer amostra particular, o parâmetro populacional desconhecido pode ou não pode estar no intervalo de confiança observado. O nível de confiança é a frequência com a qual o intervalo observado contém o parâmetro real de interesse quando o experimento é repetido várias vezes

Fonte: MINITAB, 2019.

Pode ser observado pela Figura 21 que há uma crescente dificuldade de ajuste dos dados experimentais à linearidade proposta pela Equação 1. Em maiores percentuais de perda de massa, há um aumento da dispersão dos valores de  $E_a$  indicado pelo tamanho dos retângulos ilustrados, especialmente no caso de PP rec./OMAM 1,0 phr.

Além disso, a análise da Figura 21 e dos dados expostos na Tabela 5 também contribuem para que a real influência do óleo de mamona seja explicada. O óleo de mamona parece não apresentar qualquer tipo de ação antioxidante quando incorporado ao PP rec. Observando os valores médios de energia de ativação para a degradação termo-oxidativa, assim como os respectivos desvios padrão, das amostras de PP rec./OMAM em relação ao PP rec. puro, não há evidências satisfatórias da ação de OMAM como antioxidante.

A fim de qualquer dúvida seja dirimida, o procedimento denominado análise de variância (ANOVA<sup>8</sup>) de um fator foi aplicado com um IC de 95%. A análise foi conduzida com o programa SPSS 12.0™®. A normalidade dos dados experimentais foi assegurada segundo o teste Shapiro-Wilk ( $p = 0,718$ ). Porém, a igualdade de variância foi violada ( $p < 0,010$ ). Desta forma, a análise foi conduzida com o teste de Kruskal-Wallis por postos<sup>9</sup> usando-se o método de Dunnett<sup>10</sup> para comparações múltiplas com um padrão – a amostra de PP rec. O gráfico presente na Figura 22 sintetiza o resultado da ANOVA.

Como pode ser visto, a análise estatística mais aprofundada revela que OMAM verdadeiramente não atua como antioxidante, o que corrobora com a hipótese do parágrafo anterior. Não há diferença estatística, para um intervalo de confiança de 95%, entre os valores

---

<sup>8</sup>**Análise de variância** (ANOVA) testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. As ANOVAs avaliam a importância de um ou mais fatores, comparando as médias de variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese nula afirma que todas as médias de população (médias de nível de fator) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente. A análise ANOVA exige dados de populações aproximadamente normalmente distribuídas com variâncias iguais entre fatores. Entretanto, os procedimentos de ANOVA funcionam bem mesmo quando a pressuposição de normalidade é violada, exceto quando uma ou mais distribuições são altamente assimétricas ou quando as variâncias são muito diferentes. Transformações do conjunto de dados original podem corrigir essas violações (MINITAB, 2019).

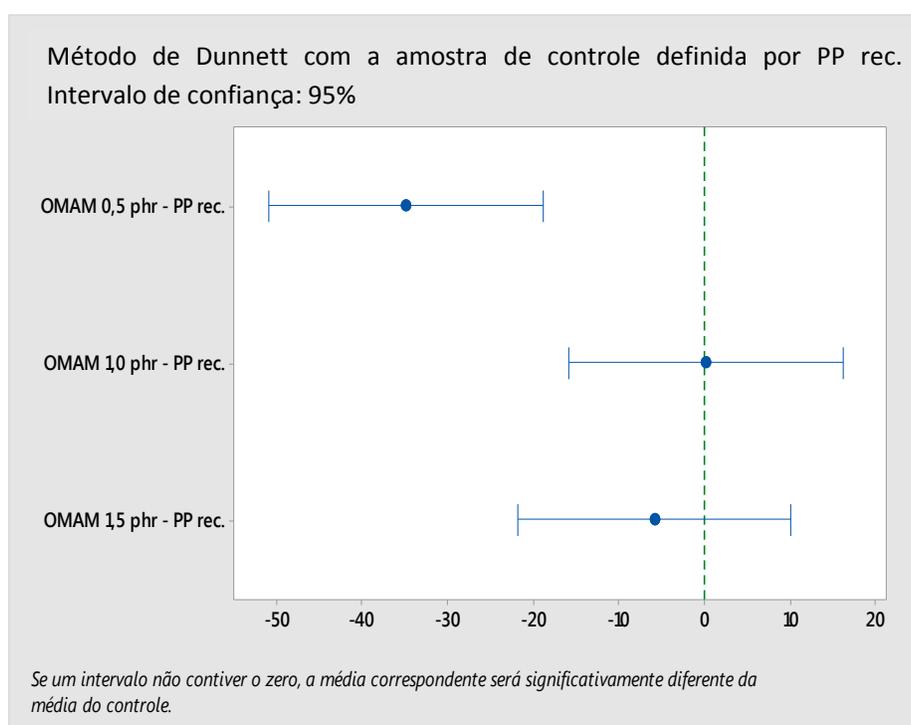
<sup>9</sup>**O teste de Kruskal-Wallis por postos**, teste H de Kruskal-Wallis (que recebe este nome em homenagem a William Kruskal e W. Allen Wallis) ou análise de variância de um fator em postos é um método não paramétrico para testar se amostras se originam da mesma distribuição. É usado para comparar duas ou mais amostras independentes de tamanhos iguais ou diferentes. Ele estende o teste U de Mann-Whitney quando há mais de dois grupos. O equivalente paramétrico do teste de Kruskal-Wallis é o teste F usado na análise de variância de um fator. Um teste de Kruskal-Wallis significativo indica que ao menos uma amostra domina estocasticamente uma outra amostra. O teste não identifica onde ocorre a dominância estocástica ou para quantos pares de grupos se obtém dominância estocástica. Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Teste\\_de\\_Kruskal-Wallis](https://pt.wikipedia.org/wiki/Teste_de_Kruskal-Wallis).

<sup>10</sup>**O método de Dunnett** é utilizado na ANOVA para criar intervalos de confiança para as diferenças entre a média de cada nível de fator e a média de um grupo de controle. Se um intervalo contém zero, não há diferença significativa entre as duas médias sob comparação. Você especifica uma taxa de erro familiar para todas as comparações, e o método de Dunnett determina os níveis de confiança para cada comparação individual da maneira correta (MINITAB, 2019).

de energia de ativação das amostras de PP rec., PP rec./OMAM 1,0 phr e PP rec./OMAM 1,5 phr.

A única amostra que se diferencia é a amostra de PP rec./OMAM 0,5 phr. No entanto, pela análise da Figura 21 e da Tabela 5, o óleo vegetal, nesta proporção, traz de fato é um efeito adverso ao PP rec., ou seja, induz à degradação termo-oxidativa diminuindo a energia de ativação média do processo.

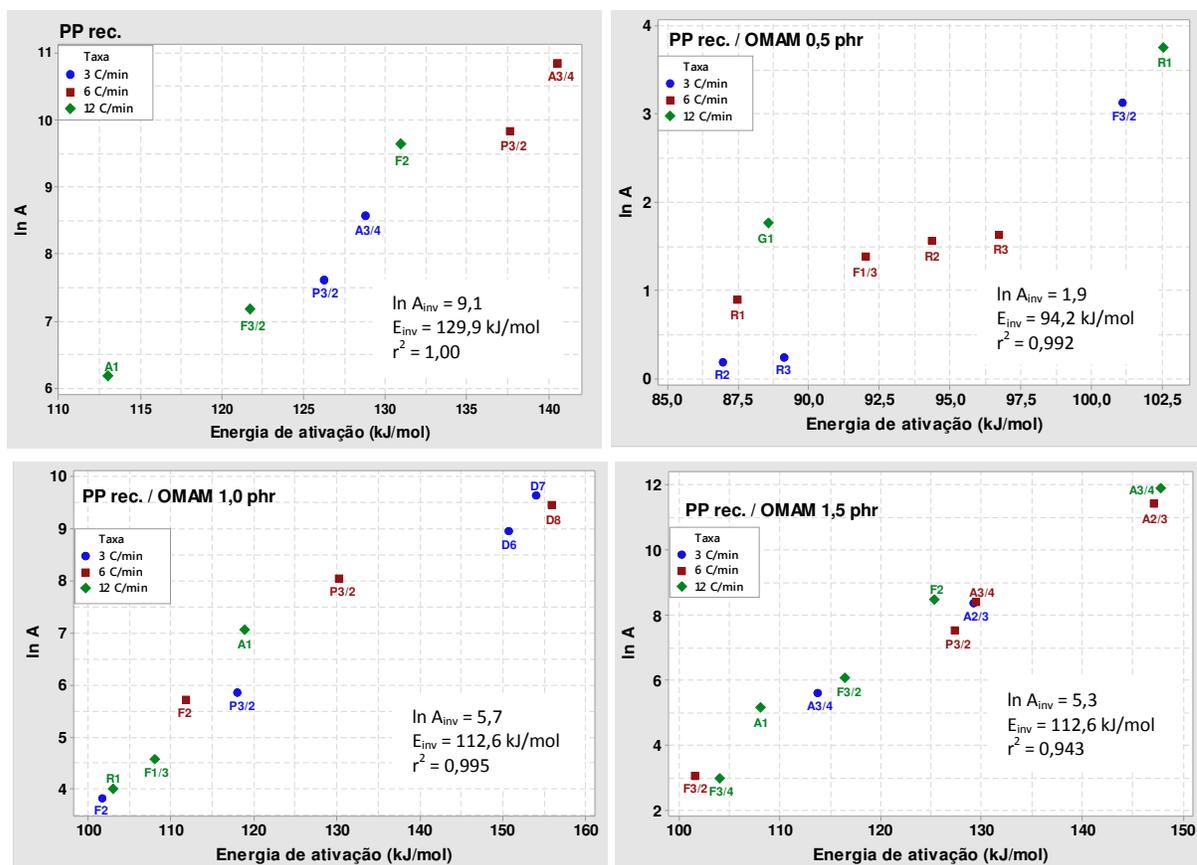
Figura 22 - Resultado da análise de variância para os dados de energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa do PP rec



Fonte: O autor, 2019.

O intervalo de confiança de 99% gerado para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa de cada amostra, em cada taxa de aquecimento, permitiu que as etapas 2 e 3 da metodologia, discutidas no item 5.1., tivessem prosseguimento. Conseqüentemente, após o *peneiramento* dos modelos cinéticos descritos na Tabela 3, os mecanismos mais apropriados capazes de modelar a degradação de cada amostra, em cada taxa de aquecimento, foram, então, selecionados. Na Figura 23, os modelos cinéticos selecionados estão identificados pelos respectivos códigos. Também estão indicados os valores de  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , estimados pelo método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

Figura 23 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. e PP rec./OMAM



Nota: Obs.: Os valores dos parâmetros cinéticos,  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , foram estimados através do método IKP.

Fonte: O autor, 2019.

Os modelos cinéticos apresentados na Tabela 3 podem ser genericamente classificados segundo o formato do gráfico exibido a partir de curvas isotérmicas ( $x$  vs.  $T$  ou  $dx/dt$  vs.  $x$ ) ou, ainda, por intermédio de hipóteses sobre o mecanismo. Baseado no formato, os modelos cinéticos podem agrupados: em modelos de taxa acelerada ( $P_i$  e  $E_i$ ); modelos de taxa desacelerada ( $R_i$  e  $D_i$ ); modelos lineares ( $F_i$  e  $G_i$ ); e, modelos sigmoidais ( $A_i$ ). Os modelos de taxa acelerada são aqueles onde a taxa da reação ( $dx/dt$ ) aumenta, isto é, acelera conforme a reação tem continuidade. De forma análoga, os modelos de taxa desacelerada exibem a taxa de reação diminuindo com o progresso da reação. Os modelos lineares mantêm a taxa de reação constante e aplicado em processos químicos na forma de modelos de ordem de reação. Finalmente, os modelos sigmoidais apresentam uma relação entre a taxa de reação e  $x$  em forma de S (KHAWAN e FLANAGAN, 2006).

A Figura 23 permite inferir que:

- a) A utilização do método IKP para a determinação dos “verdadeiros” valores dos parâmetros cinéticos  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$  trouxe uma coerência para a discussão previamente estabelecida. Não apenas os valores encontrados se situam dentro do intervalo de confiança pré-estabelecido, mas também demonstram a ineficiência de OMAM como agente antioxidante;
- b) O PP rec. exibe uma cinética de degradação termo-oxidativa modelada por um conjunto de modelos mais simples do que a cinética relacionado às amostras de PP rec./OMAM. Em baixa e moderada taxa de aquecimento ( $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), os modelos do tipo  $P_i$  e  $A_i$  são representativos; ao passo que, em  $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , modelos do tipo  $F_i$  surgem como possíveis; e,
- c) A adição de teores crescentes de óleo de mamona introduz complexidade à cinética de degradação termo-oxidativa. Não apenas mais modelos cinéticos são escolhidos para o processo, mas também passa o mecanismo a ficar concentrado em modelos do tipo  $F_i$  e, sobretudo,  $A_i$ .

Uma das maiores diferenças entre a cinética de reações homogêneas e a cinética de reações heterogêneas reside na mobilidade dos constituintes do sistema. Enquanto as moléculas de reagentes estão disponíveis para os contatos umas com as outras (choques efetivos ou não) em sistemas homogêneos, as reações em estado sólido ocorrem frequentemente nas estruturas cristalinas ou com moléculas que podem se difundir para dentro dos cristais, onde o movimento é restrito e depende de imperfeições cristalinas (reações controladas por difusão, ou seja, modelos  $D_i$ ). Assim, a velocidade de formação de produtos diminui proporcionalmente com a espessura de uma da camada limite (KHAWAN e FLANAGAN, 2006).

Dentro das condições adotadas em nossa investigação, a degradação do PP rec. sem a presença de OMAM já permite que modelos  $P_i$  e  $A_i$  sejam inicialmente selecionados e, posteriormente, evoluam para modelos do tipo  $F_i$ . Assim, em taxa de aquecimento mais elevada, há suficiente agitação molecular para que a velocidade de reação seja proporcional à concentração, quantidade ou fração remanescente dos reagentes. A velocidade de reação aumenta segundo uma potência em particular, representada por um número inteiro ou fracionário.

A introdução do óleo de mamona sugere que o mecanismo de degradação (ver Figura 4) encontrou um número maior de reações competitivas e simultâneas para ser conduzido. Provavelmente, a presença maciça de ácido ricinoleico (90% da composição de OMAM) e, conseqüentemente, a quantidade significativa de grupos OH altamente reativos e disponíveis, tenha dado a possibilidade para que uma taxa de reação de degradação constante pudesse ser encontrada (modelos  $F_i$ ) ou que, após um período de indução, o mesmo viesse a ocorrer (modelos  $A_i$ ). Tal ocorrência pode ser a razão do baixo desempenho de OMAM como antioxidante no PP rec.

### 3.2 Efeito do óleo de castanha do Brasil sobre o processo de degradação

#### 3.2.1. Degradação Termo-Oxidativa

O óleo de castanha do Brasil (OCB) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado em teores de 0,5, 1,0 e 1,5 phr. Após o processamento em extrusora de rosca dupla, o material foi granulado, prensado e corpos de prova foram confeccionados por fresagem.

De forma similar às amostras de PP rec./OMAM, fragmentos dos corpos de prova foram retirados e submetidos à degradação termo-oxidativa. Os dados da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) estão resumidos na Tabela 6.

