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

Leonardo Luis Esteves

A Influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado

Nova Friburgo
2018

Leonardo Luis Esteves

A Influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades 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.

Orientador:Prof. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

E79 Esteves, Leonardo Luis.
A influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado / Leonardo Luis Esteves. - 2018.
154 f. : il.

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

1. Polipropileno - Teses. 2. Polipropileno – Reaproveitamento - Teses. 3. Oleos vegetais - Teses. 4. Polimeros - Misturas - Propriedades mecânicas - Teses. 5. Polimeros – Testes - Teses. 6. Polimeros - Biodegradação - Teses. 7. Polimeros – Deterioração - Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.3

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

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

_____ _____

Assinatura Data

Leonardo Luis Esteves

A Influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades 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.

Aprovada em 27 de setembro de 2018.

Banca examinadora:

_____

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Mônica Calixto de Andrade

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

Nova Friburgo

2018

DEDICATÓRIA

Dedico o meu curso e a dissertação de mestrado aos meus familiares queridos, que me ajudaram e oraram por mim nesta jornada árdua e exaustiva. Sem o apoio e a compreensão de minha esposa Silvia e do meu filho Matheus, não teria conseguido chegar ao fim desta trajetória, pois tive que ficar ausente da minha família neste período e eles me deram muita força para seguir em frente. Tive também todo o suporte dos meus sogros, que cuidaram de mim com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Helson Moreira da Silva - meu orientador, a referência segura, o amigo dedicado, competente e estimulante.

A professora Mônica Calixto de Andrade – pelo apoio e confiança, pelo exemplo profissional e por dado crédito ao nosso trabalho.

Aos professores e corpo técnico do IPRJ – colegas de trabalho – pela confiança, apoio e reflexões críticas.

Posso dizer assim como o apóstolo Paulo:

Combati o bom combate, completei a carreira e guardei a fé.

2 Timóteo 4:7

RESUMO

ESTEVES, Leonardo Luis. A Influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado. 2018. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) –Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

O polipropileno é um dos polímeros de commodities mais utilizados no mundo, devido as suas propriedades de interesse como, por exemplo, facilidade de processamento, flexibilidade, dureza, propriedade de barreira e boa resistência química. Por ser um polímero olefínico, apresenta uma grande tendência a degradação quando exposto a atmosferas oxidantes, luz ultravioleta (UV) e por efeitos térmicos, como por exemplo, devido a sucessivos processamentos numa aplicação em reciclagem. Durante o seu beneficiamento é comum que se utilize substâncias antioxidantes para garantir a qualidade e aplicabilidade do material ao longo de seu ciclo de vida. Comumente se utilizam substâncias sintéticas para promover o efeito antioxidante nos polímeros, que podem apresentar um nível de toxidade muito alto e trazer impacto ambiental, sendo em alguns casos desaconselhável a utilização destes aditivos por força da legislação. Diante deste fato, buscou-se estudar os efeitos dos óleos de origem vegetal de uva, castanha do Brasil e de mamona adicionados a um polipropileno reciclado, tendo como foco principal suas propriedades antioxidantes. Além disso, foram analisadas outras propriedades de interesse como por exemplo, índice de fluidez, viscosidade, limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e suas propriedades como agente plastificante. Para as investigações da estabilidade térmica do polipropileno contendo os óleos vegetais, foram utilizadas as técnicas de análise térmica como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e a técnica de refletância total atenuada (ATR), onde o polímero foi misturado aos óleos e processado consecutivamente numa extrusora monorosca por 8 (oito) vezes, para simular uma condição de degradação termo-oxidativa. Para verificação da estabilidade térmica foram feitas análises de modelos cinéticos de degradação e cristalização descritos na literatura, aplicando-se diferentes taxas de aquecimento a fim de se determinar e comparar as energias de ativação envolvidas nos processos. Os resultados das análises térmicas e das energias de ativação obtidas para o processo de degradação termo-oxidativa, permitem concluir que os óleos de uva, castanha do Brasil e em menor grau o de mamona, desenvolveram um papel de potenciais agentes antioxidantes para o polipropileno. Podemos inferir desta forma, que os óleos vegetais utilizados nesta dissertação apresentam características favoráveis para substituição dos antioxidantes comerciais sintéticos do tipo fenólico ou amina, utilizados na indústria.

