



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

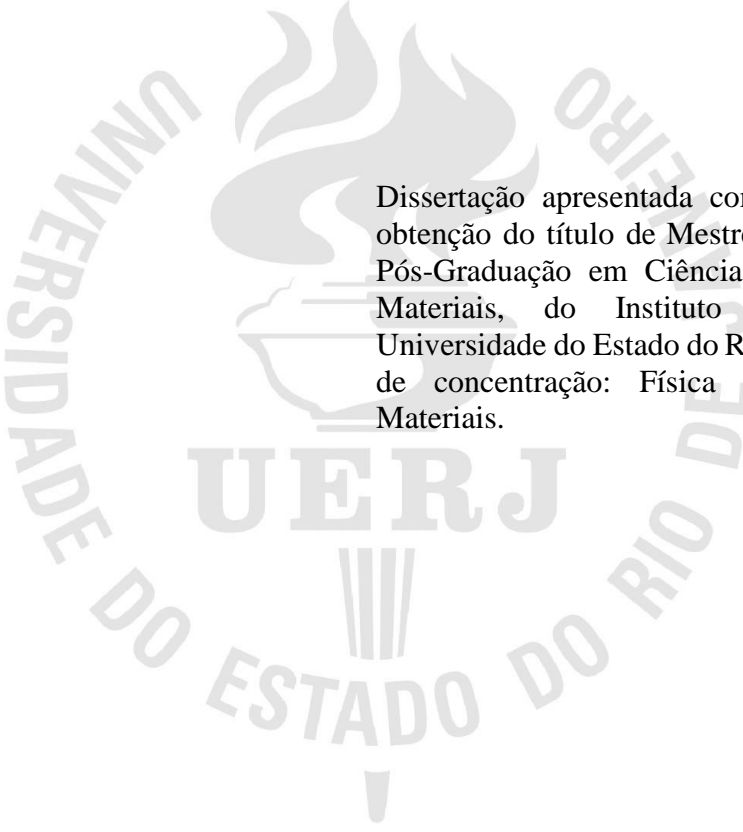
Miller Labandeira da Silva

**Análise da influência dos óleos vegetais sobre a fotoestabilidade do
polipropileno reciclado**

Nova Friburgo
2021

Miller Labandeira da Silva

Análise da influência dos óleos vegetais sobre a fotoestabilidade do 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. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: DSc. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Miller Labandeira da.
Análise da influência dos óleos vegetais sobre a fotoestabilidade
do polipropileno reciclado / Miller Labandeira da Silva. – 2021.
104 f. : il.

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

1. Polipropileno - Teses. 2. Óleos vegetais - Teses. 3. Polímeros –
Misturas – Propriedades mecânicas - Teses. 4. Polímeros -
Deterioração – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade
do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.3

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

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

Miller Labandeira da Silva
Assinatura

02 de agosto de 2021
Data

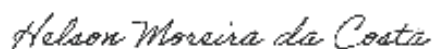
Miller Labandeira da Silva

Análise da influência dos óleos vegetais sobre a fotoestabilidade do polipropileno reciclado

Dissertação apresentada como requisito parcial 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. Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos, Linha de Pesquisa: Polímeros, Aplicações

Aprovada em 29 de maio de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Helson Moreira da Costa, DSc. (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ



Prof. Mônica Calixto de Andrade, DSc.

Instituto Politécnico - UERJ



Prof. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira, DSc.

Centro de Educação a Distância do Estado do Rio de Janeiro - CEDERJ

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Eliete e Ademir, à minha avó Izabel, à minha noiva Angélica, e a toda minha família e amigos, os quais acreditaram em mim mais do que eu mesmo.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus por me surpreender nos momentos em que para mim não havia solução, mostrando-me que quando sou fraco é que sou forte.

À minha mãe Eliete, àquela que é capaz de dar a vida em troca de um sorriso meu.

À memória de meu pai, que apesar de ter cumprido sua “viagem” cedo, conseguiu me passar inúmeros ensinamentos para que eu seja uma pessoa melhor diariamente.

À minha avó Izabel, dona do maior coração que já vi durante esses 27 anos de vida, capaz de abraçar qualquer problema e torná-lo solucionável.

À minha namorada Angélica, por 10 anos de companheirismo, tendo um amor imensurável e uma paciência indescritível, lapidando-me como uma pedra preciosa, transformando-me em alguém que eu nunca imaginaria ser.

Ao meu avô emprestado José, demonstrando-me que nunca estou só.

Ao meu orientador Prof. Helson Costa, pois quando eu me encontrava desamparado ele me acolheu, sempre se mostrando presente mais do que o normal, mesmo com as limitações presenciais impostas pela pandemia ele estava ali, bastando apenas um simples e-mail, além de ser possuidor de um imenso conhecimento.

Ao técnico do TECPOL Jorge Futigami, por toda ajuda e conhecimento compartilhado, sempre disponível para que eu pudesse executar todas as etapas deste trabalho, realizando suas atividades com prazer e dedicação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus amigos Thalles, João e Pedro, os quais tiveram origem neste mestrado.

Aos demais familiares e amigos.

A sorte favorece os audazes.

Alexandre, O Grande

RESUMO

SILVA, M. L. *Análise da influência dos óleos vegetais sobre a fotoestabilidade do polipropileno reciclado*. 2021. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

A aplicação de materiais poliméricos em diversos meios tem sido cada vez mais frequente, apresentando certas características que não são apresentadas em outros tipos de materiais. Entretanto, um dos problemas é a sua degradação. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi verificar o comportamento de três diferentes óleos vegetais (óleo de castanha do Brasil, óleo de mamona e óleo de semente de uva) como possíveis aditivos fotoestabilizantes para o polipropileno reciclado (PP rec.). A incorporação dos óleos junto ao PP rec. ocorreu em quantidades de 0,5 phr, 1,0 phr e 1,5 phr. O processamento das amostras ocorreu em extrusora de dupla rosca. A exposição ao ultravioleta (UV) foi conduzida por 45 dias e as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e resistência à tração foram tomadas como parâmetros para a avaliação do desempenho dos óleos. Os resultados experimentais indicaram que o óleo de castanha do Brasil e óleo de mamona pareceram reticular, sob efeito do UV, e assim influenciar na resistência ao impacto do PP rec., embora não tenham respondido de forma satisfatória quanto à resistência à tração. Por sua vez, o óleo de semente de uva exibiu um real potencial para servir como fotoestabilizante do PP rec. tanto em condições de impacto quanto em condições de tração.

Palavras-Chave: Polipropileno. Óleo vegetal. Propriedades mecânicas. Fotodegradação.

ABSTRACT

SILVA, M. L. *Analysis of the influence of vegetable oils on the photostability of recycled polypropylene*. 2021. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

The application of polymeric materials in different media has been more and more frequent, presenting certain characteristics that are not presented in other types of materials. However, one of the problems is its degradation. Thus, the objective of this work was to verify the behavior of three different vegetable oils (Brazil nut oil, castor oil and grape seed oil) as possible photo-stabilizing additives for recycled polypropylene (PP rec.). The incorporation of oils into the PP rec. occurred in amounts of 0.5 phr, 1.0 phr and 1.5 phr. Sample processing took place in a twin-screw extruder. Exposure to ultraviolet (UV) was carried out for 45 days and the mechanical properties of impact resistance and tensile strength were taken as parameters for evaluation of oil performance. The experimental results indicated that Brazil nut oil and castor oil seemed crosslinked, under UV effect, and thus influence impact resistance of PP rec., although they did not respond satisfactorily to the tensile strength. In turn, grape seed oil exhibited real potential as a photostabilizer for PP rec. both in impact conditions and in tensile conditions.

Keywords: Polypropylene. Vegetable oil. Mechanical properties. Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Esquema genérico de polímeros formados por polimerização por adição.....	21
Figura 2	– Estrutura do polipropileno (PP) gerado.....	22
Figura 3	– Estruturas isoméricas do polipropileno: (a) atático; (b) isotático; e, (c) sindiotático.....	23
Figura 4	– Percentagens de consumo das principais resinas termoplásticas no Brasil, exemplos de algumas aplicações.....	24
Figura 5	– Fluxograma das divisões das propriedades do PP.....	25
Figura 6	– Tipos de degradações poliméricas.....	29
Figura 7	– Fenômenos fotofísicos em moléculas excitadas.....	32
Figura 8	– Reações iniciais de degradação.....	32
Figura 9	– Reações de propagação de degradação.....	33
Figura 10	– Reações de degradação do tipo Norrish.....	33
Figura 11	– Reações finais de degradação.....	34
Figura 12	– Estruturas químicas – (a) benzofenona; e, (b) benzotrizola.....	37
Figura 13	– Óleos vegetais usados na Dissertação.....	39
Figura 14	– Extrusora de rosca dupla utilizada para a preparação das diferentes composições e PP rec.....	40
Figura 15	– Prensa hidráulica usada para a confecção das placas quadradas.....	42
Figura 16	– Fresadora de bancada localizada no Laboratório de Elastômeros (IPRJ/UERJ).....	43
Figura 17	– Câmara experimental de UV construída por Cyrino (2019).....	44
Figura 18	– Dados reológicos dos óleos vegetais obtidos em reômetro de cilindros coaxiais.....	46
Figura 19	– Estrutura química do ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico), o principal componente do óleo de mamona.....	48
Figura 20	– Análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais de semente de uva (OSU), óleo de castanha do Brasil (OCB) e óleo de mamona (OMAM).....	49
Figura 21	– Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo de castanha do Brasil (OCB) sobre a resistência ao impacto do	

	polipropileno reciclado (PP rec.) antes da exposição ao UV.....	55
Figura 22	– Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de castanha do Brasil (OCB). Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OCB.....	58
Figura 23	– Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo mamona (OMAM) sobre a resistência ao impacto do polipropileno reciclado (PP rec.), antes da exposição ao UV.....	59
Figura 24	– Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de mamona (OMAM). Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OMAM.....	60
Figura 25	– Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo de semente de uva (OSU) sobre a resistência ao impacto do polipropileno reciclado (PP rec.), antes da exposição ao UV.....	61
Figura 26	– Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de semente de uva (OSU). Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OSU.....	63
Figura 27	– Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, antes da exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais.....	65
Figura 28	– Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, antes da exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. sem a presença de óleo vegetal.....	66
Figura 29	– Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB).....	69
Figura 30	– Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras	

	de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM).....	73
Figura 31 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU).....	75
Figura 32 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais.....	78
Figura 33 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)	81
Figura 34 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB).....	82
Figura 35 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)	84
Figura 36 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. Com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)	85
Figura 37 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM).....	87
Figura 38 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM).....	89
Figura 39 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM).....	90
Figura 40 –	Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM).....	91

Figura 41 – Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU).....	93
Figura 42 – Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU).....	94
Figura 43 – Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)..	95
Figura 44 – Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)..	96
Figura 45 – Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais.....	98
Figura 46 – Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto do PP rec., sem óleo, antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) exposição ao UV.....	99
Figura 47 – Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto do PP rec./OMAM com 1,5 phr de óleo, antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) exposição ao UV.....	100
Figura 48 – Fotografia de MEV da superfície de fratura do corpo de prova de impacto da amostra PP rec./OMAM 1,5 phr, após exposição ao UV.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do polipropileno.....	26
Tabela 2 – Propriedades térmicas do polipropileno.....	26
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do polipropileno.....	27
Tabela 4 – Tempo de vida dos processos fotofísicos.....	31
Tabela 5 – Propriedades do PPH.210.40.T, de acordo com informações do fabricante.....	38
Tabela 6 – As diferentes composições de PP rec. preparadas através do processamento por extrusão.....	41
Tabela 7 – Valores estimados para a viscosidade dos óleos vegetais em 25°C, segundo a Equação 1.....	47
Tabela 8 – Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos.....	50
Tabela 9 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OCB antes da exposição ao UV.....	56
Tabela 10 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OMAM antes da exposição ao UV.....	59
Tabela 11 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OSU antes da exposição ao UV.....	61
Tabela 12 – Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a resistência ao impacto do PP rec., antes da exposição ao UV. Intervalo de confiança adotado de 95%.....	63
Tabela 13 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec., sem óleo, antes e após exposição ao UV.....	66
Tabela 14 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OCB após exposição ao UV.....	69
Tabela 15 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OMAM após exposição ao UV.....	72
Tabela 16 – Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OSU após exposição ao UV.....	75

Tabela 17 – Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a resistência ao impacto do PP rec. exposto ao UV. Intervalo de confiança adotado de 95%.....	77
Tabela 18 – Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OCB após exposição ao UV.....	80
Tabela 19 – Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OMAM após exposição ao UV.....	86
Tabela 20 – Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OSU após exposição ao UV.....	92
Tabela 21 – Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a tensão de escoamento (σ_e) do PP rec. exposto ao UV. Intervalo de confiança adotado de 95%.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
AH	Estabilizante Térmico Primário
AIQ	Amplitude Interquartil
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTG	Termogravimetria Derivativa
HO•	Hidroxila
HSD	Honestly Significant Difference
IPRJ	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro
ISO	International Organization for Standardization
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Índice de Fluidez
OCB	Óleo de Castanha do Brasil
OMAM	Óleo de Mamona
OSU	Óleo de Semente de Uva
P•	Alquila
PE	Polietileno
Ph	Potencial de Hidrogênio
PO•	Alcoxila
POO•	Peroxila
PP rec.	Polipropileno Reciclado
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RIPs	Ribosome-Inactivating-Proteins
SAN	Copolímero de Acrilonitrila e Estireno
TECPOL	Laboratório de Polímeros
UV	Ultravioleta
WSD	Wholly Significant Difference

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
	OBJETIVO	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1	Polímero	21
1.1.1	<u>Polipropileno (PP)</u>	22
1.1.2	<u>Aplicações do polipropileno e sua utilização no Brasil</u>	24
1.1.3	<u>Propriedades do polipropileno</u>	25
1.2	Degradação	27
1.2.1	<u>Degradação oxidativa</u>	29
1.2.2	<u>Degradação foto-oxidativa</u>	30
1.2.3	<u>Sistemas de estabilização</u>	34
1.2.4	<u>Mecanismos de estabilização</u>	35
1.2.5	<u>Bloqueio da radiação UV</u>	36
1.2.6	<u>Absorção de radiação UV</u>	36
1.2.7	<u>Desativação dos estados excitados e de radicais livres</u>	37
1.2.8	<u>Decomposição de hidroperóxidos</u>	37
2	MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1	Materiais	38
2.2	Métodos	40
2.2.1	<u>Processamento das misturas</u>	40
2.2.2	<u>Fabricação de placas por prensagem a quente</u>	41
2.2.3	<u>Corte dos corpos de prova - fresagem</u>	42
2.2.4	<u>Exposição dos corpos de prova à radiação ultravioleta (UV)</u>	43
2.2.5	<u>Determinação das propriedades mecânicas de tração</u>	44
2.2.6	<u>Determinação das propriedades mecânicas de impacto</u>	45
2.2.7	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	45
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1	Caracterização dos óleos vegetais	46
3.2	Propriedades mecânicas	51
3.2.1	<u>Análise estatística dos dados experimentais</u>	51
3.2.2	<u>Resistência ao impacto</u>	54

3.2.2.1	Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência ao impacto do PP rec, antes exposição ao UV.....	55
3.2.2.2	Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência à tração do PP rec, após a exposição ao UV.....	65
3.2.3	<u>Resistência à tração</u>	79
3.2.3.1	Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência à tração do PP rec. após a exposição ao UV.....	79
3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	98
	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	103

INTRODUÇÃO

A história da evolução da humanidade, desde seus primórdios, está diretamente ligada à capacidade do homem em usar sua capacidade intelectual para criar alternativas que garantam sua sobrevivência no meio o qual ele está inserido, além da busca de um melhor conforto de vida. Logo, é permitido a observação dos constantes avanços científicos e tecnológicos nas diversas áreas como transporte, saúde, alimentícia, comunicação, etc., sempre buscando tais objetivos evolucionais e necessários para aquele momento histórico. Grande parte das mudanças ocorridas até os dias atuais se deve à disponibilidade de materiais adequados para transformar às ideias em realidade. De fato, essa correlação é tão significativa que a evolução do ser humano é cronologicamente registrada através de épocas designadas pelos materiais disponíveis, tais como, Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc (HAGE JÚNIOR, 1998). É perceptível que neste último século grande parte das mudanças tecnológicas se deve ao surgimento dos materiais poliméricos. A importância destes materiais é nítida no atual contexto da humanidade, como exemplo, basta analisar o emprego de borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas no desenvolvimento dos setores automotivo, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, medicinal, etc. Certamente que as características de outros materiais como madeira, papel, metal, dentre outros, não seriam suficientes para suprir as necessidades e atuar na mesma finalidade e desempenho dos polímeros (HAGE JÚNIOR, 1998).

No entanto, um dos principais problemas na utilização dos polímeros é a degradação. A degradação pode ser definida como uma série de reações químicas envolvendo também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. Outra definição mais abrangente é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico. A degradação pode ser oriunda de causas físicas (térmica, mecânica, fotoquímica e radiação de alta energia) e causas químicas (oxidação, hidrólise, ozonólise, acidólise, etc). Dos tipos de degradação citados, a oxidação é indiscutivelmente a mais importante, e pode ser iniciada por vários meios, especialmente por altas temperaturas e por radiação ultravioleta (UV) (RABELLO, 2000).

As consequências da oxidação de materiais poliméricos são generalizadas em alteração nas propriedades reológicas, perda de propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor e alterações nos aspectos superficiais como amarelamento, fissuramento, perda de brilho e perda de transparência (RABELLO, 2000). Em vista disso, polímeros que são aplicados ao ar livre tendem a apresentar, após determinados períodos, problemas como perda das propriedades mecânicas e foto-amarelamento, devido a exposição à radiação ultravioleta. É importante

ressaltar que vários fatores influenciam de maneira direta na taxa de degradação, fatores como a intensidade da luz solar, meio de aplicação, temperatura, umidade e qual polímero é aplicado (NAGAI; MATSUNOBI; IMAI, 2005).

Para minimizar os efeitos degradativos causados pela exposição à radiação UV, aditivos fotoestabilizantes podem ser adicionados durante a etapa de processamento (SILVA; NUNES; RABELLO, 2016). Desta forma, a fim de dar continuidade ao estudo iniciado por CYRINO (2019), óleos vegetais – óleo de castanha do Brasil (OCB), óleo de semente de uva (OSU) e óleo de mamona (OMAM) – foram incorporados ao polipropileno reciclado (PP rec.) e propriedades mecânicas como a resistência à tração e a resistência ao impacto foram determinadas. O foco desta investigação experimental foi avaliar o papel de cada óleo vegetal como possível aditivo fotoestabilizante.

Ainda há na literatura uma quantidade significativa de trabalhos utilizando os aditivos naturais como fotoestabilizantes em meio à composição dos materiais poliméricos.

OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi estimar o potencial de aplicação de três óleos vegetais comerciais (óleo de castanha do Brasil, óleo de mamona e óleo de semente de uva) como possíveis aditivos fotoestabilizantes para o polipropileno reciclado. Desse modo, os óleos foram incorporados ao termoplástico em três proporções distintas – 0,5, 1,0 e 1,5 phr – através do processamento em extrusora de rosca dupla. Posteriormente, após prensagem e fresagem, corpos de prova para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto foram obtidos. A exposição ao ultravioleta ocorreu por um período de 45 dias ininterruptos.

A análise do potencial fotoestabilizante tomou por parâmetro o desempenho mecânico das composições de PP rec. com os diferentes óleos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para averiguar a superfície de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto e, assim, corroborar os resultados experimentais encontrados, possibilitando dessa forma uma abordagem do efeito fotoestabilizante.

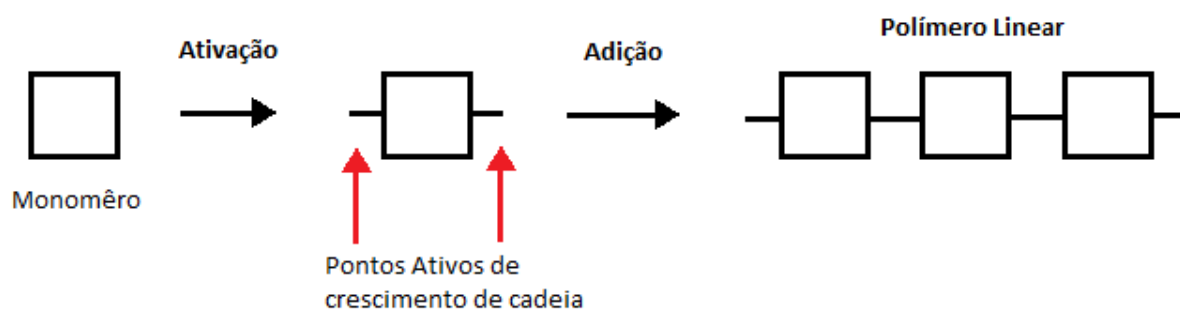
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma breve abordagem sobre os conceitos relevantes à investigação experimental proposta será apresentada.

1.1 Polímero

Polímero pode ser definido como um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, com origem em reações químicas onde a ligação por covalência forma macromoléculas, as quais em sua estrutura possuem dezenas de milhares (poli) de pequenas unidades de repetição denominadas *meros*. A palavra polímero tem origem do grego, vindo da união das palavras *poli* (muitas) + *meros* (unidades de repetição) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). A Figura 1 mostra o exemplo de uma reação de polimerização.

Figura 1 - Esquema genérico de polímeros formados por polimerização por adição



Fonte: WIKIPEDIA, 2020.

Levando em consideração as cadeias poliméricas, elas podem ser formadas por um ou mais tipos de unidades de repetição (*meros*) e isso é utilizado para fazer uma definição mais específica para esses materiais. Se a cadeia polimérica apresentar apenas um tipo de mero, este material poderá ser denominado como *homopolímero*. Exemplos: o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poli(cloreto de vinila) (PVC). Se as cadeias poliméricas apresentarem dois tipos diferentes de meros, temos os *copolímeros*. Exemplo: o copolímero de acrilonitrila e estireno (SAN). Por fim, se as cadeias poliméricas apresentarem três tipos diferentes de meros, temos os *terpolímeros*. Exemplo: o terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (CANEVAROLO JÚNIOR., 2006; MANO, 1991).

Outra classificação, baseada no processo tecnológico, permite classificar os polímeros em dois grandes grupos: *termofixos* e *termoplásticos*. Os polímeros termofixos podem ser

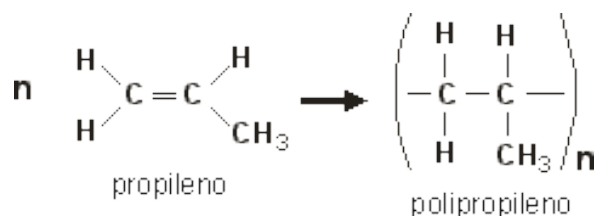
classificados como a classe de polímeros que, uma vez finalizado o processo de conformação, não apresenta retorno ao estado inicial, mesmo quando é aplicado calor; ou seja, os termofixos apresentam uma transformação irreversível para o uso que não permite reprocessamento do artefato final. Em relação aos termoplásticos, esses materiais geralmente tem uma melhor estabilidade dimensional, tem uma dureza mais elevada e são, conseqüentemente, mais frágeis (SMITH; HASHEMI, 2012).

Os polímeros termoplásticos, por sua vez, mesmo após a conformação final, são perfeitamente reprocessáveis, pois, uma vez aplicado calor podem fundir, se liquefazer e voltar ao estado rígido quando resfriados. Contudo, o reprocessamento contínuo ocasiona a perda de propriedades físicas e químicas do material, pois a cada novo processamento maior é o nível de degradação. Os termoplásticos mais comuns são o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) (CALLISTER JR., 2012; RODOLFO JÚNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006).

1.1.1 Polipropileno (PP)

Conhecer as propriedades físicas e químicas dos materiais é algo de extrema importância para a determinação de sua aplicação. Sabe-se que tais propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura, ligações químicas etc. Em se tratando do PP, ele é formado a partir da polimerização do propileno (C_3H_6), o segundo alceno mais simples da função orgânica dos hidrocarbonetos. A cada dois átomos de carbono da cadeia principal, há um grupamento de metila (CH_3), conforme demonstrado na Figura 2 (ROSSINI, 2005).

Figura 2 - Estrutura do polipropileno (PP) gerado



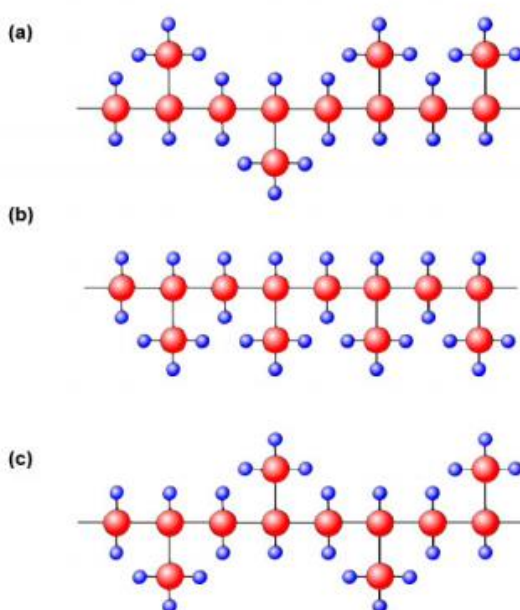
Fonte: MUNDO VESTIBULAR, 2020.

O polipropileno, PP, é um dos três polímeros mais produzidos comercialmente. A abundância de PP é explicada pela variedade e versatilidade em aplicações tão diversas como

filme em fraldas descartáveis, aventais hospitalares, recipientes descartáveis para alimentos e componentes automotivos, além de aplicações como fibras em tapetes, tecidos para móveis e cordéis etc. (CHARLES JR., 2003).

A síntese do PP pode conduzir a três formas estruturais: atática, isotática e sindiotática. Quando a estrutura não apresenta regularidade em relação à disposição dos grupos metila, o PP é chamado de atático, conforme ilustrado na figura 3(a). No PP isotático, os grupos metila aparecem todos organizados no mesmo lado e no mesmo plano ao longo da cadeia polimérica, conforme ilustrado na figura 3(b). Por fim, quando os grupos metila apresentam-se acima e abaixo do plano da cadeia polimérica, de maneira alternada, temos o PP sindiotático, conforme figura 3(c) (MAIER; CALAFUT, 1998).

Figura 3 - Estruturas isoméricas do polipropileno: (a) atático; (b) isotático; e, (c) sindiotático



Fonte: CUNHA, 2010.

O catalisador do tipo Ziegler-Natta é utilizado para a produção de polipropilenos sindiotáticos e isotáticos. Em razão da formação de arranjos cristalinos regulares, esses polipropilenos são cristalinos; embora, o PP isotático apresente um maior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas em relação à rigidez e resistência à tração. O PP sindiotático é menos rígido e apresenta menor ponto de fusão, porém apresenta

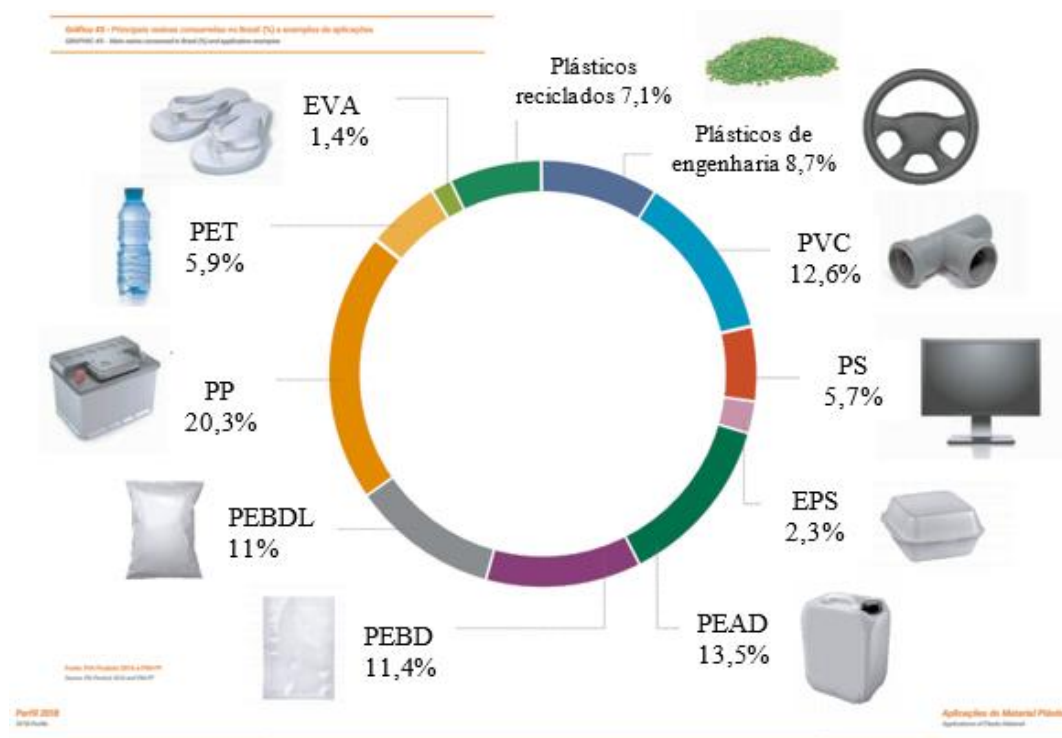
melhor resistência ao impacto. Mesmo não sendo produzido pelo catalisador Ziegler-Natta, o PP atático, com estrutura quase totalmente amorfa, é o mais flexível e macio, encontrando uso em adesivos e selantes (MAIER; CALAFUT, 1998).

1.1.2 Aplicações do polipropileno e sua utilização no Brasil

O polipropileno é largamente utilizado no mundo e suas principais vantagens são: baixo custo; elevada resistência química com poucos solventes orgânicos capazes de solubilizá-lo à temperatura ambiente; fácil modelagem; alta resistência à fratura por flexão ou fadiga “stress cracking”; excelente resistência ao impacto, acima de 15° C; e, ótima estabilidade térmica (GRUPO RPF, 2018).

Para se ter ideia da importância do polipropileno no mercado brasileiro, a Figura 4, divulgada pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), mostra o PP como a resina mais consumida no Brasil no ano de 2018, apresentando 20,3% de todo o mercado das resinas.