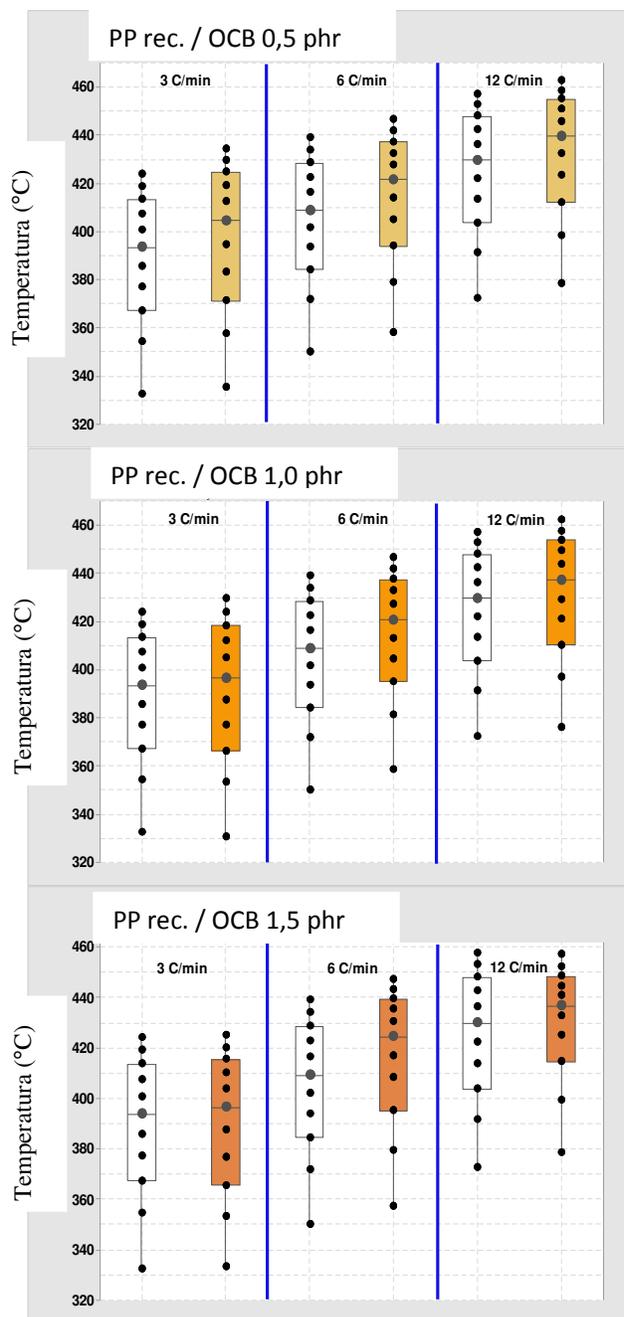
Tabela 6 - Efeito do óleo de castanha do Brasil sobre a degradação termo-oxidativa do PP reciclado

Taxa - 3°C/min	$T_{onset}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$t_{1/2}$ (s)	$T_{pico}$ (°C)	$\Delta m$ (%)
<b>0,0 phr</b>	343,5	433,0	332,1	7774,7	424,9	34,9
<b>0,5 phr</b>	336,5	444,2	335,1	8012,6	435,7	34,9
<b>1,0 phr</b>	336,2	440,9	330,5	7890,2	431,4	34,5
<b>1,5 phr</b>	335,8	435,4	332,9	7766,5	418,4	34,4
Taxa - 6°C/min						
<b>0,0 phr</b>	360,7	448,5	349,9	4057,6	440,0	35,1
<b>0,5 phr</b>	372,3	457,7	358,0	4094,3	444,7	35,4
<b>1,0 phr</b>	372,7	457,0	358,6	4104,8	446,0	34,8
<b>1,5 phr</b>	370,0	456,8	356,9	4121,0	445,1	34,3
Taxa - 12°C/min						
<b>0,0 phr</b>	382,6	467,9	372,4	2087,3	456,6	35,0
<b>0,5 phr</b>	395,7	472,9	378,6	2181,5	460,0	35,3
<b>1,0 phr</b>	386,2	474,9	376,6	2175,0	456,9	34,9
<b>1,5 phr</b>	379,8	467,1	378,3	2153,6	453,4	34,6

Fonte: O autor, 2019.

Além dos dados sumarizados na Tabela 6, as curvas experimentais de perda de massa, resultantes das análises termogravimétricas, foram novamente transformadas em um gráfico do tipo *boxplot* (diagrama de caixa) conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 - Gráficos *boxplot* para a análise do efeito de OCB sobre a degradação termo-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento



A análise dos dados da Tabela 6 e da Figura 24 permitem que algumas observações preliminares possam ser obtidas. Inicialmente, à exemplo das composições de PP rec./OMAM, as composições contendo o óleo de castanha do Brasil (OCB) também demonstram um resíduo, em média, de 35%.

A incorporação de OCB em teor de 0,5 phr parece ser a quantidade ótima para o óleo vegetal desempenhar algum papel antioxidante junto ao PP rec. Em baixa taxa de aquecimento, 3°C/min, há incrementos relevantes nos valores do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ); da temperatura referente a 5% de perda de massa ( $T_{5\%}$ ); e, da temperatura que representa o máximo de taxa de perda de massa ( $T_{\text{pico}}$ ), registrada mediante a termogravimetria derivativa (DTG), quando comparados ao valores do PP rec. Além disso, o intervalo interquartilico (IQ =  $Q3 - Q1$ ), onde a degradação da amostra situa-se entre 15% e 45%, para o PP rec./OCB 0,5 phr é de 53,8°C, em 3°C/min, ao passo que para o PP rec., na mesma taxa de aquecimento, é de 46,3°C.

Taxas de aquecimento mais elevadas ou a adição de maiores teores de OCB parecem não exercer qualquer influência positiva para que OCB desempenhe ação antioxidante. Para a amostra PP rec./OCB 1,5 phr, por exemplo, observa-se pelo diagrama *boxplot* que há uma diminuição crescente do intervalo interquartilico da “caixa” da amostra de PP rec./OCB em função da taxa de aquecimento. Verifica-se que PP rec./OCB 1,5 phr, em 12°C/min, exibe um IQ de 33,9°C, ou seja, acelera a perda de massa do termoplástico, visto que IQ para PP rec., em 12°/min, é de 44,4°C. Tal comportamento também é verificado quando se analisam os dados da composição quanto ao tempo de meia vida e a temperatura  $T_{\text{pico}}$ .

O óleo de castanha do Brasil, segundo a literatura, apresenta elevado valor nutricional e funcional. A castanha-do-Brasil, em comparação com as demais oleaginosas, mostra um valor em torno de 25% de ácidos graxos saturados e 75% de insaturados, com maior predominância de ácidos graxos poli-insaturados, com valores menores apenas que as oleaginosas como noqueira<sup>11</sup>, pinho, noz e amendoim. Quanto aos minerais pode ser citada a presença de Ba, Br, Ca, Co, Cs, Mg, Ni, Rb, Sr e Se, sendo esse último elemento o de maior destaque. Em relação ao teor vitamínico sobressaem-se as vitaminas do grupo B, principalmente, B1 e B3, pró-vitamina A e vitamina E. Vale ressaltar que esta composição

---

<sup>11</sup>A **noqueira** é uma árvore popular por sua utilidade medicinal, vinda da Eurásia, sua fama dá-se ao fato que várias partes da **planta** podem ser usadas para **tratamentos** comuns. De casca acinzentada e folhas longas e verde-claras, essa árvore pode chegar a 25 metros de altura. Fonte: <http://www.remedio-caseiro.com/nogueira-veja-os-beneficios-e-propriedades-desta-planta/>

pode variar conforme o método de extração do óleo. (DA SILVA e JUNIOR, 2004; FREITAS *et al.*, 2007; COSTA e JORGE, 2011).

Quando antioxidantes são definidos, eles são descritos como substâncias que, quando presentes em um sistema, inibem ou retardam o processo oxidativo. Podem ser divididos em dois grupos principais (RABELLO, 2000; RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008):

- a) *Antioxidantes primários* ou bloqueadores de cadeia: são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais  $R^*$  e  $ROO^*$ , introduzindo novas reações de terminação; e,
- b) *Antioxidantes secundários*: são os que destroem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação.

Os antioxidantes podem ainda atuar como retardadores de oxidação, reagindo mais lentamente com os radicais, introduzindo novas reações de propagação e prolongando a vida útil do material (RABELLO, 2000; RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

De acordo com SOLOMONS e FRYHLE (2005), duas características das ligações duplas ajudam-nos a entender o porquê das reações de adição que ocorrem em compostos insaturados:

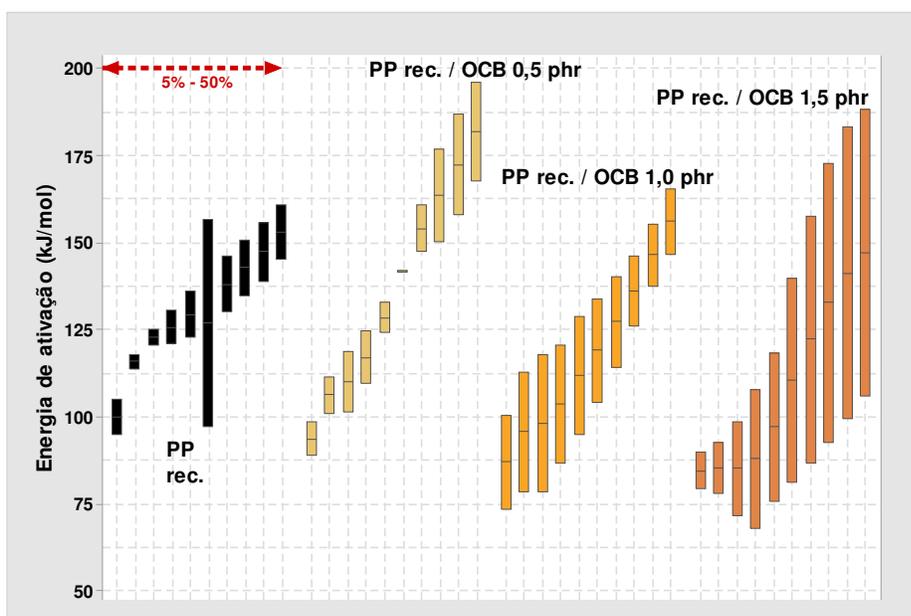
- a) Uma reação de adição resulta na conversão de uma ligação  $\pi$  e uma ligação  $\sigma$  em duas ligações  $\sigma$ . O resultado dessa mudança é geralmente favorável em termos de energia. O calor liberado na formação de ligações  $\sigma$  excede aquele necessário para quebrar uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  (porque as ligações  $\pi$  são mais fracas), e, conseqüentemente, as reações de adição são normalmente exotérmicas;
- b) Os elétrons da ligação  $\pi$  estão expostos. Uma vez que a ligação  $\pi$  resulta da superposição de orbitais p, os elétrons  $\pi$  localizam-se acima e abaixo do plano da ligação dupla. A ligação  $\pi$  é particularmente suscetível aos reagentes procuradores de elétrons. Tais reagentes são ditos eletrofílicos (procuradores de elétrons) e são chamados de eletrófilos. Os eletrófilos incluem reagentes positivos tais como os prótons ( $H^+$ ), reagentes neutros e ácidos de Lewis. Os íons metálicos que contêm orbitais vazios também agem como eletrófilo.

Pelos resultados preliminares, qualquer ação antioxidante do óleo de castanha do Brasil sobre o PP rec. parece ficar restrita a baixa concentração (0,5 phr) e em baixa taxa de aquecimento ( $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Uma vez que OCB é rico em ácidos graxos insaturados (75% da composição), particularmente poli-insaturados, além de conter elementos metálicos, a adição de quantidades maiores do óleo vegetal pode ter conduzido a um conjunto novo de reações em paralelo. Estas novas reações, em conjunto com as reações de propagação descritas na Figura 4, acabam por refletir em uma diminuição da resistência do PP rec. a degradação termo-oxidativa.

Novamente, o implemento do estudo cinético do processo de degradação termo-oxidativa das composições de PP rec. e PP rec./OCB torna-se necessário para uma melhor compreensão. Assim sendo, mais uma vez a etapa 1 da metodologia apresentada no tópico 5.1 foi posta em execução.

Na Figura 25, os valores de energia de ativação, calculados pela Equação 1, para cada amostra em particular são apresentados. Na Tabela 7, os dados são sumarizados e o intervalo de confiança de 99% para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa é exibido.

Figura 25 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa



Nota: Amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OCB.

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 7 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OCB

<b>Amostra</b>	<b>Energia de ativação média (kJ/mol)</b>	<b>Desvio-padrão (kJ/mol)</b>	<b>Erro padrão da média (kJ/mol)</b>	<b>IC de 99% para <math>\mu</math> (kJ/mol)</b>
<b>PP rec.</b>	130,4	17,9	3,3	121,4 – 139,4
<b>PP rec./OCB 0,5 phr</b>	137,1	30,2	5,5	121,9 – 152,3
<b>PP rec./OCB 1,0 phr</b>	118,4	25,2	4,6	105,7 – 131,1
<b>PP rec./OCB 1,5 ph</b>	109,6	33,8	6,2	92,6 – 126,7

Fonte: O autor, 2019.

Pode ser observado pela Figura 25 que o modelo OFW apresenta uma dificuldade crescente no ajuste dos dados experimentais à linearidade proposta pela Equação 1. Em maiores percentuais de perda de massa, há um aumento da dispersão dos valores de  $E_a$  indicado pelo tamanho dos retângulos ilustrados, especialmente no caso de PP rec./OCB 1,5 phr. Além disso, a análise da Figura 25 e dos dados expostos na Tabela 7 também contribuem para que a real influência do óleo de castanha do Brasil seja explicada. Observando os valores médios de energia de ativação para a degradação termo-oxidativa, assim como os respectivos desvios padrão, das amostras de PP rec./OCB em relação ao PP rec. puro, pode ser sugerido que OCB apresenta alguma ação antioxidante, quando incorporado ao PP rec, somente em baixo teor, ou seja, até 0,5 phr.

O procedimento denominado análise de variância (ANOVA) de um fator foi aplicado com um IC de 95%. A análise foi conduzida com o programa SPSS 12.0™. A normalidade dos dados experimentais foi assegurada segundo o teste Shapiro-Wilk ( $p = 0,312$ ). A igualdade de variância também foi assegurada ( $p = 0,032$ ). O resultado da ANOVA informou que as diferenças entre os valores médios dos grupos de tratamento (teores de OCB incorporado) não foram grandes o suficiente para excluir a possibilidade de que as diferenças tenham sido ocasionadas pela variabilidade amostral aleatória (encontrado  $F_{3,36,0,05} = 2,517$ , tabelado  $F_{3,36,0,05} = 2,866$ ; ou seja,  $F_{\text{encontrado}} < F_{\text{tabelado}}$ ).