Palavras-chave: Polipropileno. Óleo vegetal. Análise térmica. Reciclagem. Degradação. Cristalização. Antioxidantes. Agente plastificante.

ABSTRACT

ESTEVES, Leonardo Luis. The influence of vegetable oils on the degradation and properties of recycled polypropylene. 2018. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)–Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

Polypropylene is one of the most widely used commodity polymers in the world due to its properties of interest such as ease of processing, flexibility, hardness, barrier property and good chemical resistance. Being an olefinic polymer, it presents a great tendency to degradation when exposed to oxidizing atmospheres, ultraviolet light (UV) and by thermal effects, for example, due to successive processing in a recycling application. During its processing it is common to use antioxidants to ensure the quality and applicability of the material throughout its life cycle. Synthetic substances are commonly used to promote the antioxidant effect in polymers, which can have a very high toxicity level and bring environmental impact, and in some cases the use of these additives by legislation is not advisable. From this scenario, we sought to study the effects of vegetable oils of grape seed, Brazil nuts and castor bean oil added to a recycled polypropylene, having as main focus their antioxidant properties. In addition, other properties of interest were analyzed for example, flow index, viscosity, tensile strength, young modulus and its properties as plasticizing agent. In order to investigate the thermal stability of polypropylene containing vegetable oils, thermal analysis techniques such as differential scanning calorimetric (DSC), thermo gravimetric analysis (TGA) and attenuated total reflectance (ATR) technique were used, where the polymer was mixed with and processed consecutively in an extruder eight (8) times to simulate a condition of thermo-oxidative degradation. To verify thermal stability, kinetic models of degradation and crystallization described in the literature and different heating rates were applied in order to determine and compare the activation energies involved in the processes. The results of the thermal analysis and the activation energies obtained for the thermo-oxidative degradation process allow us to conclude that grape oils, Brazil nuts and to a lesser degree castor bean oil, have played a role of potential antioxidant agents for polypropylene. It can be inferred that the vegetable oils used in this dissertation present favorable characteristics for the substitution of synthetic commercial phenolic or amine antioxidants used in industry.

Keywords: Polypropylene. Vegetable oil. Thermal analysis. Recycling. Degradation. Crystallization. Antioxidants. Plasticizing agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo geral da oxidação 25
Figura 2 - Curvas cinéticas típicas para a massa molecular, oxigênio absorvido, mudança na massa e formação de intermediários e produtos na oxidação do polietileno e polipropileno 27
Figura 3 - Mecanismo simplificado para a oxidação de poliolefinas 28
Figura 4 - Energia de ligação C-H, em kJ.mol-1, em função do tipo de carbono 28
Figura 5 - Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. R = H, CH_3, C_6H_5, ramificações de cadeia ou outros substituintes 29
Figura 6 - Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização. R = H, ramificação ou substituinte 30
Figura 7 - Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas. R = H, no carbono secundário; R = CH_3, C_6H_5 ou cadeia alquílica, no carbono terciário 30
Figura 8 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes R e R' com os quais ele é produzido 35
Figura 9 - Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. P representa a molécula do polímero 35
Figura 10 - Estrutura das aminas aromáticas secundárias 36
Figura 11 - Estrutura química dos fosfitos mais usados como estabilizantes secundários 37
Figura 12 - A molécula dos tocoferóis 39
Figura 13 - Estruturas químicas dos principais tipos de flavonóides 42
Figura 14 - Estrutura química dos ácidos benzóicos 43
Figura 15 - Estrutura química dos principais ácidos cinâmicos 44
Figura 16 - Estrutura química das cumarinas 44
Figura 17 - Estrutura dos ácidos cafeico, quínico e clorogênico 45
Figura 18 - Diferentes ilustrações da castanheira-do-Brasil incluindo árvore, a flor, o fruto (ouriço) e as amêndoas 48
Figura 19 - Variedades de uvas 52
Figura 20 - Distribuição majoritária dos principais compostos fenólicos na uva 53
Figura 21 - Mamoneiro 55