Figura 4 - Percentagens de consumo das principais resinas termoplásticas no Brasil, exemplos de algumas aplicações



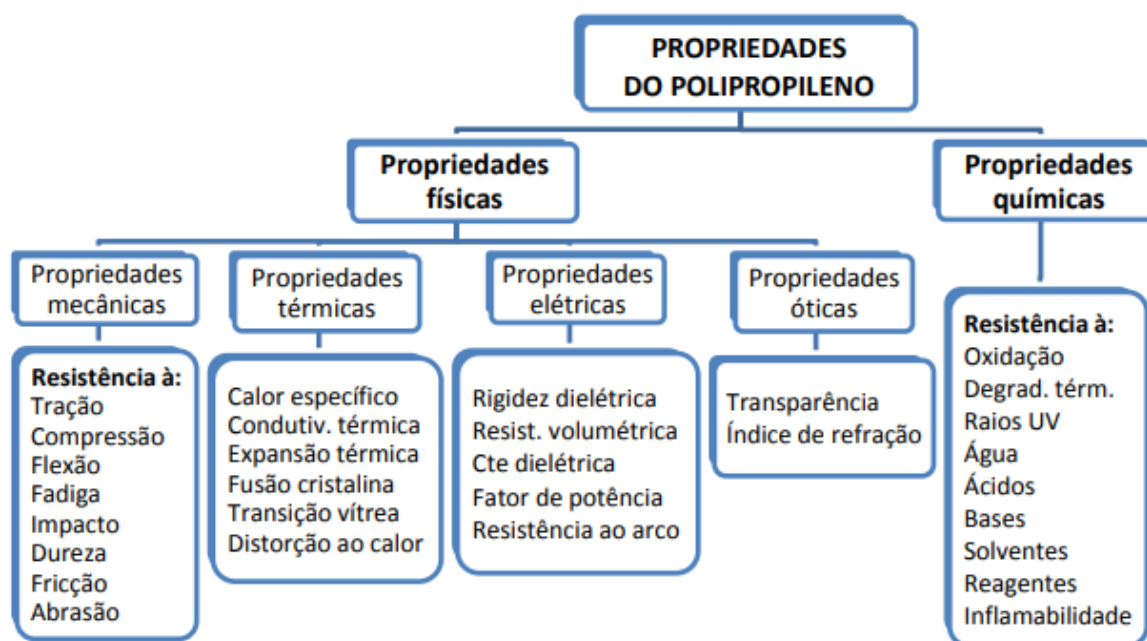
Fonte: ABIPLAST, 2018.

1.1.3. Propriedades do polipropileno

Como qualquer outro material, o PP pode ser submetido à ataques químicos ou à esforços externos de atuação. A forma de resposta do mesmo a essas solicitações está diretamente relacionada com suas propriedades (MANRICH, 2004).

As propriedades podem ser divididas em dois grupos: químicas e físicas, ambas com suas respectivas variações. A principal diferença é que nas propriedades físicas a modificação da estrutura do material não ocorre a nível molecular. Para melhor visualização, a Figura 5 mostra um fluxograma da divisão dessas propriedades.

Figura 5 - Fluxograma das divisões das propriedades do PP



Fonte: MACHADO JÚNIOR, 2017.

Além das propriedades citadas, há também a propriedade físico-química complementado as abordadas anteriormente. A físico-química tem relação apenas com a permeabilidade a vapores e gases (MANO, 1991; ALBUQUERQUE, 2001).

Apesar de existir uma grande quantidade de propriedades para o PP que podem ser analisadas, apenas aquelas relacionadas aos ensaios realizados na parte experimental serão abordadas nesta dissertação.

Os ensaios mecânicos são de grande valia, uma vez que é possível comparar o resultado do PP misturado com materiais reciclados, aditivos e/ou outras substâncias, com os resultados do PP puro. As alterações das características e do comportamento são essenciais para especificar as aplicações, pois é desejável o melhor desempenho e durabilidade. A título de complementação e informação, as Tabelas 1 a 3 apresentam as características gerais do polipropileno comercial.

Tabela 1 - Propriedades físicas do polipropileno

Propriedades físicas	Unidades	Normas	Valores
Massa específica	g/cm ³	DIN 53479	0,91
		ASTM D792	
		ISO 1183	
Temperatura mínima e máxima em uso contínuo	°C	-	-10 e +100
Absorção de umidade até equilíbrio a 23°C c/UR 50%	%	DIN 53715	0
Absorção de água até a saturação	%	DIN 53495	0
		ASTM D570	

Fonte: Adaptado pelo autor de INCOMPLAST, [s.d.].

Tabela 2 - Propriedades térmicas do polipropileno

Propriedades térmicas	Unidades	Norma	Valores
Calor específico a 23°C	J/K.g	-	1,7
Condutividade térmica a 23°C	W/K.m	DIN 52612	0,25
Coefficiente linear de expansão térmica a 23°C	10 ⁻⁶ /K	-	150
Temperatura máxima de uso em curto período	°C	-	120
Ponto de fusão	°C	DIN 53736	165
Temperatura de transição vítrea	°C	DIN 53736	-18

Fonte: Adaptado pelo autor de INCOMPLAST, [s.d.].

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas através de muitos dos mesmos parâmetros usados para os metais, isto é, do módulo de elasticidade, do limite de escoamento e do limite de resistência à tração. As características mecânicas dos polímeros, em

sua maioria, são muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura, e à natureza química do ambiente (a presença de água, oxigênio, solventes orgânicos, etc.) (CALLISTER JR., 2012).

Para os polímeros são necessárias algumas modificações nas técnicas de ensaio e nas configurações dos corpos de prova em relação àquelas usadas para os metais. Os valores das propriedades mecânicas dos polímeros são geralmente obtidos através de ensaios mecânicos padronizados pela American Society Standard Material (ASTM), norma ASTM D 638 (apenas para a avaliação das propriedades mecânicas de tração), que é equivalente à ISO 527-1 (CALLISTER JR., 2012).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do polipropileno

Propriedades mecânicas	Unidades	Norma	Valores
Tensão de escoamento à tração	MPa	DIN 53455	35
		ASTM D638	
		ISO R 527	
Tensão de ruptura à compressão	MPa	ASTM D695	60
Tensão de ruptura à flexão	MPa	ASTM D790	40
Módulo de elasticidade à tração	MPa	DIN 53457	1100
		ASTM D638	
		ISO R 527	
Módulo de elasticidade à compressão	MPa	ASTM D695	1030
Módulo de elasticidade à flexão	MPa	DIN 53457	1300
		ASTM D790	
Alongamento até a ruptura	%	DIN 53452	600
		ASTM D638	
		ISO R 527	
Dureza Rockwell	-	ASTM D785	R64
		ISO 2039-2	
Resistência à penetração de esfera	MPa	DIN 53456	75
		ISO 2039	
Tensão de fluência com 1% deformação em 1000h	MPa	DIN 53444	4
		ISO R 899	

Fonte: Adaptado pelo autor de INCOMPLAST, [s.d.].

1.2 Degradação

Degradação é uma reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse”, entende-se a

característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, entre outros (DE PAOLI, 2008).

As propriedades dos materiais poliméricos são derivadas do comprimento (massa molar) e da existência de entrelaçamentos das cadeias poliméricas, e não de ligações que as constroem ou de qualquer propriedade especial dos átomos (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005). Com isso, os polímeros apresentam propriedades mais sensíveis a temperatura e ao tempo do que metais e cerâmicas, por exemplo. A degradação destes materiais 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).

O processo de degradação polimérica envolve um processo físico-químico, ou seja, envolve tanto fenômenos físicos quanto fenômenos químicos. Além do mais, é possível uma grande variedade de reações e de consequências adversas para que a degradação dos polímeros ocorra. A deterioração pode ocorrer por inchaço ou por dissolução em solventes. Além disso, é possível a ruptura de ligações covalentes como resultado da energia térmica, da radiação e de reações químicas, normalmente com uma redução concomitante na integridade mecânica. Devido à complexidade química dos polímeros, seus mecanismos de degradação não são bem compreendidos (CALLISTER JR., 2012).

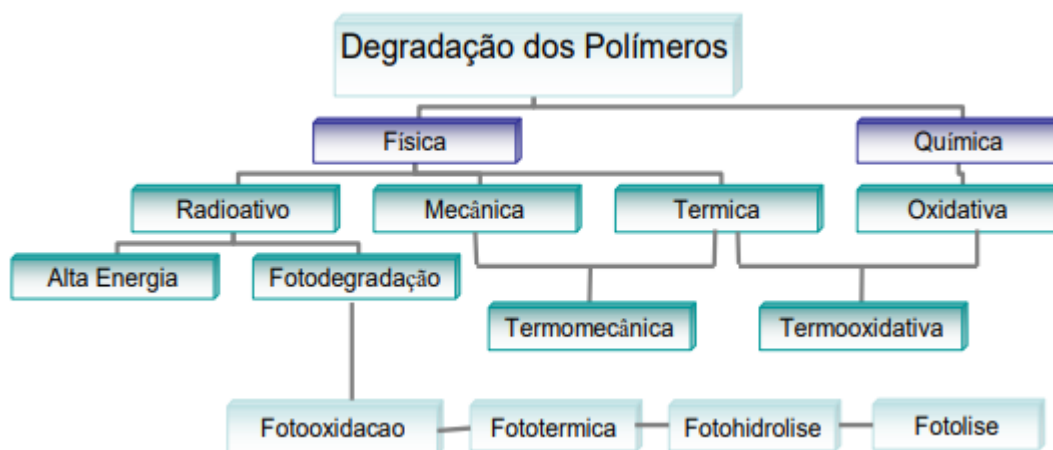
A ocorrência da degradação na maioria das vezes é de maneira simultânea com mais de um processo como a degradação foto-oxidativa, termo-hidrolítica, termo-oxidativa etc. Por exemplo, ao longo do processamento pode ocorrer degradação mecânica, térmica e oxidativa; enquanto, durante exposição natural ocorrem foto-oxidação, termo-oxidação e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra das cadeias, macrorradicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar à formação de ramificações, reticulações, redução na massa molecular ou até mesmo a despolimerização. O conhecimento da degradação sofrida pelo material torna-se essencial, uma vez que as propriedades dos polímeros serão determinadas pelo arranjo físico e as massas moleculares “finais” (RABELLO, 2000; BATALIOTTI, 2016).

As degradações que apresentam relação direta com esta investigação experimental serão abordadas de maneira mais explícita nos próximos tópicos e são elas: **oxidativa** (induzida

por ação do oxigênio) e **foto-oxidativa** (induzida pela combinação da ação da luz com oxigênio).

A Figura 6 mostra os tipos de degradações através de um fluxograma.

Figura 6 - Tipos de degradações poliméricas



Fonte: FERNANDES, 2009.

1.2.1 Degradação oxidativa

Sabe-se que a degradação térmica faz com que limitações sejam impostas para aplicações dos materiais poliméricos em temperaturas elevadas, assim como durante o processamento. Contudo, apesar das restrições mencionadas, sua relevância em relação a aplicações que se encontram em temperatura ambiente é pouca, em especial quando o meio de aplicação tem contato com o ar. Na maior parte dos polímeros, a abordagem da estabilidade avaliada por longos períodos é determinada pela sua resistência à oxidação (GEUSKENS, 1991; BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

Há temperaturas em que a degradação térmica não é considerável e caso ocorra reações entre polímero e oxigênio nessas temperaturas, diz-se que ocorreu oxidação. Existe uma distinção entre oxidação e combustão, onde a combustão pode ser definida como a reação entre o oxigênio e produtos voláteis oriundos da decomposição térmica do polímero. Como resultado, em situações em que há a presença de fogo, a degradação é vista como uma mistura tida como complexa de combustão e oxidação, sendo dependente do polímero utilizado e das condições de degradação (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

Caracteristicamente a oxidação é uma reação que ocorre de maneira muito lenta, entre um sólido (possivelmente semicristalino) – o polímero – e o gás oxigênio. Conquanto em alguns lugares sua descrição aparenta ser simples, na verdade é observada uma cinética considerada complexa delineada por uma série de modelos teóricos. A degradação térmica apresenta diferenças como reações de oxidação ocorrendo em semanas ou anos, produção de voláteis desprezíveis e a difusão através do polímero é demandada (RABELLO, 2000; BILLINGHAM, 2002).

Ocorre uma variação em relação as condições sob as quais a oxidação pode ocorrer, entretanto, dois casos devem ser ressaltados. No primeiro caso, a oxidação ocorre durante o processamento do polímero, no momento em que a temperatura é alta e “pontos quentes” (*hot-spots*) são presentes no material, provenientes do cisalhamento. O polímero encontra-se fundido, apresentando uma baixa concentração de oxigênio e ao mesmo tempo um alto nível de cisalhamento, possibilitando a formação de radicais por cisão mecanoquímica das cadeias poliméricas. Já no segundo caso, a ocorrência é em condições normais de aplicabilidade, apresentando estado sólido com reações lentas e havendo saturação de oxigênio; além disso, é admissível a exposição a radiação UV, poluentes atmosféricos etc (BILLINGHAM, 2002; NGUYEN, 2005).

1.2.2 Degradação foto-oxidativa

A degradação foto-oxidativa pode ser classificada como a degradação de um polímero através de um evento abiótico, resumindo-se a mudanças das moléculas na cadeia polimérica quando este é exposto à radiação ultravioleta em ambientes com a presença de oxigênio. Sua inicialização ocorre com a incidência da luz sobre o polímero, fazendo com que as moléculas apresentem um estado de excitação eletrônica. A radiação UV mais prejudicial situa-se na faixa de comprimentos de onda entre 200 a 400 nm, e a sua fonte mais importante é a radiação solar ($\lambda > 290$ nm) (SADI; FECHINE; DEMARQUETTE, 2010).

Em se tratando desse processo, a transição eletrônica ocorre de maneira mais fácil quando a luz é absorvida por algumas estruturas químicas, podendo então, permitir a desestabilização da cadeia. Esses grupos são conhecidos como cromóforos (SADI; FECHINE; DEMARQUETTE, 2010). Logo após essa ocorrência, a molécula passará para um estado mais excitado de energia, e sua energia será dissipada pelos processos a seguir:

- a) Radioativo: luminescência (fluorescência e fosforescência);

- b) Não radioativo: conversão interna e cruzamento entre sistemas;
- c) Supressão de energia;
- d) Processo de dissociação (clivagem).

Tais processos podem gerar cisões de ligações químicas e dar início ao processo degradativo. O tempo de vida dos estados eletronicamente excitados é um fator de extrema importância, uma vez que é através dele que se decide qual processo ocorrerá, conforme resume a Tabela 4 (RABEK, 1995).

A Figura 7 apresenta um esquema dos possíveis fenômenos fotofísicos em moléculas excitadas.

Tabela 4 - Tempo de vida dos processos fotofísicos.

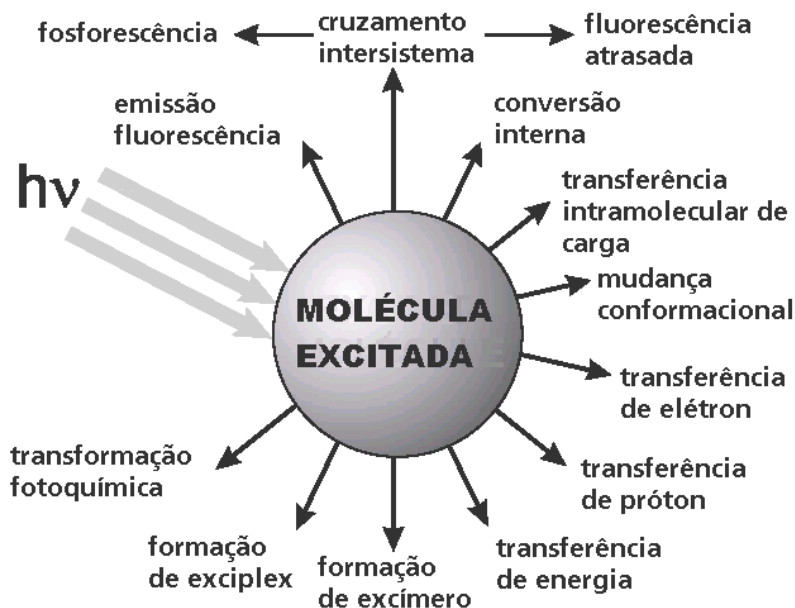
Etapa	Processo	Tempo de vida (s)
1- Excitação	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15}
2- Conversão interna	$S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	10^{-11} a 10^{-14}
3- Emissão fluorescente	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$	10^{-6} a 10^{-11}
4- Cruzamento intersistema	$S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$	10^{-8} a 10^{-11}
5- Cruzamento intersistema	$T_1 \rightarrow T_0 + \Delta$	10^{-11} a 10^{-14}
6- Emissão fosforescente	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_p$	10^2 a 10^3

Fonte: RABEK, 1995.

Os processos apresentam diferentes tempos de vida, e quanto menor for esse tempo maior será a probabilidade de ocorrência do mesmo (RABEK, 1995). A degradação do polímero só ocorrerá quando o processo de clivagem acontecer e conseqüentemente as reações químicas de degradação terão início.

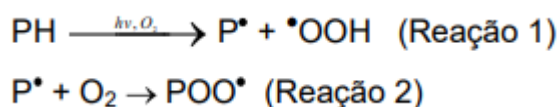
De acordo com Rabek (1995), o processo de degradação ocorre em 3 etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação tem início com a absorção da radiação, reação do radical livre formado com o oxigênio e a formação de novos radicais livres. Os polímeros que contém grupos cromóforos formam um macroradical alquila ($P\bullet$) resultante da quebra da ligação entre os carbonos (reação 1 da Figura 8). Dessa forma o macroradical ($P\bullet$) reage com o oxigênio gerando o radical peroxila ($POO\bullet$) (reação 2 da Figura 8).

Figura 7 - Fenômenos fotofísicos em moléculas excitadas



Fonte: GLOGAUER, 2004.

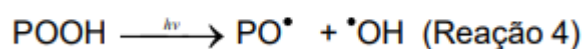
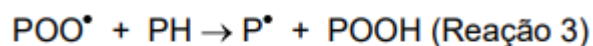
Figura 8 - Reações iniciais de degradação



Fonte: FERNANDES, 2009.

A partir do radical peroxila inicia-se a etapa de propagação. Esse radical propaga a reação de degradação reagindo com o hidrogênio da mesma molécula, formando um outro macroradical e um hidroperóxido (reação 3 da Figura 9). Em seguida, ocorre a decomposição do hidroperóxido, formado na reação 3, em um radical de alcoxila ($\text{PO}\cdot$) e um radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (reação 4 da Figura 9). As mudanças na estrutura molecular dos polímeros são oriundas dos hidroperóxidos e de seus produtos de decomposição, refletindo assim nas mudanças físicas como, por exemplo, a perda da transparência e amarelamento e em perdas nas propriedades mecânicas (MARTINS, 1999).

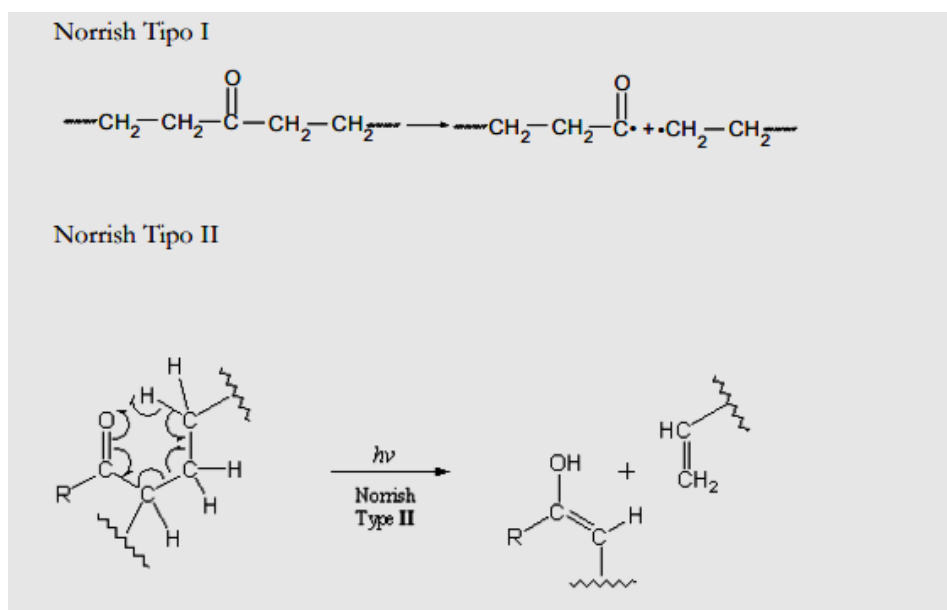
Figura 9 - Reações de propagação de degradação



Fonte: FERNANDES, 2009.

Após todo esse processo, grupos carbonilas poderão ser formados. A formação desses grupos faz com que ocorra a fotólise, e a mesma é capaz de absorver a radiação UV. A fotólise da cetona tem origem através de duas reações chamadas de Norrish I e II (Figura 10). Deste modo, ocorre o rompimento da cadeia principal e, conseqüentemente, as propriedades físicas do polímero sofrem modificações com uma diminuição considerável da resistência mecânica e a fragilização do material (MARTINS, 1999).

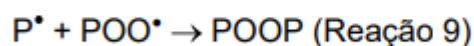
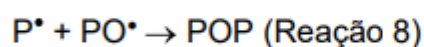
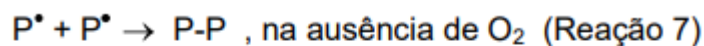
Figura 10 - Reações de degradação do tipo Norrish



Fonte: FERNANDES, 2009.

Por fim ocorre a última etapa: a terminação. O material polimérico apresenta uma grande concentração de radicais, e esses podem se recombinar formando grupos não radicalares e interromper o processo degradativo. As reações finais podem ocorrer de muitas maneiras, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Reações finais de degradação



Fonte: FERNANDES, 2009.

É evidente que a degradação tem relação direta com o tipo de polímero e principalmente com a radiação a qual esse polímero foi submetido. Como mencionado nos parágrafos anteriores, apesar do comprimento de onda da radiação UV que incide na Terra ser maior do que 290 nm, a presença dos grupos cromóforos permitem a degradação. Encontram-se nesse grupo as poliolefinas, poliamidas e poliacetais (FERNANDES, 2009).

1.2.3 Sistemas de estabilização

Os polímeros estão sujeitos a degradação em vários estágios da sua vida útil. O envelhecimento de materiais poliméricos pode ser substancialmente retardado ou mesmo inibido por duas formas: a modificação do próprio material através, por exemplo da copolimerização com comonômeros estabilizantes; ou, a adição de estabilizantes como materiais de sua composição (GUGUMUS,1995; SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 1988).

Devido à flexibilidade do procedimento, entre outros motivos, a adição de estabilizantes é a forma mais utilizada para o aumento do tempo de vida útil. A incorporação geralmente é feita durante ou logo após a polimerização, conferindo estabilidade também durante o armazenamento e mistura do material. Antes do processamento, entretanto, pode-se aumentar a dosagem de estabilizantes em função da severidade do processamento, da vida útil desejável do produto e da aplicação. Todavia, é de extrema importância o conhecimento dos mecanismos de degradação, a fim de que a escolha e a aplicação do estabilizante possam ser adequadas ao material polimérico (GUGUMUS,1995; SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 1988).

Algumas características fundamentais que os estabilizantes devem apresentar são: estabilidade à luz, ao calor, umidade, oxigênio etc. Também é comum serem não voláteis, insípidos e inodoros. Um estabilizante classificado como “bom” não deve migrar através da matriz polimérica, além de apresentar compatibilidade com os polímeros e os aditivos de sua formulação. As principais técnicas de estabilização utilizadas para inibição da fotodegradação dos polímeros envolvem o uso de (WYPYCH,1990):

- a) Bloqueadores de radiação UV;
- b) Absorvedores de radiação UV;
- c) Desativadores de estados fotoexcitados (*quenchers*) e de radicais livres;
- d) Compostos para decomposição de hidroperóxidos.

1.2.4 Mecanismos de estabilização

Tanto os foto-estabilizantes quanto os termoestabilizantes desempenham um papel de grande importância para a maioria das composições poliméricas. Os foto-estabilizantes tem o papel de proteger os polímeros contra a foto-oxidação, como já mencionado. Já os termoestabilizantes atuam na formação de grupos cromóforos, durante o processamento ou decompondo hidroperóxidos; e, posteriormente, reagem com os radicais peróxi, finalizando a cadeia cinética (MALIK; TUAN; SPIRIK, 1995; RABELLO, 2000).

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em primários e secundários, nomenclatura com relação a atuação no mecanismo químico degradativo. Os estabilizantes térmicos primários ou bloqueadores de radicais são fenóis estericamente bloqueados ou aminas aromáticas secundárias e atuam interrompendo a reação de propagação. Um estabilizante térmico primário (AH) reage no lugar de PH na reação de propagação formando um radical A•, muito menos reativo do que P•, interrompendo a reação em cadeia (ver Figura 8). Ele age de maneira competitiva nesta reação e além disso pode participar da etapa de terminação por recombinação de radicais (MALIK; TUAN; SPIRIK, 1995; RABELLO, 2000).

Os estabilizantes térmicos secundários ou decompositores de hidroperóxidos são tioéteres, fosfitos ou fosfonitos e atuam reagindo com os hidroperóxidos por mecanismo iônico para formar não radicais. A combinação de estabilizantes térmicos primários e secundários é frequentemente utilizada, resultando em um efeito sinérgico (MALIK; TUAN; SPIRIK, 1995).

1.2.5 Bloqueio da radiação UV

Os bloqueadores de radiação UV, também chamados de “agentes de ocultação” ou “UV *screeners*”, atuam basicamente na superfície do material e não têm necessariamente atividades químicas para retradar a foto-oxidação. 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, por exemplo) e cargas minerais (talco, por exemplo) (GUGUMUS, 1995; RABELLO, 2000).

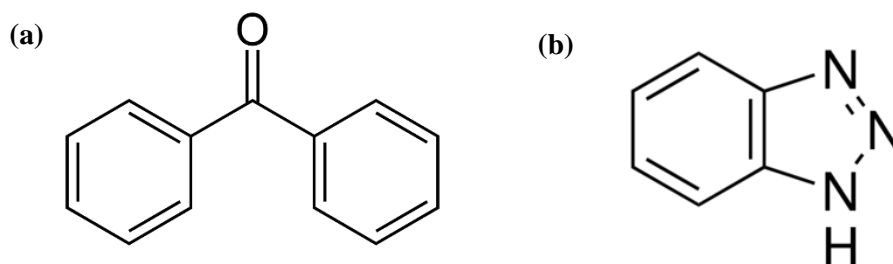
Fatores como a concentração, a granulometria e a cor, têm relação com a ação protetora dos pigmentos. Quanto maior for a concentração do pigmento, maior será a proteção; entretanto, há uma relação também com o tamanho da partícula. Pigmentos na cor branca são capazes de refletir a maior parte dos comprimentos de onda da radiação solar, enquanto os pigmentos coloridos absorvem de maneira seletiva os comprimentos de onda que podem afetar a superfície do material polimérico (GUGUMUS, 1995; RABELLO, 2000).

1.2.6 Absorção de radiação UV

Os aditivos atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa do ultravioleta, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. O mecanismo de dissipação de energia dos absorvedores é basicamente similiar, independente da sua composição química; entretanto, cada polímero apresenta uma determinada faixa de absorção, especificando o tipo de absorvedor para atuar na faixa mais prejudicial de absorção (MALIK; TUAN; SPIRIK, 1995).

As principais classes dos absorvedores de UV são as benzofenonas e as benzotriazolas (Figura 12). Sua ação é baseada nas formas tautoméricas que existem no estado padrão. As 2-hidroxibenzofenonas, em geral, existem na forma ceto e mudam para a forma enólica no momento da absorção da energia. A radiação absorvida é dissipada na forma de calor levando o absorvedor de UV à sua forma ceto original, sem que aconteça a decomposição química do estabilizante (MALIK; TUAN; SPIRIK, 1995).

Figura 12 - Estruturas químicas – (a) benzofenona; e, (b) benzotrizola.



Fonte: O autor, 2021.

1.2.7 Desativação dos estados excitados e de radicais livres

Em presença do *quencher* o estado excitado do grupo cromóforo é desativado e a molécula volta ao seu estado fundamental. Neste processo a energia absorvida é liberada na forma de calor ou outro tipo de radiação (como fluorescente) e as moléculas destes estabilizantes não são consumidas. O mecanismo de transferência de energia ainda não é completamente entendido, 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 estabilidade dependerá da concentração (e distribuição) do aditivo e do tempo de vida do grupo cromóforo excitado (RABELLO, 2000).

1.2.8 Decomposição de hidroperóxidos

A decomposição de peróxidos em produtos inativos é um importante método de estabilização de poliolefinas, pois previne a geração de radicais. Os hidroperóxidos são fotoiniciadores mais potentes que os grupos carbonila e sua decomposição pode ser conseguida pela reação com fosfitos (triésteres de ácido fosfórico), sulfitos (tioéteres e ésteres de ácido tiodipropiônico), quelatos de níquel, entre outros (WHITE, 1994; RABELLO, 2000).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para a presente Dissertação foram utilizados como insumos: o polipropileno reciclado comercial (PP rec.); óleos vegetais de castanha do Brasil (OCB), semente de uva (OSU) e mamona (OMAM).

O polipropileno reciclado, codificação comercial PPH.210.40.T, foi adquirido junto à empresa Plastimil – Inovações em Compostos e Reciclados – da cidade de Vinhedo, SP. Segundo a fabricante, a família PPH corresponde à termoplásticos formulados através de polimerização do propeno, o que permite maior rigidez em relação aos copolímeros. O PPH.210.40.T exibe uma coloração preta, formato em grãos (sacos de 25kg) e é adequado para a obtenção de peças automotivas por processamento via injeção. A Tabela 5 apresenta os dados deste produto de acordo com o fabricante.

Tabela 5 - 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)	12g/10min
Densidade (ASTM D 792)	1,2g/cm ³
Teor de carga (FT-IT-18; 670° C; 40 min)	40%
Concentração (FT-IT-45)	0,7%
Envelhecimento (Estufa; 150° C)	> 700h
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 (OCB) foi comprado junto à empresa Quinarí localizada em Ponta Grossa, PR. OCB é um óleo rico em ácidos graxos insaturados (ácido oleico, 38%; e ácido linoleico, 35%), amirina e nutrientes essenciais nos processos bioquímicos de formação do tecido epitelial. Estão presentes as vitaminas A e E, zinco, em quantidade considerável, que afasta o risco de infecções, além de atuar no crescimento e na cicatrização; e, o selênio, também em quantidade considerável, que fortalece o sistema imunológico, previne tumores e equilibra

a tireoide. Este óleo pode substituir o azeite de oliva na culinária, por causa do seu sabor suave e agradável (CYRINO, 2019).

O óleo de mamona (OMAM) foi comprado junto à empresa Quinarí. OMAM, oposto das sementes, não é tóxico, pois não contém ricina¹. Com aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, é um poderoso adstringente, perfeito para peles oleosas. Entretanto, em razão de suas características laxativas, ele não deve ser utilizado em aplicações alimentícias (CYRINO, 2019).