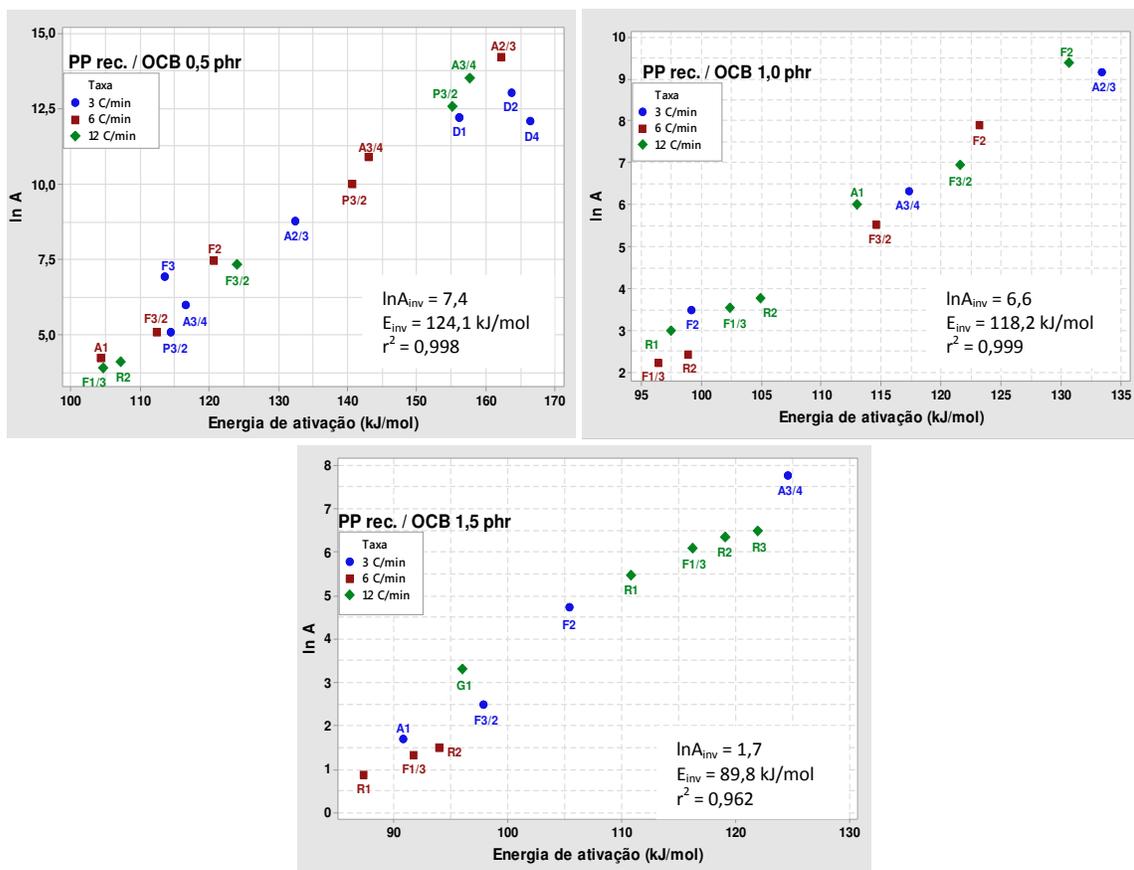
Como pode ser visto, a análise estatística mais aprofundada revela que OCB verdadeiramente não atua como antioxidante, visto que não aumenta a energia de ativação do processo de degradação. Ainda assim, poderíamos sugerir que o óleo vegetal, em teor de 0,5

phr, seria útil como eventual antioxidante para o PP rec., visto que o valor médio de  $E_a$  alcançado é aquele que mais aproxima-se do termoplástico puro.

O intervalo de confiança de 99% gerado para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa de cada amostra, em cada taxa de aquecimento, permitiu que as etapas 2 e 3 da metodologia, discutidas no item 5.1., tivessem prosseguimento. Consequentemente, após o *peneiramento* dos modelos cinéticos descritos na Tabela 3, os mecanismos mais apropriados capazes de modelar a degradação de cada amostra, em cada taxa de aquecimento, foram, então, selecionados.

Na Figura 26, os modelos cinéticos selecionados estão identificados pelos respectivos códigos. Também estão indicados os valores de  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , estimados pelo método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

Figura 26 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec./OCB



Nota: Os valores dos parâmetros cinéticos,  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , foram estimados através do método IKP.

Fonte: O autor, 2019.

A Figura 26 permite inferir que:

- a) A utilização do método IKP mais uma vez mostrou-se útil para que os “verdadeiros” valores dos parâmetros cinéticos  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$  pudessem ser determinados para as amostras de PP rec./OCB. Apenas a amostra de PP rec./OCB 1,5 phr exibiu um valor de energia de ativação que não foi previsto pelo intervalo de confiança criado na Tabela 7. Isto pode ser explicado pelo baixo coeficiente de regressão ( $r^2 = 0,962$ ), em relação aos demais obtidos, encontrado; e,
- b) A cinética de degradação termo-oxidativa do PP rec. parece torna-se mais simples, em termos de número de modelos descritivos do processo, à medida que mais óleo de castanha do Brasil é incorporado ao termoplástico.

Dentro das condições adotadas em nossa investigação, observamos que a amostra de PP rec./OCB 0,5 phr, em 3°C/min, exibe uma cinética que pode ser descrita também por modelos do tipo  $D_i$ . Tais modelos correspondem a sistemas onde as reações são controladas por difusão, ou seja, dependem da taxa de difusão das espécies pelo meio termoplástico de modo unidimensional, bidimensional ou tridimensional.

Assim sendo, o melhor desempenho observado para a amostra de PP rec./OCB 0,5 phr, em 3°C/min, pode ser atribuído ao surgimento de um conjunto de reações mais lentas e que dependem da difusão das espécies geradas. Em última análise, a degradação termo-oxidativa transcorre mais lentamente. Em contrapartida, em taxas de aquecimento maiores, 6°C/min e 12°C/min, com a temperatura elevando-se mais rapidamente e, por consequência, com menor tempo para o desenvolvimento de reações mais lentas, a cinética passou ser governada por modelos do tipo  $F_i$  (taxa de reação constante) e  $A_i$  (modelos sigmoidais).

Em teores maiores de óleo vegetal OCB, o mecanismo cinético ficou concentrado sobretudo nos modelos  $F_i$  e  $A_i$  para a amostra PP rec./OCB 1,0 phr; e, nos modelos  $F_i$  e  $R_i$  para a amostra de PP rec./OCB 1,5 phr. O modelo  $R_i$  é também um modelo de taxa desacelerada, a exemplo dos modelos  $D_i$ ; contudo, a diminuição da velocidade da reação está ligada a formação de espécies que vão tornando restringindo a continuidade do processo em termos espaciais (uni-, bi- ou tridimensionalmente) – controle da interface de contato (KHAWAN e FLANAGAN, 2006). Desta maneira, é possível que OCB, dispondo de uma composição rica em ácidos graxos poli-insaturados e em teor tão elevado quanto 1,5 phr,

tenha imposto que a reação de degradação se desenvolvesse através de intermediários de maior massa molar e com natureza mais complexa. Conseqüentemente, um ambiente de mobilidade espacial restrita foi criado, o que fez surgir os modelos cinéticos do tipo  $R_i$ .

### 3.3 Efeito do óleo de semente de uva sobre o processo de degradação

#### 3.3.1 Degradação Termo-Oxidativa

O óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado em teores de 0,5, 1,0 e 1,5 phr. A mesma rotina experimental foi seguida e, à exemplo dos outros óleos, após o processamento das misturas em extrusora de rosca dupla, o material foi granulado, prensado e corpos de prova foram confeccionados por fresagem.

De forma similar às amostras de PP rec./OMAM e PP rec./OCB, fragmentos dos corpos de prova das amostras de PP rec./OSU foram retirados e submetidos à degradação termo-oxidativa. Os dados da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Efeito do óleo semente de uva sobre a degradação termo-oxidativa do PP reciclado

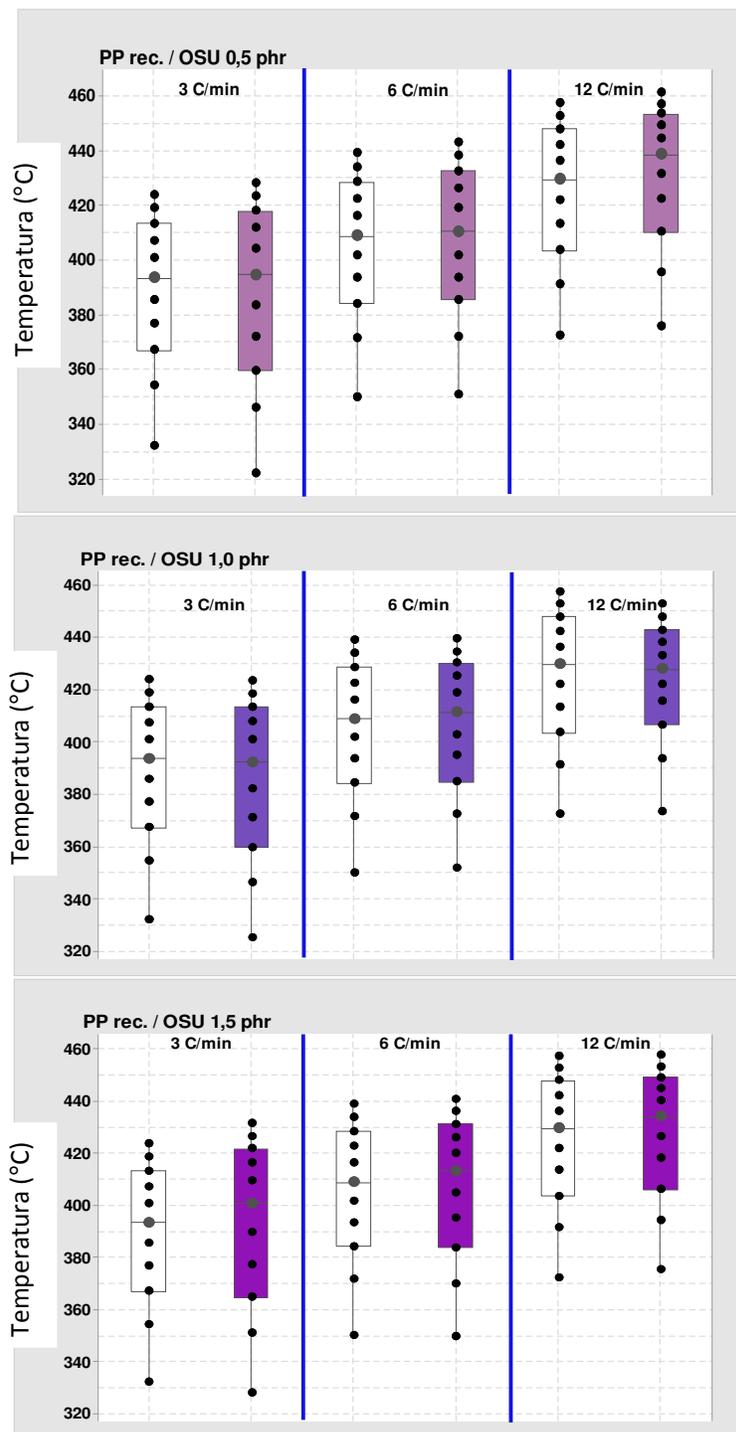
Taxa - 3°C/min	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (s)	T <sub>pico</sub> (°C)	Δm (%)
<b>0,0 phr</b>	343,5	433,0	332,1	7774,7	424,9	34,9
<b>0,5 phr</b>	322,1	438,3	322,3	7837,9	429,1	34,6
<b>1,0 phr</b>	323,4	432,5	325,2	7742,8	425,0	34,5
<b>1,5 phr</b>	325,1	441,9	327,8	7897,4	433,0	34,4
<b>Taxa - 6°C/min</b>						
<b>0,0 phr</b>	360,7	448,5	349,9	4057,6	440,0	35,1
<b>0,5 phr</b>	363,3	453,6	351,0	4066,4	443,8	35,0
<b>1,0 phr</b>	356,8	450,4	351,6	4022,6	440,0	34,8
<b>1,5 phr</b>	358,2	452,4	349,4	4038,5	441,7	34,6
<b>Taxa - 12°C/min</b>						
<b>0,0 phr</b>	382,6	467,9	372,4	2087,3	456,6	35,0
<b>0,5 phr</b>	401,8	469,4	375,7	2159,0	458,7	35,0
<b>1,0 phr</b>	393,1	464,5	373,4	2110,8	464,5	34,9
<b>1,5 phr</b>	366,3	470,1	375,3	2133,3	454,3	34,8

Fonte: O autor, 2019.

Além dos dados sumarizados na Tabela 8, as curvas experimentais de perda de massa, resultantes das análises termogravimétricas, foram mais uma vez transformadas em um

gráfico do tipo *boxplot* (diagrama de caixa) conforme ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Gráficos *boxplot* para a análise do efeito de OSU sobre a degradação termo-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento



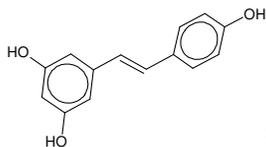
Fonte: O autor, 2019.

A análise dos dados da Tabela 8 e da Figura 27 permitem que algumas observações preliminares possam ser obtidas. Mais uma vez, à exemplo das composições de PP rec./OMAM e PP rec./OCB, as composições contendo o óleo de semente de uva (OSU) também demonstram um residual de massa, associado a presença de negro de fumo no termoplástico, em média, de 35%.

O óleo de semente de uva parece, independente do teor adicionado ao PP rec., atuar da mesma maneira em relação à taxa de aquecimento imposta. Em taxa de 3°C/min é perceptível a existência de um intervalo interquartil superior ao do PP rec.; por exemplo, para a composição de PP rec./OSU 0,5 phr temos um IQ = 58,5°C, enquanto para o PP rec. o IQ é de 46,3°C. Uma vez que IQ representa o intervalo de temperatura no qual a perda de massa da amostra situa-se entre 15% e 45%, o que pode ser especulado é que OSU retarda a degradação termo-oxidativa do termoplástico.

Em contrapartida, em maiores taxas de aquecimento como 6°C/min e 12°C/min, OSU parece atuar de forma contrária ao efeito esperado, ou seja, o óleo vegetal acelera a degradação do termoplástico reduzindo o IQ (observe os tamanhos das caixas do *boxplot*). Também se verifica uma redução de valores de  $t_{1/2}$  e  $T_{onset}$ , particularmente, em composições que usam OSU em 1,0 phr e 1,5 phr.

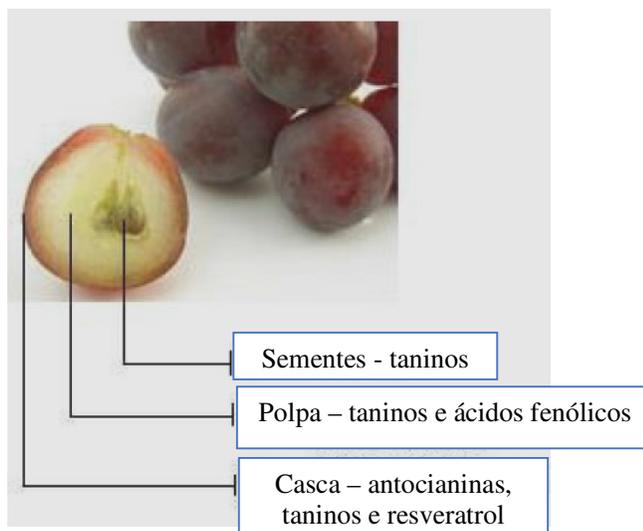
De acordo com a literatura, a uva é fonte de diversos compostos fenólicos em elevadas concentrações e os subprodutos da vinificação, em sua maioria, podem manter quantidades apreciáveis dessas substâncias como os flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis), os estilbenos (resveratrol<sup>12</sup>), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos) e uma larga variedade de taninos. Os ácidos fenólicos são encontrados em maior quantidade nos tecidos da polpa da uva (80 a 85 %), sendo que sua concentração diminui com o amadurecimento do fruto e varia de acordo com a cultivar. A Figura 28



<sup>12</sup>O **resveratrol** (3,5,4-trihidroxi-*trans*-estilbeno) é uma substância biologicamente ativa, pertencente ao grupo das fitoalexinas, que são metabólitos secundários produzidos pelas plantas como uma resposta ao estresse como danos mecânicos, excesso de radiação, ataque de bactérias, fungos ou vírus, entre outros. Pode ser encontrado na natureza sob a forma aglicosídica ou glicosídica, tendo esta última diferentes denominações dependendo da glicona envolvida e da forma geométrica, *trans* e *cis*. Pode ser encontrado principalmente nas sementes de uvas, na película das uvas pretas e no vinho tinto. É também encontrada na pele do amendoim. Estudos parecem indicar que o resveratrol pode ajudar a diminuir os níveis de lipoproteínas de baixa densidade, também conhecidas como colesterol LDL e aumentar os níveis de lipoproteínas de alta densidade, o colesterol HDL. Fonte: OLIVEIRA, 2010; <https://pt.wikipedia.org/wiki/Resveratrol>

apresenta a distribuição dos compostos fenólicos na uva (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010).