Figura 22 - Extrusora monorosca 70
Figura 23 - Medidor de índice de fluidez (MFI) 72
Figura 24 - Obtenção dos corpos de prova para ensaio de tração 73
Figura 25 - Equipamento usado para a análise térmica (TGA/DTG e DSC) 74
Figura 26 - Equipamento usado para a análise de espectroscopia de infravermelho (IV) 75
Figura 27 - Equipamento usado para os ensaios de reometria capilar 76
Figura 28 - Equipamento e acessórios usados para os ensaios de reometria dos óleos vegetais 77
Figura 29 - Resultados da reologia dos óleos vegetais obtidos em reômetro de cilindros coaxiais 78
Figura 30 - Espectros de infravermelho (IV) dos óleos vegetais com uso do acessório de ATR 80
Figura 31 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais de semente de uva (OSU), óleo de castanha do Brasil (OCB) e óleo de mamona (OMAM) 83
Figura 32 - Variação do índice de fluidez (MFI) de acordo com o número de extrusões consecutivas para as diferentes composições de PP rec 86
Figura 33 - Dados da reometria capilar das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200^{o}C, 220^{o}C e 240^{o}C 90
Figura 34 - Parâmetro **m** da Lei das Potências das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200^{o}C, 220^{o}C e 240^{o}C 92
Figura 35 - Parâmetro **n** da Lei das Potências das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200^{o}C, 220^{o}C e 240^{o}C 93
Figura 36 - Curvas de TGA para as diferentes amostras de polipropileno 96
Figura 37 - Curvas de DTG para as diferentes amostras de polipropileno 96
Figura 38 - Valores de energia de ativação (Ea) 99
Figura 39 - Espectros de IV das diferentes amostras de PP rec 102
Figura 40 - Parâmetros a* e b* do método IKP para as diferentes amostras de PP rec 107
Figura 41 - Valores experimentais obtidos mediante o método IKP para os parâmetros A_{inv} e E_{inv} das diferentes amostras de PP rec 107
Figura 42 - Valores do índice de Avrami 114
Figura 43 - Valores do parâmetro K* para os dois estágios de cristalização das diferentes amostras de PP rec., segundo o modelo de Avrami modificado 118
Figura 44 - Energia de ativação para o processo de cristalização das diferentes amostras de PP rec 121

Figura 45 - Limite de resistência à tração (σ_u) para as diferentes composições de PP rec. em função do número de processamentos 138
Figura 46 - Módulo de elasticidade (E) para as diferentes composições de PP rec. em função do número de processamentos 139
Figura 47 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo de castanha do Brasil - PP rec./OCB 140
Figura 48 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo mamona - PP rec./OMAM 141
Figura 49 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo de semente de uva - PP rec./OSU 142
Figura 50 - Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP 143
Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras 146
Figura 52 - Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny 154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos (%) dos óleos extraídos de 10 tipos de amêndoas comestíveis comparadas com a castanha-do-Brasil 49
Tabela 2 - Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura 56
Tabela 3 - Expressões mais comuns para as funções f(x) e g(x) nos mecanismos de reação em estado sólido 62
Tabela 4 - Propriedades do PPH.210.40.T, de acordo com informações do fabricante 68
Tabela 5 - As diferentes composições de PP rec. 70
Tabela 6 - Valores de viscosidade para os óleos vegetais 79
Tabela 7 - Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais 84
Tabela 8 - Análise estatística dos dados experimentais de MFI das diferentes composições de PP rec. 88
Tabela 9 - Parâmetros experimentais obtidos a partir das análises de TGA/DTG das diferentes amostras de PP 97
Tabela 10 - Intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de degradação termo-oxidativo das diferentes composições de PP rec. 99
Tabela 11 - Valores experimentais encontrados para os parâmetros a* e b* nas diferentes composições de PP rec. 106
Tabela 12 - Modelos cinéticos teóricos encontrados para a descrição do processo de degradação termo-oxidativa das diferentes amostras de PP rec. 109
Tabela 13 - Parâmetros obtidos através da análise de DSC para as diferentes amostras de PP rec. 111
Tabela 14 - Intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de cristalização não-isotérmico das diferentes composições de PP rec. 122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileria de Normas Técnicas
$\%\chi_c$	Grau de cristalinidade
ΔH_c	Entalpia de cristalização
χ_t	Cristalinidade relativa
A_{inv}	Parâmetros cinéticos invariantes de Lesnikovich e Levchik
ANOVA	Análise normal de variança
ATR	Refletância total atenuada
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	2,6-di-tert-butil-4-hidroxitolueno
CR	Coats e Redfern
cSt	Centistokes
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
E_a	Energia de ativação
E_{inv}	Energia de ativação invariante ou verdadeira
E_{iso}	Energia de ativação isoconversional
E_x	Energia de ativação para um grau *x* de conversão
FWER	Taxa de erro da família dos testes
HDL	Lipoproteínas de alta densidade
HSD	Diferença honestamente significativa
IKP	Método dos parâmetros cinéticos invariantes
iPP	Polipropileno isotático
IPRJ	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro
IV	Infravermelho
KAS	Método de Kissinger-Akahira-Sunose
KW	Teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MFI	Índice de Fluidez
OCB	Óleo de Castanha do Brasil
OFW	Ozawa-Flynn-Wall