O óleo de semente de uva (OSU) também foi comprado junto à empresa Quinarí. OSU é um dos óleos com maior concentração de ácidos graxos poli-insaturados, com cerca de 95% de sua composição. Apresenta propriedades atrativas do ponto de vista cosmético e alimentício. OSU tem uma rápida absorção pela pele; é hipoalergênico; não é gorduroso ou pegajoso; ajuda o balancear do pH; e, é rico em vitamina E e proantocianidinas, importantes agentes antioxidantes. Sua capacidade antioxidativa é 50% maior do que a do óleo de gergelim (CYRINO, 2019).

Todos os três óleos vegetais foram usados conforme recebidos, sem sofrerem quaisquer tipos de tratamentos físico-químicos. A Figura 13 mostra a foto dos óleos vegetais em suas embalagens originais.

Figura 13 - Óleos vegetais usados na Dissertação



Fonte: O autor, 2020.

¹A **ricina** é uma proteína presente nas sementes da mamona (*Ricinus communis* L.), considerada uma das mais potentes toxinas de origem vegetal conhecida. Essa proteína é classificada dentro de um grupo especial de proteínas denominadas RIPs (do inglês *Ribosome-Inactivating-Proteins*) ou proteínas inativadoras de ribossomos. As proteínas desse grupo são capazes de entrar nas células e se ligar a ribossomos, paralisando a síntese de proteínas e causando morte da célula. Uma semente de mamona contém ricina suficiente para levar uma criança à morte. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ricina>

2.2 Métodos

2.2.1 Processamento das misturas

O processamento das diferentes composições de PP rec. sem e com a incorporação dos óleos vegetais foi conduzido em extrusora de rosca dupla, marca Leistritz®, modelo ZSE 18 Maxx, conforme mostra a Figura 14. Cada óleo foi adicionado individualmente ao PP rec. em três diferentes teores: 0,5 phr, 1,0 phr e 1,5 phr. A Tabela 6 resume as composições preparadas por extrusão.

Figura 14 - Extrusora de rosca dupla utilizada para a preparação das diferentes composições e PP rec.



Nota: localizada no TECPOL (IPRJ/UERJ)
Fonte: O autor, 2020.

A extrusora é equipada com parafusos de 19 mm e foi selecionada uma taxa de produção de 10 kg/h. O material apresentou boa fluidez e, conseqüentemente, houve um mínimo de desperdício durante o processamento. A fim de se evitar contaminação, somente uma composição foi processada por dia. As condições de extrusão escolhidas foram: velocidade rotacional igual a 100 rpm; e, perfil de temperatura de 180 °C (zona de alimentação) até 220 °C (zona 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 24h e temperatura de 80 °C.

Tabela 6 - As diferentes composições de PP rec. preparadas através do processamento por extrusão

Amostra	Quantidade de óleo vegetal (phr)*
PP rec. puro	-
PP rec. com OCB	0,5
PP rec. com OCB	1,0
PP rec. com OCB	1,5
PP rec. com OSU	0,5
PP rec. com OSU	1,0
PP rec. com OSU	1,5
PP rec. com OMAM	0,5
PP rec. com OMAM	1,0
PP rec. com OMAM	1,5

Legenda: phr = partes por cem partes de resina, ou seja, 0,5 phr, por exemplo, corresponde a 0,5 g de óleo para cada 100 g de resina termoplástica.

Fonte: O autor, 2020.

2.2.2. Fabricação de placas por prensagem a quente

Para a etapa de prensagem foi utilizado um molde metálico específico. O material granulado de cada composição foi espalhado pelo molde e duas placas metálicas quadradas serviram como bases de suporte. A prensa utilizada foi uma Carver®, modelo 3851-00, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 15 - Prensa hidráulica usada para a confecção das placas quadradas



Nota: Prensa localizada no TECPOL (IPRJ/UERJ)

Fonte: O autor, 2020.

O molde apresentava dimensões aproximadas de 15 cm x 15 cm x 3 mm. As seguintes condições de prensagem utilizadas foram: pressão de trabalho de, aproximadamente, 2,2 MPa e temperatura do molde de 200 °C. Após 5 minutos de prensagem, as placas foram retiradas e imediatamente resfriadas em água gelada a 10 °C. Após o resfriamento por 10 minutos, as placas foram extraídas do molde.

2.2.3. Corte dos corpos de prova – fresagem

Todas as placas confeccionadas para as diferentes composições foram cortadas em uma fresadora de bancada Roland®, modelo MDX-40A (ver Figura 15), originando-se corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto, segundo as dimensões previstas em norma técnica ASTM.

As placas prensadas foram fixadas com fita dupla face 3M na mesa de corte do equipamento e, com auxílio de um gabarito desenhado no programa CorelDRAW 5.0™, o corte foi executado. Os parâmetros de trabalho foram: rotação de 9.000 rpm para o *spindle* e velocidade de avanço X/Y de 30 mm/s.

Para os corpos de prova de impacto seguiu-se a norma ASTM D 256 e foram cortados, em média, 10 corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 1,50 cm de largura x 10 cm de comprimento x 3mm de espessura. Para os corpos de prova de tração seguiu-se a norma ASTM D 638 e foram cortados, em média, 10 corpos de prova formato V com as seguintes dimensões: 1,50 cm de largura x 10 cm de comprimento x 3 mm de espessura.

Figura 16 - Fresadora de bancada localizada no Laboratório de Elastômeros (IPRJ/UERJ)

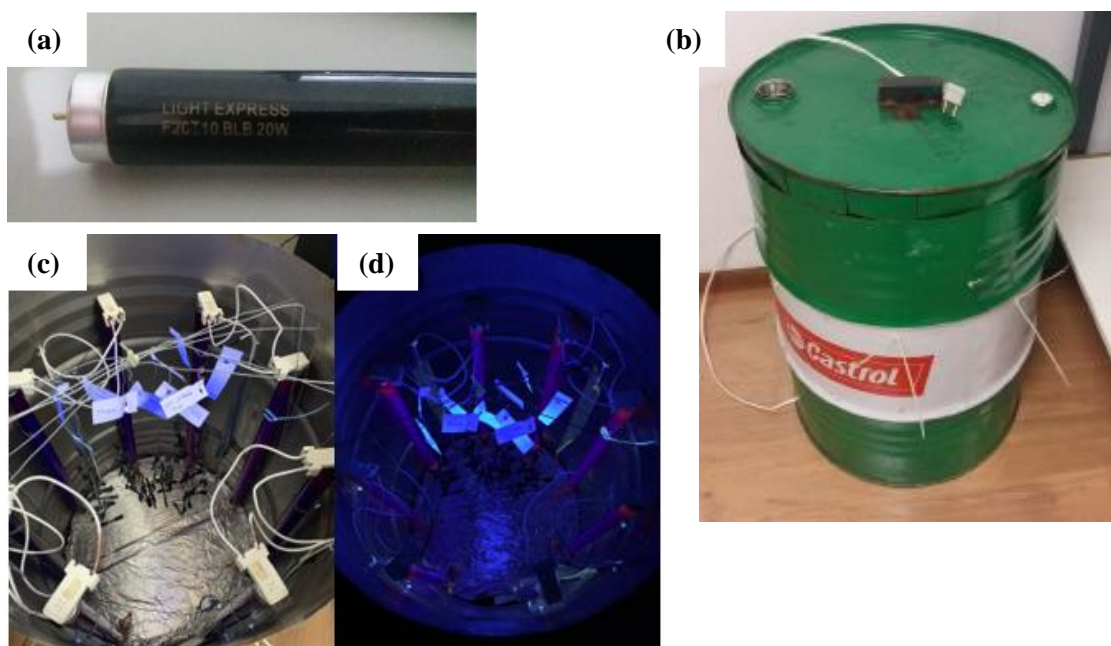


Fonte: O autor, 2020.

2.2.4. Exposição dos corpos de prova à radiação ultravioleta (UV)

Os ensaios de envelhecimento de polímeros através de radiação UV apresentam como obstáculo a necessidade de equipamentos específicos para sua execução. Existem modelos disponíveis no mercado de câmaras de UV, porém Cyrino (2019) construiu uma câmara experimental de baixo custo. Uma vez que o aparato se mostrou eficiente em operação, ele foi também usado nesta Dissertação. Os detalhes específicos da construção podem ser encontrados em Cyrino (2019). Assim, apenas nos limitamos a apresentar, na Figura 16, a câmara de UV empregada em nosso estudo.

Figura 17 - Câmara experimental de UV construída por Cyrino (2019).



Legenda: usada nesta Dissertação. (a) Lâmpada fluorescente UVA de bulbo negro, marca LIGHT EXPRESS®, modelo F20T8BLB, potência de 20 W e comprimento de onda de 365 nm; (b) Visão frontal da câmara experimental montada no interior de um tambor de óleo combustível de 50 L; (c) Visão interna da câmara com a disposição das lâmpadas de UV e corpos de prova dispostos no centro; e, (d) Visão interna da câmara de UV em funcionamento antes de ser fechada
Fonte: O autor, 2020.

Dez corpos de prova de cada teste (impacto e tração) e 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.

2.2.5. Determinação das propriedades mecânicas de tração

Os ensaios de tração foram efetuados em Máquina Universal de Ensaio SHIMADZU AG-X Plus e o ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D638. A velocidade de afastamento das garras foi de 1 mm/min. A célula de carga utilizada foi de 5 kN. Os corpos de prova foram ensaiados e os resultados obtidos foram interpretados e analisados através do software TRAPEZIUM que acompanha o equipamento.

2.2.6. Determinação das propriedades mecânicas de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) utilizando um ensaio do tipo Izod. O equipamento CEAST 9050 foi empregado para obtenção dos dados. A energia máxima do martelo foi de 0,5J.

Para a realização do ensaio de impacto, todos os corpos de prova receberam um entalhe com aproximadamente 2 milímetros de profundidade. Logo após os corpos de prova foram submetidos a um ambiente com temperatura controlada em aproximadamente 23°C por 72 horas. Os corpos de prova tiveram suas respectivas espessuras medidas e esses dados alimentaram o equipamento do ensaio.

2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise detalhada da morfologia dos polímeros, as superfícies dos corpos de prova fraturados durante o ensaio de impacto foram avaliadas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM3000. Uma voltagem de aceleração de 15 kV foi empregada e as diferentes amostras não sofreram metalização. Os aumentos utilizados foram de 100 vezes e 1000 vezes. O equipamento encontra-se no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ).

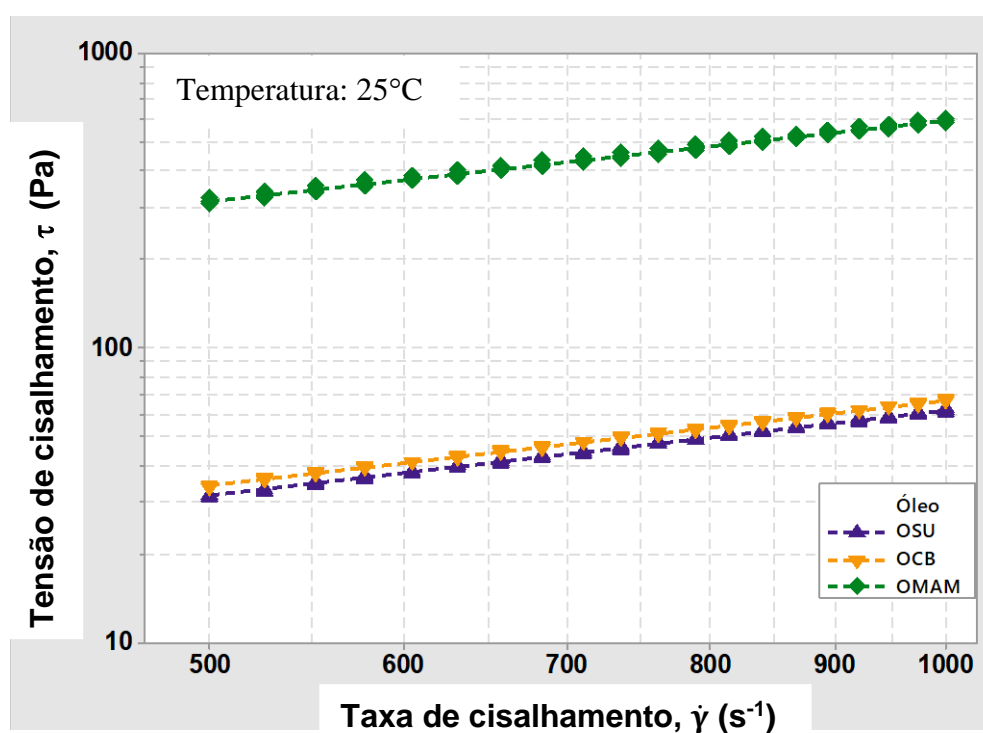
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos óleos vegetais

A metodologia utilizada nos ensaios de caracterização dos óleos vegetais pode ser encontrada em detalhes em Esteves (2018). Os resultados reproduzidos a seguir guardam importância para a compreensão dos dados experimentais obtidos nessa Dissertação.

Na Figura 17 são apresentados os resultados experimentais da reometria, obtidos em um reômetro de cilindros coaxiais, para os óleos vegetais de semente de uva (OSU), castanha do Brasil (OCB) e de mamona (OMAM).

Figura 18 - Dados reológicos dos óleos vegetais obtidos em reômetro de cilindros coaxiais



Fonte: ESTEVES, 2018.

As relações entre tensão e taxas de deformação definem reologicamente um material; logo, podem apresentar diferentes formas de acordo com o tipo de material. Quando um determinado fluido apresenta uma relação constante, independentemente da deformação e do tempo, esse tipo de fluido é chamado de **Newtoniano** ou com comportamento Newtoniano (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Desta forma, a Figura 17 apresenta os três óleos vegetais, dentro das condições de análise adotadas, comportando-se como fluidos Newtonianos. Assim, a equação constitutiva mais simples para líquidos puramente viscosos, aquela em que o tensor tensão é proporcional à taxa de cisalhamento, é dada por:

$$\tau_{ij} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{ij} \quad (1)$$

onde: a constante de proporcionalidade μ é chamada de viscosidade Newtoniana ou simplesmente viscosidade. Esse parâmetro representa a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material. Quanto maior a viscosidade de um material, maior será a sua resistência ao escoamento, ou seja, mais lentamente flui o líquido (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; CHANG; GOLDSBY, 2013).

Os líquidos que têm grandes forças intermoleculares têm também viscosidades mais altas do que os têm forças intermoleculares mais fracas (CHANG; GOLDSBY, 2013) e na Tabela 7 são apresentados os valores de μ para os diferentes óleos. O parâmetro μ foi estimado a partir da Equação 1 e corresponde à inclinação da reta obtida por regressão linear.

Tabela 7 - Valores estimados para a viscosidade dos óleos vegetais em 25°C, segundo a Equação 1

Óleo vegetal	Viscosidade (cP)*	CV**
Semente de uva (OSU)	62,5 ± 1,3	2,1%
Castanha do Brasil (OCB)	68,0 ± 1,0	1,5%
Mamona (OMAM)	620,0 ± 18,0	2,9%

Legenda: *1 Pa*s = 10³ cP

**CV = coeficiente de variação, o qual descreve o desvio padrão de um conjunto de dados como uma porcentagem da média. $CV = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) \times 100\%$. O desvio padrão (s) é uma medida que indica a dispersão dos dados dentro de uma amostra com relação à média.

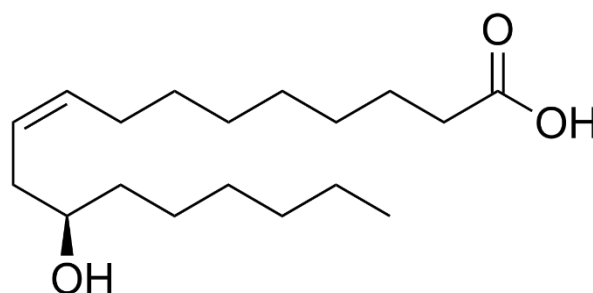
Fonte: LARSON; FARBER, 2016.

Os dados da Tabela 7 indicam que óleo de castanha do Brasil é ligeiramente mais viscoso que o óleo de semente de uva. Contudo, o óleo de mamona destaca-se por demonstrar uma viscosidade muito maior que do que os demais. Uma vez que o principal constituinte de

OMAM, cerca de 90%, é o ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico), a presença de grande quantidade de grupamentos hidroxila acabou por produzir forças intermoleculares de muito maior magnitude do que nos demais óleos, o que levou, portanto, ao maior valor de μ .

De acordo com Chang e Goldsby (2013), o tipo mais forte de interação intermolecular é a ligação de hidrogênio, um tipo especial de interação dipolo-dipolo entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar, como N – H, O – H ou F – H, e um átomo eletronegativo de O, N ou F. Esta interação é representada por: A – H ... : B ou A – H ... : A, onde A e B representam O, N ou F; A – H é uma molécula ou parte de uma molécula, e B é uma parte de outra molécula; a linha tracejada representa a ligação de hidrogênio. Normalmente, os três átomos ficam em linha reta, mas há casos em que o ângulo AHB (ou AHA) pode apresentar desvios à linearidade que chegam até 30°. A Figura 18 apresenta a estrutura química do ácido ricinoleico e permite corroborar a relação entre a elevada viscosidade de OMAM e a presença de ligações de hidrogênio, como forças intermoleculares expressivas.

Figura 19 - Estrutura química do ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico), o principal componente do óleo de mamona



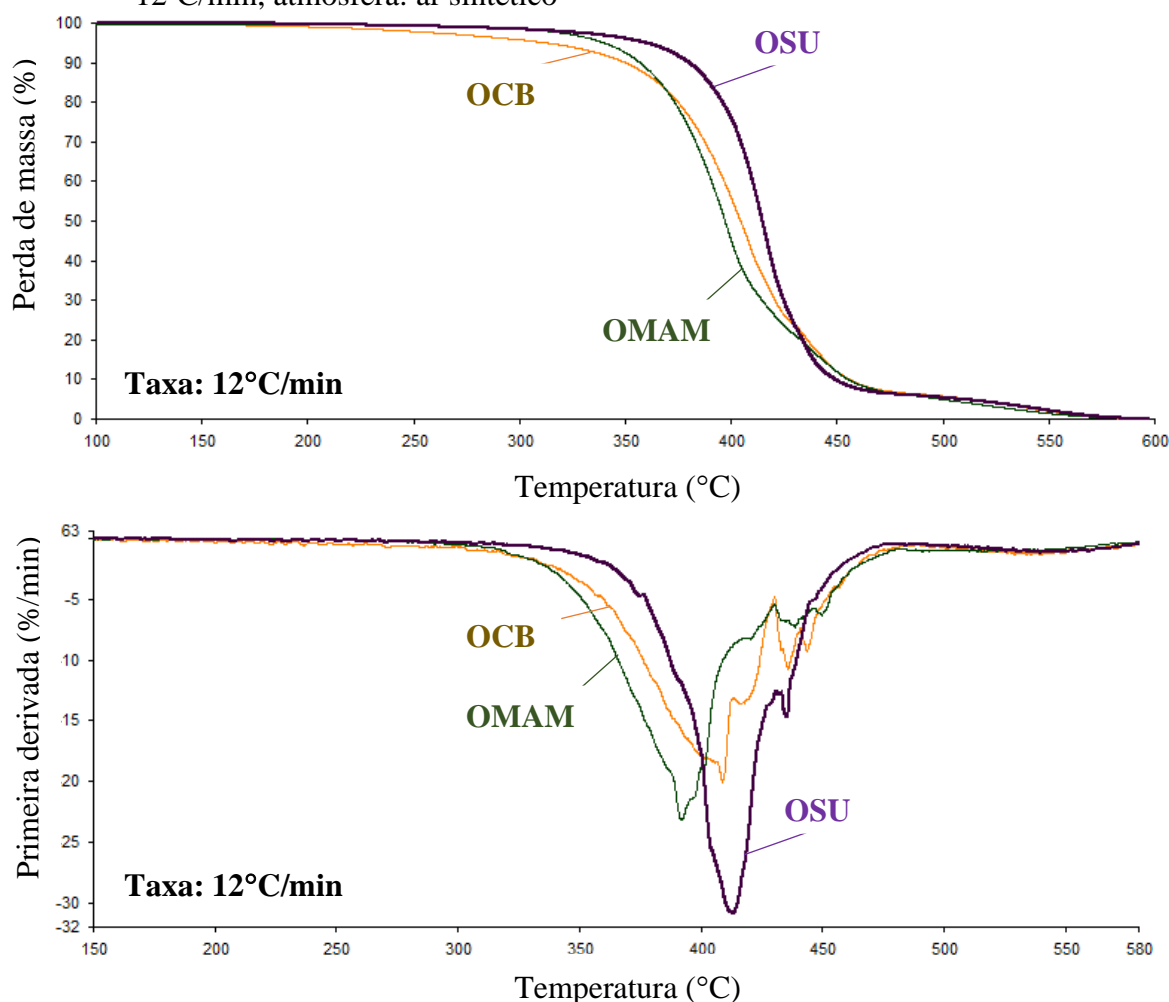
Fonte: WIKIPÉDIA, 2020.

A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais usados nesta Dissertação foi determinada por Esteves (2018) mediante a análise termogravimétrica (TGA/DTG). Na Figura 19 são apresentadas as curvas experimentais obtidas dos óleos de castanha do Brasil (OCB), óleo de mamona (OMAM) e óleo de semente de uva (OSU). Na Tabela 8, os principais parâmetros extraídos a partir da análise das curvas experimentais estão resumidos.

Mediante os resultados observados, percebe-se comportamentos diferenciados para os óleos vegetais. O óleo de semente de uva (OSU) apresenta a maior estabilidade térmica, pois exhibe os maiores valores de T_{onset} , $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $t_{1/2}$ e T_{pico} . Além disso, o processo de degradação

termo-oxidativa parece ocorrer essencialmente através de um único estágio, cujo pico ocorre em cerca de 413°C.

Figura 20 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais de semente de uva (OSU), óleo de castanha do Brasil (OCB) e óleo de mamona (OMAM). Taxa: 12°C/min, atmosfera: ar sintético



Fonte: ESTEVES, 2018.

Por sua vez, o óleo de castanha do Brasil (OCB) exibe uma degradação complexa com vários estágios de perda de massa, conforme a curva em laranja presente na termogravimetria derivativa (DTG). Além disto, embora OCB tenha o processo de degradação se encerrando após os demais óleos, indicado por um maior valor de T_{endset} ; ele começa a perder massa mais rapidamente, pois exibe o menor valor de $T_{5\%}$ - aproximadamente, 314°C.

Quanto ao óleo de mamona (OMAM), a curva de DTG sugere um perfil de degradação semelhante ao óleo OSU, ou seja, essencialmente um estágio principal de perda de

massa. Contudo, os parâmetros $T_{50\%}$, $t_{1/2}$ e T_{pico} registrados na Tabela 8 indicam que este óleo vegetal é o menos estável termicamente, segundo as condições definidas para a análise de TGA/DTG.

Tabela 8 - Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais

Óleo vegetal	T_{onset} (°C) ^a	T_{endset} (°C) ^b	$T_{5\%}$ (°C) ^c	$T_{50\%}$ (°C) ^d	$t_{1/2}$ (min) ^e	T_{pico} (°C) ^f
OSU	387,1	436,8	359,5	414,9	28,2	412,9
OCB	365,3	451,6	313,9	404,5	27,6	408,6
OMAM	360,2	434,4	340,2	397,1	27,0	397,1

Legenda: ^aTemperatura do início do processo de degradação; ^bTemperatura do término do processo de degradação; ^cTemperatura necessária para que 5% da massa da amostra seja perdida; ^dTemperatura para que 50% da massa da amostra seja perdida; ^eTempo de meia-vida; ^fTemperatura correspondente a taxa máxima de perda de massa, determinada pela primeira derivada da curva termogravimétrica.

Fonte: ESTEVES, 2018.

Os lipídios são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis e outras substâncias. A maior parte destes constituintes é oxidável em diferentes graus, sendo que os ácidos graxos insaturados são as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo (RAMALHO; JORGE, 2006). Em estudo de Corsini e Jorge (2006) sobre a estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras, os autores apontam que a degradação de um óleo vegetal depende da maior ou menor presença de ácidos graxos insaturados em sua composição. Os óleos que possuem uma grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados estão mais sujeitos à oxidação do que óleos que possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados.

A perda da estabilidade oxidativa de um óleo se deve às reações de oxidação dos lipídios. A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação dos óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis. O processo de oxidação pode ser favorecido e intensificado pela incidência de luz, que atua como catalisador. Os ácidos graxos insaturados são mais sensíveis à oxidação do que os saturados. As gorduras que tenham sofrido processo de oxidação tendem a escurecer, aumentar a viscosidade, incrementar a formação de espumas e desenvolver sabor e aromas indesejáveis (CORSINI; JORGE, 2006).

Para evitar a auto-oxidação de óleos e gorduras há a necessidade de se diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com oxigênio e bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídios (RAMALHO; JORGE, 2006). Assim sendo, a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, observada através das curvas de TGA/DTG, pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- (i) A composição química do óleo de mamona rica em ácido ricinoleico, um ácido graxo insaturado, se reflete em seu comportamento. OMAM foi o óleo vegetal mais suscetível à degradação termo-oxidativa;
- (ii) Mesmo contendo um elevado percentual de ácidos graxos poli-insaturados, a presença no óleo de semente de uva de substâncias classificadas como *antioxidantes naturais ou biológicos* (tocoferóis, por exemplo) pode ter conferido ao mesmo a maior resistência termo-oxidativa dentre os óleos vegetais testados; e,
- (iii) O óleo de castanha do Brasil é um óleo rico em ácidos graxos insaturados (ácido oleico, 38%; e, ácido linoleico, 35%). A presença mútua dos ácidos graxos citados pode ter contribuído para um processo de degradação mais complexo, embora uma estabilidade térmica intermediária entre os óleos OSU e OMAM tenha sido detectada.

3.2 Propriedades mecânicas

Os diferentes óleos vegetais foram incorporados ao polipropileno reciclado (PP rec.) mediante o processamento por extrusão. Teores de 0,5 phr, 1,0 phr e 1,5 phr foram usados, conforme a descrição encontrada na Tabela 6.

Uma vez que o objetivo foi verificar uma eventual ação dos óleos vegetais como aditivos fotoestabilizantes, o desempenho mecânico do PP rec., antes e após a exposição ao UV, foi avaliado através da resistência ao impacto e da resistência à tração.

3.2.1 Análise estatística dos dados experimentais

A fim de ancorar a discussão dos dados experimentais, algumas ferramentas estatísticas foram selecionadas e serão apresentadas neste subtópico da Dissertação.

Inicialmente, é necessário mencionar que os gráficos escolhidos para representar tanto a resistência ao impacto quanto os principais parâmetros extraídos do ensaio de resistência à tração foram os diagramas de caixa e bigode (*boxplot*). Um diagrama de caixa e bigode é uma ferramenta de análise exploratória de dados que descreve características importantes de um conjunto de dados como (LARSON; FARBER, 2016):

- O valor mínimo e o valor máximo do conjunto de dados, o que permite uma ideia da amplitude. Amplitude = (Valor Máximo) – (Valor Mínimo);
- O primeiro e o terceiro quartil², ou seja, Q_1 e Q_3 , respectivamente.
- A mediana (o segundo quartil), Q_2 .
- A amplitude interquartil (AIQ), a qual é uma medida de variação que fornece a amplitude da porção central (aproximadamente metade) dos dados. $AIQ = Q_3 - Q_1$.
- A presença ou não de *outliers*, ou seja, valores que estão muito distantes dos demais valores do conjunto de dados. Há um *outlier* quando temos: Valor $< Q_1 - 1,5 * (AIQ)$ ou Valor $> Q_3 + 1,5 * (AIQ)$.

A análise de variância³ (ANOVA) com um fator foi a técnica de inferência estatística selecionada para averiguar a influência do teor do óleo vegetal sobre as propriedades mecânicas do PP rec. Para começar a análise de variância com um fator, o primeiro passo é formular as hipóteses nula e alternativa. Para um teste ANOVA com um fator, as hipóteses nulas e alternativa são sempre semelhantes às seguintes afirmações (LARSON; FARBER, 2016):

- $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$ (todas as médias populacionais são iguais)
- H_a : Pelo menos uma média é diferente das demais.

Quando a hipótese nula em uma ANOVA com um fator é rejeitada, é possível concluir que, no mínimo, uma das médias é diferente das demais. No entanto, sem realizar mais testes estatísticos, não se pode determinar qual das médias é diferente (LARSON; FARBER, 2016). Antes de realizar um teste ANOVA com um fator, as seguintes condições devem ser verificadas e satisfeitas (LARSON; FARBER, 2016):

- Cada amostra deve ser selecionada aleatoriamente de uma população normal ou

²Os três quartis, Q_1 , Q_2 e Q_3 , dividem um conjunto de dados ordenados em quatro partes iguais. Aproximadamente $\frac{1}{4}$ dos dados recai sobre ou abaixo do primeiro quartil, Q_1 . Aproximadamente metade dos dados recai sobre ou abaixo do segundo quartil, Q_2 (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, Q_3 (LARSON; FARBER, 2016).

³A análise de variância com um fator é uma técnica de teste de hipótese usada para comparar as médias de três ou mais populações. A análise de variância geralmente é abreviada como ANOVA (LARSON; FARBER, 2016).

aproximadamente normal;

- As amostras devem ser independentes entre si;
- Cada população deve ter a mesma variância.

Se essas condições são satisfeitas, então a distribuição amostral para o teste é aproximada pela distribuição F. A estatística de teste é (LARSON; FARBER, 2016):

$$F = \frac{MS_B}{MS_W} \quad (2)$$

Onde:

MS_B = **quadrado médio entre**, o que corresponde a variância entre as amostras, ou seja, é uma medida das diferenças relacionadas ao tratamento dado a cada amostra.

MS_W = **quadrado médio dentro**, o que corresponde a variância dentro das amostras, ou seja, é uma medida das diferenças relacionadas aos valores dentro da mesma amostra e é geralmente devido ao erro amostral.

Os graus de liberdade são: g.l._N = k – 1 (graus de liberdade do numerador) e, g.l._D = N – k (graus de liberdade do denominador); onde *k* é o número de amostras e *N* é a soma dos tamanhos das amostras (LARSON; FARBER, 2016).