Figura 28 - Distribuição Majoritária dos Principais Compostos Fenólicos na Uva



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2010.

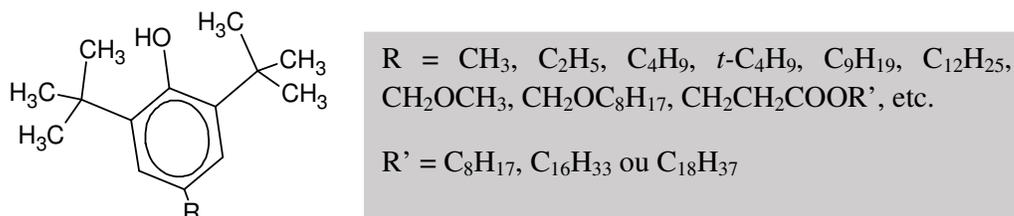
Na literatura é encontrado que os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcoxi do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero (RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

Os antioxidantes derivados do fenol apresentam substituintes nas posições 2 e 6 (*orto*, em relação à hidroxila) e diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático (Figura 29). Os substituintes nas posições 2 e 6 são os grupos *tert*-butila, que protegem o radical fenoxila. Estes estabilizantes são chamados comumente de “fenóis impedidos” ou “fenóis estirenados”. Eles existem no mercado com grande número de diferentes substituintes na posição *para* em relação à hidroxila, como exemplificado na Figura 29 (RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

O objetivo de colocar substituintes de alta massa molar, como os grupos R' na Figura 29, é reduzir o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica, mesmo em aplicações a alta temperatura. O controle do coeficiente de difusão é importante para aumentar a persistência do estabilizante, reduzir as perdas por volatilização e por lixiviação. Muitas vezes dois estabilizantes fenólicos são combinados em uma formulação, um de baixa e

outro de alta massa molar. Com isso se garante a persistência do efeito estabilizante por maior tempo (RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

Figura 29 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes R e R' com os quais ele é produzido



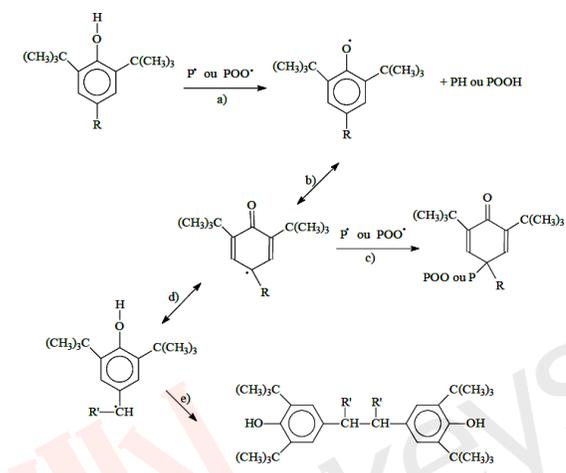
Fonte: Adaptado de DE PAOLI, 2008.

A etapa chave na reação de estabilização pelos antioxidantes fenólicos é a desativação dos macrorradicais alquila e peróxi pela doação do hidrogênio do grupo OH e formação do radical fenoxila, conforme exemplifica a Figura 30. A presença dos grupos *tert*-butila (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) nas posições *orto* em relação ao radical hidroxila garante a estabilidade por impedimento estérico. Por isso, eles ganharam a denominação genérica de “fenóis impedidos” (*hindered phenols*) (DE PAOLI, 2008). Um aspecto negativo dos antioxidantes fenólicos é que os produtos finais da reação podem agir como cromóforos durante a fotodegradação – formação de quinonas (etapa (c) da Figura 30).

Da mesma forma que discutimos nos casos anteriores, a presença de quantidades de óleo vegetal acima de determinado valor proporciona a existência de reações em paralelo e/ou competitivas. Reações que não necessariamente impedem ou retardam o mecanismo de degradação termo-oxidativa do PP rec. Desta maneira, OSU, embora rico em compostos fenólicos, não conseguem exercer um papel antioxidante ativo quando aplicado em teor acima de 0,5 phr.

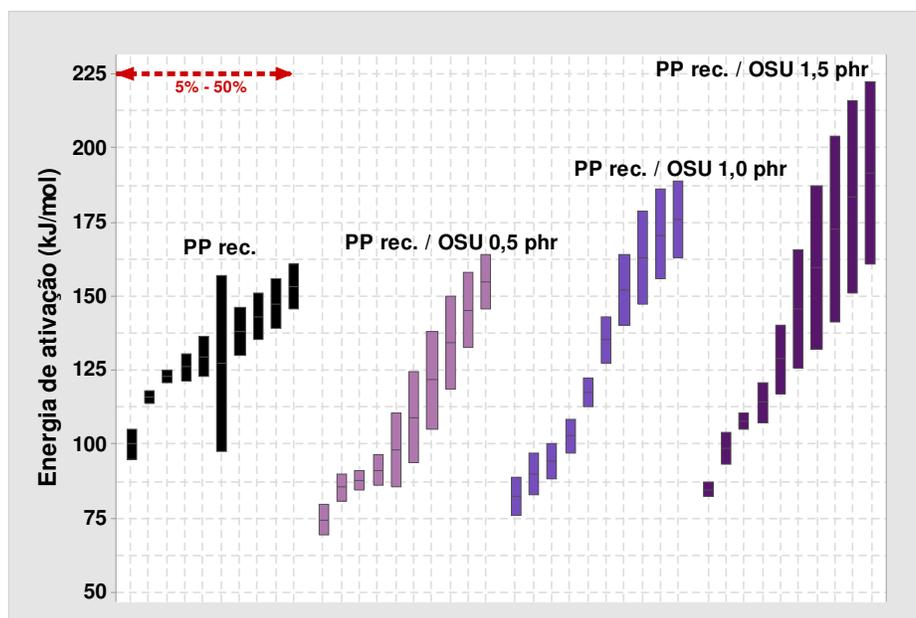
Mais uma vez, o implemento do estudo cinético do processo de degradação termo-oxidativa das composições de PP rec. e PP rec./OSU torna-se necessário para uma melhor compreensão. Assim sendo, mais uma vez a etapa 1 da metodologia apresentada no tópico 5.1 foi posta em execução. Na Figura 31, os valores de energia de ativação, calculados pela Equação 1, para cada amostra em particular são apresentados.

Figura 30 - Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. P representa a molécula do polímero



Fonte: DE PAOLI, 2008

Figura 31- Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa



Nota: Amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OSU.  
Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 9, os dados são sumarizados e o intervalo de confiança de 99% para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa é exibido.

Tabela 9 - Dados resumidos para o processo de degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OSU

Amostra	Energia de ativação média (kJ/mol)	Desvio-padrão (kJ/mol)	Erro padrão da média (kJ/mol)	IC de 99% para $\mu$ (kJ/mol)
PP rec.	130,4	17,9	3,3	121,4 – 139,4
PP rec./OSU 0,5 phr	110,3	27,6	8,7	81,9 – 138,6
PP rec./OSU 1,0 phr	128,4	35,5	11,2	91,8 – 164,9
PP rec./OSU 1,5 ph	138,2	38,1	12,1	99,0 – 177,4

Fonte: O autor, 2019

Pode ser observado pela Figura 31 que o modelo OFW novamente afasta-se do ajuste linear dos dados experimentais, proposto pela Equação 1, conforme a amostra vai perdendo um percentual de massa maior. De forma geral, em maiores percentuais de perda de massa, há um aumento da dispersão dos valores de  $E_a$  indicado pelo tamanho dos retângulos ilustrados, especialmente no caso de PP rec./OSU 1,5 phr.

Além disso, a análise da Figura 31 e dos dados expostos na Tabela 9 também contribuem para que a real influência do óleo de semente de uva possa começar a ser explicada. Observando os valores médios de energia de ativação para a degradação termo-oxidativa, assim como os respectivos desvios padrão, das amostras de PP rec./OSU em relação ao PP rec. puro, OSU parece apresentar alguma ação antioxidante, quando incorporado ao PP rec, somente em teores mais elevados, ou seja, equivalente a 1,5 phr.

Tal consideração é o oposto ao discutido anteriormente quando da análise do diagrama de *boxplot* e demonstra a necessidade do uso da estatística para melhor compreensão de resultados experimentais. O coeficiente de variação ( $CV^{13}$ ), também conhecido como **desvio padrão relativo (DPR)**, é uma medida padronizada de dispersão de uma distribuição de probabilidade ou de uma distribuição de frequências. Os  $CV$ 's calculados para as composições de PP rec./OSU 0,5 phr, PP rec./OSU 1,0 phr e PP rec./OSU 1,5 phr foram de 25,0%, 27,6% e 27,6%, respectivamente. Consequentemente, o que de fato ocorre é que a maior imprecisão do modelo OFW, ao modelar os dados das composições de PP rec. com

<sup>13</sup> $CV = (\sigma/\mu) \times 100\%$ . O CV ou DPR é amplamente usado em química analítica para expressar a precisão e a repetitividade de um ensaio. Também é comumente usado em campos como engenharia e física quando se fazem estudos de garantia de qualidade e avaliações de repetitividade e reprodutibilidade. O CV também é usado por economistas e investidores em modelos econômicos e na determinação da volatilidade de um valor mobiliário. Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Coefficiente\\_de\\_variaçã](https://pt.wikipedia.org/wiki/Coefficiente_de_variaçã)

maior teor de OSU, acaba por induzir a uma falsa conclusão sobre a verdadeira ação do óleo vegetal.

A fim de averiguar mais profundamente a ação de OSU, o procedimento denominado análise de variância (ANOVA) de um fator foi aplicado com um IC de 95%. A análise foi conduzida com o programa SPSS 12.0™®. A normalidade dos dados experimentais foi assegurada segundo o teste Shapiro-Wilk ( $p = 0,035$ ), porém a igualdade de variância foi violada ( $p < 0,010$ ). Assim sendo, a análise foi conduzida com o teste de Kruskal-Wallis por postos usando-se o método de Dunnett para comparações múltiplas com um padrão – a amostra de PP rec.

Segundo a análise do relatório estatístico, as diferenças entre os valores de  $E_a$  das amostras de PP rec. e PP rec./OSU são relevantes em um intervalo de confiança de 95%. Desta maneira, ao serem comparadas as amostras ao PP rec., via método de Dunnett, verificou-se que a amostra PP rec./OSU 0,5 phr é a que efetivamente apresenta algum efeito diferenciado de OSU. Tal conclusão reforça o discutido anteriormente e corrobora as observações preliminares do diagrama *boxplot*.

O intervalo de confiança de 99%, exposto na Tabela 9, para o valor da energia de ativação do processo de degradação termo-oxidativa de cada amostra, em cada taxa de aquecimento, permitiu que as etapas 2 e 3 da metodologia, discutidas no item 5.1., tivessem prosseguimento. Após o *peneiramento* dos modelos cinéticos, descritos na Tabela 3, os mecanismos mais apropriados foram escolhidos para modelar a degradação de cada amostra, em cada taxa de aquecimento.

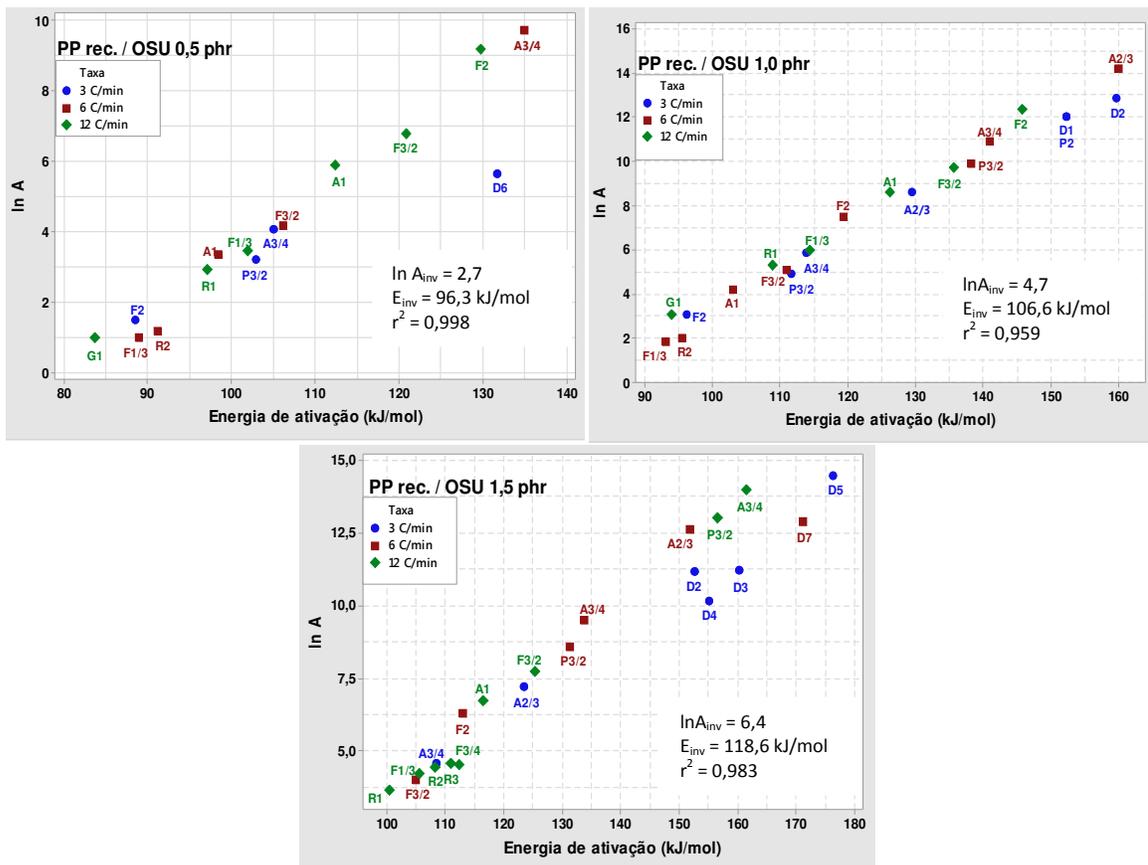
Na Figura 32, os modelos cinéticos selecionados estão identificados pelos respectivos códigos. Também estão indicados os valores de  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , estimados pelo método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

A Figura 32 permite observar que, embora o método IKP seja útil para a obtenção dos “verdadeiros” valores dos parâmetros cinéticos  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , a variabilidade dos dados experimentais e a dificuldade de adequação aos ajustes lineares propostos, por vezes, faz com que exista indução a erros de interpretação.

As amostras de PP rec./OSU apresentam uma clara complexidade em seus mecanismos de degradação termo-oxidativa, sobretudo em taxas de aquecimento maiores. O número de modelos representativos para o mecanismo é bem mais expressivo em quantidade do que nos casos anteriores dos óleos OMAM e OCB. Tal complexidade se reflete, particularmente, nos dados de  $E_{inv}$  obtidos para PP rec./OSU 1,0 phr e PP rec./OSU 1,5 phr, os quais foram menos acurados, ou seja, menos confiáveis – observe os coeficientes de regressão

$r^2$ . Por consequência, tal consideração permitiria explicar a discrepância entre o já discutido anteriormente e os resultados provenientes do método IKP.

Figura 32 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação termo-oxidativa das amostras de PP rec./OSU.