OMAM	Óleo de mamona
OSU	Óleo de semente de uva
PE	Polietileno
PG	Galato de propila
pH	Potencial hidrogeniônico
phr	Partes por cem partes de resina
PP	Polipropileno
PP rec.	Polipropileno reciclado
PP rec./8	Polipropileno reciclado após 8 passagens na extrusora.
PP rec./OCB	Polipropileno reciclado contendo óleo de castanha do Brasil
PP rec./OCB/8	Polipropileno reciclado contendo óleo de castanha do Brasil após 8 passagens na extrusora
PP rec./OMAM	Polipropileno reciclado contendo óleo de mamona
PP rec./OMAM/8	Polipropileno reciclado contendo óleo de mamona após 8 passagens na extrusora
PP rec./OSU	Polipropileno reciclado contendo óleo de semente de uva
PP/OSU/8	Polipropileno reciclado contendo óleo de semente de uva após 8 passagens na extrusora.
PPH	Polipropileno homopolímero
SNK	Student-Newman-Keuls
St	Stokes
T_{∞}	Temperatura de término da exoterma de cristalização
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
$T_{5\%}$	Temperatura necessária para que 5% da massa da amostra seja perdida
$T_{50\%}$	Temperatura necessária para que 50% da massa da amostra seja perdida
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
T_c	Temperatura de cristalização
TECPOL	Laboratório de Tecnologia de Polímeros
T_{endset}	Temperatura do término do processo de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
TG/DTG	Análise térmica – termogravimetria
TGA/DTG	Análise termogravimétrica/termogravimetria diferencial
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_o	Temperatura de início da exoterma de cristalização

T_{onset}	Temperatura do início do processo de degradação
T_{pico}	Temperatura correspondente a taxa máxima de perda de massa, determinada pela primeira derivada da curva termogravimétrica.
WSD	Teste de Tukey da diferença totalmente significativa (wholly significant difference)

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	22
1.1	**Degradação de materiais poliméricos**	22
1.1.1	Degradação termo-oxidativa	23
1.1.2	Degradação de poliolefinas	26
1.2	**Estabilização de polímeros**	31
1.2.1	Antioxidantes	33
1.2.2	Antioxidantes Naturais	38
1.3	**Óleos Vegetais**	45
1.3.1	Castanha-do-Brasil	47
1.3.2	Uva	50
1.3.3	Mamona	55
1.4	**Fundamentação teórica da cinética de degradação térmica**	57
2	**MATERIAIS E MÉTODOS**	68
2.1	**Materiais**	68
2.2	**Processamento das composições de polipropileno reciclado**	70
2.3	**Índice de fluidez (MFI) das composições de polipropileno reciclado**	71
2.4	**Confecção dos corpos de prova e ensaio de resistência à tração das composições de polipropileno reciclado**	72
2.5	**Análise térmica das composições de polipropileno reciclado**	73
2.6	**Espectroscopia de infravermelho das composições de polipropileno reciclado e dos óleos vegetais**	75
2.7	**Reologia das composições de polipropileno reciclado e dos óleos vegetais**	76
3	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	78
3.1	**Caracterização dos óleos vegetais**	78
3.2	**Índice de fluidez (MFI) e Reologia das composições de polipropileno reciclado**	86
3.3	**Cinética de degradação termo-oxidativa das composições de polipropileno reciclado**	95
3.4	**Cinética de cristalização das composições de polipropileno reciclado**	110
3.5	**Resistência à tração das composições de polipropileno reciclado**	123