Se há pouca ou nenhuma diferença entre as médias, então, MS_B será aproximadamente igual a MS_W e a estatística de teste será aproximadamente 1. Valores de F próximos de 1 sugerem que a hipótese nula não deve ser rejeitada. Contudo, se uma média difere significativamente das outras, MS_B será maior que MS_W e a estatística de teste será maior que 1. Valores de F significativamente maiores que 1 sugerem que a hipótese nula deve ser rejeitada. Desse modo, todos os testes ANOVA com um fator são unilaterais à direita. Isto é, se a estatística de teste é maior que o valor crítico, então, H₀ será rejeitada (LARSON; FARBER, 2016).

Para averiguar o efeito do teor e do tipo de óleo vegetal sobre as propriedades mecânicas do PP rec., o teste de análise de variância com dois fatores foi escolhido. Um teste ANOVA com dois fatores tem três hipóteses nulas — uma para cada efeito principal e uma para o efeito de interação. Um *efeito principal* é o efeito de uma variável independente na variável dependente, e o *efeito de interação* é o efeito das variáveis independentes na variável dependente (LARSON; FARBER, 2016). Em nossa investigação, as hipóteses seriam:

Hipóteses para os efeitos principais:

- H_0 = o tipo de óleo vegetal não tem efeito na propriedade mecânica selecionada do PP rec.
- H_a = o tipo de óleo vegetal tem efeito na propriedade mecânica selecionada do PP rec.
- H_0 = o teor de óleo vegetal não tem efeito na propriedade mecânica selecionada do PP rec.
- H_a = o teor de óleo vegetal tem efeito na propriedade mecânica selecionada do PP rec.

Hipóteses para o efeito de interação:

- H_0 = não há efeito de interação entre o tipo e o teor do óleo vegetal na propriedade mecânica selecionada do PP rec.
- H_a = há efeito de interação entre o tipo e o teor do óleo vegetal na propriedade mecânica selecionada do PP rec.

Para testar essas hipóteses, o teste ANOVA com dois fatores deve ser conduzido. As condições são as mesmas do teste ANOVA com um fator, com a condição adicional de que todas as amostras devem ser do mesmo tamanho. Em um teste ANOVA com dois fatores calcula-se uma estatística de teste F para cada hipótese comparando-as com o valor crítico da distribuição F (LARSON; FARBER, 2016).

Em todos os casos em que a análise estatística fez-se necessária nesta Dissertação, os programas MINITAB 18.0[®] e SigmaPlot 12.0[®] foram usados.

3.2.2 Resistência ao impacto

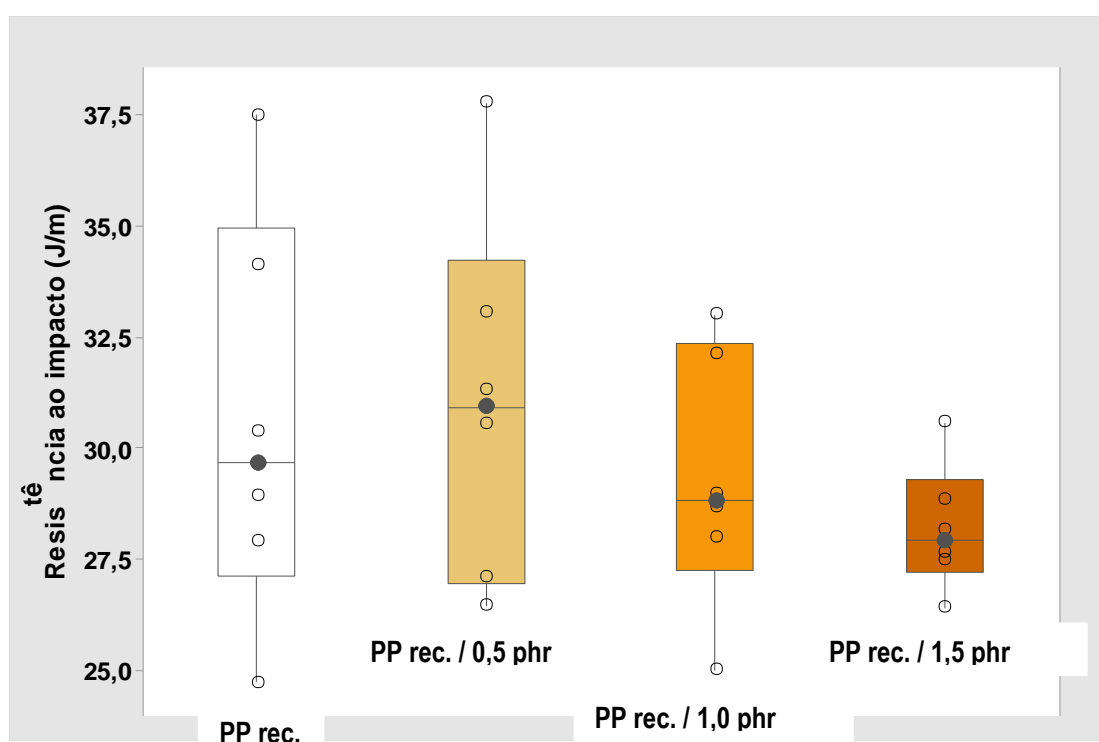
Nos ensaios de impacto a carga é aplicada na forma de esforços por choque (dinâmicos), e o impacto é obtido por meio da queda de um martelo ou pêndulo, de uma altura determinada, sobre a peça a examinar. As massas utilizadas nos ensaios são intercambiáveis, possuem diferentes pesos e podem cair de alturas variáveis (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2012).

Como resultado do ensaio, obtém-se a energia absorvida pelo material até a fratura, ou seja, a tenacidade ao impacto, além da resistência ao impacto relacionando-se a energia absorvida com a área da seção resistente. A principal aplicação desse ensaio refere-se à caracterização do comportamento dos materiais, na transição da propriedade dúctil para frágil como função da temperatura, possibilitando a determinação da faixa de temperaturas na qual um material muda de dúctil para frágil (GARCIA et. al., 2012).

3.2.2.1 Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência ao impacto do PP rec. antes exposição ao UV

Na Figura 20 e na Tabela 9 são apresentados os dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec. contendo diferentes teores do óleo de castanha do Brasil (OCB).

Figura 21 - Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo de castanha do Brasil (OCB) sobre a resistência ao impacto do polipropileno reciclado (PP rec.) antes da exposição ao UV



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 21 permite, em conjunto com a Tabela 9, que algumas observações preliminares sejam consideradas. Por exemplo, ainda que não exista a presença de *outliers* nos dados experimentais, verifica-se que os dados do PP rec. sem óleo apresentam a maior dispersão de valores para a resistência ao impacto entre as amostras.

Tabela 9 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OCB antes da exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana *	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média **	CV (%)
PP rec.	30,6	29,7	4,6	1,9	14,9%
PP rec. / OCB 0,5 phr	31,0	30,9	4,2	1,7	13,4%
PP rec. / OCB 1,0 phr	29,3	28,8	2,9	1,2	9,9%
PP rec. / OCB 1,5 phr	28,2	27,9	1,4	0,6	5,1%

Legenda: * Mediana = indica o centro de um conjunto de dados ordenados, dividindo-o em duas partes com quantidades iguais de valores. ** Erro-padrão da média = é uma medida de variação de uma média amostral em relação à média da população, $EP = \frac{s}{\sqrt{N}}$. Sendo assim, é uma medida que ajuda a verificar a confiabilidade da média amostral calculada.

Fonte: LARSON; FARBER, 2016.

De acordo com Garcia et al. (2012), variáveis como o tamanho e a forma do corpo de prova e a profundidade e a configuração do entalhe influenciam os resultados dos testes. Associado a essas considerações, vale ressaltar que o PP rec. é um material reciclado fabricado com insumo pós-industrial e que contém a adição de, aproximadamente, 40% carga de negro de fumo. Desta forma, variações na confecção dos entalhes dos corpos de prova, associadas às heterogeneidades do próprio termoplástico, podem ser as causas do maior desvio-padrão e do maior coeficiente de variação encontrados. Ainda assim, o valor médio encontrado para a resistência ao impacto do PP rec. sem óleo (30,6 J/m) não difere do valor informado pelo fabricante (30 J/m).

Uma outra informação que pode ser extraída da Figura 20 e da Tabela 9 é que a adição contínua do óleo de castanha do Brasil (OCB) torna os dados experimentais de resistência ao impacto mais precisos, pois há uma redução no desvio-padrão das amostras e, conseqüentemente, também no coeficiente de variação.

Talvez OCB em teores equivalentes a 1,5 phr possa ter desenvolvido uma ação lubrificante efetiva quando incorporado ao PP rec. Os lubrificantes facilitam o processamento e mistura de polímeros, através da melhoria das propriedades de fluxo e da diminuição da aderência do *melt* aos componentes da máquina. Podem também exercer muitas outras funções: estabilizantes, antiestático, pigmento, melhorar a resistência ao impacto ou atuar como ativador na vulcanização de borrachas. Normalmente são compostos orgânicos de origem natural ou sintética, em forma de pó, com ponto de fusão até 150°C ou líquidos (raramente em pasta). Convém destacar que o uso de lubrificantes em polímeros contendo cargas é importante

também para conferir uma melhor qualidade superficial (que é seriamente prejudicada em compósitos), e compensar a redução da fluidez do polímero com adição de cargas (GARCIA et al., 2012).

Para verificar se além da ação lubrificante, a quantidade de óleo vegetal OCB produziu algum efeito de melhoria na propriedade mecânica de resistência ao impacto do PP rec., o teste ANOVA de um fator foi conduzido. As hipóteses de normalidade, mediante o teste de Shapiro-Wilk⁴, e igualdade de variâncias foram asseguradas, em um nível de confiança de 95%, com valores de p de 0,483 e 0,261, respectivamente.

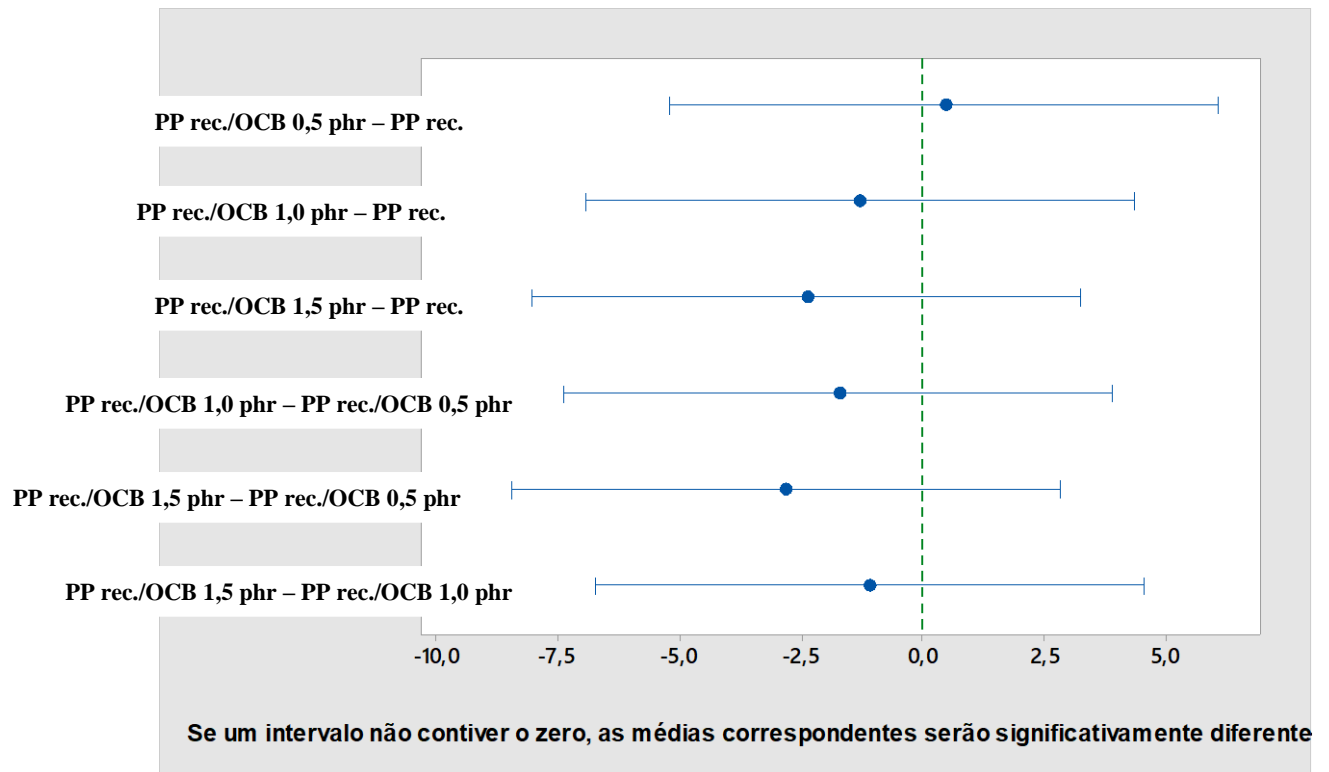
O prosseguimento do teste ANOVA revelou que as diferenças nos valores médios entre os grupos de tratamento não foram grandes o suficiente para que se pudesse excluir a possibilidade de serem causadas pela variabilidade amostral. Em outras palavras, não há diferença estatística significativa, em um intervalo de confiança de 95%, entre os resultados experimentais encontrados para a propriedade de resistência ao impacto.

Portanto, o teor de óleo OCB não proporciona aumento no desempenho mecânico do PP rec. e a hipótese H_0 deve ser mantida. Os valores de $p = 0,497$ e $F = 0,82$ ($F_{3,20}$ crítico = 3,098, valor tabelado) foram encontrados.

O teste proposto por Tukey (1953), também conhecido por teste de Tukey da diferença honestamente significativa (*honestly significant difference*) (HSD) e teste de Tukey da diferença totalmente significativa (*wholly significant difference*) (WSD), foi o procedimento de comparação múltipla escolhido para assegurar a manutenção da hipótese H_0 . A Figura 21 resume os resultados encontrados.

⁴O teste de Shapiro-Wilk, proposto em 1965, é baseado na estatística W. A ideia é rejeitar a hipótese H_0 (a amostra provém de uma população normal) ao nível de significância α se $W_{\text{calculado}} < W_{\alpha}$. Os valores críticos da estatística W de Shapiro-Wilk são tabelados em função de α e N (tamanho da amostra).
Fonte: <http://www.portalaction.com.br/>

Figura 22 - Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de castanha do Brasil (OCB). Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OCB



Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela 10 e na Figura 22 são apresentados os dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec. contendo diferentes teores do óleo de mamona (OMAM).

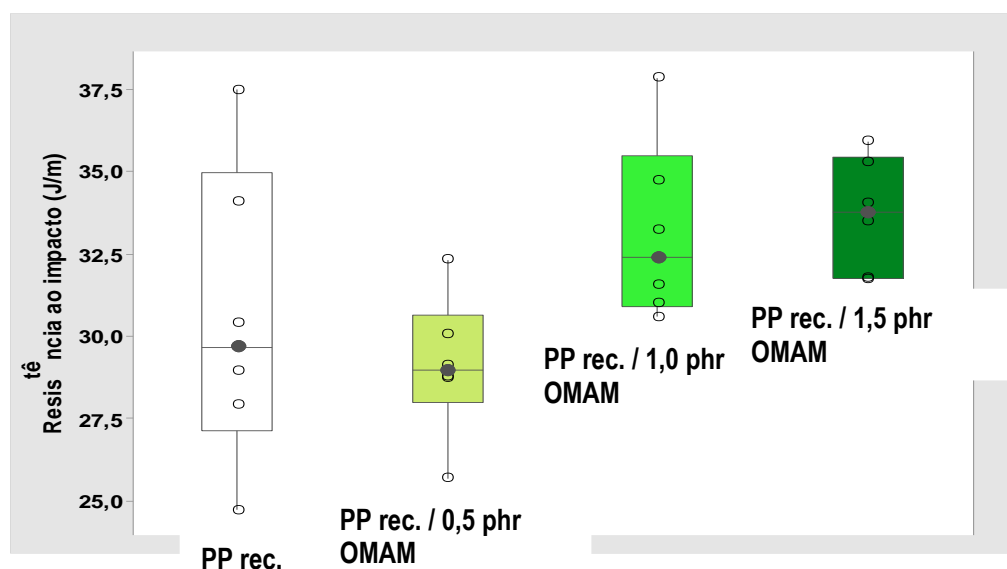
Tabela 10 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OMAM antes da exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec.	30,6	29,7	4,6	1,9	14,9%
PP rec. / OMAM 0,5 phr	29,1	29,0	2,3	0,9	7,4%
PP rec. / OMAM 1,0 phr	33,2	32,4	2,8	1,1	8,3%
PP rec. / OMAM 1,5 phr	33,7	33,8	1,7	0,7	5,2%

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 22 permite, em conjunto com a Tabela 10, verificar que mais uma vez não há a presença de *outliers* nos dados experimentais e que os dados do PP rec. sem óleo apresentam a maior dispersão de valores para a resistência ao impacto entre as amostras. Além disso, a adição contínua de óleo de mamona (OMAM) parece não apresentar o mesmo efeito lubrificante que o óleo de castanha do Brasil (OCB). Embora exista uma redução no tamanho dos diagramas boxplot (amplitude) com os dados das amostras de PP rec./OMAM, um igual comportamento não é manifestado. Provavelmente, a viscosidade elevada do óleo OMAM, conforme comentando no tópico 3.1 da Dissertação, inviabilize uma ação lubrificante efetiva a partir de certo teor conforme descrito por Esteves (2018).

Figura 23 - Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo mamona (OMAM) sobre a resistência ao impacto do polipropileno reciclado (PP rec.), antes da exposição ao UV



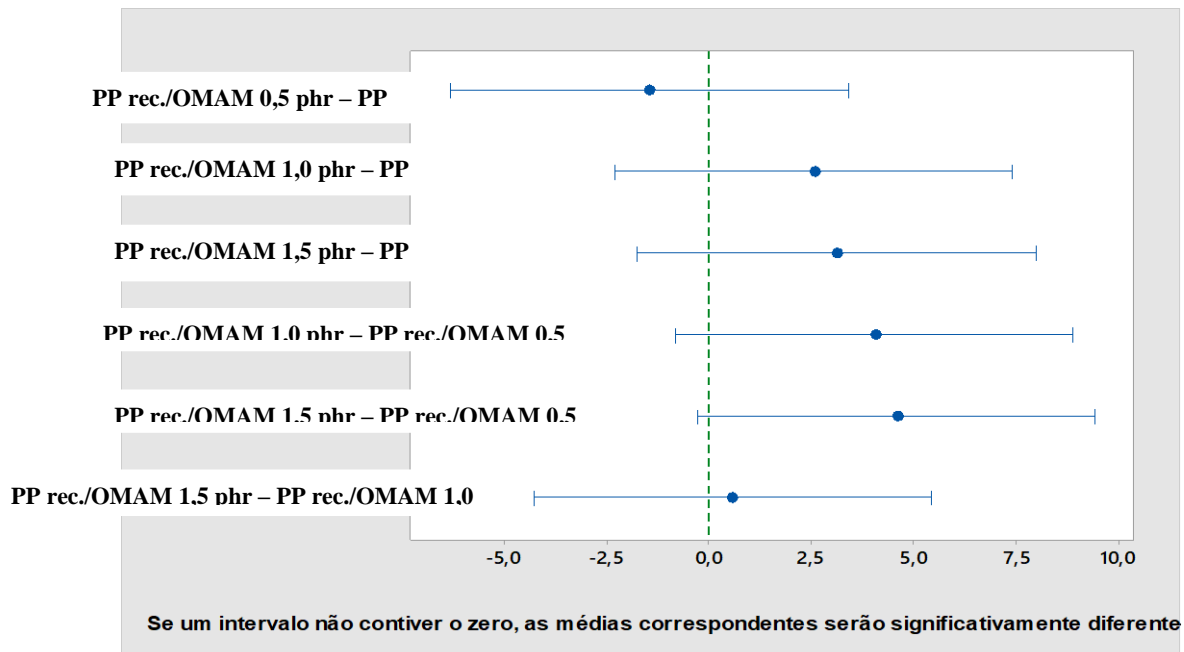
Fonte: O autor, 2021.

Para verificar se a quantidade de óleo vegetal OMAM produziu algum efeito de melhoria na propriedade mecânica de resistência ao impacto do PP rec., o teste ANOVA de um fator foi novamente conduzido. As hipóteses de normalidade, mediante o teste de Shapiro-Wilk, e igualdade de variâncias foram asseguradas, em um nível de confiança de 95%, com valores de p de 0,767 e 0,235, respectivamente.

Com o prosseguimento do teste ANOVA foi verificado que as diferenças nos valores médios entre os grupos de tratamento não foram grandes o suficiente para que se pudesse excluir a possibilidade de serem causadas pela variabilidade amostral. Mais uma vez, a conclusão é de que não há diferença estatística significativa, em um intervalo de confiança de 95%, nos valores de resistência ao impacto das amostras.

Portanto, o óleo OMAM não promove melhoria de desempenho mecânico do PP rec. sob impacto. A hipótese H_0 deve ser mantida e os valores de $p = 0,050$ e $F = 3,09$ ($F_{3,20}$ crítico = 3,098, valor tabelado) foram encontrados. A Figura 23 resume os resultados encontrados para o teste de Tukey.

Figura 24 - Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de mamona (OMAM)



Nota: Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OMAM.

Fonte: O autor, 2021.

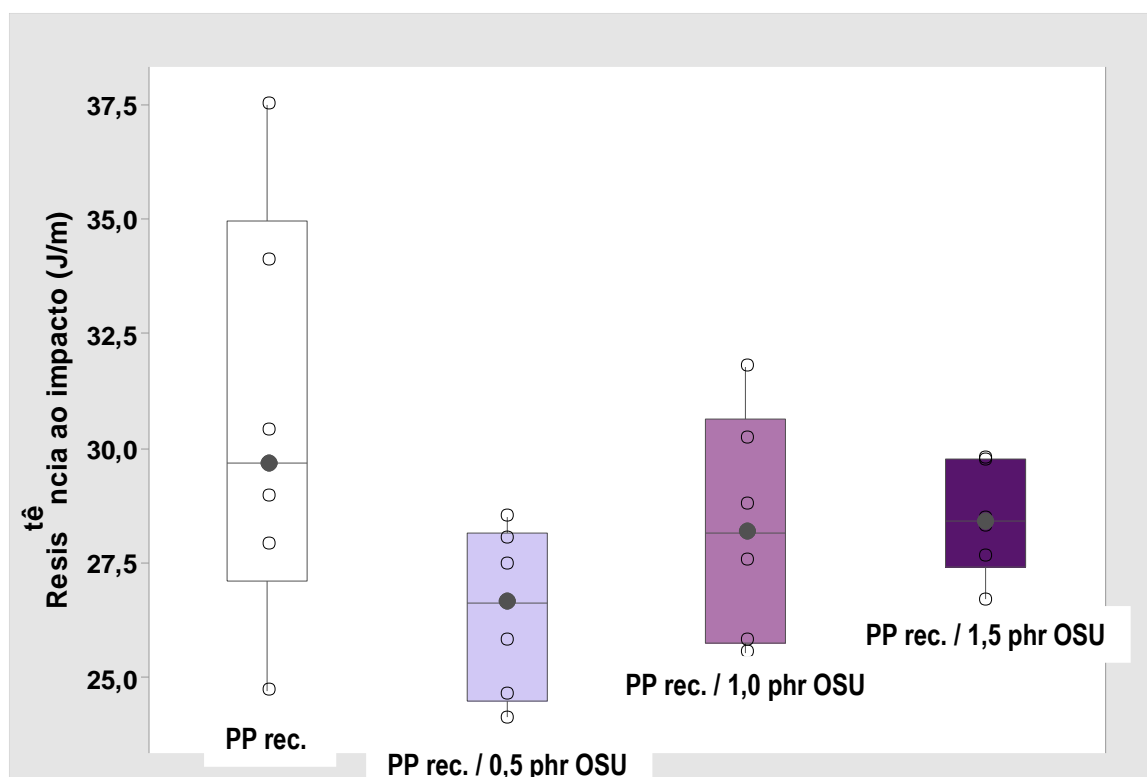
Na Tabela 11 e na Figura 24 são apresentados os dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec. contendo diferentes teores do óleo de semente de uva (OSU).

Tabela 11 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OSU antes da exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec.	30,6	29,7	4,6	1,9	14,9%
PP rec. / OSU 0,5 phr	26,5	26,7	1,8	0,8	7,0%
PP rec. / OSU 1,0 phr	28,3	28,2	2,5	1,0	8,7%
PP rec. / OSU 1,5 phr	28,5	28,4	1,2	0,5	4,2%

Fonte: O autor, 2021.

Figura 25 - Diagramas boxplot para a representação do efeito do teor de óleo de semente de uva (OSU) sobre a resistência ao impacto do polipropileno reciclado (PP rec.), antes da exposição ao UV



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 25 permite, em conjunto com a Tabela 11, observar que uma vez mais não há a presença de *outliers* nos dados experimentais e que os dados do PP rec. sem óleo apresentam, novamente, a maior dispersão de valores para a resistência ao impacto entre as amostras. Além disso, a adição contínua de óleo de mamona (OSU) parece produzir o mesmo efeito lubrificante que o óleo de castanha do Brasil (OCB). Uma redução significativa no tamanho do diagrama boxplot (amplitude) de PP rec./OSU 1,5 phr pôde ser observada, o que implicou no menor CV entre as amostras consideradas. Uma vez que as viscosidades dos óleos OCB e OSU são próximas, conforme visto no tópico 3.1 da Dissertação, uma ação lubrificante efetiva e equivalente deve ser esperada dos mesmos.

Para verificar se a quantidade de óleo vegetal OSU produziu algum efeito de melhoria na propriedade mecânica de resistência ao impacto do PP rec., o teste ANOVA de um fator foi uma vez mais conduzido. As hipóteses de normalidade, mediante o teste de Shapiro-Wilk, e igualdade de variâncias foram asseguradas, em um nível de confiança de 95%, com valores de p de 0,657 e 0,081, respectivamente.

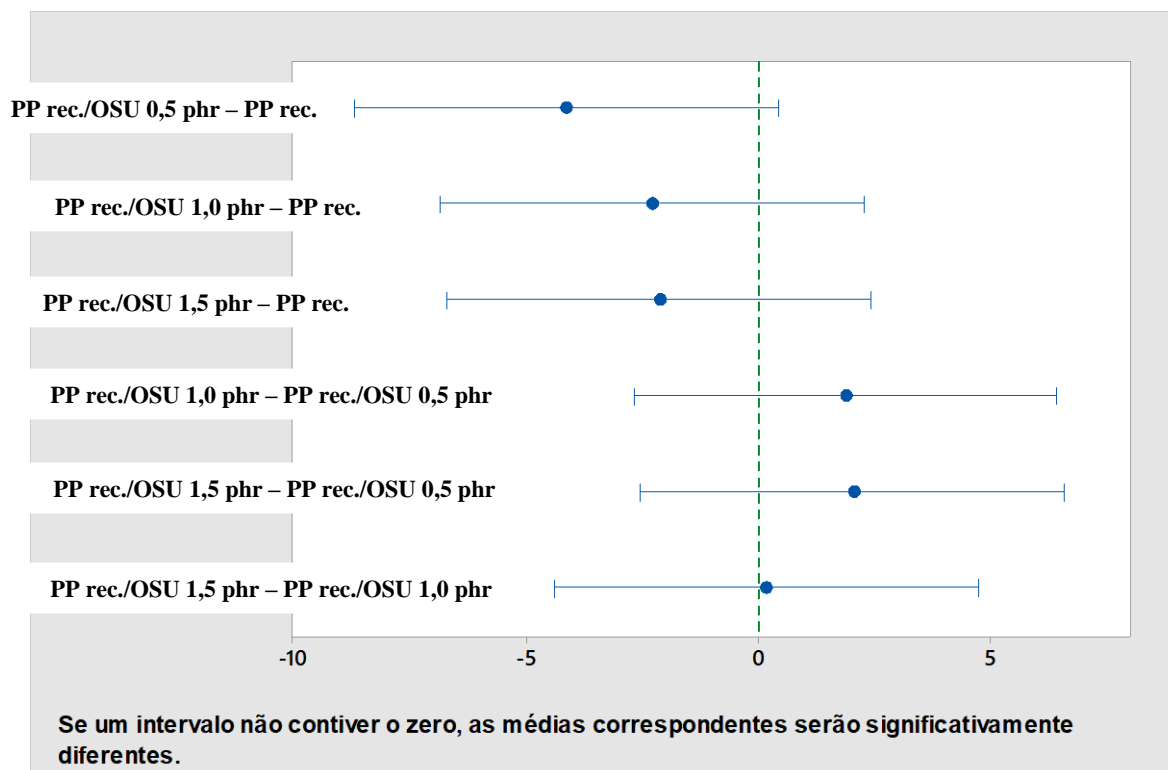
Com o prosseguimento do teste ANOVA foi verificado que as diferenças nos valores médios entre os grupos de tratamento não foram grandes o suficiente para que se pudesse excluir a possibilidade de serem causadas pela variabilidade amostral. Mais uma vez, a conclusão é de que não há diferença estatística significativa, em um intervalo de confiança de 95%, nos valores de resistência ao impacto das amostras.

Consequentemente, o óleo OSU, a exemplo dos outros dois óleos vegetais investigados, não promove melhoria de desempenho mecânico do PP rec. sob impacto antes da exposição ao UV. Portanto, a hipótese H_0 deve ser mantida e os valores de $p = 0,122$ e $F = 2,18$ ($F_{3,20}$ crítico = 3,098, valor tabelado) foram encontrados. A Figura 25 resume os resultados encontrados para o teste de comparações múltiplas aplicado.

A fim de concluir a análise completa dos dados experimentais de resistência ao impacto do PP rec., os efeitos do tipo e do teor de óleo vegetal foram investigados simultaneamente, assim como uma eventual interação entre eles, através da técnica de ANOVA de dois fatores.

A normalidade dos dados, teste de Shapiro-Wilk, foi assegurada ($p = 0,062$), assim como a igualdade de variâncias ($p = 0,161$). Assim, a técnica de ANOVA de dois fatores foi levada adiante e a Tabela 12 resume os dados encontrados.