Nota: Os valores dos parâmetros cinéticos,  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , foram estimados através do método IKP.

Fonte: O autor, 2019.

Finalmente, merece atenção a presença importante de modelos do tipo  $D_i$  no mecanismo de termo-degradação de PP rec./OSU 1,5 phr em baixa taxa de aquecimento,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , contrastando outras amostras contendo OSU, ou mesmo, outros óleos vegetais. Talvez, a presença de quantidades significativas de diversos compostos fenólicos na composição química do óleo de semente de uva acabe por propiciar o surgimento tantas reações laterais e/ou competitivas às reações de degradação já esperadas para o termoplástico (Figura 4) que OSU acabe por não desempenhar papel antioxidante. Lembrando que o modelo tipo  $D_i$  prevê reações com taxa desacelerada, ou seja, reações que dependem da taxa de

difusão das espécies pelo meio reacional unidimensional, bidimensional ou tridimensionalmente.

Portanto, a escolha de 0,5 phr como a quantidade mais promissora para a ação do óleo de semente de uva em uma eventual ação antioxidante, parece mais uma vez ser corroborada pela análise dos mecanismos hipotéticos previstos pela Figura 32.

### **3.4 Efeito do Ultravioleta (UV) Sobre a Degradação do PP Reciclado**

Em função dos resultados preliminares obtidos durante a degradação termo-oxidativa do PP rec., ao contrário do inicialmente projetado, o último tópico desta Dissertação será voltado apenas para a análise do efeito do óleo de semente de uva (OSU) sobre o processo de degradação foto-oxidativa do termoplástico.

#### **3.4.1 Análise do Polipropileno Reciclado**

O polipropileno reciclado, após processamento em extrusora de rosca dupla, foi granulado, prensado e corpos de prova foram confeccionados por fresagem. Os corpos de prova foram condicionados por 45 dias ininterruptos no interior da câmara de UV. Após o período de exposição, fragmentos dos corpos de prova das amostras de PP rec. foram retirados e submetidos à degradação termo-oxidativa.

Os dados da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) estão resumidos na Tabela 10.

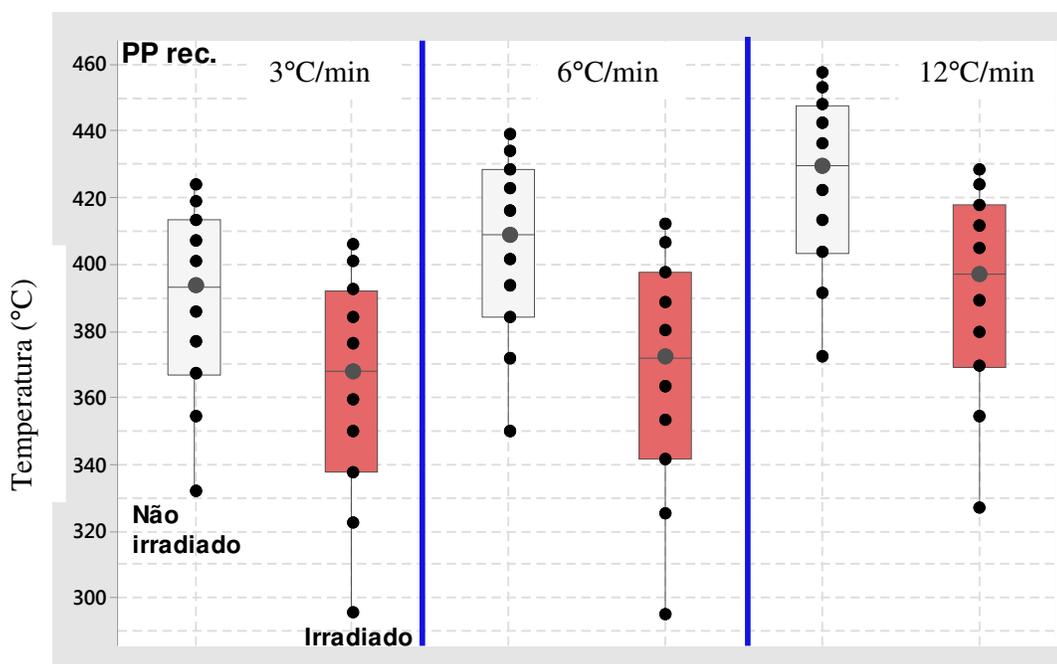
Além dos dados sumarizados na Tabela 10, as curvas experimentais de perda de massa, resultantes das análises termogravimétricas, foram mais uma vez transformadas em um gráfico do tipo *boxplot* (diagrama de caixa) conforme ilustrado na Figura 33. O diagrama de caixas mostra um comparativo, em cada taxa de aquecimento usada na análise térmica, entre o PP rec. não irradiado (caixas brancas) e o PP rec. irradiado (caixas em tom vermelho).

Tabela 10 - Efeito da exposição ao UV na degradação do PP reciclado

Taxa - 3°C/min	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (s)	T <sub>pico</sub> (°C)	Δm(%)
*PP rec. s/UV	343,5	433,0	332,1	7774,7	424,9	34,9
**PP rec. c/UV	312,0	415,2	295,7	7436,8	407,0	34,1
Taxa - 6°C/min						
PP rec. s/UV	360,7	448,5	349,9	4057,6	440,0	35,1
PP rec. c/UV	309,8	422,0	295,3	3789,3	412,9	35,2
Taxa - 12°C/min						
PP rec. s/UV	382,6	467,9	372,4	2087,3	456,6	35,0
PP rec. c/UV	337,6	438,6	327,1	1934,5	432,0	34,9

Legenda: (\*) Dados referentes ao PP rec. submetido apenas ao processo de degradação termo-oxidativo; (\*\*) Dados do PP rec. submetido primeiramente a 45 dias de exposição ao UV e, posteriormente, degradado por termo-oxidação.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 33 - Gráficos *boxplot* para a análise do efeito da irradiação por UV sobre o PP rec

Fonte: O autor, 2019.

A partir da Tabela 10 e da Figura 33 pode ser observado que:

- Há um claro efeito da irradiação por UV sobre o comportamento do termoplástico. A câmara experimental montada foi efetiva em seu uso e o PP rec. apresenta uma nítida redução nos valores de T<sub>onset</sub>, T<sub>5%</sub> e tempo de meia-vida (t<sub>1/2</sub>), independentemente da taxa de aquecimento considerada. O

diagrama de caixas torna mais explícito a drástica diminuição da estabilidade do PP rec. irradiado em relação ao PP rec. não irradiado; e,

- b) Um comportamento interessante em relação ao PP rec. irradiado manifesta-se quando o intervalo interquartilício ( $IQ = Q3 - Q1$ ) é avaliado. As amostras irradiadas exibem uma degradação na faixa de 15% a 45%, equivalente ao IQ, em um  $\Delta T$  igual a 54,6°C, 55,9°C e 48,7°C para as taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min, respectivamente. O PP rec. não irradiado mostra para o mesmo parâmetro, um  $\Delta T$  de 46,3°C, 44,3°C e 44,0°C, respectivamente. Por conseguinte, o PP rec. irradiado se mostre mais suscetível à degradação; porém, uma vez ela iniciada, o processo se estende por um intervalo de temperatura maior do que o encontrado para o PP rec. não irradiado.

Em muitos trabalhos presentes na literatura é consenso que as poliolefinas contêm impurezas e grupos ativos que absorvem o UV e iniciam as reações de degradação. A presença de grupamentos carbonila (C=O) e hidroxila (OH), gerados durante o processamento, permitem a absorção em 330 – 290 nm e 320 nm, respectivamente. A presença de pigmentos também pode acelerar o processo de fotodegradação. Quando combinado com a oxidação, o processo químico iniciado por fotodegradação resulta em significativa cisão de cadeia e reticulação (BANDYOPADHYAY *et al.*, 1985).

Além disso, a oxidação em condições normais, isto é, em temperatura ambiente e ausência de luz, é geralmente um processo bem lento requerendo um longo período antes de serem detectados efeitos visíveis. Contudo, quando O<sub>2</sub> é combinado com a radiação UV e /ou temperaturas elevadas, um pronunciado efeito sinérgico ocorre, resultando em taxas de degradação de magnitude muito maiores do que aquelas observadas em condições normais. A oxidação ocorre inicialmente na superfície do polímero e a taxa de oxidação é controlada pela velocidade de difusão do O<sub>2</sub> no interior da massa polimérica (BANDYOPADHYAY *et al.*, 1985). Desta maneira, podemos atribuir ao efeito sinérgico da irradiação por UV e da atmosfera oxidativa, o comportamento apresentado pelas amostras de PP rec. durante a análise térmica por TG/DTG. As regiões amorfas dos polímeros são afetadas em maior extensão do que as regiões cristalinas durante o processo de degradação (FITTON *et al.*, 1970). Logo, a diferença no IQ encontrada na Figura 33 talvez possa encontrar respaldo nesta consideração.

Em estudo sobre a oxidação do HDPE (polietileno linear de alta densidade) e do LDPE (polietileno linear de baixa densidade) (BANDYOPADHYAY *et al.*, 1985) foi detectado por infravermelho os grupos funcionais listados na Tabela 11.

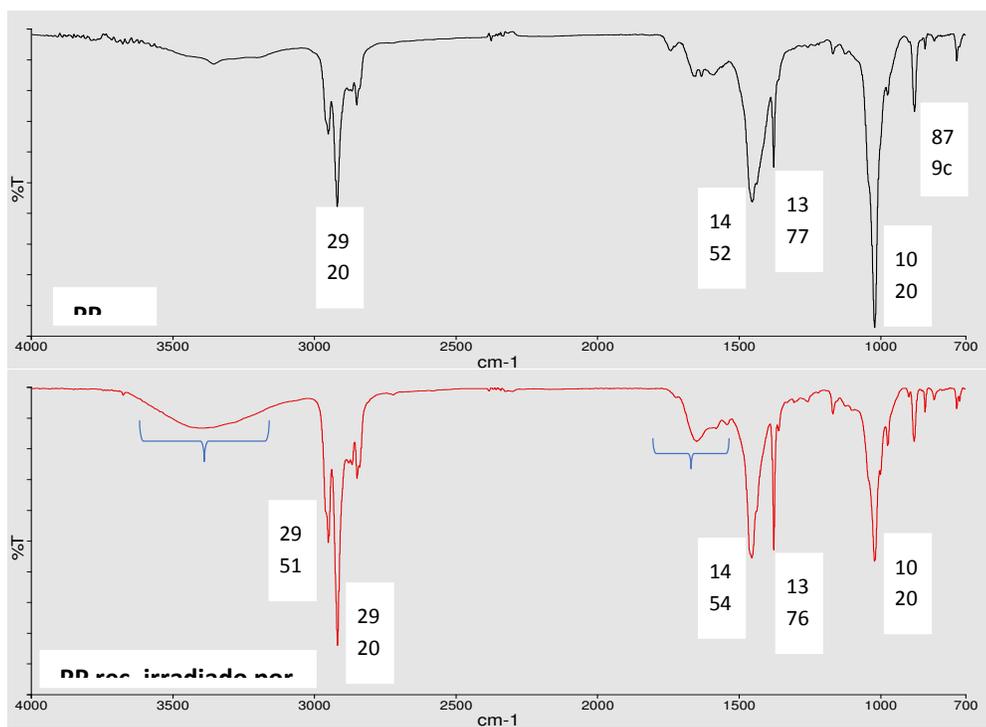
Tabela 11 - Formação dos grupos funcionais em amostras de polietileno oxidado

Grupo funcional	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
Hidroperóxidos	3555	Ácidos	1705
Hidroxilas	3380	Ésteres	1740
Perácidos	1785	α,β cetonas insaturadas	1685
Perésteres	1763	Cetonas saturadas de longa cadeia	1415
Aldeídos	1730	Insaturações olefínicas	1640
Cetonas	1715	Metileno	1355-1370

Fonte: BANDYOPADHYAY *et al.*, 1985

As mudanças químicas associadas ao mecanismo de degradação do PP rec. irradiado são visíveis na Figura 34, onde os espectros de infravermelho do PP rec. *puro*, amostra retirada da embalagem original encaminhada pelo fabricante, e do PP rec. irradiado, exposto ao UV por 45 dias, são comparados.

Figura 34 - Espectros de infravermelho das amostras de PP rec. e PP rec. irradiado por UV

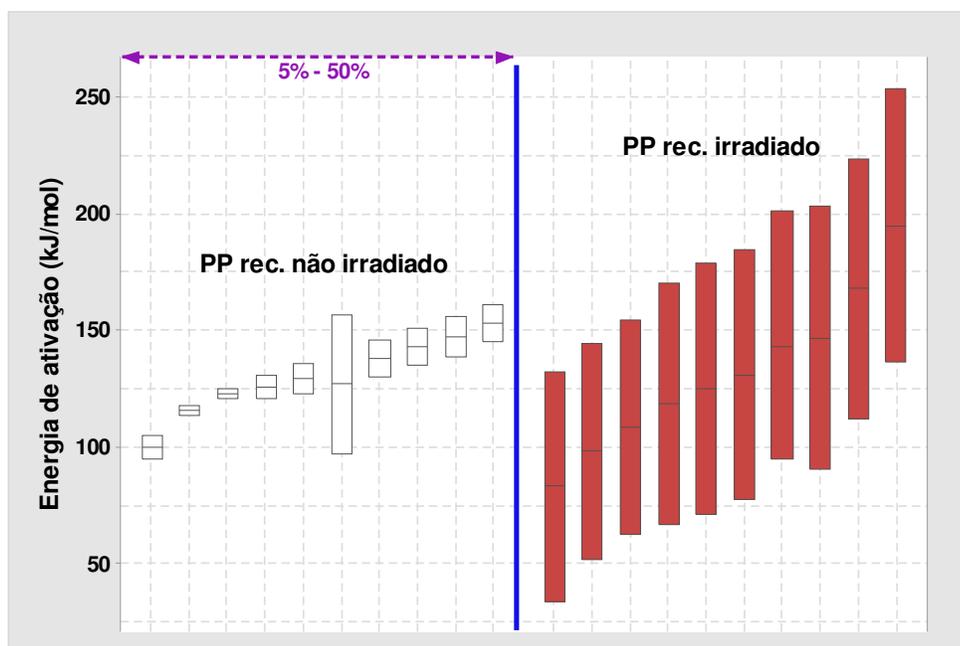


Fonte: O autor, 2019.

A ação do UV é percebida pelo surgimento pronunciado de grupos funcionais como, por exemplo, hidroperóxidos, carbonilas, carboxilas, hidroxilas, éteres e outros; grupamentos estes que foram citados na Tabela 11 e que produzem picos, particularmente nas regiões marcadas pelas “chaves em azul” no espectro do PP rec. irradiado.

O estudo cinético do processo de degradação da composição de PP rec. irradiada por UV foi implementada segundo a metodologia apresentada no tópico 5.1. Na Figura 35, os valores de energia de ativação, calculados pela Equação 1, são apresentados.

Figura 35 - Valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa



Nota: Amostra de PP rec. irradiada em comparação à amostra de PP rec.  
Fonte: O autor, 2019.

O método OFW parte do pressuposto que a estimativa de  $E_x$  pode ser conduzida sem o conhecimento de qualquer função  $f(x)$  específica para a cinética. Além disso, requer que uma correlação linear seja estabelecida (ACHILIAS *et al.*, 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2018). Pela Figura 35 é facilmente perceptível a dificuldade de se adequar os dados experimentais do PP rec. irradiado à equação 1 proposta pelo método. O desvio-padrão encontrado foi significativo em cada percentual de perda de massa e o coeficiente de regressão,  $r^2$ , não ultrapassou 0,92.