CONCLUSÃO 130
REFERÊNCIAS 131
APÊNDICE A – Gráficos dermogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) 138
APÊNDICE B – Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP 143
APÊNDICE C – Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras 146
APÊNDICE D – Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny (1978) para as diferentes amostras de PP rec. em cada uma das taxas de aquecimento / resfriamento investigadas 154

INTRODUÇÃO

Polímeros em geral, especialmente poliolefinas, são altamente sensíveis ao processo de degradação quando expostos em atmosferas oxidantes e a luz ultravioleta (UV). Desta forma, as formulações industriais requerem a adição de antioxidantes e estabilizantes a luz, a fim de preservar as propriedades mecânicas e físicas do polímero por longos períodos. Polipropileno, em particular, pode sofrer degradação durante o ciclo de processamento ou quando usado em condições adversas – presença de luz, calor ou agentes químicos (SAMPER *et al*., 2013).

Do ponto de vista químico, os antioxidantes são compostos aromáticos que contêm, no mínimo, uma hidroxila. Na indústria de alimentos, os antioxidantes sintéticos mais utilizados para controlar a oxidação lipídica são os compostos fenólicos butil-hidroxi-anisol (BHA), 2,6-di-tert-butil-4-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (PG). Embora inegável a colaboração dos aditivos sintéticos na melhoria das características sensoriais dos alimentos, e na sua preservação, estudos relacionados com a toxicologia desses compostos têm demonstrado a possibilidade de estes apresentarem efeito carcinogênico em experimentos com animais. Assim, o uso destas substâncias como antioxidantes é restringido em vários países (FILHO *et al*., 2000;ANDRADE et al., 2012).

Em todas as plantas podem ser encontrados princípios ativos importantes, sintetizados pelo metabolismo secundário, que dão origem a uma série de substâncias conhecidas como alcaloides, flavonoides, cumarinas, saporinas, taninos, óleos essenciais, entre outras. A determinação da atividade biológica de plantas e de seus derivados é muito importante na área de produtos naturais. Os óleos essenciais, por exemplo, estão sendo cada vez mais estudados como agentes antioxidantes; e também para o controle de micro-organismos. São utilizados na indústria de alimentos, como também na indústria farmacêutica e de cosméticos, conferindo a estes produtos, além da proteção contra o processo de oxidação e a deterioração pelos micro-organismos, um sabor e odor peculiar de cada essência (LIMA e CARDOSO, 2007).

Assim sendo, em função da consciência ambiental e, principalmente, em razão da segurança alimentar, a pesquisa por novos aditivos em embalagens plásticas destinadas ao acondicionamento de alimentos tem sido constantemente estimulada. Há um crescente interesse em antioxidantes naturais encontrados em plantas – ervas e especiarias.Os antioxidantes naturais são moléculas presentes nos alimentos, em pequenas quantidades, que possuem a capacidade de interromper a formação de radicais livres. Desse modo, são capazes

de reduzir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos presentes em determinado produto. Entre os antioxidantes naturais mais utilizados na indústria alimentícia podem ser citados os tocoferóis, os ácidos fenólicos e os extratos de plantas, como alecrim e sálvia (YANISHLIEVA *et. al*., 2006; SAMPER *et al*., 2013).

Na seleção de antioxidantes são desejáveis as seguintes propriedades: eficácia em baixas concentrações (0,001% a 0,01%); ausência de efeitos indesejáveis na cor, no odor, no sabor e em outras características do alimento; compatibilidade com o alimento e fácil aplicação; estabilidade nas condições de processo e armazenamento; e o composto e seus produtos de oxidação não podem ser tóxicos, mesmo em doses muito maiores das que normalmente seriam ingeridas no alimento. Além disso, na escolha de um antioxidante deve-se considerar também outros fatores, incluindo legislação, custo e preferência do consumidor por antioxidantes naturais (POKORNÝ, 2007; SAMPER *et al*., 2013).