Figura 26 - Teste de comparações múltiplas de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%, para as amostras de PP rec. contendo o óleo vegetal de semente de uva (OSU). Análise do desempenho mecânico do termoplástico sob impacto com uso de diferentes teores de OSU



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 12 - Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a resistência ao impacto do PP rec., antes da exposição ao UV. Intervalo de confiança adotado de 95%

Fonte de variação	Graus de liberdade	SS	MS	F	p	F _{crít.}
Tipo de óleo	2	123,560	61,780	6,361	0,003	3,150
Teor de óleo	3	30,722	10,241	1,054	0,375	2,758
Interação	6	134,979	22,496	2,316	0,045	2,254
Resíduo	60	582,741	9,712			
Total	71	872,001	12,282			

Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 12 permite concluir, em um intervalo de confiança de 95%, que o tipo de óleo é fator mais relevante para a resistência ao impacto do PP rec. Embora nenhum óleo vegetal tenha ocasionado um real incremento na propriedade, o efeito significativo do tipo de óleo pode ser atribuído ao papel de lubrificação mais ou menos efetivo que ele desenvolveu nas composições. Por outro lado, a quantidade utilizada de óleo não foi considerada um efeito principal relevante pela ANOVA de dois fatores, enquanto o efeito de interação entre os fatores tipo x teor de óleo apresentou influência secundária ($F_{\text{calc.}} = 2,316 > F_{\text{crít.},6,60} = 2,254$).

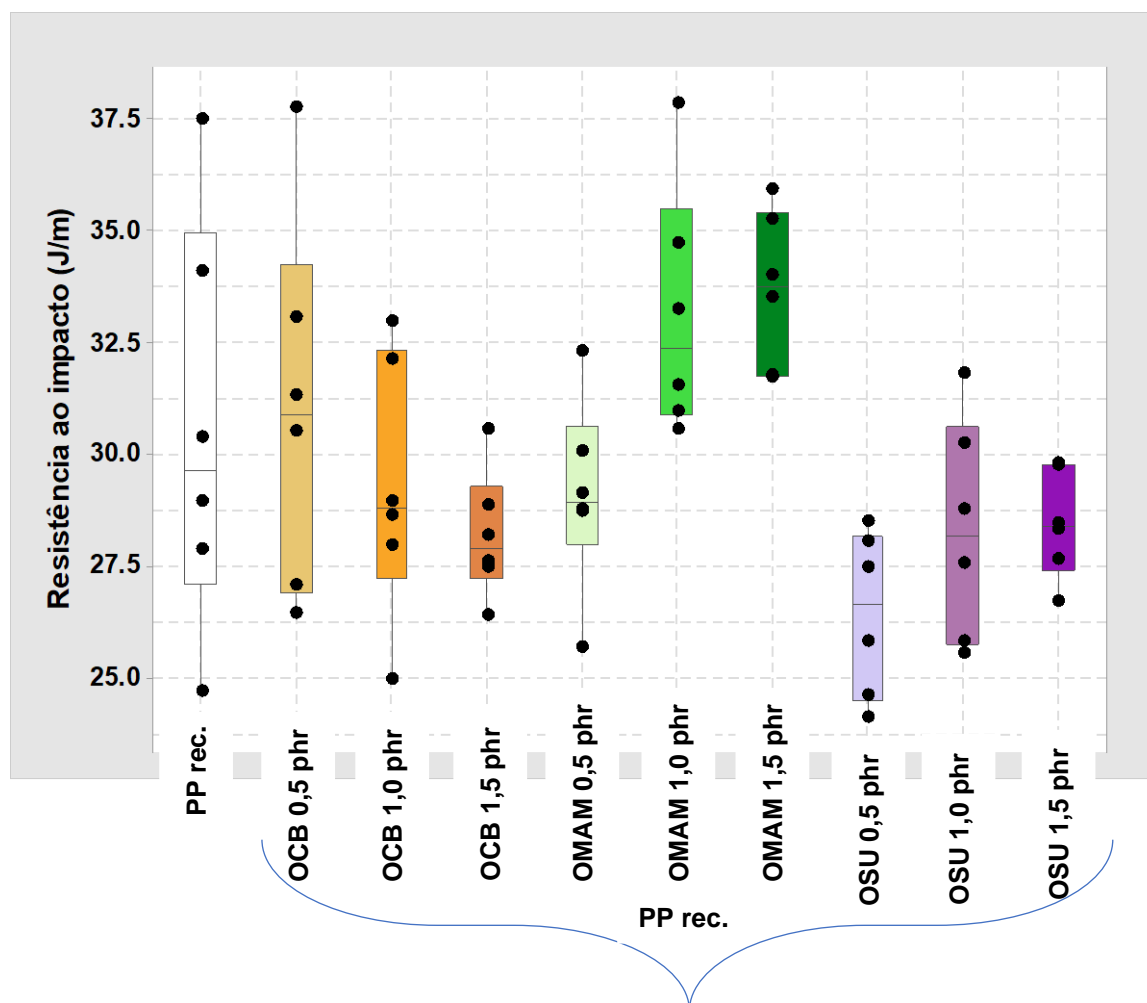
O procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi selecionado e os resultados indicam que:

- Entre os óleos, o óleo OMAM produziu um efeito que difere significativamente do efeito do óleo OSU.
- Não diferença entre os teores adicionados de cada óleo.
- Considerando-se o efeito combinado do tipo e do teor de óleo, há diferenças significativas em: PP rec./OCB x PP rec./OSU para 0,5 phr; PP rec./OMAM x PP rec./OSU para 1,0 phr; e, PP rec./OMAM x PP rec./OSU e PP rec./OMAM x PP rec./OCB em 1,5 phr.

A fim de permitir uma melhor compreensão das observações extraídas através da análise de ANOVA de dois fatores, a Figura 26 apresenta todos dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec., antes da exposição ao UV, condensados na forma de diagramas *boxplot*.

A ANOVA de dois fatores corrobora as conclusões das análises individuais conduzidas para os óleos. OMAM, em função da elevada viscosidade, quando incorporado ao PP rec. em teores iguais ou acima de 1,0 phr, produz resultados distintos dos demais óleos na propriedade de resistência ao impacto. Ao mesmo tempo, em um intervalo de confiança de 95%, é possível verificar uma equivalência estatística nos dados experimentais entre as composições PP rec./OSU e PP rec./OCB, o que muito provavelmente é devido à ação lubrificante similar dos óleos. Todavia, independente do observado, nenhum óleo vegetal, dentro dos teores testados, promoveu um ganho de desempenho real para o termoplástico, ou seja, nenhum dos óleos vegetais apresentou um caráter reforçante para o PP rec.

Figura 27 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, antes da exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais



Fonte: O autor, 2021.

3.2.2.2 Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência ao impacto do PP rec. após a exposição ao UV

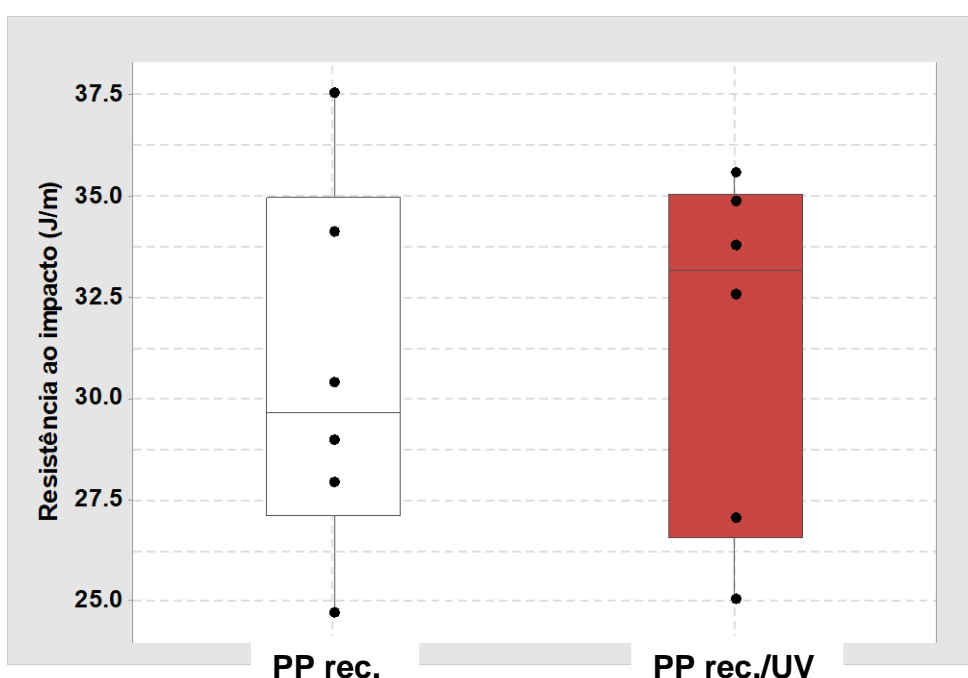
Antes de começarmos a discussão sobre o efeito de cada óleo vegetal na estabilidade do PP rec. à radiação por UV, é necessário verificar se a propriedade mecânica de resistência ao impacto foi verdadeiramente influenciada pelo tempo de exposição. Assim, os dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec. sem a presença de óleo, antes da exposição ao UV, são exibidos na Tabela 13 e na Figura 27.

Tabela 13 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec., sem óleo, antes e após exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec.	30,6	29,7	4,6	1,9	14,9%
PP rec. /UV	31,5	33,2	4,4	1,8	13,9%

Fonte: O autor, 2021.

Figura 28 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, antes da exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. sem a presença de óleo vegetal



Fonte: O autor, 2021.

Os dados da Tabela 13 em conjunto com a Figura 28 sugerem que as amostras de PP rec. sem óleo são equivalentes quanto à resistência ao impacto, ou seja, a exposição à radiação UV não promoveu degradação significativa ou possível de aferir através desta propriedade mecânica. A fim de se chegar a uma conclusão embasada, o teste t foi aplicado. O teste t é definido como um teste de hipótese que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando a estatística segue uma distribuição t de Student. As aplicações envolvem:

(i) comparar uma amostra com uma população; (ii) comparar duas amostras pareadas; e, (iii) comparar duas amostras independentes (LARSON; FARBER, 2016).

Especificamente, utilizamos o teste t para a comparação de duas amostras independentes. Esta situação é encontrada quando o teste é aplicado a planos amostrais onde se deseja comparar dois grupos independentes. Esses grupos podem ter sido formados de duas maneiras diferentes: (i) extraiu-se uma amostra da população A e outra amostra da população B; ou, (ii) indivíduos da mesma população foram alocados aleatoriamente a um dos dois tratamentos em estudo (LARSON; FARBER, 2016).

A condição avaliada foi decrita da seguinte maneira: Seja a resistência ao impacto uma variável aleatória (contínua) de interesse, o objetivo foi comparar as médias populacionais μ_1 e μ_2 . Os testes de hipótese foram:

- $H_0: \mu_1 = \mu_2$
- $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$

O teste t é baseado na distribuição normal (teste paramétrico) e é assumido que as variâncias populacionais são iguais (homogeneidade da variância), assim o teste de normalidade (Shapiro-Wilk) e o teste da igualdade de variâncias foram aplicados. As amostras de PP rec., sem óleo, antes e após a exposição ao UV exibiram para tais testes $p = 0,756$ e $p = 0,931$, respectivamente.

Uma vez que as premissas foram obedecidas, a avaliação teve continuidade e os dados revelaram que para 10 graus de liberdade e um intervalo de confiança de 95%, os valores encontrados foram: $t = -0,336$ ($t_{\text{tabelado}} = 2,228$) e $p = 0,744$. Isso significa que não há diferença estatisticamente significativa para rejeitar a hipótese H_0 , ou seja, a resistência ao impacto das amostras é equivalente. Conseqüentemente, as hipóteses preliminares que derivam deste resultado experimental são:

- O tempo de exposição dos corpos de prova por 45 dias ao UV não foi suficiente para detectar variação na propriedade de resistência ao impacto. Embora, tal suposição possa ser refutada com base no trabalho de CYRINO (2019), pois os dados termogravimétricos (TGA/DTG) e os espectros de infravermelho (IV) comprovaram a efetiva ação deletéria da radiação aplicada;
- A dispersão dos dados experimentais obtida inviabiliza uma análise criteriosa. Os intervalos interquartilícos para as amostras de PP rec., sem óleo, antes e após a

exposição ao UV foram de 7,8 J/m e 8,5 J/m, respectivamente. Ao mesmo tempo, através da Tabela 13, os valores de CV para PP rec. e PP rec./UV foram de 14,9% e 13,9%, respectivamente. Talvez, o fato do termoplástico escolhido nesta Dissertação ser um material reciclado, associado às variáveis que influem no ensaio mecânico de resistência ao impacto, possa ter ocasionado uma dispersão no experimento que “mascara” o real efeito deletério da radiação por UV;

- A presença no PP rec. de negro de fumo. A exposição de longo prazo à luz do sol leva à degradação da superfície dos materiais, o que resulta na deterioração das propriedades físicas e alterações na cor ou descamação. Porém, a radiação UV não causa danos ao negro de fumo, as partículas de negro de fumo podem absorver a radiação ultravioleta nos polímeros. A eficácia do negro de fumo depende de diversos fatores, incluindo tamanho de partícula, estrutura dos agregados, níveis de carga e nível de dispersão (CABOT, 2021). Desta maneira, como o termoplástico usado nesta Dissertação apresenta 40% de carga, segundo o fabricante, é possível que o negro de fumo tenha impedido ou atenuado a ação negativa da radiação UV.

Desta maneira, a discussão do efeito dos óleos vegetais ganha um novo contorno. Seja por conta de efeitos de dispersão de dados experimentais, efeitos de variáveis aleatórias sobre o experimento e/ou presença do negro de fumo, o que iremos discutir no prosseguimento é: Os óleos vegetais incorporados ao PP rec. trouxeram efeito adverso durante a exposição à radiação UV? Pergunta que deve ser respondida fundamentada nos dados experimentais de resistência ao impacto descritos a seguir.

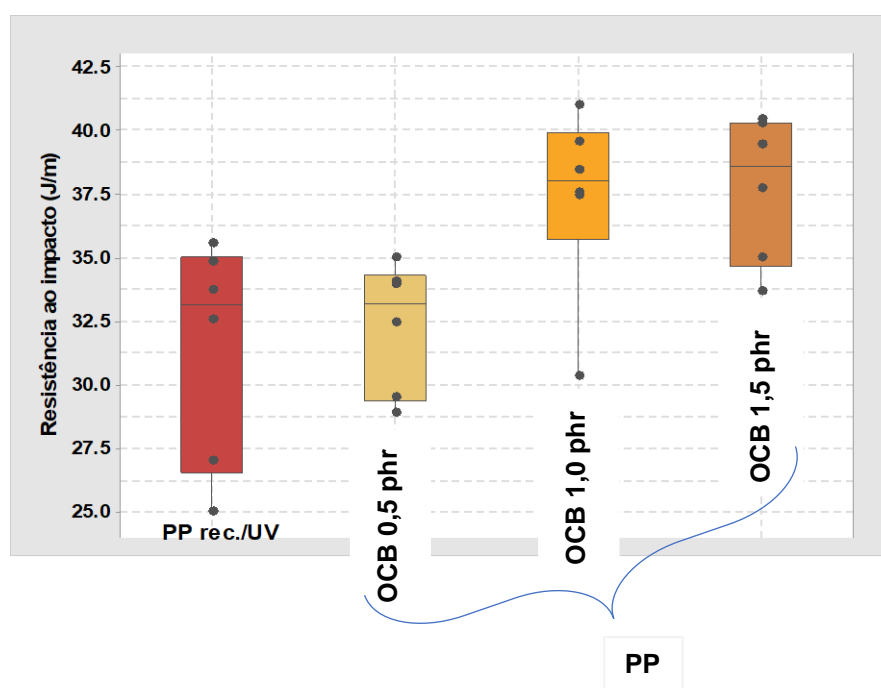
Começaremos a discussão pelo óleo de castanha do Brasil (OCB). Na Tabela 14 e na Figura 28 temos um resumo dos dados experimentais encontrados para as diferentes amostras expostas por 45 dias ininterruptos ao UV.

Tabela 14 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OCB após exposição ao UV.

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	31,5	33,2	4,4	1,8	13,9%
PP rec. / OCB 0,5 phr/UV	32,3	33,2	2,5	1,0	7,9%
PP rec. / OCB 1,0 phr/UV	37,4	38,0	3,7	1,5	9,9%
PP rec. / OCB 1,5 phr/UV	37,8	38,6	2,9	1,2	7,6%

Fonte: O autor, 2021.

Figura 29 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)



Fonte: O autor, 2021.

Os dados visualizados para o óleo OCB sugerem de forma preliminar que o óleo vegetal em teores tão baixos quanto 0,5 phr não produz qualquer efeito adverso sobre a estabilidade foto-oxidativa do PP rec., ou seja, não há diferenças entre as amostras de PP rec./UV e PP rec./OCB 0,5 phr/UV. Em contrapartida, teores de OCB acima de 0,5 phr, particularmente, 1,0 phr e 1,5 phr, propiciam um efeito inusitado. Parece haver um incremento na propriedade mecânica em questão; porém, tal afirmação precisa ser avaliada com cuidado, pois o CV para a amostra de PP rec./UV, sem óleo, é de 13,9%.

Desta forma, o teste ANOVA de um fator foi implementado. A hipótese de normalidade, mediante o teste de Shapiro-Wilk, falhou com $p < 0,050$ e, conseqüentemente, a análise precisou ser conduzida com o teste Kruskal-Wallis por postos ou teste H de Kruskal-Wallis (análise de variância de um fator em postos). Este é um método não paramétrico para testar se amostras se originam da mesma distribuição, sendo usado para comparar duas ou mais amostras independentes de tamanhos iguais ou diferentes (FIELD, 2009).

O resultado obtido pelos programas MINITAB 18.0[®] e SigmaPlot 12.0[®] indicam um $H = 10,467$ com três graus de liberdade e $p = 0,015$. Com auxílio do método de comparações múltiplas de Dunnett, com o grupo de controle fixo em PP rec./UV, foi verificado que, em um nível de confiança de 95%, não há diferença estatística significativa entre as amostras de PP rec./UV e PP rec./OCB 0,5 phr/UV. Porém, as demais amostras com o óleo de castanha do Brasil são significativamente distintas do grupo de controle.

Em um teste t teste para a comparação de duas amostras independentes, em um nível de confiança de 95%, comprovou-se que PP rec./OCB 1,0 phr/UV foi equivalente ao PP rec./OCB 1,5 phr/UV. Os resultados foram: $t = -0,188$, $p = 0,854$, 10 graus de liberdade.

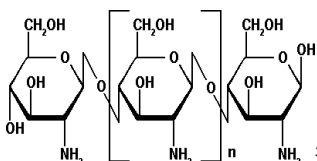
Rabello e White (1997) descrevem a fotodegradação do polipropileno (PP) como um processo heterogêneo. Em primeiro lugar as reações oxidativas geram vários grupos químicos (como éster, aldeído, carbonila e hidroperóxidos) na estrutura molecular do PP e estes são dispostos ao acaso ao longo da cadeia polimérica. Em segundo lugar, como o PP não absorve radiação ultravioleta suficiente para causar a cisão homolítica, a iniciação da fotodegradação ocorre através de impurezas (denominadas cromóforos) como resíduos de catalisadores e hidroperóxidos produzidos no processamento. Isto resulta em microreatores no material, onde a degradação ocorre preferencialmente. O espalhamento desta degradação irá depender de fatores como a difusão de espécies reativas e a disponibilidade de oxigênio. Algumas vezes estes centros altamente oxidados possibilitam caminhos para a falha mecânica.

Ferreira *et al.* (2006) conduziram a caracterização do óleo bruto da amêndoa da castanha do Brasil. Os autores verificaram que o óleo apresenta uma constituição de 85% de ácidos graxos insaturados, sendo 34% representado pelo ácido graxo poliinsaturado linoleico e 51% pelo ácido graxo monoinsaturado oleico e 13% representam a composição de ácidos graxos saturados. O resultado obtido demonstrou que o ácido graxo oleico é o constituinte majoritário presente no óleo da amêndoa da castanha do Brasil. Entretanto, a castanha proporciona uma ótima fonte de ácido graxo linoleico.

Em Cyrino (2019) é avaliada a influência dos óleos vegetais – semente de uva, castanha do Brasil e óleo de mamona – em duas situações distintas. Sob condições de degradação termo-oxidativa (TGA/DTG em condições oxidantes), os resultados experimentais indicaram que qualquer ação antioxidante do óleo de castanha do Brasil sobre o PP rec. parece ficar restrita a baixa concentração (0,5 phr) e baixa taxas de aquecimento (3°C/min). As condições combinadas de fotodegradação por UV e, posteriormente, degradação termo-oxidativa, foram consideradas apenas para o óleo de semente de uva (OSU).

Gonsalves *et al.* (2011) investigaram diferentes estratégias de reticulação da quitosana⁵. De acordo com os autores, a maior parte dos processos de reticulação une covalentemente as cadeias poliméricas de quitosana por meio de mecanismos reacionais distintos e dependentes do tipo de agente de entrecruzamento empregado. Essas reações ocorrem unindo de forma permanente sítios reativos de cadeias poliméricas diferentes através de ligações intermoleculares, ou regiões distintas de uma mesma cadeia por meio de ligações intramoleculares. Outra forma de reticular permanentemente a quitosana consiste em realizar reações radiculares induzidas por um iniciador fotoquímico ativado por luz ultravioleta. Nesses processos, cadeias poliméricas de quitosana são reticuladas com a introdução de moléculas sintéticas entre suas estruturas. O procedimento traz certas vantagens em relação à reticulação covalente convencional, tais como, baixo consumo de energia, experimentos conduzidos em temperatura ambiente, redução do tempo de reação e aumento da qualidade do produto final.

Desta maneira, pelo exposto nos parágrafos anteriores, a suposição para o comportamento inusitado encontra pistas no trabalho de Gonsalves *et al.* (2011). A presença na composição química de OCB de 85% de ácidos graxos insaturados, associada a quantidade igual ou superior a 1 phr (1 g de óleo para cada 100 g de PP rec.) e as impurezas presentes no PP rec., pode ter induzido algum grau de reticulação na matriz termoplástica. Em sendo verdadeira tal hipótese, então, algum grau de reforço foi alcançado através da reticulação induzida por UV e, portanto, a resistência ao impacto sofreu um incremento. Pelos dados da



⁵Quitosana, também chamado de quitosano, é um polissacarídeo catiônico produzido através da desacetilação da quitina, um polissacarídeo encontrado no exoesqueleto de crustáceos, através de um processo de alcalinização sob altas temperaturas. A quitosana tem sido usada em cicatrização de ferimentos, remoção de proteínas alergênicas de alimentos, liberação controlada de drogas (nanopartículas), e como suplemento alimentar com efeito hipocolesterômico. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Quitosana>

Tabela 14, houve 18,7% de aumento na média da resistência ao impacto da amostra de PP rec./OCB 1,0 phr/ UV em relação à média da amostra de PP rec./UV.

É evidente que a comprovação da hipótese citada carece de mais ensaios específicos como, por exemplo, a determinação do teor de gel ou a análise de infravermelho das amostras submetidas aos diferentes processos de degradação (fotodegradação, degradação termo-oxidativa e degradação combinada). Porém, tais ensaios foram inviabilizados por conta da pandemia de COVID-19.

Dando sequência, na Tabela 15 e na Figura 29 encontramos um resumo dos dados experimentais encontrados para as diferentes amostras de PP rec., contendo o óleo de mamona (OMAM), expostas por 45 dias ininterruptos ao UV.

Tabela 15 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OMAM após exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	31,5	33,2	4,4	1,8	13,9%
PP rec. / OMAM 0,5 phr/UV	35,5	36,8	2,5	1,0	7,0%
PP rec. / OMAM 1,0 phr/UV	37,3	37,0	2,1	0,8	5,5%
PP rec. / OMAM 1,5 phr/UV	40,3	40,4	2,0	0,8	5,0%

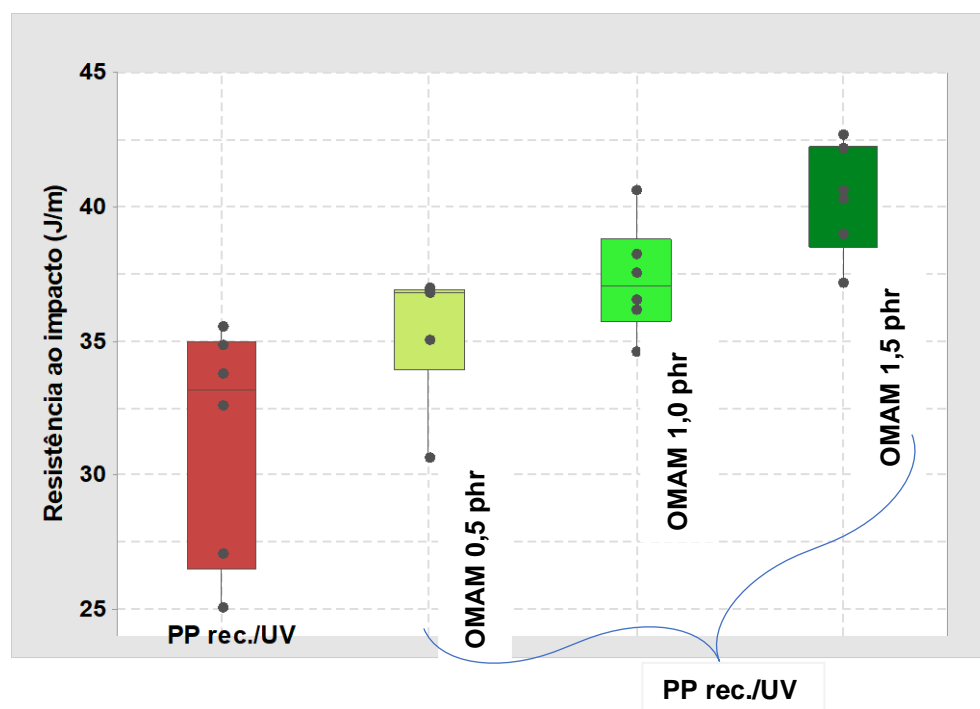
Fonte: O autor, 2021.

Os dados da Tabela 15 e da Figura 29 revelam que as amostras de PP rec. contendo óleo de mamona (OMAM), após exposição ao UV, parecem apresentar um ganho real em termos de resistência ao impacto. Particularmente, OMAM em teores iguais ou acima de 1,0 phr propiciou, mais do que qualquer ação protetiva fotoestabilizante, incrementos de 18,4% e 27,9% nos valores médios para a propriedade mecânica quando comparamos as amostras de PP rec./OMAM 1,0 phr/UV e PP rec./OMAM 1,5 phr/UV, respectivamente, com a amostra de PP rec./UV.

Além disto, também pode ser verificado que as amostras expostas ao UV contendo OMAM exibem uma dispersão de dados experimentais pelo menos duas vezes inferior ao da amostra de PP rec./UV sem óleo, conforme indica o coeficiente de variação (CV). As amplitudes interquartilícas (AIQ) foram de 3,0 J/m, 3,1 J/m e 3,8 J/m para as amostras de PP

rec. contendo 0,5 phr, 1,0 phr e 1,5 phr de OMAM, respectivamente. Tais valores indicam que uma boa precisão foi alcançada, pois a amplitude da porção central dos dados foi consideravelmente inferior ao observado na amostra de PP rec./UV – ver Figura 29.

Figura 30 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM)



Fonte: O autor, 2021.

Para corroborar o que foi sugerido na Tabela 15 e na Figura 30, o teste ANOVA de um fator foi conduzido. As hipóteses de normalidade (teste de Shapiro-Wilk⁶) e de igualdade de variâncias foram confirmados com $p = 0,176$ e $p = 0,405$, respectivamente. As diferenças nos valores médios entre os grupos de tratamento foram significantes estatisticamente em um nível de confiança de 95%. O procedimento de comparações múltiplas, método Student-Newman-Keuls (método SNK) confirmou que todas as amostras de PP rec./UV contendo OMAM, independente do teor de óleo, diferem da amostra de PP rec./UV sem óleo. Em outras palavras,

⁶O teste de Student-Newman-Keuls (SNK) é um teste de comparações múltiplas que controla as taxas de erro tipo I por experimento sob H_0 completa, mas se torna liberal sob H_0 parcial. Além disso, seu poder é superior aos de alguns testes. As pressuposições do teste SNK são as mesmas da maior parte dos testes baseados na amplitude estudentizada: normalidade dos resíduos (apesar de ser um procedimento robusto à falta de normalidade), homocedasticidade e independência dos resíduos. Tais pressupostos devem ser verificados antes de aplicar o teste em um conjunto de dados real. Fonte: FIELD (2009).

há um possível efeito de reforço de OMAM gerado no termoplástico, após a exposição à radiação.

Todavia, o método SNK indicou que há equivalência estatística, em um nível de confiança de 95%, para os pares: PP rec./OMAM 0,5 phr/UV e PP rec./OMAM 1,0 phr/UV; e, PP rec./OMAM 1,0 phr/UV e PP rec./OMAM 1,5 phr/UV. Em outras palavras, o efeito de reforço de OMAM se manifestou em dois patamares: o primeiro até 1,0 phr; e, o segundo de 1,0 phr em diante até 1,5 phr.

O óleo de mamona é extraído da semente da mamona (aproximadamente 50% de conteúdo de óleo), *Ricinus communis*, e é o único óleo de importância comercial que contém uma grande quantidade de apenas um ácido hidroxilado (ácido rinoico). A presença desse derivado de ácido graxo hidroxilado em quantidades elevadas confere ao óleo de mamona propriedades físicas e químicas singulares em relação a outros óleos vegetais. Por exemplo, sua polaridade e viscosidade são bastante elevadas (MORAIS *et al.*, 2013).

Péres (2014) afirma que a polimerização de óleos vegetais é uma realidade absoluta nos dias atuais, uma nova concepção de síntese polimérica a partir de fontes renováveis. Nesse sentido, a utilização do óleo de mamona é uma proposta viável para a síntese de materiais, pois este óleo possui em sua constituição uma grande quantidade do ácido ricinoico. Nesse ácido graxo existem três pontos que diversificam a sua aplicação: (1) o grupo carboxila, (2) a dupla ligação e (3) o grupo hidroxila. Além da produção de polímeros, também há a possibilidade de utilização dos mesmos como matriz para compósitos.

Se por um lado o negro de fumo pode ter atenuado a ação adversa do UV; por outro lado, a exposição por 45 dias à radiação pode ter induzido à formação de ligações cruzadas no interior da matriz termoplástica. Uma vez que tal hipótese foi tomada como verossímil no caso do óleo OCB, rico em ácidos graxos insaturados, parece ser razoável supor a mesma ocorrência no caso do óleo OMAM, cuja composição química é majoritária, cerca de 90%, em um ácido graxo insaturado e hidroxilado (há uma hidroxila no décimo segundo carbono, a partir da carboxila). Dessa maneira, nos trabalhos de Gonsalves *et al.* (2011) e Péres (2014) teríamos a forma pela quais tais reações de reticulação poderiam ocorrer.