Assim sendo, a comparação direta entre as amostras de PP rec. e PP rec. irradiado deve ser feito com cautela. Parece ser mais adequado considerar que a degradação do

termoplástico é acentuada pela exposição ao UV – mais baixos valores de energia de ativação (verifique a linha divisória de cada caixa colorida, a qual indica o valor mediano) nas etapas iniciais, entre 5% e 25% de perda de massa. Posteriormente, com o avanço do processo, uma equivalência pode ser sugerida em termos de valores de  $E_a$  para as amostras de PP rec.

Na Tabela 12, os dados experimentais referentes à energia de ativação do processo são sumarizados. As observações previamente comentadas são corroboradas, pois a amostra de PP rec. irradiado apresenta um desvio padrão para o valor médio de  $E_a$  quase duas vezes superior ao desvio padrão registrado para o PP rec. Além disso, para o PP rec. irradiado o erro padrão é praticamente três vezes maior e o coeficiente de variação (CV) é cerca de 25%.

Tabela 12 - Dados resumidos para o processo de degradação das amostras de PP rec

<b>Amostra</b>	<b>Energia de ativação média (kJ/mol)</b>	<b>Desvio-padrão(kJ/mol)</b>	<b>Erro padrão da média (kJ/mol)</b>	<b>IC de 99% para <math>\mu</math> (kJ/mol)</b>
<b>PP rec. s/UV</b>	130,4	17,9	3,3	121,4 – 139,4
<b>PP rec. c/UV</b>	131,7	33,0	10,4	97,8 – 165,6

Fonte: O autor, 2019

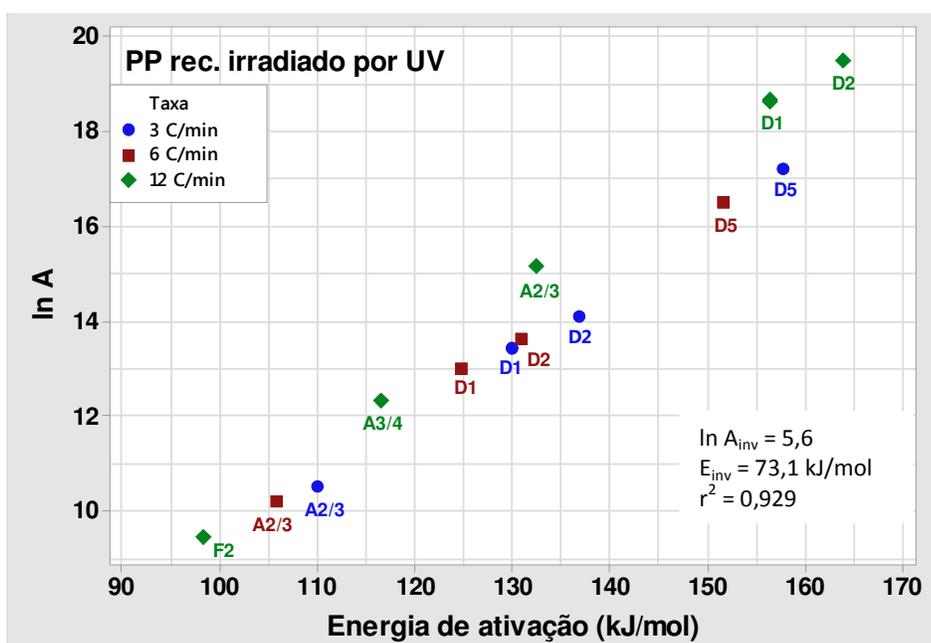
Usando o intervalo de confiança descrito na Tabela 12 e, após o *peneiramento* dos modelos cinéticos descritos na Tabela 3, os mecanismos mais apropriados foram escolhidos para modelar a degradação das amostras de PP rec. irradiado, em cada taxa de aquecimento. Na Figura 36, os modelos cinéticos selecionados estão identificados pelos respectivos códigos. Também estão indicados os valores de  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , estimados pelo método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

A Figura 36 apresenta o processo de fotodegradação oxidativa do polipropileno reciclado sendo governado essencialmente por modelos cinéticos do tipo  $D_i$ , em baixa e média taxa de aquecimento (3°C/min e 6°C/min), e por modelos cinéticos  $D_i$  e  $A_i$ , em taxa de aquecimento mais elevada (12°C/min). Há, portanto, uma clara distinção em relação à degradação termo-oxidativa do termoplástico vista na Figura 23.

O processo de degradação abiótica do polipropileno é composto por três estágios. Inicialmente a taxa de oxidação é crescente, seguida por um decréscimo segundo uma curva parabólica e, por fim, apresenta um pequeno incremento no processo oxidativo. O primeiro estágio é, provavelmente, controlado pelas condições do meio e presença de aditivos protetores, havendo alterações significativas na estrutura química e morfológica do polímero,

o que não ocorre na etapa seguinte. No estágio final, há uma rápida deterioração das propriedades do polímero. Não há, necessariamente, sincronismo entre as mudanças nas propriedades mecânicas e o decréscimo na massa molar. Além disso, os produtos gerados na degradação de poliolefinas por energia térmica e radiação ultravioleta são semelhantes; porém, há diferença na quantidade de ácidos gerados, que é maior no processo de foto-oxidação (DALMOLIN, 2007).

Figura 36 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec



Nota: Os valores dos parâmetros cinéticos,  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , foram estimados através do método IKP.  
Fonte: O autor, 2019.

As principais diferenças no caso da foto-oxidação são (DALMOLIN, 2007):

- A instabilidade das poliolefinas, cuja sensibilidade espectral é inferior a 250 nm, ocorre devido à presença de impurezas geradas durante a manufatura desses termoplásticos, tais como resíduos de catalisadores, hidroperóxidos e grupos carbonílicos; ou seja, a existência de espécies que apresentam elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia;

- b) Os compostos carbonílicos absorvem a luz muito efetivamente, enquanto os hidroperóxidos absorvem luz com pouca eficiência. Porém, os hidroperóxidos produzem radicais com uma eficiência quântica de aproximadamente 1, devido à pronta difusão do radical hidróxi no sítio da reação. Logo, os dois foto-iniciadores têm eficiência relativa; e,
- c) A foto-oxidação é um processo limitado à superfície. Com a evolução do processo, são gerados fragmentos poliméricos de tamanhos cada vez menores, devido a cisão das ligações químicas e aumento da área superficial por fragilização. Acontece, também, o aumento da hidrofília como decorrência da introdução de novos grupos carbonílicos.

Assim sendo, a degradação foto-oxidativa do PP rec., em baixas e médias taxas de aquecimento, parece necessitar da difusão de espécies reativas pelo meio polimérico e demandar pela consequente propagação de reações por tais intermediários. Somado a essas considerações, o PP rec. usando nesta Dissertação contém 40% de negro de fumo e este tipo de aditivo (carga) reflete ou absorve radiação UV na superfície do produto, o que impede a transmissão para o interior da peça. A degradação, portanto, ficaria restrita às camadas superficiais e as consequências para o comportamento mecânico seriam menores.

Desta maneira, os modelos de taxa desacelerada (modelos  $D_i$ ), onde a taxa de reação diminui com o progresso da reação, devem ser os mais apropriados para a modelagem cinética. Mesmo com o aumento da taxa de aquecimento para 12°C/min, a dependência da presença de espécies suscetíveis ao UV, durante a iniciação do mecanismo, e o efeito “inibidor” do negro de fumo, acaba por não permitir que os modelos do tipo  $F_i$  ou  $P_i$  surjam como possibilidades de explicação do processo de degradação – fato que foi observado na Figura 23 para o PP rec.

Outro ponto importante sobre a Figura 36 são os valores obtidos pelo método IKP para os parâmetros cinéticos de Arrhenius. Um valor de  $E_{inv}$  de, aproximadamente, 73 kJ/mol foi obtido. Embora, contradiga o intervalo projetado para a energia de ativação, presente na Tabela 12, o valor experimental parece refletir melhor o efeito sinérgico da degradação imposta pela radiação UV mais a ação de calor/oxigênio durante a análise térmica.

### 3.4.2 Análise do óleo de semente de uva

O polipropileno reciclado (PP rec.) recebeu adição de óleo de semente de uva (OSU) em teores de 0,5, 1,0 e 1,5 phr. Após o processamento em extrusora de dupla rosca, o material foi granulado, prensado e corpos de prova foram confeccionados por fresagem.

Os corpos de prova foram expostos ao ultravioleta por 45 dias ininterruptos. Com o término do tempo de exposição, fragmentos dos corpos de prova das amostras de PP rec./OSU foram retirados e a análise térmica foi conduzida em condições oxidantes.

Os dados obtidos através da termogravimetria (TG) e da termogravimetria derivativa (DTG) estão resumidos na Tabela 13. Além dos dados sumarizados na Tabela 13, as curvas experimentais de perda de massa, resultantes das análises termogravimétricas, foram mais uma vez transformadas em um gráfico do tipo *boxplot* (diagrama de caixa) conforme ilustrado na Figura 37.

O diagrama de caixas mostra um comparativo, em cada taxa de aquecimento usada na análise térmica, entre o PP rec. irradiado (caixas em tom vermelho) e o PP rec. irradiado com diferentes teores de OSU (caixas em diferentes tons de roxo).

Tabela 13 - Efeito do óleo semente de uva sobre a degradação foto-oxidativa do PP rec

Taxa - 3°C/min	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (s)	T <sub>pico</sub> (°C)	Δm(%)
*0,0 phr	312,0	415,2	295,7	7436,8	407,0	34,1
0,5 phr	284,9	396,6	268,7	6993,2	384,5	35,2
1,0 phr	292,9	399,4	274,2	7064,8	386,6	35,4
1,5 phr	277,6	395,5	271,5	6795,0	377,3	32,3
<b>Taxa - 6°C/min</b>						
*0,0 phr	309,8	422,0	295,3	3789,3	412,9	35,2
0,5 phr	318,6	417,0	299,6	3688,7	405,2	35,1
1,0 phr	314,3	412,6	294,1	3697,4	403,6	35,3
1,5 phr	304,3	417,5	301,0	3693,0	400,7	36,5
<b>Taxa - 12°C/min</b>						
*0,0 phr	337,6	438,6	327,1	1934,5	432,0	34,9
0,5 phr	338,3	450,4	332,8	2053,1	439,7	35,1
1,0 phr	335,5	438,7	322,1	1975,3	430,4	35,0
1,5 phr	367,3	457,7	365,3	2133,7	451,3	36,1

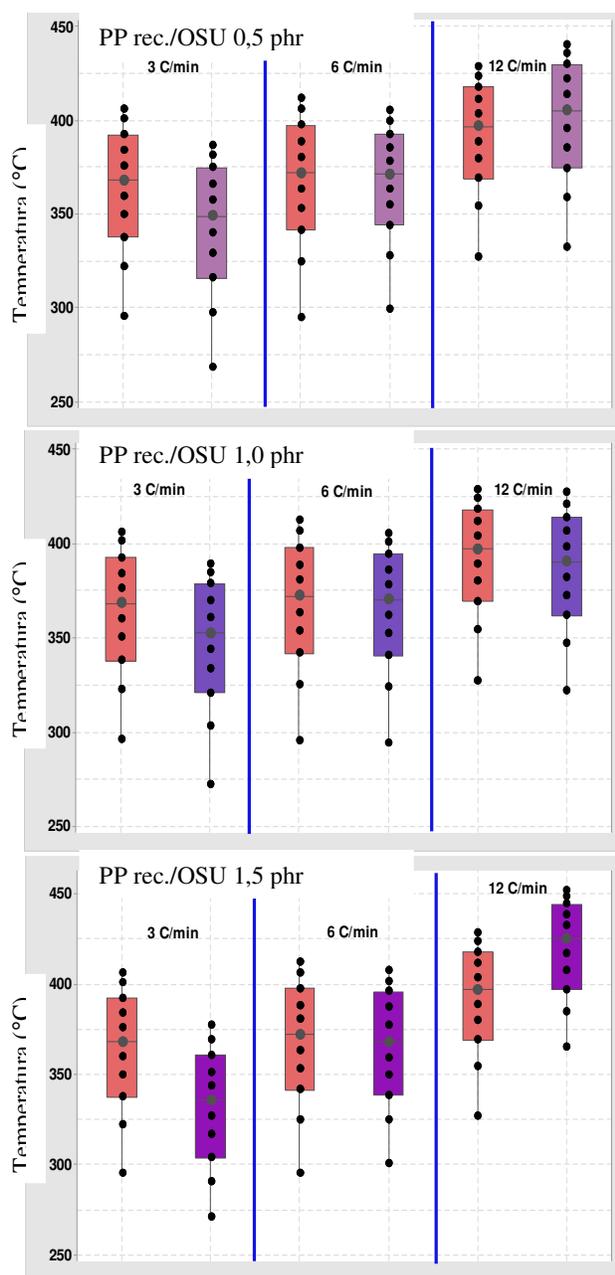
Legenda: (\*) Amostras de PP rec. Irradiado.

Fonte: O autor, 2019.

Os dados apresentados na Tabela 13 e os gráficos de *boxplot* da Figura 37 permitem as seguintes observações gerais:

- a) As perdas de massas das composições de PP rec./OSU exibem valores percentuais equivalentes aos das composições de PP rec. Há um residual em torno de 35%, após o ensaio termogravimétrico;

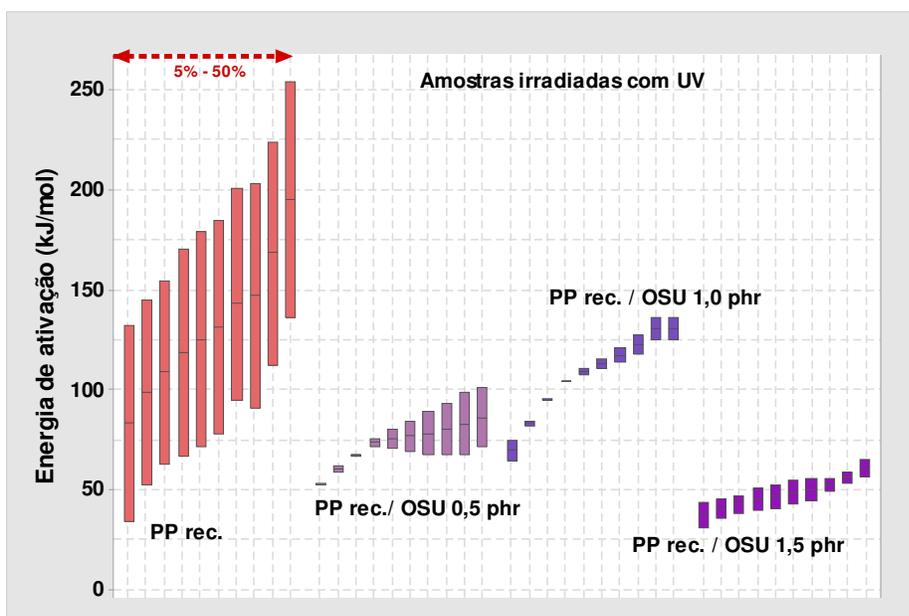
Figura 37 - Gráficos *boxplot* para a análise do efeito de OSU sobre a degradação foto-oxidativa do PP rec. em cada taxa de aquecimento



- b) As composições de PP rec./OSU parecem se comportar da mesma maneira. Independentemente do teor de óleo vegetal adicionado, uma possível ação positiva de OSU contra a degradação combinada (foto-oxidação mais termo-oxidação) do PP rec. só é verificada em alta taxa de aquecimento. Em taxa de 12°C/min, as caixas de *boxplot* das composições de PP rec./OSU aproximam-se ou superam a caixa de *boxplot* do PP rec., ainda que os dados experimentais mereçam replicatas para a validação; e,
- c) Embora haja uma flutuação nos valores experimentais de alguns parâmetros como, por exemplo,  $T_{onset}$ ,  $T_{5\%}$  e  $t_{1/2}$ , para que uma conclusão efetiva possa ser tirada, parece haver um comportamento ótimo para o óleo de semente de uva em possível ação foto-estabilizante quando 1,0 phr é utilizado.