Dentro deste contexto, nesta Dissertação de Mestrado, objetivo foi avaliar o potencial de três óleos vegetais comerciais – óleo de semente de uva, óleo de castanha do Brasil e óleo de mamona – como novos possíveis antioxidantes em formulações de um termoplástico de uso geral, o polipropileno (PP) reciclado.

Os óleos vegetais, em quantidades fixas e pré-determinadas, foram incorporados ao termoplástico reciclado e, após ciclos contínuos de processamento por extrusão, a análise térmica – termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) – para a determinação da cinética de degradação termo-oxidativa e da cinética de cristalização, foi conduzida. Além disso, a reologia, a espectroscopia de infravermelho (IV) e propriedade mecânica de resistência à tração das diferentes amostras também foram consideradas.

Objetivos

Nesta Dissertação, três óleos vegetais comerciais – óleo de castanha do Brasil, óleo de mamona e óleo de semente de uva – foram incorporados, em quantidades fixas e pré-determinadas, ao polipropileno (PP) reciclado, através de processamento por extrusão.

O objetivo principal desta Dissertação foi a avaliar a possível ação antioxidante de cada óleo vegetal frente à degradação termomecânica do PP, alcançada mediante ciclos contínuos de extrusão do termoplástico. Em paralelo, a ação antioxidante também foi

averiguada para um processo de degradação termo-oxidativa obtido mediante análise termogravimétrica.

Os seguintes ensaios foram conduzidos:

a) Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) – avaliação da cinética de degradação termo-oxidativa dos óleos vegetais, PP reciclado e das diferentes amostras de PP reciclado contendo os óleos vegetais. Modelos cinéticos apropriados foram escolhidos a partir da literatura;
b) Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – determinação do efeito de cada óleo vegetal sobre a cinética de cristalização do PP reciclado, após a degradação termomecânica. Modelos cinéticos apropriados foram escolhidos a partir da literatura;
c) Índice de fluidez e reometria capilar das amostras – avaliação da degradação termomecânica do PP mediante o comportamento reológico ao longo das extrusões consecutivas;
d) Espectroscopia de infravermelho dos óleos vegetais, do PP reciclado e das diferentes amostras de PP reciclado contendo os óleos vegetais;
e) Reologia dos óleos vegetais com uso do reômetro de cilindros coaxiais; e,
f) Determinação de propriedade mecânica – a resistência à tração das diferentes amostras de PP foi determinada, após cada ciclo de extrusão.

Além do foco no possível papel antioxidante, os óleos vegetais também foram avaliados quanto a eventual ação multipropósito, ou seja, o desempenho de outras funções características de aditivos comerciais.

1 REVISÃO BIBIBLIOGRÁFICA

1.1 Degradação de materiais poliméricos

As propriedades dos materiais poliméricos se modificam no decorrer do tempo como resultado de algumas modificações estruturais, tais como: (i) cisão na cadeia principal; (ii) reações de reticulação; (iii) alterações na estrutura química, levando à formação de cor e mudanças nas propriedades elétricas e químicas; e, (iv) degradação ou eliminação dos aditivos presentes. Estas mudanças são consequência dos vários tipos de ataques físicos e/ou químicos a que o material está sujeito durante o processamento ou uso final dos artigos (RABELLO, 2000).

O termo *degradação* pode ser definido como uma série de reações químicas envolvendo também a ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. Outra definição, mais abrangente, é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, podendo ser até mesmo a perda de plastificantes devido à migração (RABELLO, 2000).

De acordo com DE PAOLI (2008), "*degradação"* é qualquer 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, etc".

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, uma divisão que permite a melhor compreensão do processo global de degradação de polímeros e suas causas, de modo a entendê-lo e fornecer subsídios para a escolha da forma de estabilização de um determinado material em uma aplicação específica, é de acordo com (DE PAOLI, 2008):

a) Os tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação - cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização; e,
b) O processo de iniciação destas reações - térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*.