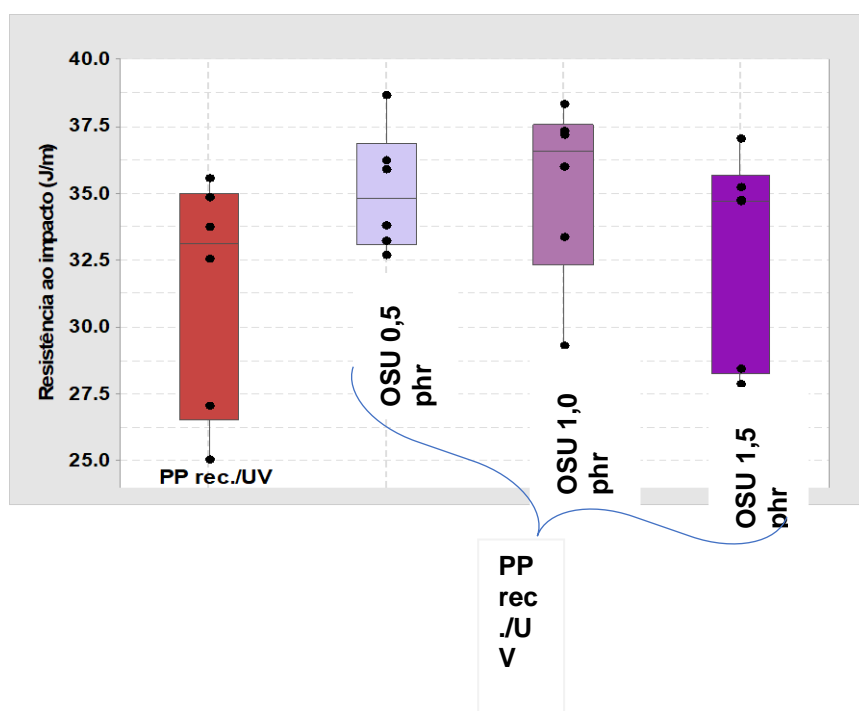
Finalizando a análise da influência dos óleos vegetais na propriedade de resistência ao impacto, na Tabela 16 e na Figura 30 encontramos um resumo dos dados experimentais encontrados para as diferentes amostras de PP rec., contendo o óleo de semente de uva (OSU), expostas por 45 dias ininterruptos ao UV.

Tabela 16 - Dados da resistência ao impacto das diferentes composições de PP rec. / OSU após exposição ao UV

Amostra	Média, \bar{x}	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	31,5	33,2	4,4	1,8	13,9%
PP rec. / OSU 0,5 phr/UV	35,1	34,8	2,3	0,9	6,4%
PP rec. / OSU 1,0 phr/UV	35,3	36,6	3,4	1,4	9,6%
PP rec. / OSU 1,5 phr/UV	33,0	34,7	3,9	1,6	11,7%

Fonte: O autor, 2021

Figura 31 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)



Fonte: O autor, 2021.

Os dados da Tabela 16 e Figura 31 sugerem que OSU, à exemplos dos outros dois óleos vegetais, também apresenta algum incremento na resistência ao impacto do PP rec. exposto à radiação. No entanto, a verdadeira extensão do efeito deve ser observada com cuidado face o coeficiente de variação (CV) das amostras de PP rec. contendo 1,0 phr e 1,5 phr de OSU. Por exemplo, a amplitude interquartil (AIQ) da amostra PP rec./OSU 1,5 phr/UV é de 7,4 J/m, o que indica uma dispersão de dados praticamente equivalente à amostra de PP rec./UV, a qual possui AIQ de 8,5 J/m.

Para elucidar o que está de fato ocorrendo, o teste ANOVA de um fator foi conduzido. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 4,633$, 3 graus de liberdade e $p = 0,201$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão é que as diferenças nos valores médios de resistência ao impacto das amostras de PP rec./UV e PP rec./UV com diferentes teores de OSU não são estatisticamente relevantes. Em outras palavras, quaisquer diferenças observadas são fruto da variabilidade dos dados experimentais.

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).

Freitas (2007), em estudo sobre o desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva, identificou a presença em amostras de OSU dos ácidos graxos linoleico e oleico em concentrações de 65% e 22%, respectivamente. Além disso, a variedade de uva Merlot apresentou as maiores concentrações de vitamina E. Para a quantificação de compostos fenólicos, os métodos empregados não foram satisfatórios para a extração.

Consequentemente, se OSU desempenha algum papel fotoestabilizante, não é possível a comprovação. A presença de negro de fumo pode ter atenuado a ação da radiação por UV a

ponto de suplantar quaisquer efeitos do óleo vegetal. O máximo que podemos concluir, sem uma caracterização físico-química mais refinada, é que OSU não promove efeito deletério nas amostras de PP rec./UV expostas por períodos tão prolongados quanto 45 dias. Ao mesmo tempo, dentro das condições experimentais adotadas, OSU também não manifesta qualquer incremento na resistência ao impacto como a encontrada nos casos de OCB e OMAM.

A fim de permitir uma melhor compreensão global, a análise de ANOVA de dois fatores foi realizada. Na Tabela 17 e na Figura 31 apresentamos todos dados experimentais da resistência ao impacto do PP rec./UV, condensados na forma de diagramas *boxplot*.

Tabela 17 - Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a resistência ao impacto do PP rec. exposto ao UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	SS	MS	F	p	F _{crít.}
Tipo de óleo	2	62,787	31,394	2,665	0,078	3,150
Teor de óleo	3	358,289	119,430	10,140	< 0,001	2,758
Interação	6	148,246	24,708	2,098	0,067	2,254
Resíduo	60	706,684	11,778			
Total	71	1276,006	17,972			

Nota: Intervalo de confiança adotado de 95%

Fonte: O autor, 2021

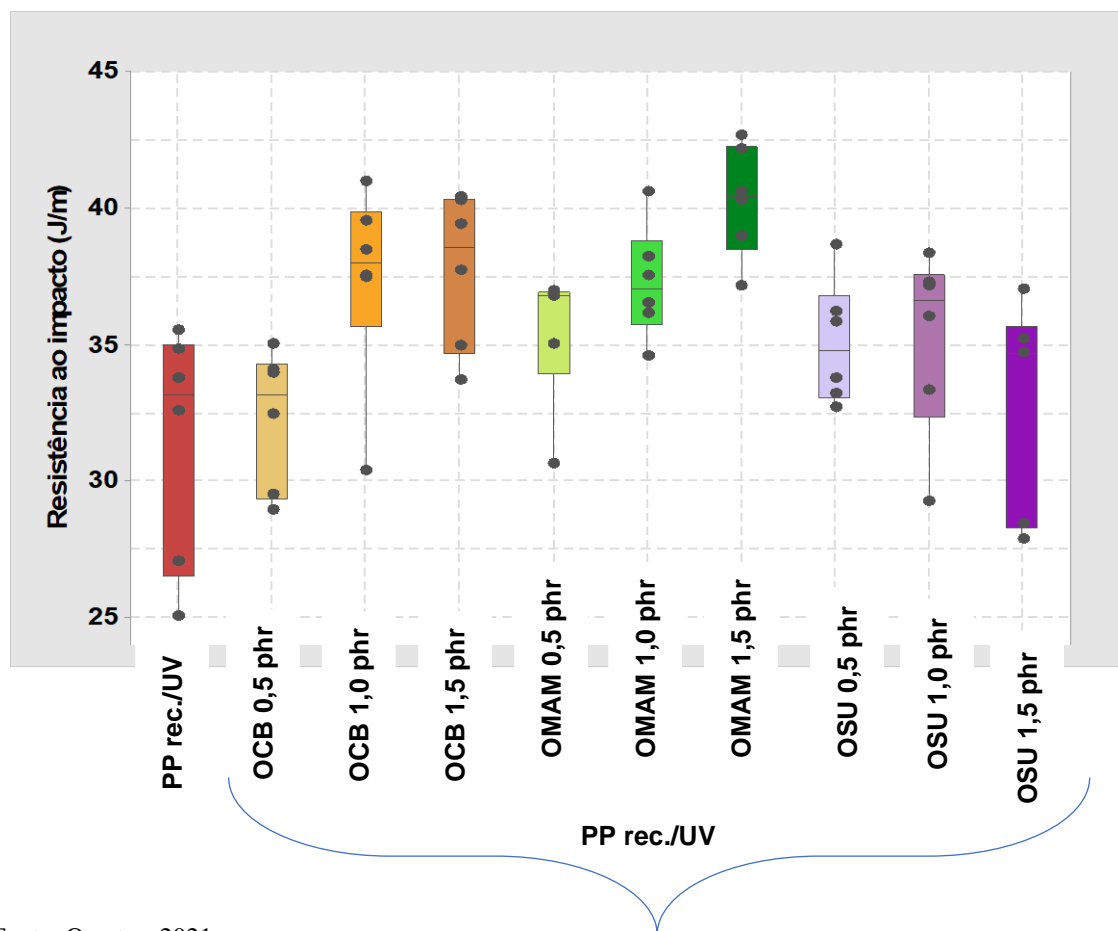
O teste de normalidade (Shapiro-Wilk) para a análise de ANOVA de dois fatores foi falho ($p < 0,050$), enquanto o teste da igualdade de variâncias foi satisfatório ($p = 0,965$). Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,078$, $F_{\text{calculado}} = 2,665 < F_{\text{tabelado}} = 3,150$) para a variável tipo de óleo. Por outro lado, houve diferença estatisticamente significativa quando se considera a variável teor de óleo ($p < 0,001$, $F_{\text{calculado}} = 10,140 > F_{\text{tabelado}} = 2,758$). Além disso, o possível efeito de interação entre as variáveis tipo e teor de óleo vegetal não é estatisticamente significante, pois $p = 0,067$, $F_{\text{calculado}} = 2,098 < F_{\text{tabelado}} = 2,254$.

Resumidamente, a ANOVA de dois fatores demonstrou globalmente que:

- O tipo específico de óleo vegetal utilizado não é estatisticamente relevante na proteção do PP rec. submetido à radiação por UV. Em um nível de confiança de 95%, os óleos vegetais não diferem em suas ações;

- Por outro lado, a quantidade empregada de cada óleo influencia no comportamento mecânico sob impacto do PP rec. exposto ao UV. Teores de 1,0 phr ou superiores geram diferença estatisticamente relevante na propriedade considerando-se o PP rec./UV sem óleo vegetal.
- Em um teor de 1,5 phr de óleo vegetal, OMAM e OCB apresentam efeitos similares sobre a resistência ao impacto do PP rec./UV e estatisticamente distintos do efeito de OSU. Para os demais teores de óleo vegetal, nas quantidades de 0,5 phr e 1,0 phr, os efeitos sobre a propriedade mecânica do PP rec./UV não são estatisticamente significativos, ou seja, é possível afirmar que os óleos se equivalem em um nível de confiança de 95%.

Figura 32 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a resistência ao impacto, após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais



Fonte: O autor, 2021.

3.2.3 Resistência à tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento (L) como função da carga aplicada (P), e após o tratamento adequado dos resultados obtém-se uma curva de tensão (σ) *versus* a deformação (ϵ) do corpo de prova. Trata-se de ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais (GARCIA *et al.*, 2012).

Dentre os dados de interesse fornecidos pelo ensaio, consideraremos os seguintes parâmetros:

- A tensão de escoamento (limite de escoamento), σ_e , definida como a tensão de início da deformação plástica (GARCIA *et al.*, 2012);
- A tensão máxima (limite de resistência à tração), σ_u , definida como a máxima tensão que o material suporta sem apresentar nenhum traço de fratura interna ou externa no corpo de prova. Após esse nível de tensão, o material iniciará o processo de fratura (GARCIA *et al.*, 2012);
- O módulo de elasticidade (E), o qual fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças interatômicas. Em outras palavras, o módulo de elasticidade representa uma medida das forças de ligação existentes entre os átomos, íons ou moléculas de um material sólido qualquer (GARCIA *et al.*, 2012); e,
- O módulo de tenacidade (U_t). A tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura ou, em outras palavras, quantifica a dificuldade ou a facilidade de levar o material a fratura. É quantificada pelo módulo de tenacidade, que consiste na energia absorvida por unidade de volume, do início do ensaio de tração até a fratura. Uma maneira de se avaliar a tenacidade consiste em considerar a área total sob a curva tensão-deformação (GARCIA *et al.*, 2012).

3.2.3.1 Efeito dos óleos vegetais sobre a resistência à tração do PP rec. após a exposição ao UV

Em função da condição imposta pela pandemia de COVID-19, apresentaremos apenas os resultados do ensaio de tração pertinentes aos corpos de prova expostos à radiação por UV. Não foi possível a realização do ensaio na condição anterior à radiação.

Na Tabela 18 dispomos os dados do ensaio de resistência à tração das composições de PP rec. contendo o óleo de castanha do Brasil (OCB), após a exposição ao UV. Nas Figuras 32 a 35, os dados experimentais são apresentados na forma de diagramas boxplot e o tratamento estatístico foi implementado para cada parâmetro de interesse.

Tabela 18 - Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OCB após exposição ao UV.

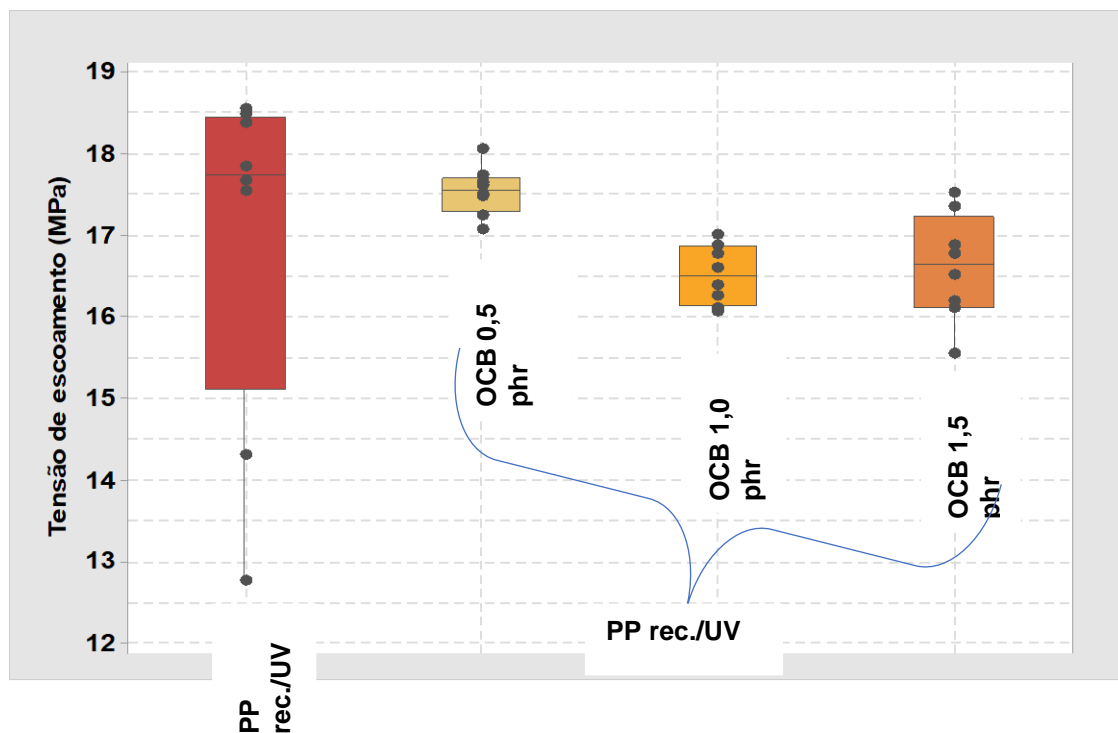
Amostra	Tensão de escoamento, σ_e (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	16,9	17,7	2,2	0,8	12,8%
PP rec. / OCB 0,5 phr/UV	17,5	17,5	0,3	0,1	1,7%
PP rec. / OCB 1,0 phr/UV	16,5	16,5	0,4	0,1	2,2%
PP rec. / OCB 1,5 phr/UV	16,6	16,6	0,7	0,2	4,0%
Amostra	Tensão máxima, σ_u (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	18,0	18,0	0,5	0,2	3,0%
PP rec. / OCB 0,5 phr/UV	17,6	17,6	0,3	0,1	1,9%
PP rec. / OCB 1,0 phr/UV	16,5	16,5	0,3	0,1	2,1%
PP rec. / OCB 1,5 phr/UV	16,7	16,7	0,5	0,2	3,1%
Amostra	Módulo elástico, E (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	876	896	62	22	7%
PP rec. / OCB 0,5 phr/UV	879	879	17	6	2%
PP rec. / OCB 1,0 phr/UV	816	811	19	7	2%
PP rec. / OCB 1,5 phr/UV	820	821	38	14	5%
Amostra	Módulo de tenacidade, U_t (J/m ³)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	0,25	0,26	0,10	0,04	40,0%
PP rec. / OCB 0,5 phr/UV	0,25	0,25	0,05	0,02	20,6%
PP rec. / OCB 1,0 phr/UV	0,27	0,26	0,04	0,02	16,1%
PP rec. / OCB 1,5 phr/UV	0,23	0,22	0,05	0,02	22,4%

Fonte: O autor, 2021.

O teste ANOVA de um fator foi conduzido para os resultados da tensão de escoamento das composições de PP rec./OCB ilustrados na Figura 32. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 11,653$, 3 graus de liberdade e $p = 0,009$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão é que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi implementado tomando-se a amostra de PP rec./UV, sem a presença de OCB, como o grupo de controle.

A análise estatística demonstrou que as amostras de PP rec./OCB contendo teores do óleo de castanha iguais ou acima de 1,0 phr são significativamente diferentes, em um nível de confiança de 95%, da amostra de PP rec./UV pura. Embora a amostra de PP rec./UV pura apresente um coeficiente de variação (CV) nos dados de tensão de escoamento (σ_u) elevado – cerca de 12,8% - é possível inferir que a radiação por UV é deletéria ao termoplástico sob tração com a adição gradual do óleo, conforme visualizado na Figura 32.

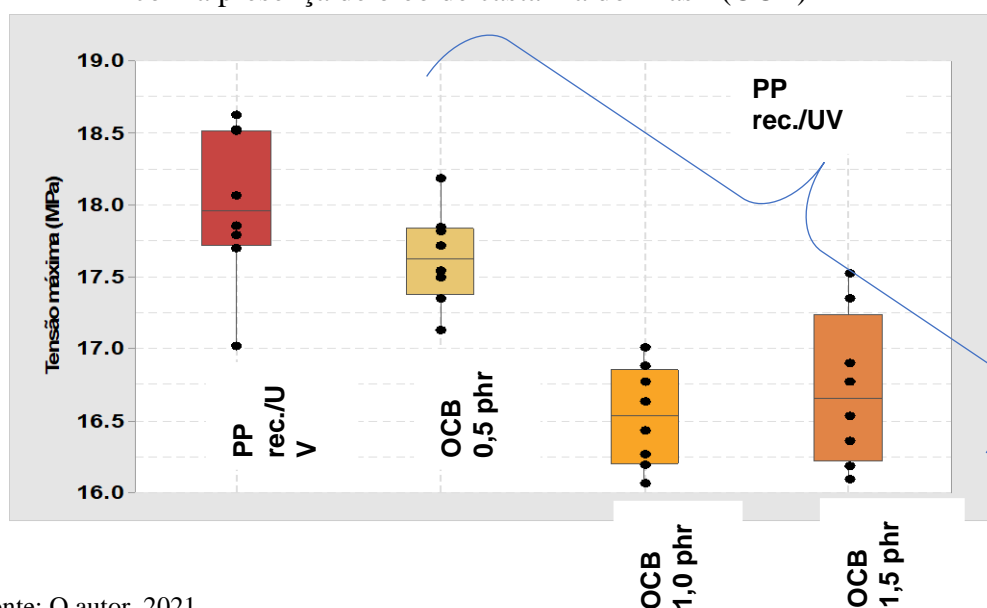
Figura 33 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)



O comportamento mecânico sob tração das composições de PP rec./UV contendo OCB é, portanto, diferenciado daquele sob impacto. O negro de fumo presente no PP rec. provavelmente exerceu seu efeito atenuante junto à ação do UV, porém a exposição por 45 dias à radiação parece suprimir a quantidade necessária de OCB na mistura – teores acima de 1 g de OCB por 100 g de resina termoplástica promovem efeito adverso no desempenho. Convém ressaltar como ponto positivo, a substancial redução da dispersão dos dados experimentais alcançada nas composições com óleo – diminuição da amplitude interquartil (o tamanho das caixas na Figura 32).

O teste ANOVA de um fator foi conduzido para os resultados da tensão máxima das composições de PP rec./OCB ilustrados na Figura 34. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e a hipótese da igualdade de variâncias foram aceitas com $p = 0,866$ e $p = 0,380$, respectivamente. As diferenças entre os grupos de tratamento foram consideradas significativas para um intervalo de confiança de 95% ($p \leq 0,001$). O procedimento de comparações múltiplas SNK foi levado adiante e revelou o mesmo padrão de comportamento, ou seja, as amostras PP rec./UV contendo teores de OCB de 1,0 phr e 1,5 phr foram equivalentes, porém inferiores em tensão máxima às amostras de PP rec./UV e PP rec./UV contendo OCB em 0,5 phr. Além disso, composições de PP rec./UV puro ou com teor de OCB até 0,5 phr foram equivalentes quanto à tensão máxima do ponto de vista estatístico.

Figura 34 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)



Fonte: O autor, 2021.

Ainda que não tenhamos subsídios suficientes para apontar o porquê da redução de desempenho em tração, podemos especular que o efeito nocivo da radiação por UV foi atenuado pela presença do negro de fumo no termoplástico; porém, foi acentuado pela presença de teores superiores a 1,0 phr de OCB. Assim, o termoplástico reciclado exposto ao UV não apenas sofre deformação plástica mais cedo, mas também começa a fraturar em limites de tensão mais baixos, o que restringe OCB em teores tão baixos quanto 0,5 g de óleo por 100 g de PP rec. para pelo menos garantir a equiparação com o PP rec./UV sem óleo.

Em Cyrino (2019), os resultados experimentais das amostras de PP rec. submetidas à exposição ao UV e depois analisadas através da termogravimetria (TGA) mostraram que OCB verdadeiramente não atua como fotoestabilizante. Ainda assim, foi sugerido que OCB em teor de 0,5 phr pode ser útil como eventual antioxidante, visto que o valor médio de energia de ativação (E_a), determinado pela cinética de degradação, foi o que mais se aproximou daquele do termoplástico puro.

Cyrino (2019) considerou que OCB por ser rico em ácidos graxos insaturados (75% da composição), particularmente poli-insaturados, além de conter elementos metálicos, pode ter conduzido, em quantidades maiores, a um conjunto novo de reações em paralelo degradativas, o que reflete em uma diminuição da resistência do PP rec. a degradação termo-oxidativa. Desta maneira, talvez esta possa ser a explicação para o verificado nos parâmetros do ensaio de tração σ_e e σ_u .

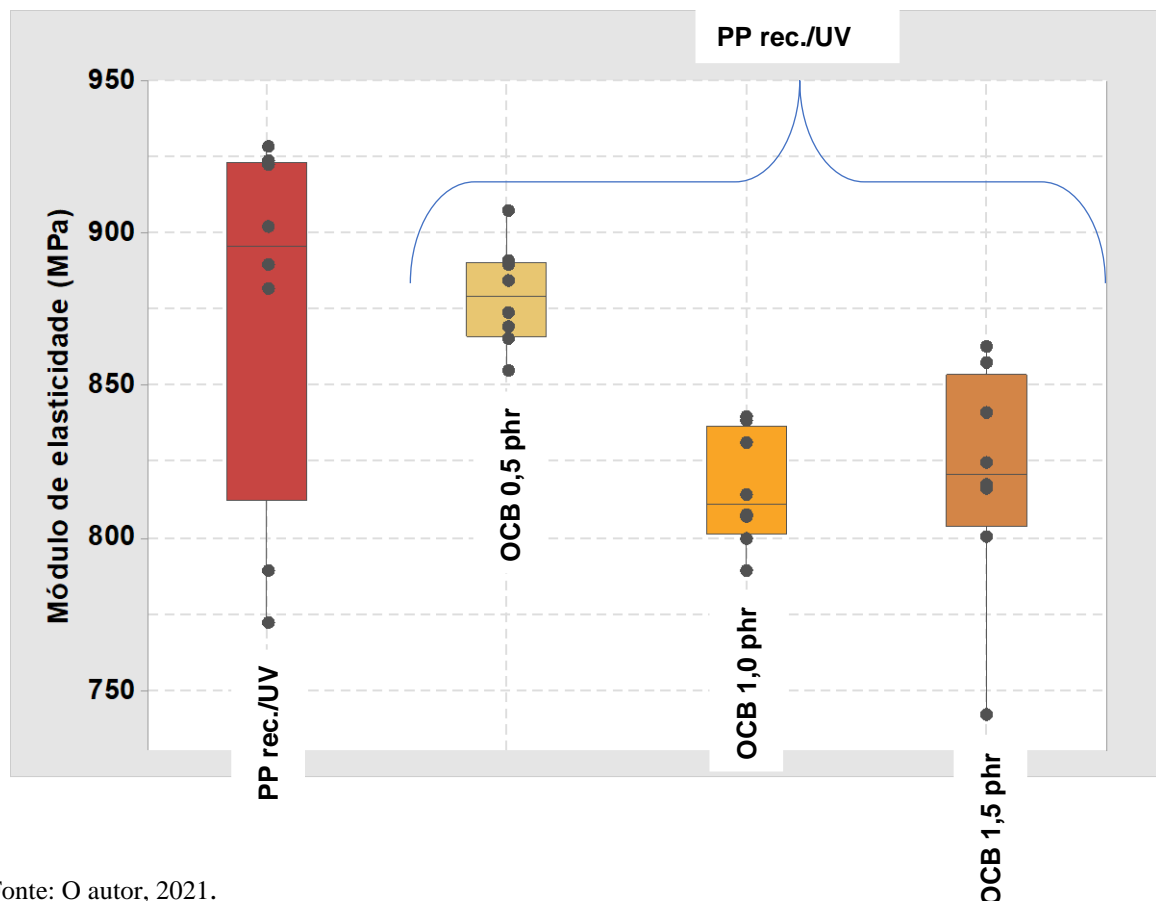
A fim de finalizar a análise do efeito do óleo OCB, nas Figuras 34 e 35 são apresentados os dados experimentais para o módulo elástico (E) e para o módulo de tenacidade (U_t).

O teste ANOVA de um fator foi conduzido inicialmente para os resultados do módulo de elasticidade das composições de PP rec./OCB ilustrados na Figura 34. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. A análise de variância foi, então, conduzida com o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 13,679$, 3 graus de liberdade e $p = 0,003$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão é que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi implementado tomando-se a amostra de PP rec./UV, sem a presença de OCB, como o grupo de controle. Uma vez mais encontramos o mesmo padrão de comportamento, ou seja, as amostras de PP rec./UV sem óleo e PP rec./UV com 0,5 phr de OCB são equivalentes; ao passo que as demais amostras de PP rec./UV com teores maiores de OCB se equiparam estatisticamente com menores valores de módulo E.

Uma ressalva importante ao fim da análise do efeito de OCB sobre os parâmetros σ_e , σ_u e E é a possibilidade de que OCB pode ter atuado como um plastificante efetivo em teores iguais ou acima de 1 phr. De acordo com Rabello (2000), os plastificantes são aditivos extremamente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos, a plastificação (ou plasticização) de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Podem ser sólidos ou, como na maioria dos casos, líquidos de alto ponto de ebulição.

Desta maneira, as reduções discutidas nos parâmetros do ensaio de tração podem também serem devidas à uma plastificação gerada pela presença do óleo OCB. No entanto, pela falta de ensaios complementares, somos incapazes de atribuir às devidas parcelas de responsabilidade – o quanto é devido à plastificação, o quanto é devido a efeito deletério.

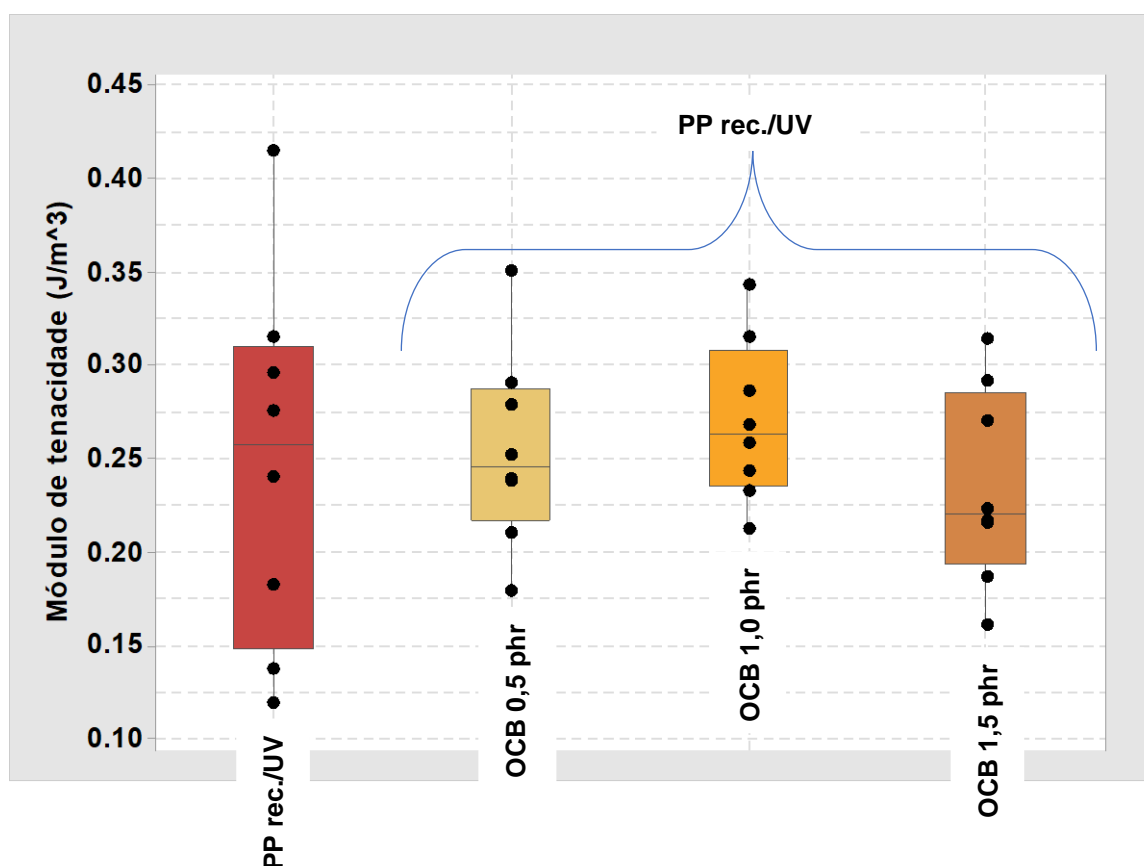
Figura 35 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)



Fonte: O autor, 2021.