A fim de elucidar a ação do óleo de semente de uva, o estudo cinético do processo de degradação das diferentes composições de PP rec./OSU irradiadas por UV foi implementado, segundo a metodologia apresentada no tópico 5.1. Na Figura 38, os valores de energia de ativação, calculados pela Equação 1, são apresentados.

Figura 38 - Efeito da irradiação por UV sobre os valores de energia de ativação, estimados pelo método OFW, para o intervalo de 5% a 50% de perda de massa



Nota: Amostras de PP rec. contendo diferentes teores de OSU.

Fonte: O autor, 2019.

Através da Figura 38 pode ser percebido que as composições de PP rec. contendo os diferentes teores de OSU obedecem com melhor propriedade ao ajuste linear proposto pela equação 1. As caixas *boxplot* das composições contendo o óleo vegetal são consideravelmente menores do que as caixas *boxplot* da amostra de PP rec. Além disso, a composição de PP rec./OSU 1,0 phr exibe valores de energia de ativação de magnitude superior às demais composições, sobretudo à medida que o processo de degradação se desenvolve com maiores perdas de massa no intervalo de 5% a 50%.

A fim de se analisar os dados expostos na Figura 38 com maior clareza, o procedimento denominado análise de variância (ANOVA) de um fator foi novamente aplicado. Um IC de 95% foi escolhido e a análise foi conduzida com o programa SPSS 12.0™. A normalidade dos dados experimentais foi violada segundo o teste Shapiro-Wilk ( $p < 0,010$ ) e, desta forma, a análise foi conduzida através do teste de Kruskal-Wallis por postos usando-se o método de Dunnett para comparações múltiplas tomando-se como padrão a amostra de PP rec.

De acordo com o resultado da ANOVA, dentro de um IC de 95%, é possível afirmar que as amostras de PP rec. e PP rec./OSU 1,0 phr são equivalentes estatisticamente quanto aos valores de energia de ativação encontrados para o processo de foto-oxidação. Por sua vez, as amostras de PP rec./OSU 0,5 phr e PP rec./OSU 1,5 phr diferem entre si e das demais amostras (PP rec. e PP rec./OSU 1,0 phr), exibindo valores de  $E_a$  claramente inferiores conforme se vê na Figura 38. Desta forma, o resultado estatístico corrobora com a impressão inicial de que o teor ótimo de OSU para a função foto-estabilizante deve ser mantido em 1,0 phr.

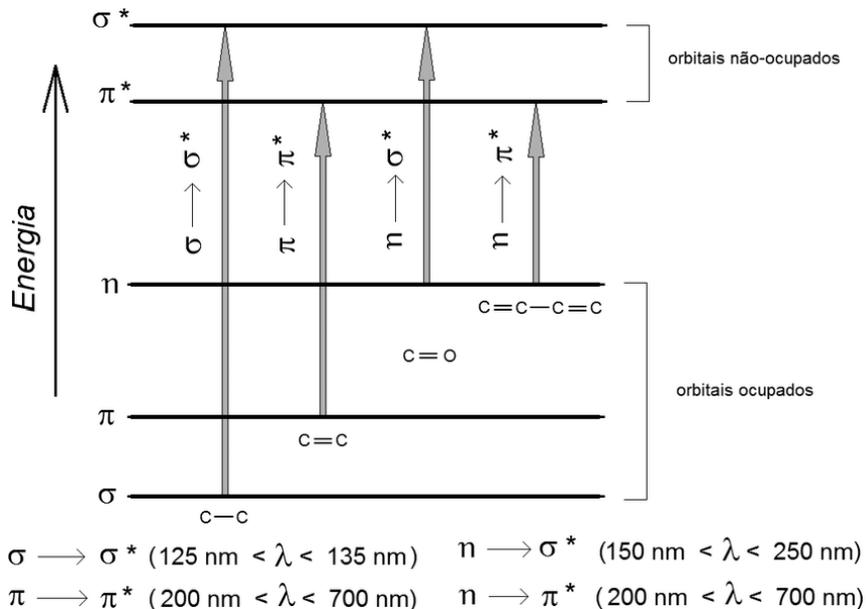
Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorrer, a radiação residual, ao atravessar um prisma, produzirá um espectro com intervalos transparentes, denominado espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (inicial ou estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). O processo de excitação é quantizado. A radiação eletromagnética absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (PAVIA et al., 2010).

No caso das espectroscopias ultravioleta e visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral, a transição

mais provável é do *orbital ocupado de maior energia* (HOMO) para o *orbital desocupado de menor energia* (LUMO). As diferenças de energia entre níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de 125 a 650 kJ/mol (PAVIA *et al.*, 2010).

Na maioria das moléculas, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais  $\sigma$ , que correspondem às ligações  $\sigma$ . Os orbitais  $\pi$  ficam em níveis de energia um pouco mais altos, e o dos pares isolados, ou *orbitais não ligantes* ( $n$ ), ficam em energia ainda mais altas. Os orbitais desocupados, ou *antiligantes* ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ), são aqueles de maior energia. A Figura 39 mostra uma típica progressão de níveis de energia eletrônicos.

Figura 39 - Níveis de transições eletrônicas predominantes nos grupos cromóforos e comprimentos de ondas típicos para ocorrer a transição



Fonte: Google Imagens.

Consequência importante deste efeito, do ponto de vista do químico estrutural, é a de que os espectros na região do ultravioleta constituem diagnósticos de insaturações ou de elétrons não ligados, na molécula absorvedora. Este efeito é consequência – com poucas exceções – de que somente moléculas com ligações múltiplas têm estados excitados suficientemente estáveis para possibilitar a absorção no ultravioleta próximo (200 a 750 nm). Nesta região, por exemplo, os hidrocarbonetos saturados, os álcoois e os éteres são transparentes. As olefinas monofuncionais, os acetilenos, os ácidos carboxílicos, os ésteres, as

amidas e as oximas<sup>14</sup>, todos monofuncionais, têm máximos de absorção logo depois da região próxima (a cerca de 200 nm) e, em geral, só apresentam absorções terminais (SHRINER *et al.*, 1983).

Uma terceira classe de compostos, compreendendo os aldeídos, as cetonas, os nitrocompostos alifáticos, os ésteres nitrados, é caracterizada por máximos de absorção no ultravioleta próximo, mas as intensidades são tão baixas que só são úteis em circunstâncias especiais. Afortunadamente, no entanto, mesmo os grupos funcionais como o das olefinas, o acetilênico e a carboxila (e em geral qualquer função com ligação dupla ou tripla) provocam fortes bandas de absorção no ultravioleta próximo quando estão conjugados com outros grupos (SHRINER *et al.*, 1983).

A semente da uva contém de 14 a 17% de óleo, dependendo da variedade da uva, além de aproximadamente 40% de fibras e 7% compostos fenólicos complexos, especialmente taninos<sup>15</sup> e flavonóis<sup>16</sup>. O óleo de semente de uva é rico em ácidos graxos insaturados, destacando-se o elevado teor de ácido linoleico, conhecido como ômega 6, o qual é um ácido graxo essencial ao homem que não é capaz de sintetizá-lo e que está ausente na maioria dos outros óleos comumente usados como os de soja, milho e algodão. Também possui grandes quantidades de tocoferol<sup>17</sup> (vitamina E - antioxidante), principalmente sob a forma de alfa-tocoferol, e taninos (pró-antocianosídeos oligoméricos), o que o torna mais resistente a peroxidação (ESTEVES, 2018).

---

<sup>14</sup>Uma oxima é uma classe de compostos orgânicos cuja fórmula geral é  $RR'C=NOH$ , onde R é um grupo organila e R' pode ser um hidrogênio ou um grupo organila. Uma oxima é o resultado da condensação da hidroxilamina com um aldeído ou uma cetona. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Oxima>.

<sup>15</sup>Taninos (do francês *tanin*) são polifenóis de origem vegetal, com massas moleculares geralmente entre 500 e 3000 unidades de massa atômica. Eles inibem o ataque às plantas por herbívoros vertebrados ou invertebrados (diminuição da palatabilidade, dificuldades na digestão, produção de compostos tóxicos a partir da hidrólise dos taninos) e por micro-organismos patogênicos. O termo é largamente utilizado para designar qualquer grande composto polifenólico contendo suficientes grupos hidroxila e outros (como carboxila) para poder formar complexos fortes com proteínas e outras macromoléculas. São geralmente divididos em dois tipos: hidrolisáveis e condensados (protoantocianidinas). Os polifenóis de leguminosas e cereais são, na maior parte dos casos, taninos de origem flavonoide. Uma de suas características é a capacidade de precipitar proteínas, pois têm alta massa molecular e suficientes grupos hidroxila fenólica para permitir a formação de ligações cruzadas estáveis com proteínas. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Tanino>

<sup>16</sup>Flavonoides (ou bioflavonoides) é a designação dada a um grande grupo de metabólitos secundários da classe dos polifenóis, componentes de baixa massa molecular encontrados em diversas espécies vegetais. Os diferentes tipos de flavonoides são encontrados em frutas, flores e vegetais em geral, assim como no mel e em alimentos processados como chá e vinho. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Flavonoide>

<sup>17</sup>A vitamina E apresenta um papel fundamental na proteção do organismo contra os efeitos prejudiciais das espécies reativas de oxigênio (EROS) que são formadas metabolicamente ou encontradas no ambiente. Os danos oxidativos induzidos nas células e tecidos têm sido relacionados com a etiologia de várias doenças e podem ser inibidos pela ação antioxidante dessa vitamina, juntamente com a glutatona, a vitamina C e os carotenoides constituindo um dos principais mecanismos da defesa endógena dos organismos. É uma vitamina lipossolúvel representada por um grupo de oito compostos estruturalmente relacionados: os tocoferóis e tocotrienóis. Sendo que o  $\alpha$ -tocoferol (alfa) com maior atividade biológica é o mais abundante antioxidante lipossolúvel nos tecidos, plasma e no colesterol. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Tocoferol>.

Desta forma, é possível que o óleo de semente de uva, em função de sua composição química, contenha uma série de compostos orgânicos capazes de absorver a radiação UV e, conseqüentemente, desenvolva alguma atividade foto-estabilizante. No entanto, tal ação parece ser inibida ou atenuada quando a taxa de aquecimento é suficientemente baixa (3°C/min ou 6°C/min) e quando o teor adicionado se encontra aquém ou além de um valor ótimo.

Em taxas de aquecimento baixas parece haver tempo suficiente para que reações em paralelo e/ou competitivas surjam e, assim sendo, a iniciação e a propagação do mecanismo de foto-oxidação podem ser favorecidas em detrimento a qualquer atuação positiva de OSU. Ao mesmo tempo, a concentração de compostos orgânicos suscetíveis ao UV quando 0,5 phr de OSU é incorporado ao PP rec. talvez não seja o suficiente para uma ação foto-estabilizante; em contrapartida, o uso de 1,5 phr pode ser demasiado e, como resultado, a foto-oxidação se torna favorecida com mais espécies aptas para a propagação do mecanismo.

A partir da Figura 38, os dados experimentais referentes à energia de ativação do processo de degradação induzido pelo UV foram sumarizados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados resumidos para o processo de degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec. contendo diferente teores de OSU

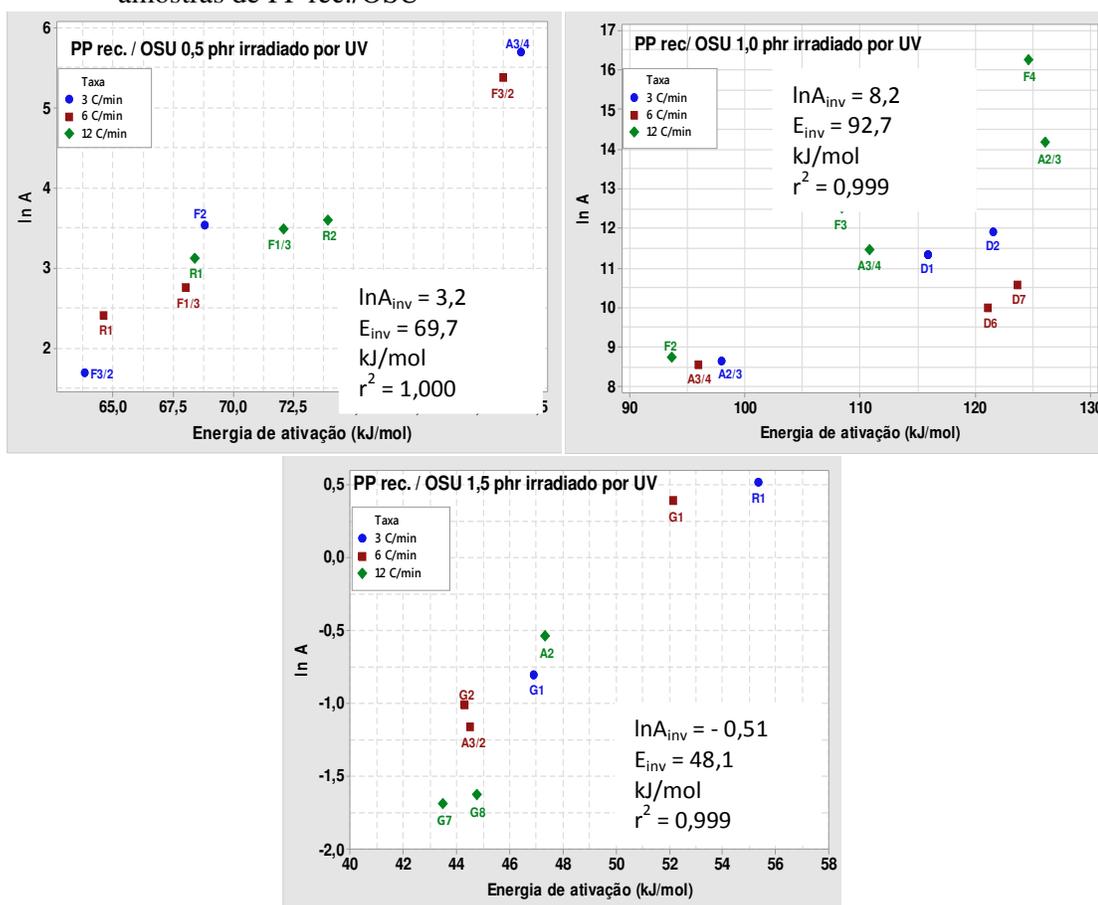
<b>Amostra irradiadas por UV</b>	<b>Energia de ativação média (kJ/mol)</b>	<b>Desvio-padrão(kJ/mol)</b>	<b>Erro padrão da média (kJ/mol)</b>	<b>IC de 99% para <math>\mu</math> (kJ/mol)</b>
<b>PP rec.</b>	131,7	33,0	10,4	97,8 – 165,6
<b>PP rec./OSU 0,5 phr</b>	73,6	10,4	3,3	62,9 – 84,2
<b>PP rec./OSU 1,0 phr</b>	107,5	20,0	6,3	87,0 – 128,1
<b>PP rec./OSU 1,5 phr</b>	48,0	7,1	2,3	40,7 – 51,4

Fonte: O autor, 2019.

A Tabela 14 apresenta o intervalo de confiança de 99% usado para que a metodologia exposta no item 5.1. possa ser implementada para as amostras de PP rec./OSU. Além disso, a Tabela 14 corrobora o já discutido nos parágrafos anteriores, ou seja, a composição de PP rec./OSU 1,0 phr é a mais promissora para considerarmos qualquer papel foto-estabilizante do óleo vegetal; ainda que, mereça atenção o coeficiente de variação (CV), os quais foram de 25,1% e 18,6% para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU 1,0 phr, respectivamente.