O teste ANOVA de um fator foi aplicado aos resultados do módulo de tenacidade (U_t) das composições de PP rec./OCB ilustrados na Figura 35. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e a hipótese de igualdade de variâncias foram obedecidas com $p = 0,934$ e $p = 0,107$, respectivamente. O resultado da ANOVA indicou que não existiram diferenças relevantes nos grupos de tratamento ($p = 0,753$), ou seja, em um intervalo de confiança de 95%, as eventuais diferenças podem ser atribuídas apenas a própria variabilidade amostral. Assim, em termos do módulo de tenacidade, a exposição ao UV não produziu quaisquer diferenças entre o PP rec./UV contendo ou não o óleo vegetal OCB.

Figura 36 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de castanha do Brasil (OCB)



Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela 19 dispomos os dados do ensaio de resistência à tração das composições de PP rec. contendo o óleo de mamona (OMAM), após a exposição ao UV. Nas Figuras 36 a 39,

os dados experimentais são apresentados na forma de diagramas boxplot e o tratamento estatístico foi implementado para cada parâmetro de interesse.

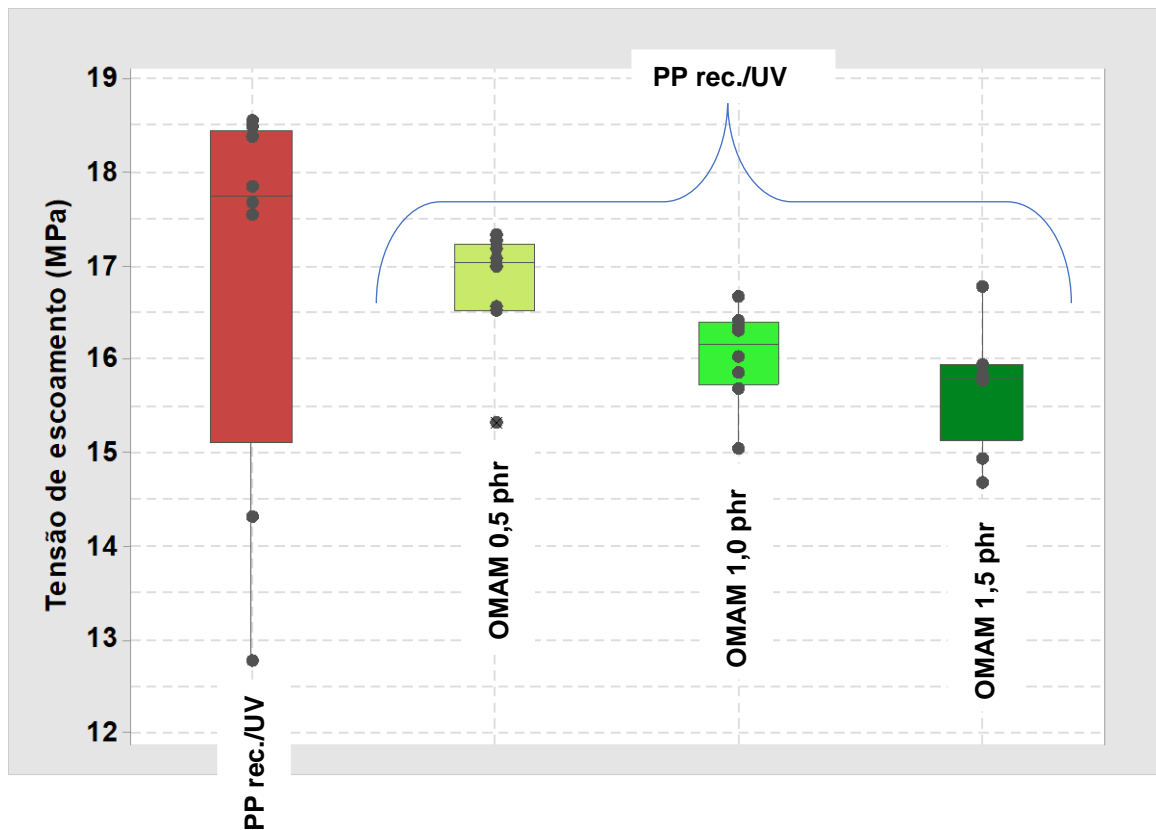
Tabela 19 - Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OMAM após exposição ao UV.

Amostra	Tensão de escoamento, σ_e (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	16,9	17,7	2,2	0,8	12,8%
PP rec. / OMAM 0,5 phr/UV	16,8	17,0	0,7	0,2	4,0%
PP rec. / OMAM 1,0 phr/UV	16,0	16,2	0,5	0,2	3,2%
PP rec. / OMAM 1,5 phr/UV	15,7	15,8	0,6	0,2	4,1%
Amostra	Tensão máxima, σ_u (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	18,0	18,0	0,5	0,2	3,0%
PP rec. / OMAM 0,5 phr/UV	16,9	17,0	0,4	0,2	2,6%
PP rec. / OMAM 1,0 phr/UV	16,1	16,2	0,5	0,2	2,9%
PP rec. / OMAM 1,5 phr/UV	16,0	16,1	0,6	0,2	3,8%
Amostra	Módulo elástico, E (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	876	896	62	22	7%
PP rec. / OMAM 0,5 phr/UV	832	850	41	14	5%
PP rec. / OMAM 1,0 phr/UV	797	807	30	11	4%
PP rec. / OMAM 1,5 phr/UV	792	798	34	12	4%
Amostra	Módulo de tenacidade, U_t (J/m³)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	0,25	0,26	0,10	0,04	40,0%
PP rec. / OMAM 0,5 phr/UV	0,31	0,29	0,09	0,03	27,7%
PP rec. / OMAM 1,0 phr/UV	0,56	0,46	0,28	0,10	49,8%
PP rec. / OMAM 1,5 phr/UV	0,54	0,46	0,31	0,11	56,9%

Fonte: O autor, 2021.

O teste ANOVA de um fator foi conduzido para os resultados da tensão de escoamento das composições de PP rec./OMAM ilustrados na Figura 36. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 9,514$, 3 graus de liberdade e $p = 0,023$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão é que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi implementado tomando-se a amostra de PP rec./UV, sem a presença de OCB, como o grupo de controle.

Figura 37 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM)



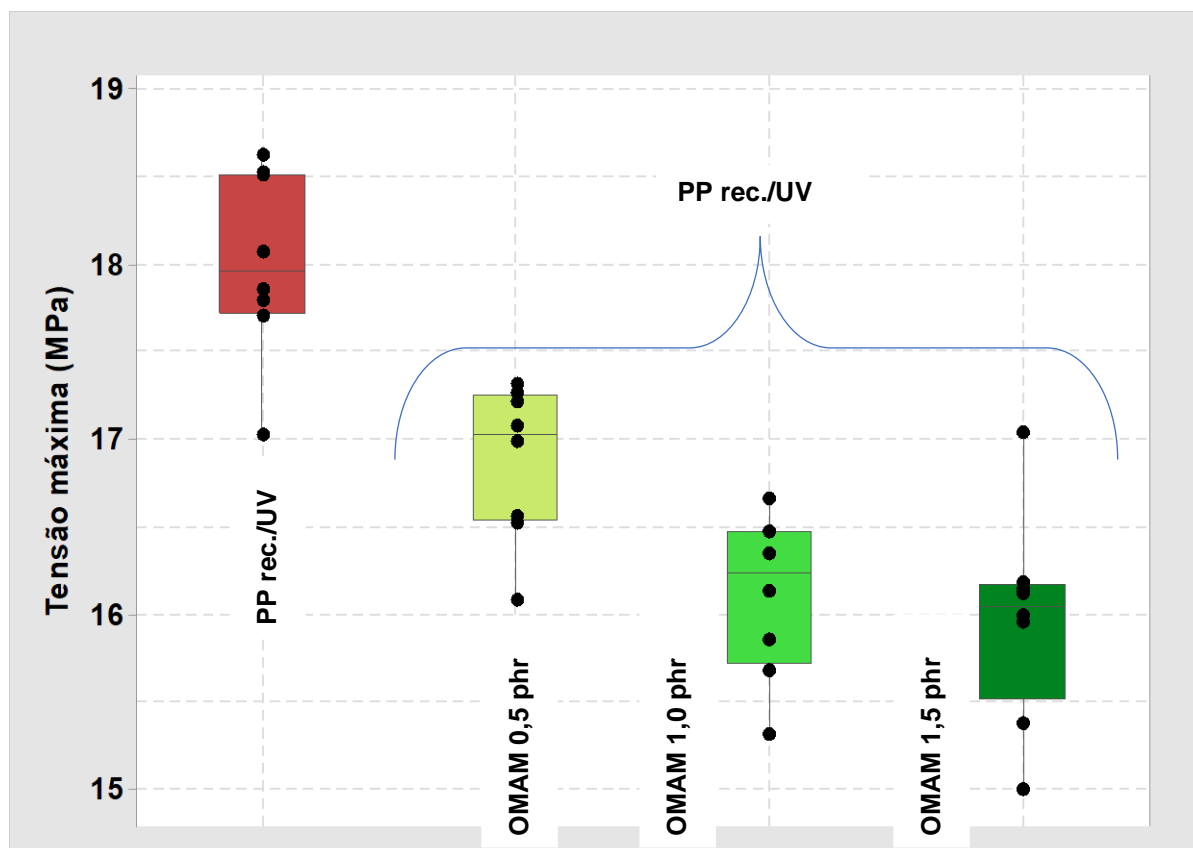
Fonte: O autor, 2021.

O resultado da análise estatística reproduz o mesmo padrão de comportamento das amostras de PP rec./UV contendo o óleo de castanha (OCB), ou seja, as amostras de PP rec./UV sem óleo e PP rec./UV com 0,5 phr de OMAM são equivalentes quanto à tensão de escoamento, ainda que na amostra contendo óleo exista um *outlier*. As demais amostras de PP rec./UV com teores maiores de OMAM se equiparam estatisticamente com menores valores de σ_e .

Foi aplicado o teste ANOVA de um fator para os resultados da tensão máxima das composições de PP rec./OMAM ilustrados na Figura 37. A hipóteses de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e igualdade de variâncias foram válidas com $p = 0,428$ e $p = 0,967$, respectivamente. Em um nível de confiança de 95%, a conclusão é que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras ($p \leq 0,001$). Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi implementado. Desta vez, ao contrário do que vinha ocorrendo, as amostras de PP rec./UV sem óleo e PP rec./UV com teor de OMAM em 0,5 phr diferem estatisticamente, enquanto as demais amostras com teores de OMAM a partir de 1,0 phr se equiparam.

Em outras palavras, a presença do óleo de mamona, mesmo em pequena concentração como, por exemplo, 0,5 g de óleo por 100 g de resina, já ocasiona um efeito adverso na matriz termoplástica. Mesmo com quantidade tão reduzida de óleo, após 45 dias de exposição ao UV, a composição de PP rec./OMAM passam a exibir menor capacidade em suportar o início do processo de fratura. CYRINO (2019) levanta como hipótese a possibilidade de ocorrência de um número maior de reações competitivas e simultâneas no mecanismo de degradação das amostras de PP rec. contendo OMAM. O autor especula que a presença maciça de ácido ricinoleico (90% da composição) e, conseqüentemente, a quantidade significativa de grupos OH altamente reativos e disponíveis, tenha sido o motivo.

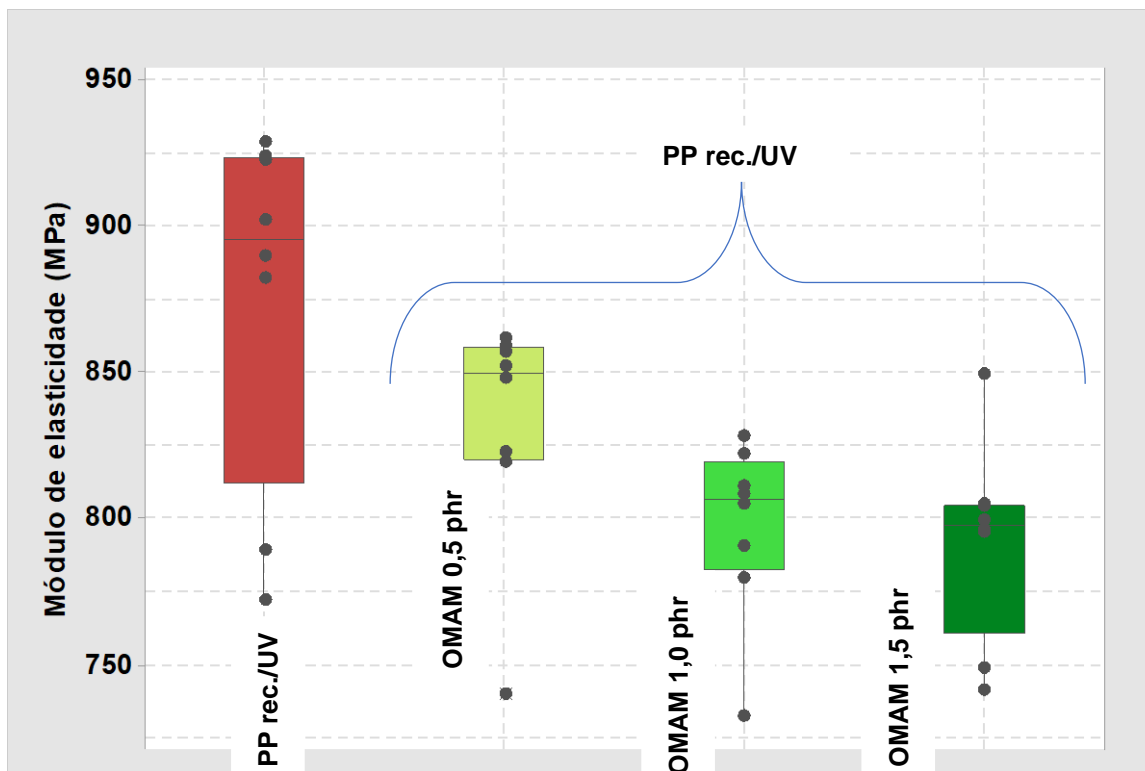
Figura 38 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM)



Fonte: O autor, 2021.

Foi aplicado o teste ANOVA de um fator para os resultados do módulo de elasticidade (E) das composições de PP rec./OMAM ilustrados na Figura 38. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 10,418$, 3 graus de liberdade e $p = 0,015$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão foi que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi implementado tomando-se a amostra de PP rec./UV, sem a presença de OMAM, como o grupo de controle. O resultado indicou que a rigidez das amostras PP rec./UV sem OMAM e PP rec./UV com 0,5 phr de OMAM se equiparam. Por sua vez, teores adicionais de óleo propiciaram redução da rigidez da matriz termoplástica. Talvez uma combinação de efeito deletério e efeito plastificante, ainda que não possamos atribuir competências pela falta de ensaios complementares.

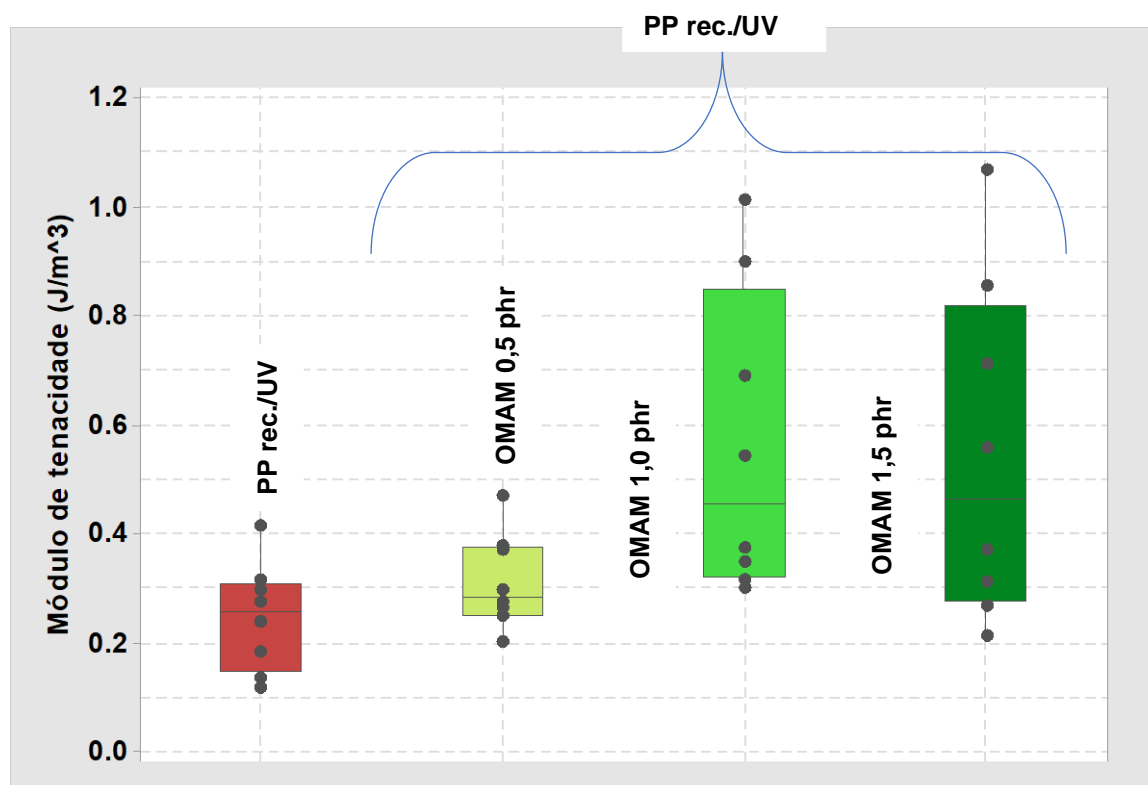
Figura 39 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM)



Fonte: O autor, 2021.

Foi aplicado o teste ANOVA de um fator para os resultados do módulo de tenacidade (U_t) das composições de PP rec./OMAM ilustrados na Figura 39. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi validada ($p = 0,183$), porém a igualdade de variâncias foi falha ($p < 0,050$). Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 10,349$, 3 graus de liberdade e $p = 0,016$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão foi que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. Desta forma, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi implementado tomando-se a amostra de PP rec./UV, sem a presença de OMAM, como o grupo de controle. O resultado indicou que os módulos de tenacidade das amostras PP rec./UV sem óleo e PP rec./UV com 0,5 phr de OMAM se equivalem. Por sua vez, o teste de comparações múltiplas usando o método SNK revelou que as amostras de OMAM com 1,0 phr e 1,5 phr exibem valores de U_t comparáveis, porém superiores às demais amostras.

Figura 40 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de mamona (OMAM)



Fonte: O autor, 2021.

A tenacidade corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura (GARCIA *et al.*, 2012). Desta forma, o aumento do módulo de tenacidade das amostras de PP rec./UV com 1,0 phr de OMAM ou mais parece incompatível com o comportamento dos demais parâmetros em tração. O que podemos especular como causa mais provável é que, na verdade, os resultados experimentais foram superestimados em função de uma elevada dispersão de dados – observe o elevado CV (Tabela 19) e o tamanho das caixas do boxplot (Figura 39). Assim, o ideal seria a repetição dos cálculos de U_t , os quais são estimados pela integração da área sob a curva tensão vs. deformação. Contudo, acreditamos que os valores de U_t entre as amostras foram, em último caso, equivalentes estatisticamente.

Na Tabela 20 dispomos os dados do ensaio de resistência à tração das composições de PP rec. contendo o óleo de semente de uva (OSU), após a exposição ao UV. Nas Figuras 40 a

43, os dados experimentais são apresentados na forma de diagramas boxplot e o tratamento estatístico foi implementado para cada parâmetro de interesse.

Tabela 20 - Dados da resistência à tração das diferentes composições de PP rec. / OSU após exposição ao UV

Amostra	Tensão de escoamento, σ_e (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	16,9	17,7	2,2	0,8	12,8%
PP rec. / OSU 0,5 phr/UV	17,3	17,2	0,4	0,1	2,4%
PP rec. / OSU 1,0 phr/UV	17,0	17,0	0,3	0,1	2,0%
PP rec. / OSU 1,5 phr/UV	17,2	17,2	0,5	0,2	3,1%
Amostra	Tensão máxima, σ_u (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	18,0	18,0	0,5	0,2	3,0%
PP rec. / OSU 0,5 phr/UV	17,4	17,3	0,4	0,1	2,1%
PP rec. / OSU 1,0 phr/UV	17,1	17,1	0,3	0,1	1,9%
PP rec. / OSU 1,5 phr/UV	17,2	17,2	0,5	0,2	3,1%
Amostra	Módulo elástico, E (MPa)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	876	896	62	22	7%
PP rec. / OSU 0,5 phr/UV	859	851	16	6	2%
PP rec. / OSU 1,0 phr/UV	845	849	18	6	2%
PP rec. / OSU 1,5 phr/UV	849	847	23	8	3%
Amostra	Módulo de tenacidade, U_t (J/m ³)	Mediana	Desvio-padrão, s	Erro-padrão da média	CV (%)
PP rec./UV	0,25	0,26	0,10	0,04	40,0%
PP rec. / OSU 0,5 phr/UV	0,33	0,32	0,13	0,05	39,9%
PP rec. / OSU 1,0 phr/UV	0,21	0,20	0,06	0,02	26,6%
PP rec. / OSU 1,5 phr/UV	0,33	0,34	0,07	0,02	20,5%

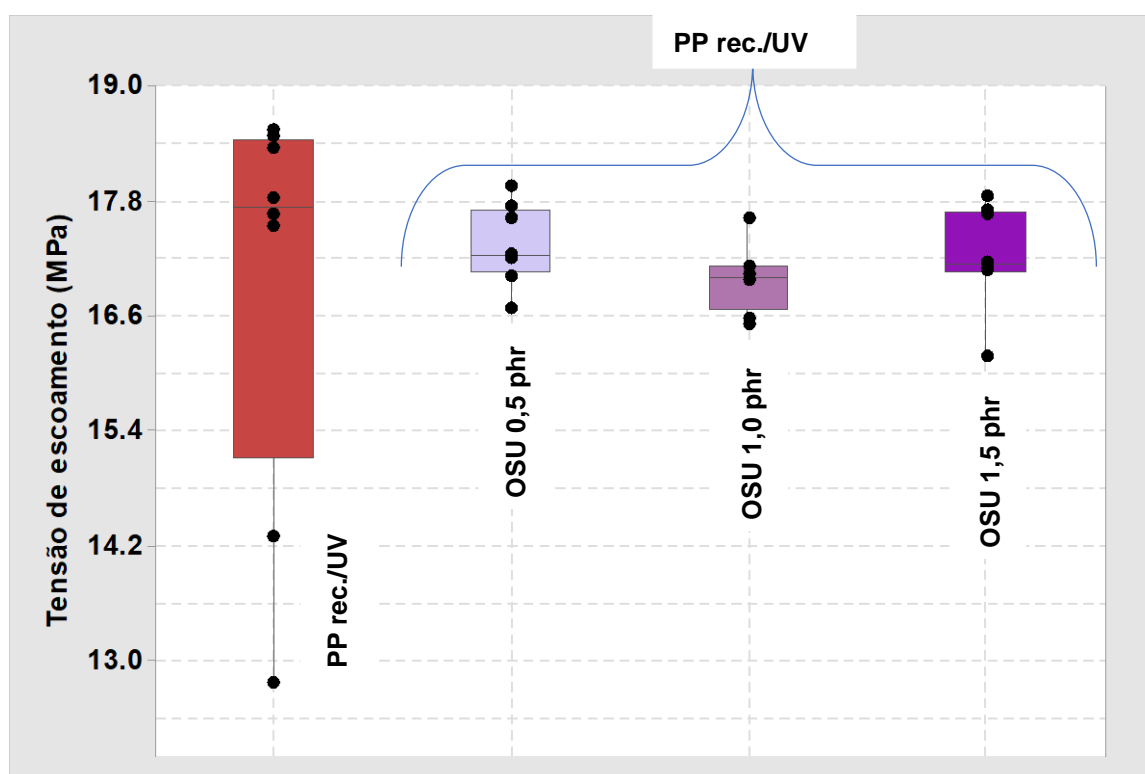
Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 41 apresentamos o diagrama boxplot para a tensão de escoamento das amostras de PP rec./OSU expostas ao UV. O teste ANOVA de um fator foi aplicado aos resultados ilustrados na Figura. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha ($p < 0,050$). Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 5,298$, 3 graus de liberdade e $p = 0,151$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão foi

de que não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos de tratamento e as diferenças podem ser atribuídas à variação amostral.

Tal comportamento difere do observado para os óleos OCB e OMAM, com ponto positivo para OSU. Mesmo que a presença de negro de fumo como carga tenha atenuado o efeito da radiação por UV, o óleo de semente de uva não alterou a tensão de início da deformação plástica da matriz de PP rec., pelo menos em adições até 1,5 phr.

Figura 41 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)



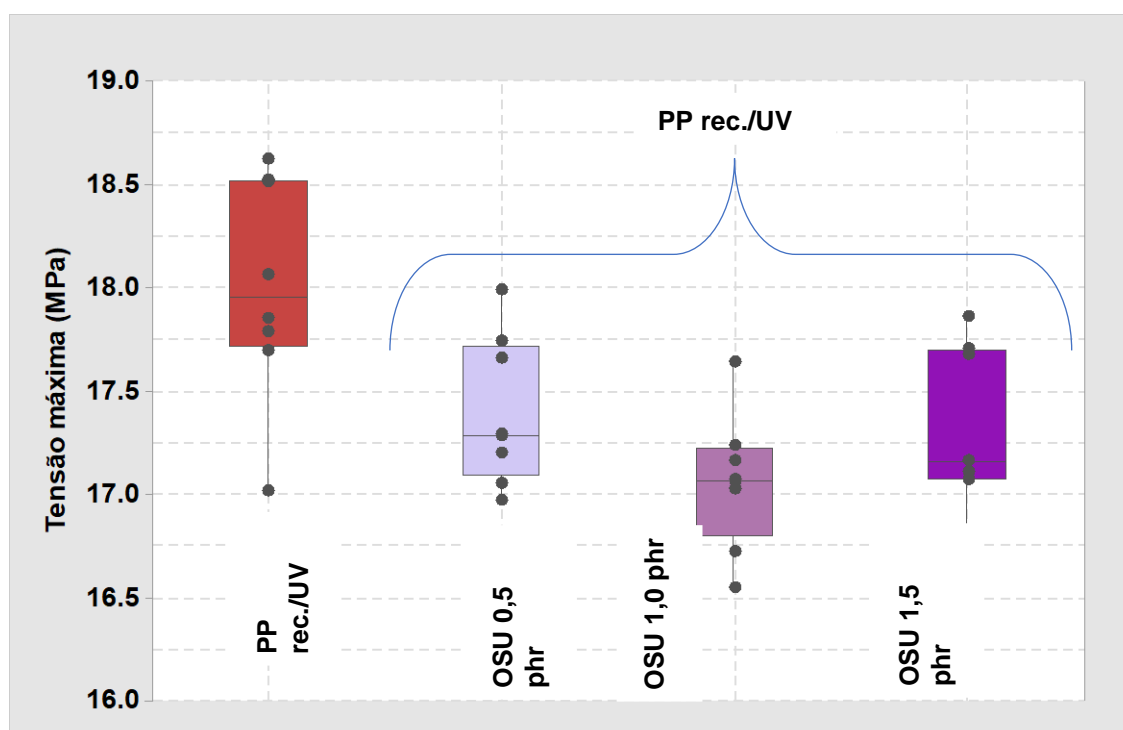
Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 41 apresentamos o diagrama boxplot para a tensão máxima das amostras de PP rec./OSU expostas ao UV. O teste ANOVA de um fator foi aplicado aos resultados ilustrados na Figura. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e de igualdade de variâncias foram satisfeitas com $p = 0,077$ e $p = 0,526$, respectivamente. Diferenças entre os grupos de tratamento significativas, em um nível de confiança de 95%, foram detectadas ($p = 0,002$). Assim, o procedimento de comparações múltiplas de Dunnett foi aplicado tomando-se como grupo de controle a amostra de PP rec./UV sem óleo. O resultado da análise apontou que PP

rec./UV sem óleo difere de todas as demais amostras. Por sua vez, o método de Holm-Sidak concluiu que todas as amostras de PP rec./UV contendo OSU se equivalem.

Através da Figura 41 observa-se que houve uma pequena redução no valor de σ_u das amostras de PP rec./UV contendo OSU - cerca de 3% no valor médio pelos dados da Tabela 20. Porém, a adição de OSU até teores de 1,5 phr não provocou um impacto negativo contínuo ao contrário dos outros óleos vegetais.

Figura 42 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão máxima (σ_u), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)



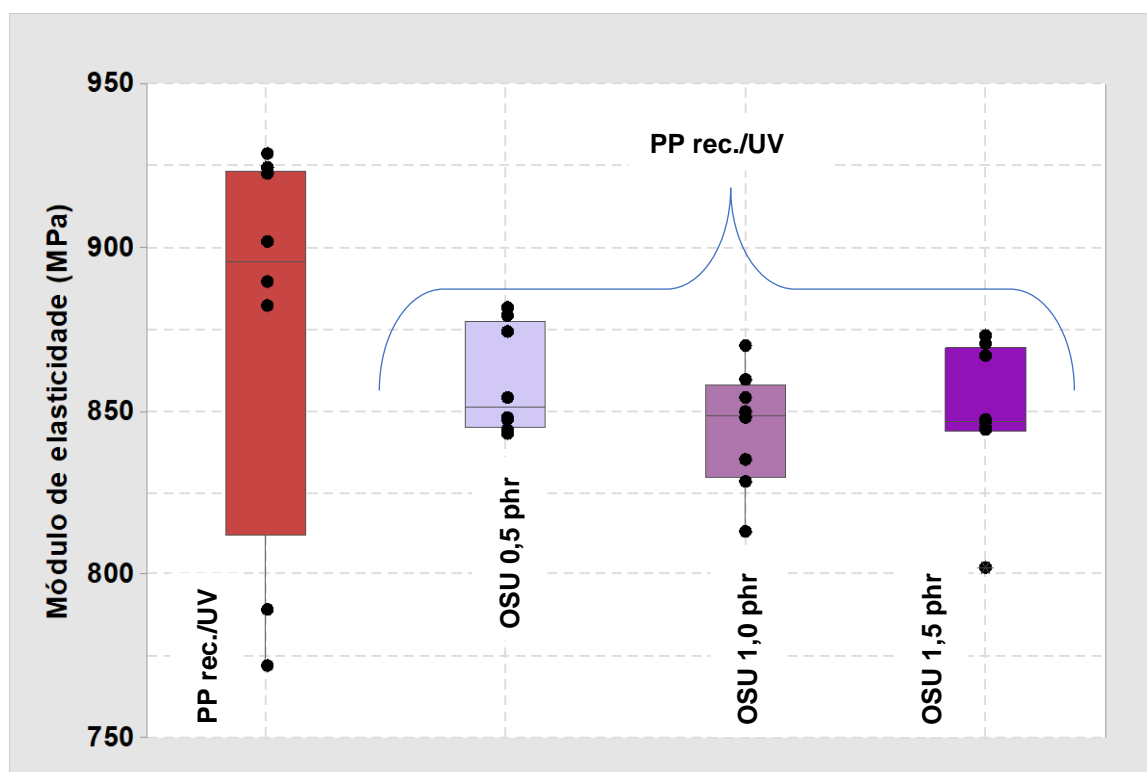
Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 42 apresentamos o diagrama boxplot para o módulo de elasticidade das amostras de PP rec./OSU expostas ao UV. O teste ANOVA de um fator foi aplicado aos resultados ilustrados na Figura. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi falha com $p < 0,050$. Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 5,241$, 3 graus de liberdade e $p = 0,155$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão foi que não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos de tratamento.

Em outras palavras, mais uma vez OSU demonstra vantagem sobre os demais óleos com condições de ser incorporado à matriz termoplástica e não causar efeito deletério.

Observação válida pelo menos em quantidades até 1,5 phr e com o PP rec. exposto ao UV por 45 dias.

Figura 43 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de elasticidade (E), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)



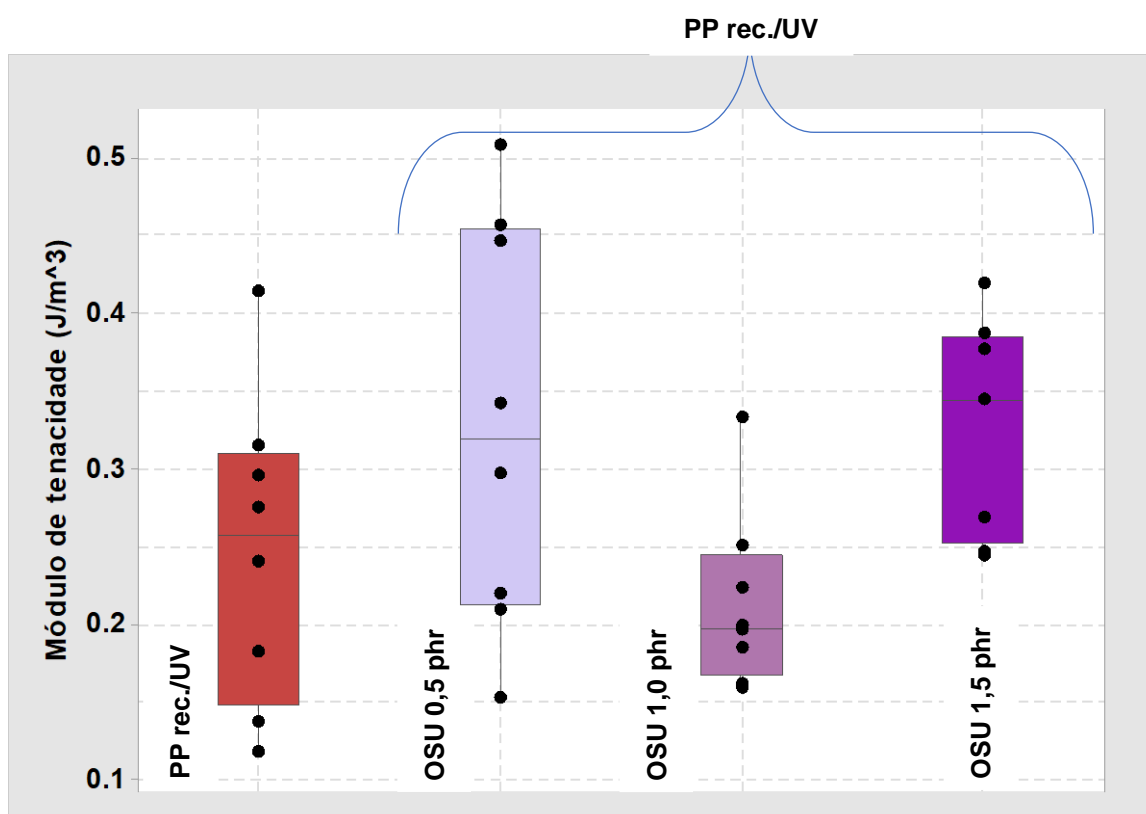
Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 43 apresentamos o diagrama boxplot para o módulo de elasticidade das amostras de PP rec./OSU expostas ao UV. O teste ANOVA de um fator foi aplicado aos resultados ilustrados na Figura. A hipótese de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi validada com $p = 0,928$, porém a condição de igualdade de variâncias mostrou-se falha ($p < 0,050$). Assim, o teste teve continuidade usando-se o teste Kruskal-Wallis por postos. Com $H = 8,219$, 3 graus de liberdade e $p = 0,042$, em um nível de confiança de 95%, a conclusão foi que houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos de tratamento. O procedimento de comparações múltiplas Dunnett foi, então, selecionado tomando-se a amostra de PP rec./UV sem óleo como grupo de controle.

O resultado do método de Dunnett indicou que apenas a amostra de PP rec./UV contendo 1,5 phr difere do grupo de controle. Contudo, antes de cogitar um aumento no módulo de tenacidade gerado pela adição de OSU, é conveniente adotar a mesma postura de discussão

feita no caso do óleo de mamona (OMAM). Mais uma vez a existência de uma dispersão elevada de dados experimentais (alto CV), como mostrado na Figura 43 pelo tamanho das caixas boxplot, inviabiliza conclusões preliminares. Assim sendo, é preferível concluir que não houve mudanças em U_t com a adição de OSU.

Figura 44 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para o módulo de tenacidade (U_t), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. com a presença de óleo de semente de uva (OSU)



Fonte: O autor, 2021.

O óleo de semente uva, OSU, parece ser o mais promissor para uma ação foto-estabilizante. Em Esteves (2018) e Cyrino (2019) foi comentado que a uva é fonte de diversos compostos fenólicos em elevadas concentrações e que os subprodutos da vinificação, em sua maioria, podem manter quantidades apreciáveis dessas substâncias como os flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis), os estilbenos (resveratrol), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos) e uma larga variedade de taninos.

Conseqüentemente, a presença desta variedade de compostos na composição química de OSU pode ter auxiliado na proteção contra a radiação por UV, ainda que o real impacto na

foto-estabilização seja inviável de ser quantificado em função da presença de negro de fumo e da ausência de ensaios mais específicos.

A fim de permitir uma melhor compreensão global do efeito dos óleos vegetais e das quantidades adicionadas, a análise de ANOVA de dois fatores foi realizada. Na Tabela 21 e na Figura 44 apresentamos os dados experimentais referentes apenas à tensão de escoamento⁷ (σ_e) das diferentes amostras de PP rec./UV, condensados na forma de diagramas *boxplot*.

Tabela 21 - Análise de variância de dois fatores para a verificação da influência do tipo e do teor de óleo vegetal sobre a tensão de escoamento (σ_e) do PP rec. exposto ao UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	SS	MS	F	p	F _{crít.}
Tipo de óleo	2	9,894	4,947	3,605	0,031	3,105
Teor de óleo	3	8,467	2,822	2,057	0,112	2,713
Interação	6	5,876	0,979	0,714	0,639	2,209
Resíduo	84	115,262	1,372			
Total	95	139,500	1,468			

Nota: Intervalo de confiança adotado de 95%
 Fonte: O Autor, 2021.

O teste de normalidade (Shapiro-Wilk) para a análise de ANOVA de dois fatores foi falho ($p < 0,050$), enquanto o teste da igualdade de variâncias foi satisfatório ($p = 0,052$). Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,112$, $F_{\text{calculado}} = 2,057 < F_{\text{tabelado}} = 2,713$) para o efeito da variável teor (quantidade) de óleo adicionada ao termoplástico. Por outro lado, houve diferença estatisticamente significativa quando se considera a variável tipo de óleo vegetal incorporado ($p < 0,031$, $F_{\text{calculado}} = 3,605 > F_{\text{tabelado}} = 3,105$). Além disso, o possível efeito de interação entre as variáveis tipo e teor de óleo vegetal não foi estatisticamente significativo, pois $p = 0,639$, $F_{\text{calculado}} = 0,714 < F_{\text{tabelado}} = 2,209$.

A análise global demonstrou, sucintamente, que:

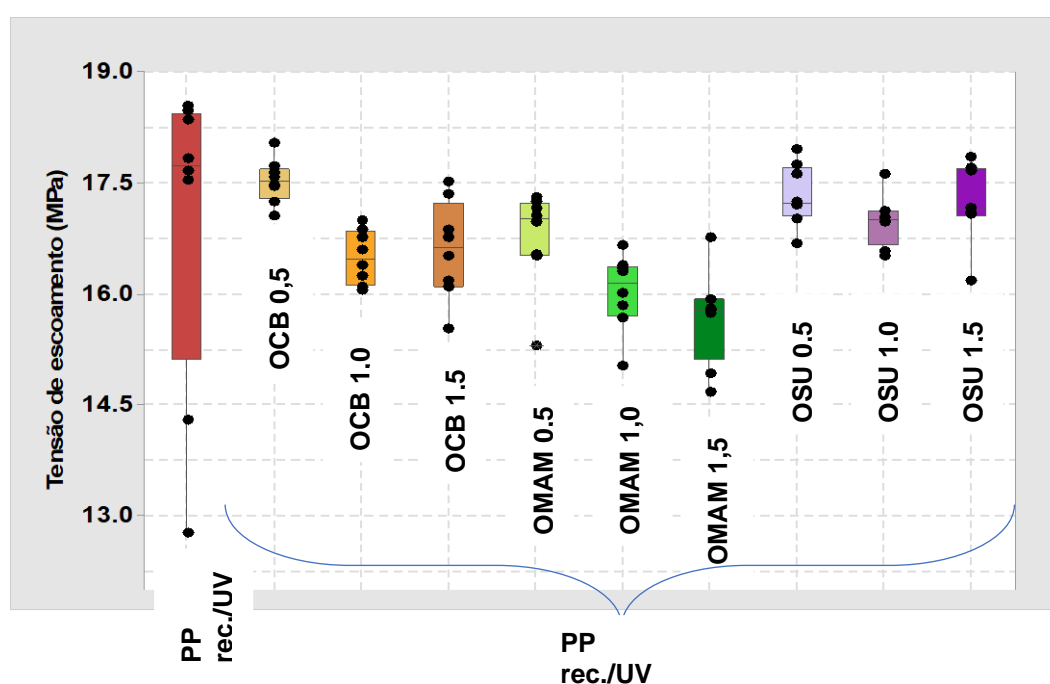
- Os óleos vegetais OSU e OMAM agem de forma distinta, ou seja, o efeito dos mesmos sobre o parâmetro σ_e é estatisticamente, em um intervalo de confiança

⁷Nota do autor: Consideramos este parâmetro como o mais relevante em termos de projeto e seleção de materiais.

de 95%, relevante. Por outro lado, os pares OCB/OMAM e OCB/OSU foram considerados estatisticamente equivalentes; e,

- O teor de 1,5 phr (1,5 g de óleo por 100 g de resina) foi estatisticamente significativo no efeito sobre σ_e quando os óleos de mamona e de semente de uva são considerados.

Figura 45 - Diagramas boxplot representando os dados experimentais para a tensão de escoamento (σ_e), após a exposição ao UV, das diferentes amostras de PP rec. contendo os diferentes tipos e teores de óleos vegetais



Fonte: O autor, 2021.

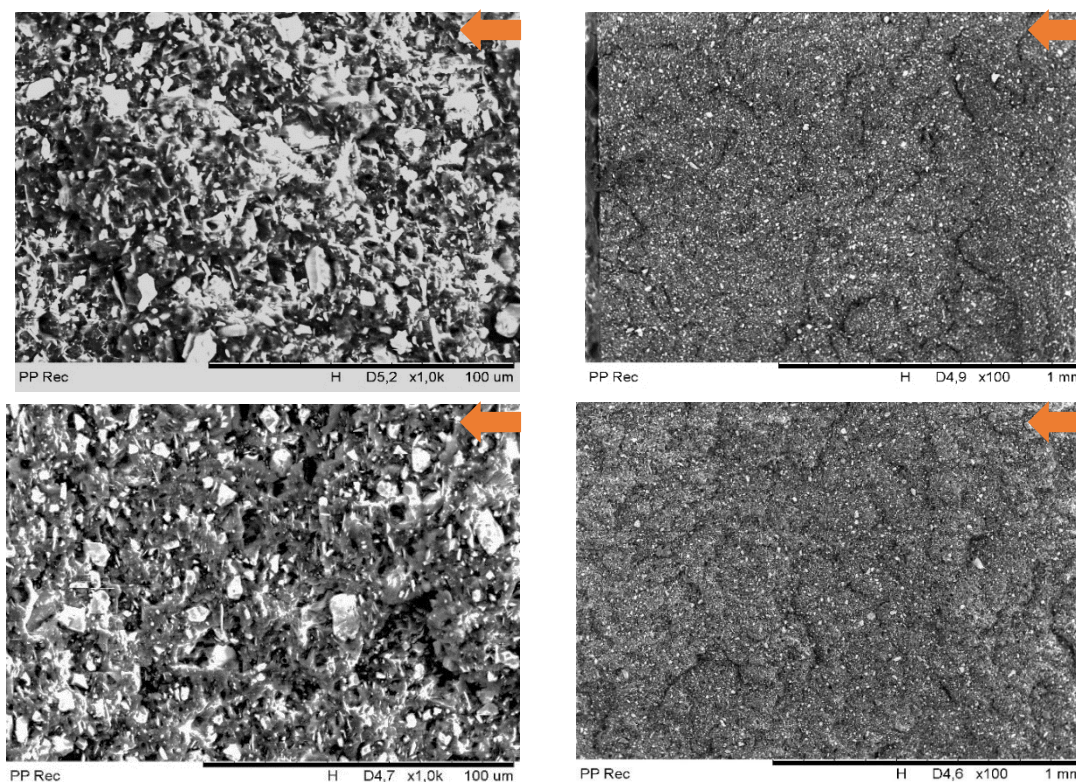
3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na análise das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das composições de PP rec., antes e após a exposição ao UV, e de PP rec./OMAM 1,5 phr, antes e após a exposição ao UV.

O objetivo foi verificar a possível existência de mudanças na superfície de fratura que pudessem explicar o porquê do comportamento observado no ensaio de resistência ao impacto – amostras de PP rec., sem óleo, com equivalência de desempenho antes e após a exposição ao UV; e, amostras de PP rec./OMAM com conteúdo de óleo igual ou superior a 1,0 phr sendo superiores em desempenho à amostra de PP rec. puro após exposição ao UV.

Na Figura 45 são apresentadas as fotografias de MEV dos corpos de prova de PP rec., sem óleo, antes e após a exposição ao UV.

Figura 46 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto do PP rec., sem óleo, antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) exposição ao UV.



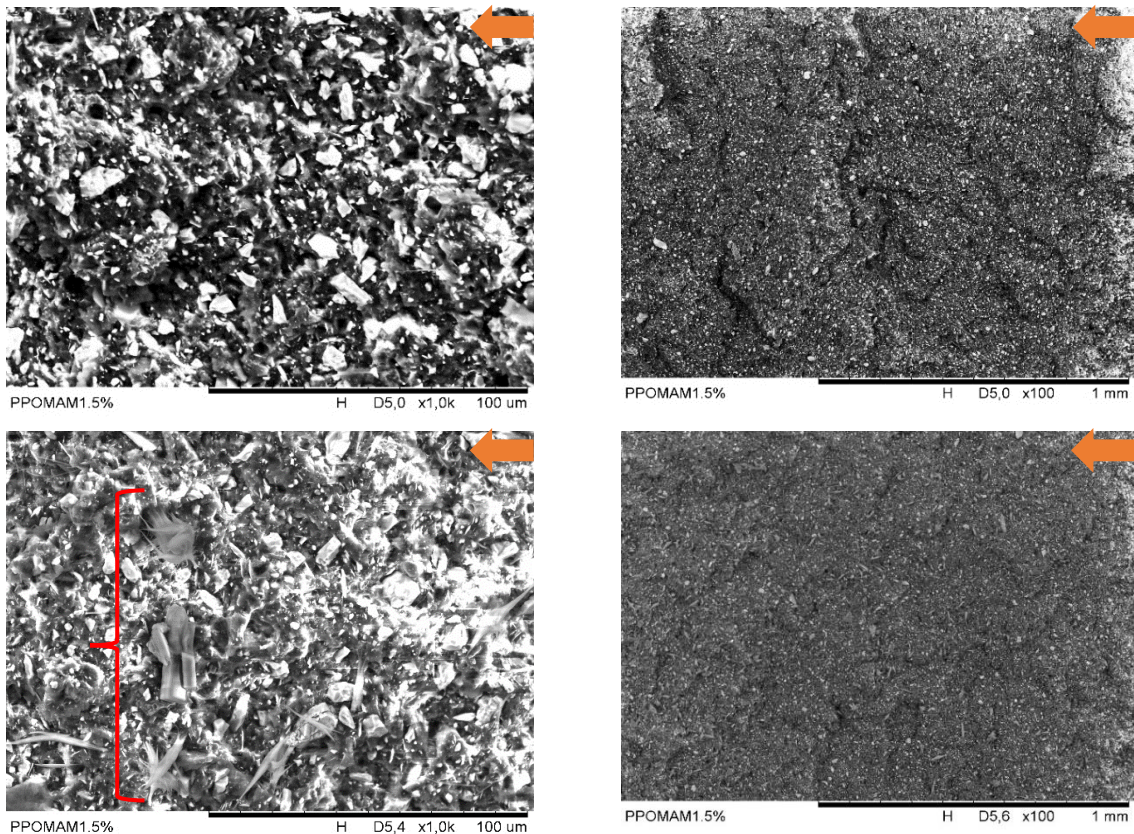
Nota: Aumentos de x1000, à esquerda, e x100, à direita. Entalhe e propagação da trinca: direta para esquerda, conforme a seta e propagação da trinca: direta para esquerda, conforme indica a seta.

Fonte: O autor, 2021.

As fotografias de MEV revelam uma superfície de fratura heterogênea com partículas de negro de fumo claramente em destaque, inclusive descolando-se da matriz de polipropileno (PP) e deixando espaços ociosos. Tais características são observadas tanto nas amostras de PP rec. antes, quanto após a exposição ao UV. Desta maneira, não há evidências visíveis através da microscopia que justifiquem a equivalência de desempenho mecânico sob impacto. Assim, prevalecem as hipóteses inicialmente descritas – o tempo de exposição insuficiente para uma mudança na propriedade; a presença de negro de fumo em quantidade suficiente para atenuar o efeito da radiação; e/ou o problema da dispersão de dados experimentais, o que “mascara” a análise estatística.

Na Figura 46 são apresentadas as fotografias de MEV dos corpos de prova de PP rec./OMAM com 1,5 phr de óleo, antes e após a exposição ao UV.

Figura 47 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto do PP rec./OMAM com 1,5 phr de óleo, antes (fotos superiores) e após (fotos inferiores) exposição ao UV.



Nota: Aumentos de x1000, à esquerda, e x100, à direita. Entalhe e propagação da trinca: direta para esquerda, conforme indica a seta

Fonte: O autor, 2021.

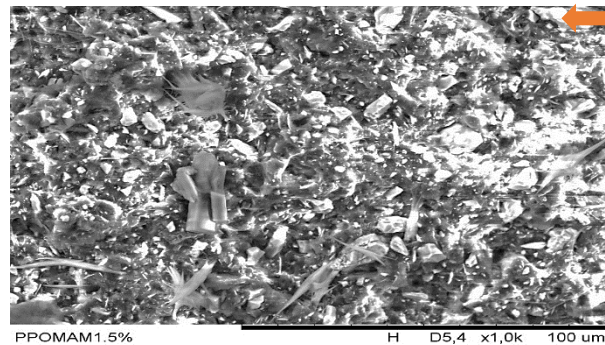
Através da Figura 46 percebe-se que a superfície de fratura da amostra de PP rec./OMAM 1,5 phr, antes da exposição ao UV, pouco se diferencia da superfície de fratura das amostras de PP rec. puro. Mais uma vez temos a presença de partículas de negro de fumo em destaque e descolamentos presentes, ou seja, formação de vazios gerados pela separação da carga inorgânica da matriz termoplástica.

Todavia, algo inusitado surge na superfície de fratura da amostra de PP rec./OMAM 1,5 phr exposta ao UV. Na fotografia com aumento x1000, indicadas pela chave em vermelho, percebem-se estruturas que diferem da matriz termoplástica e da carga de negro de fumo. Estruturas, postas em maior destaque na Figura 47, e que talvez possam ser atribuídas à formação de “emaranhados” de óleo de mamona gelificados, resultados de uma reticulação induzida pela radiação ultravioleta. Tais estruturas podem ser as responsáveis pelo desempenho mecânico superior em impacto da amostra de PP rec./OMAM 1,5 phr quando comparada à

amostra de PP rec. puro. Estes emaranhados seriam capazes de absorver parte da energia dispendida durante a propagação da fratura e, assim, impor maior resistência.

Ainda que não tenhamos maiores subsídios para comprovar tal hipótese e que, em condições de tração, os emaranhados não tenham sido capazes de reter um desempenho satisfatório para a amostra de PP rec./OMAM 1,5 phr, o surgimento destas estruturas nas fotos do MEV foram o elemento diferenciador que encontramos para justificar o ocorrido no ensaio de resistência ao impacto.

Figura 48 - Fotografia de MEV da superfície de fratura do corpo de prova de impacto da amostra PP rec./OMAM 1,5 phr, após exposição ao UV.



Nota: Aumento de x1000. Local de entalhe e propagação da trinca da direita para a esquerda, conforme indica a seta.

Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES

Nesta Dissertação, o nosso principal objetivo foi estimar o potencial de três óleos vegetais comerciais (óleo de castanha do Brasil, óleo de mamona e óleo de semente de uva) como possíveis aditivos fotoestabilizantes para o polipropileno reciclado. Tal avaliação de desempenho foi pautada nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto e resistência à tração. Os resultados experimentais indicaram que:

- Em condições de impacto, a exposição à radiação UV parece não ter sido suficiente para impor efeito deletério sobre o PP rec. puro. Possivelmente, a carga de negro de fumo (cerca de 40% em massa) tenha atenuado o efeito e/ou o tempo de exposição (45 dias) insuficiente sejam as respostas para o ocorrido;
- Os óleos vegetais de castanha do Brasil (OCB) e de mamona (OMAM), a partir de determinada quantidade, parecem sofrer reticulação por ação do UV. Desta maneira, melhoram em certa extensão a propriedade de resistência ao impacto. Por sua vez, o óleo de semente de uva (OSU) não permite que a propriedade mecânica apresente decréscimo. A fotografia de MEV da amostra de PP rec./OMAM 1,5 phr, após a exposição ao UV, serviu como elemento para corroborar a hipótese da presença de reticulações na matriz termoplástica; e,
- Em condições de tração, OSU confirma seu potencial fotoestabilizante quando comparado aos demais óleos vegetais. Para diferentes parâmetros do ensaio de resistência à tração, OSU parece preservar a integridade da matriz de PP e, assim, atenuar o efeito da radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) – Perfil 2018. Documento eletrônico. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/10/perfil2018-web_VC.pdf>. Acesso em: abr. de 2020.
- ALBUQUERQUE, J. A. C. *Planeta plástico: tudo que você precise saber sobre plásticos*. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D638 - 10: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States, 2010.
- BATALIOTTI, M. D. *Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante*. 2016. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.
- BILLINGHAM, N. C. *Degradation. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 4.ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. *Reologia de polímeros fundidos*. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- CABOT. Negros de fumo especiais para proteção ultravioleta e resistência à ação do tempo. *Cabotcorp.com.br*. Disponível em: <<https://www.cabotcorp.com.br/solutions/products-plus/specialty-carbon-blacks/for-uv-weatherability>>. Acesso em: jan. 2021.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CANEVAROLO JÚNIOR., S. V. *Ciência dos polímeros*. 2. ed. São Paulo: ArtLiber, 2006.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Química: Forças intermoleculares, líquidos e sólidos*. 11.ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2013.
- CHARLES JR., E. C. *Polymer Chemistry*. 6. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, vol.26, n 1, p.27-32, jan.-mar. 2006.
- CUNHA, F. R. *Modelos para a predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais*. 2010. 380p. Tese de Doutorado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2010.
- CYRINO, J. S. A. E. *Avaliação da influência de óleos vegetais como foto-estabilizantes em polipropileno reciclado*. 2019. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.
- DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber editora, 2008.

- ESTEVEES, L. L. *A influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado*. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.
- FERNANDES, L. L. *Obtenção da blenda Polipropileno reprocessado/Poliestireno de alto impacto e seu comportamento diante a radiação UV*. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Univerdade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- FERREIRA, E. S., SILVEIRA, C. S., LUCIEN, V. G., AMARAL, A. S. Caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K). *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v.17, n 2, p.203-208, abr./jun., 2006.
- FIELD, A. *Descobrimdo a estatística usando o SPSS*. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.
- GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. *Ensaio dos Materiais*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2012.
- GEUSKENS, G. Degradation and stabilization of hydrocarbon polymers. *Fundamental aspects and practical applications*. São Paulo, p.272-275, 1991.
- GLOGAUER, A. Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e o outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. *Researchgate.net*, 2004. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-10-Fenomenos-possiveis-em-moleculas-excitadas_fig9_310608246>. Acesso em: 02 de maio 2020.
- GONSALVES, A. A., ARAÚJO, C. R. M., SOARES, N. A., GOULART, M. O. F., ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, v.34, n 7, p.1215-1223, 2011.
- GRUPO RPF. *Grupo RPF*. Carapicuíba, SP, 2018. Disponível em: <<https://www.gruporpf.com.br/blog/entenda-o-que-e-polipropileno-pp-que-para-o-que-serve/>>. Acesso em: 21 abr. 2020.
- GUGUMUS, F. The performance off light stabilizers in accelerated and natural weathering. *Polymer Degradation and Stability*, v.50, n.1, p.101-116. 1995.
- HAGE JÚNIOR, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. *Polímeros*, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 6-9, abr/jun 1998.
- INCOMPLAST. Polipropileno (PP). *Incomplast.com.br*, s.d.. Disponível em: <<https://incomplast.com.br/polipropilenopp/>>. Acesso em: 29 abr. 2020.
- LARSON, R.; FARBER, B. *Estatística Aplicada*. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil Ltda, 2016.
- MACHADO JÚNIOR., J. C. *Análise das propriedades mecânicas do polipropileno EP448R injetado com adição do polipropileno reprocessado em percentuais menores que 50% em peso*. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2017.

- MAIER, C.; CALAFUT, T. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. 1. ed. New York: Plastic Design Library, 1998.
- MALIK, J., TUAN, D.Q., SPIRK, E. Lifetime prediction for HALS-stabilized LDPE and PP. *Polymer Degradation and Stability*, v.47, n.1, p.1-8, 1995.
- MANO, E. B. *Polímeros como material de Engenharia*. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1991.
- MANRICH, S. *Processamento de termoplásticos*. 1. Ed. São Paulo: ArtLiber, 2004.
- MARTINS, M. H. *Formulação de misturas de polipropileno pós-consumo e virgem para processamento pós injeção*. 1999. 79 f. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.
- MORAIS, S. F. A., SILVA, M. G. A., SILVA, E. C., MELO, A. M. F., PACHECO, L. H., MENEGHETTI, M. R. Síntese e estabilização de nanopartículas de ouro em óleo de mamona. *Revista Virtual de Química*, v.5, n 1, p.95-105, Janeiro-Fevereiro, 2013.
- MUNDO VESTIBULAR. Disponível em: <https://www.mundovestibular.com.br/estudos/quimica/as-reacoes-de-polimerizacao-polimeros-de-adicao/>. Acesso em: 11 jan. 2020.
- NAGAI, N.; MATSUNOBE, T.; IMAI, T. Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v.88(2), p.224-233, 2005.
- NGUYEN, T. Q. *Handbook of Polymer Reaction Engineering: polymer degradation and stabilization*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Chapter 15, p.757-831, 2005.
- PÉRES, E. U. X. *Síntese de poliésteres a partir do óleo de mamona e sua utilização como matriz polimérica para nanocompósitos magnéticos e estudos sobre reticulação com glicerol*. 2014. 90 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- PLASTIMIL. Empresa do setor de plásticos. Disponível em: <http://plastimil.ind.br/>. Acesso em: jan. 2020.
- RABELLO, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2000.
- RABEK, J. F. *Polymer Photodegradation, mechanisms and experimental methods*. 1 ed. London: Chapman & Hall, 1995.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v.29, n 4, p.755-760, 2006.
- RODOLFO JÚNIOR, A; NUNES, L.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. 2. ed. rev. e ampl.. São Paulo: ProEditores Associados Ltda, 2006.
- ROSSINI, E. L. *Obtenção da blenda polimérica PET/PP/EVA a partir de "garrafas PET" e estudos das modificações provocadas pela radiação ionizante*. 2005. 161 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São

Paulo, São Paulo, 2005.

SADI, R. K.; FECHINE, G. J. M.; DEMARQUETTE, N. R. Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, cap. 12, p. 2318-2327, jan. 2010.

SILVA, J. R. M. B.; NUNES, L. S. A.; RABELLO, M. S. Fotodegradação do polipropileno contendo combinação de fotoestabilizantes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.11, n.2, p.112-120, 2016.

SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 1. 1988, Porlamar. *Aspects of Polyolefin Stabilization*. Venezuela, 1988.

SMITH, W.; HASHEMI, J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. 5 ed. Porto Alegre: Mc Graw Hill, 2012.

WHITE, J. R., Turnbull, A. Weathering of Polymers: Mechanisms of Degradation and Stabilization, Testing Strategies and Modelling. *Journal of Materials Science*, v.29, p.584-613, 1994.

WIKIPEDIA. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Polimeriza%C3%A7%C3%A3o>>
Acesso em: 11 jan. 2020.

WIKIPEDIA. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_ricinoleico>.
Acesso em: 11 jan. 2020.

WYPYCH, G. *Handbook of Material Weathering*. 6. ed. Canada: Chemtech Publishing, 1990.