Após o *penetramento* dos modelos cinéticos descritos na Tabela 3, os mecanismos mais apropriados foram escolhidos para modelar a fotodegradação das diferentes amostras irradiadas de PP rec./OSU, em cada taxa de aquecimento. Na Figura 40, os modelos cinéticos selecionados estão identificados pelos respectivos códigos. Também estão indicados os valores de  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , estimados pelo método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

Figura 40 - Modelos cinéticos apropriados para a descrição da degradação foto-oxidativa das amostras de PP rec./OSU



Fonte: O autor, 2019.

Nota: Os valores dos parâmetros cinéticos,  $\ln A_{inv}$  e  $E_{inv}$ , foram estimados através do método IKP.

A Figura 40 permite a seguintes observações:

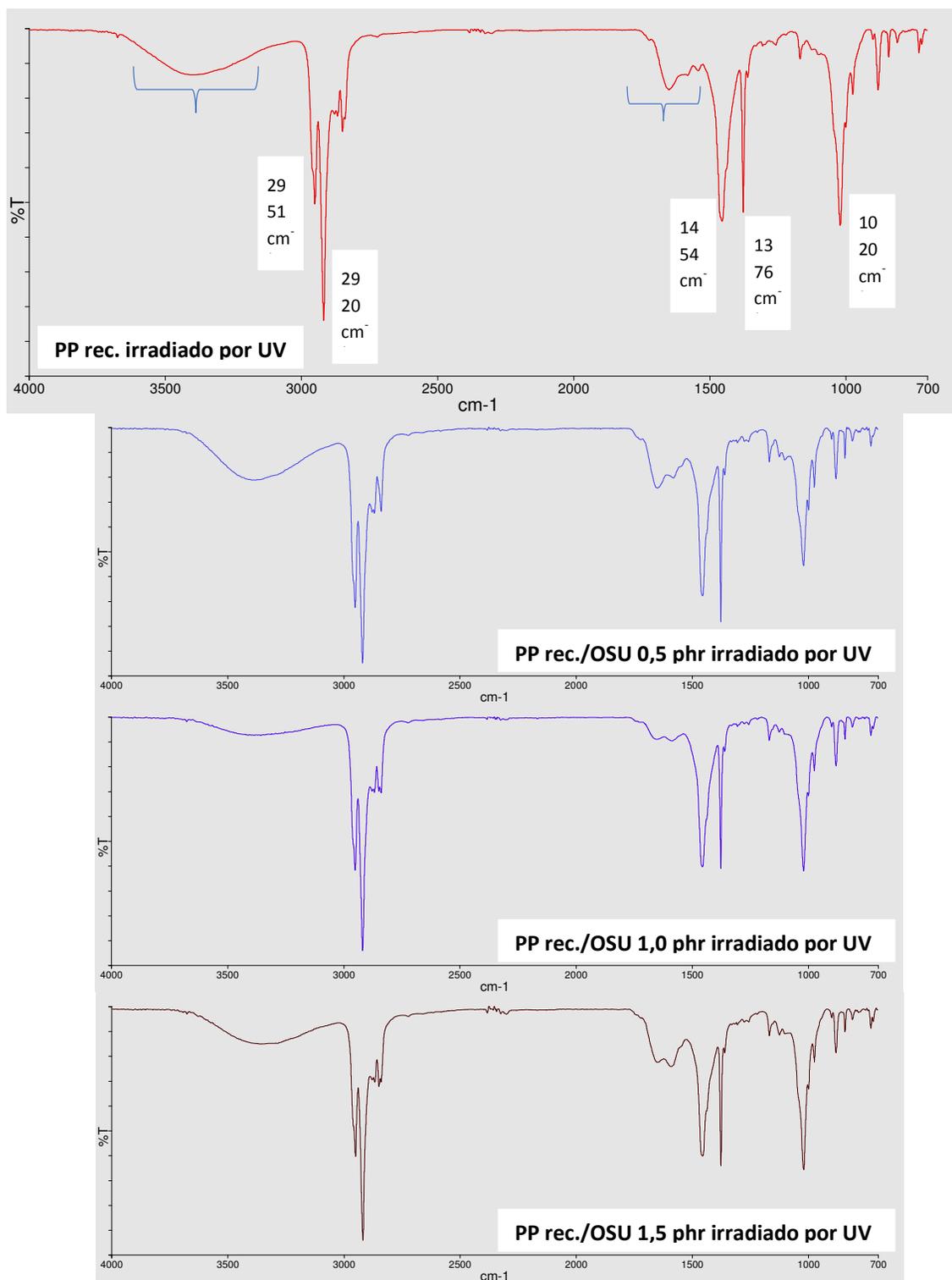
- a) As estimativas para os valores de  $A_{inv}$  e  $E_{inv}$  pelo método IKP foram satisfatórias, pois encontram-se dentro do intervalo de confiança de 99% exposto na Tabela 14. Além disso, refletem o sugerido em discussão nos parágrafos anteriores, ou seja, a composição de PP rec. com 1,0 phr de OSU é a mais promissora para uma eventual ação foto-estabilizante;
- b) Há uma clara distinção entre os modelos cinéticos que podem representar os mecanismos da degradação foto-oxidativa das composições de PP rec. com OSU. Enquanto, nas amostras de PP rec./OSU 0,5 phr há uma predominância dos modelos  $F_i$ , os quais são destinados às reações químicas em que a taxa de reação é constante; nas amostras de PP rec./OSU 1,0 phr, há modelos  $F_i$ ,  $A_i$  e  $D_i$  que mostraram-se úteis para a descrição do processo, ou seja, o mecanismo é de natureza mais complexa com taxas de reação constantes, sigmoidais e desaceleradas; e,
- c) Finalmente, nas amostras de PP rec./OSU 1,5 phr foram encontrados poucos modelos teóricos para descrever a degradação foto-oxidativa ocorrida. Vale ressaltar que modelos que não apresentam um mecanismo justificado como, por exemplo, os modelos  $G_7$  e  $G_8$ , precisaram ser usados.

A Figura 41 apresenta os espectros de infravermelho para as diferentes amostras de PP rec./OSU irradiadas por UV. Tais espectros são comparados com o espectro da amostra de PP rec. irradiado e as regiões marcada com as *chaves* em azul são as regiões de maior interesse na análise qualitativa entre os espectros.

É visível as diferenças encontradas nas regiões entre  $1.500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ . A amostra de PP rec./OSU 1,0 phr é aquela em que os picos nas regiões citados são os mais atenuados, quando se comparam os espectros entre as amostras com o óleo vegetal. Tal resultado corrobora a hipótese introduzida em páginas anteriores, ou seja, OSU em teor de 1,0 phr parece ser uma quantidade ótima para que um efeito foto-estabilizante seja encontrado.

Teores abaixo ou acima de 1,0 phr de OSU não demonstram efetividade nesse papel, uma vez que as regiões do IV marcadas pelas *chaves* em azul tornam-se acentuadas, ou seja, os picos exibidos são maiores. Provavelmente, uma maior concentração dos grupos funcionais, descritos na Tabela 11, tenha sido gerada e, por conseguinte, o processo de degradação foto-oxidativa não seja inibido de forma satisfatória.

Figura 41 - Espectros de infravermelho para as amostras irradiadas por UV. Amostras de PP rec. e PP rec./OSU



Fonte: O autor, 2019.

## CONCLUSÃO

A ação de óleos vegetais como, por exemplo, o óleo de castanha do Brasil (OCB), o óleo de semente de uva (OSU) e o óleo de mamona (OMAM), com possíveis agentes foto-estabilizantes para o polipropileno reciclado (PP rec.) foi investigada.

Após a incorporação dos óleos ao termoplástico, a investigação demonstrou que:

- a) A introdução do óleo de mamona sugere que o mecanismo de degradação termo-oxidativa do PP rec. encontrou um número maior de reações competitivas e simultâneas para ser conduzido. Provavelmente, a presença maciça de ácido ricinoleico (90% da composição de OMAM) e, conseqüentemente, a quantidade significativa de grupos OH altamente reativos e disponíveis, tenha sido o motivo. Tal ocorrência, trouxe um baixo desempenho de OMAM como antioxidante para o PP rec.
- b) A análise estatística de ANOVA de um fator revelou que OCB verdadeiramente não atua como antioxidante. Ainda assim, o óleo vegetal, em teor de 0,5 phr, poderia ser útil como eventual antioxidante para o PP rec., visto que o valor médio de  $E_a$  alcançado é aquele que mais aproxima-se do termoplástico puro.
- c) O óleo de semente uva, OSU, parece ser o mais promissor tanto para uma ação antioxidante quanto para uma ação foto-estabilizante. O estudo do mecanismo de degradação termo-oxidativo e do mecanismo de degradação combinado, irradiação por UV mais ação térmica em atmosfera oxidante, demonstrou que OSU, em quantidades otimizadas, pode conter de forma satisfatória a degradação do termoplástico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) – Perfil 2017. Documento eletrônico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>. Consulta em abril de 2019.

ACHILIAS, D.; PANAYOTIDOU, E.; ZUBURTIKUDIS, I. – Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v.514(1-2), p.58-66, 2011.

AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. – Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.2(3), p.27-31, 1992.

ARVANITTOYANNIS, I. S.; LADAS, D.; MAVROMATIS, A. – Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, v.41, p.475-487, 2006.

ASTM G154-06 Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, 2006.

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F.; BATISTA, F. A. S.; BELTRÃO, N. E. M.; SOARES, J. J.; VIEIRA, R. M.; MOREIRA, J. A. N. – Recomendações técnicas para o cultivo da mamoneira (*Ricinus Communis* L.) no nordeste do Brasil. Circular técnica nº25, Embrapa, Outubro 1997.

BANDYOPADHYAY, P. K.; SHAW, M. T.; WEISS, R. A. – Detection and analysis of aging and degradation of polyolefins: a review of methodologies. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.24(2-3), p.187-241, 1985.

BILLINGHAM, N. C. – Degradation. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, USA, 2002.

BOURBIGOT, S.; FLAMBARD, X.; DUQUESNE, S. – Thermal degradation of poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) and poly(*p*-phenylenediamine terephthalamide) fibres. *Polymer International*, v.50, p.157-164, 2001.

CHRISAFIS, K. – Kinetics of thermal degradation of polymers. Complementary use of isoconversional and model-fitting methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.95(1), p.273-283, 2009.

COSTA, T. L. – Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamoma. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, 2006.

COSTA, T.; JORGE, N. – Compostos bioativos benéficos presentes em castanhas e nozes. *UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde*, v.13(3), p.195-203, 2011.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ESTEVES, L. L.; ANDRADE, M. C. - An empirical method for determination of kinetic models and kinetic parameters associated to thermo-oxidative degradation of recycled polypropylene (PP). *Journal of Engineering Research and Application (IJERA)*, v.8(9), p.15-27, 2018.

DAHIYA, J. B.; KUMAR, K.; MULLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H. – Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. *Polymer International*, v.57, p.722-729, 2008.

DALMOLIN, E. – Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2007.

DA SILVA, F. A.; JUNIOR, A. M. – Estudo comparativo da conservação de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) seca por micro-ondas e convencionalmente. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos (B. CEPPA)*, v.22(2), p.387-404, 2004.

DE PAOLI, M. A. – Degradação e estabilização de polímeros. João Carlos de Andrade, Editor, Chemkeys, 2<sup>ed</sup>, versão *on-line* revisada, 2008.

ERCEG, M.; KREŠIĆ, I.; VRADEČIĆ, N. S.; JAKIĆ, M. – Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene oxide). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.131(1), p.325-334, 2018.

ESTEVES, L. L.; DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DE ANDRADE, M. C. - Cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno (PP). A determinação do mecanismo através da análise termogravimétrica (TGA/DTG). XX Encontro Nacional de Modelagem Computacional (ENMC) e VIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais (ECTM), 16 a 19 de outubro de 2017, Nova Friburgo, RJ.

ESTEVES, L. L. - A Influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Nova Friburgo, RJ, 2018.

FREITAS, S. P., FREITAS-SILVA, O., MIRANDA, I. C., COELHO, M. A. Z. – Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.27 (suplemento), p.14-17, 2007.

FITTON, S. L.; HAWARD, R. N.; WILLIAMSON, G. R. – Photochemical degradation of thermoplastics. *British Polymer Journal*, v.2, p.217-224, 1970.

GEUSKENS, G. – Degradation and stabilization of hydrocarbon polymers. Fundamental aspects and practical applications. In: *Anais do I CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, São Paulo, p.272-275, 1991.

GIJSMAN, P.; MEIJERS, G.; VITARELLI, G. – Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65, p.433-441, 1999.

INPE. Endereço eletrônico: <http://satellite.cptec.inpe.br/uv/>. Consulta em abril de 2019.

KHAWAN, A.; FLANAGAN, D. R. – Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p.17315-17328, 2006.

LARSON, R.; FARBER, B. – Estatística Aplicada. Pearson Universidades, 6<sup>ed</sup>, Brasil, 2016.

LOPES, F. M.; CRUZ, R. O.; BATISTA, K. A. – Radiação ultravioleta e ativos utilizados nas formulações de protetores solares. *Ensaio e Ciência – Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*, v.16(4), p.183-189, 2012.

MALPASS, D. B., BAND, E. I. – Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts, Processes. Wiley-Scrivener, 1<sup>ed</sup>, USA, 2012.

MINITAB. Endereço eletrônico: <https://support.minitab.com>. Consulta em abril de 2019.

NAGAI, N.; MATSUNOBE, T.; IMAI, T. – Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 88, p.224-233, 2005.

NGUYEN, T. Q. – Polymer degradation and stabilization. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, Chapter 15, p.757-831, 2005.

OLIVEIRA, D. A. – Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis Vinifera*) das variedades *Merlot* e *Syrah*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Santa Catarina, 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPAM, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. – Espectroscopia no ultravioleta. In: *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning, São Paulo, SP, Cap.7, p.365-398, 2010.

PLASTIMIL – endereço eletrônico: <http://plastimil.ind.br/a-empresa>. Consulta em janeiro de 2018.

QUINARÍ – endereço eletrônico: <https://www.quinari.com.br>. Consulta em janeiro de 2018.

RABELLO, M. – Aditivação de Polímeros. Artliber Editora Ltda., 1<sup>ed</sup>, São Paulo, SP, 2000.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. – Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v.29(4), p.755-760, 2006.

SEGURANÇA E TRABALHO. Documento digital. Endereço eletrônico: <http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/rad-uv-seelig.pdf>. Consulta em abril de 2019.

SHRINER, R. L.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y.; MORRILL, T. C. – Técnicas Especiais de Identificação. In: *Identificação sistemática de compostos orgânicos*, capítulo 8, p.364-377, 6<sup>ed</sup>, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, RJ, 1983.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. – Química Orgânica. LTC Editora, 8<sup>ed</sup>, vol.1, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

TRACHE, D.; ABDELAZIZ, A.; SIOUANI, B. – A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.128, p.335-348, 2017.

TRIPATHI, D. – Practical Guide to Polypropylene. Rapra Practical Guide Series, Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK, 2002.

<sup>a</sup>TURMANOVA, S. Ch.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. – Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. eXPRESS Polymer Letters, v.2(2), p.133 – 146, 2008.

<sup>b</sup>TURMANOVA, S.; GENIEVA, S.; VLAEV, L. – Kinetics of non-isothermal degradation of some polymer composites: change of entropy at the formation of the activated complex from the reagents. Journal of Thermodynamics, v.2011, p.1-10, 2011.