Para RABELLO (2000), de acordo com a causa, a degradação pode ser classificada como: causas físicas – térmica, mecânica, fotoquímica e radiação de alta energia; e, causas químicas – oxidação, hidrólise, ozonólise, acidólise, etc.

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja a *iniciação*, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração destas espécies, ou seja, a iniciação, pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

A degradação sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, etc. Estes mecanismos ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso prático do produto moldado. 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 (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

A molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de Orbitais Moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Desta maneira, do ponto de vista da reatividade química o oxigênio se comporta como um diradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, podemos esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peróxi (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

1.1.1 Degradação termo-oxidativa

A degradação termo-oxidativa é a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes, iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

Muitos fatores podem ser responsáveis pela redução da energia das ligações na cadeia do polímero. Estes podem ser: presença de comonômeros, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia e grau de cristalinidade (a degradação pode se iniciar na fase amorfa), difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas (aplicadas durante o uso ou residuais causadas pela forma de processamento), presença de contaminantes, etc. A tendência à degradação dependerá também das condições específicas de uso de cada artefato polimérico (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para os polímeros obtidos por reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato) a cisão na cadeia principal também pode ocorrer por estes processos, mas o efeito causador principal poderá ser a hidrólise (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

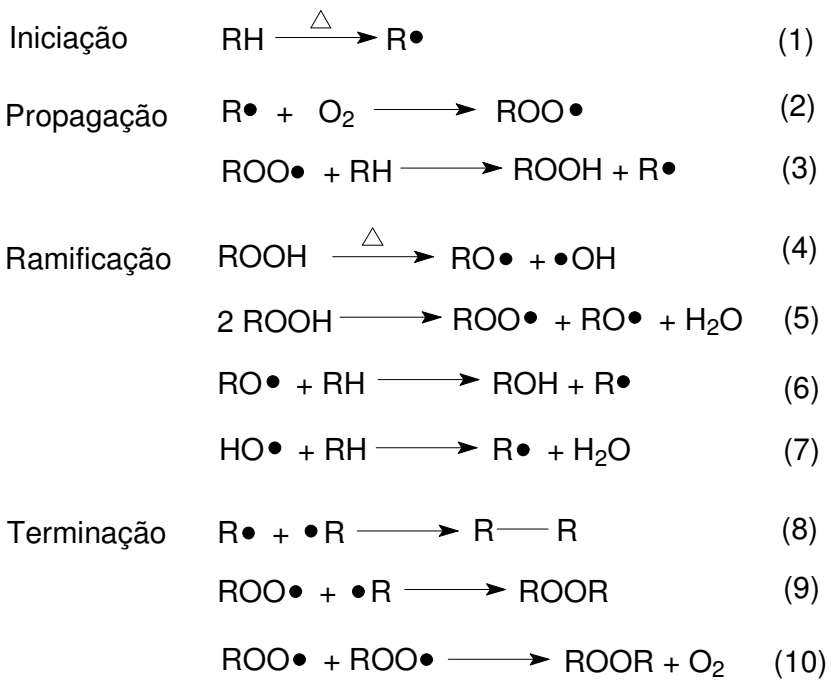
Dependendo da forma como a degradação se inicia, a cisão das ligações C-C pode ser homolítica ou heterolítica. A cisão homolítica corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres. Na cisão heterolítica o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (este terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (este terá carga positiva e será um cátion), O mais comumente observado é a cisão homolítica, que gera macroradicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre em reação através de radicais livres. É um processo de auto-oxidação que se caracteriza por dois aspectos: (i) autocatálise; e, (ii) pode ser inibida por componentes externos (aditivos). As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 1 e seguem a mesma teoria de oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, compreendendo as etapas de *iniciação*, *propagação*, *ramificação* e *terminação* (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

A iniciação ocorre pela clivagem homolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação (R*) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi (ROO*), que

reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido (ROOH) e outro radical alquil (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

Figura 1 - Mecanismo geral da oxidação



Fonte: RABELLO, 2000.

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

As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (reações 8 a 10), mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos nas reações 9 e 10 também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos nas reações mostradas na

Figura 1 apenas o ROH (reação 6) e o R-R (reação 8) são estáveis (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; RABELLO, 2000).

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

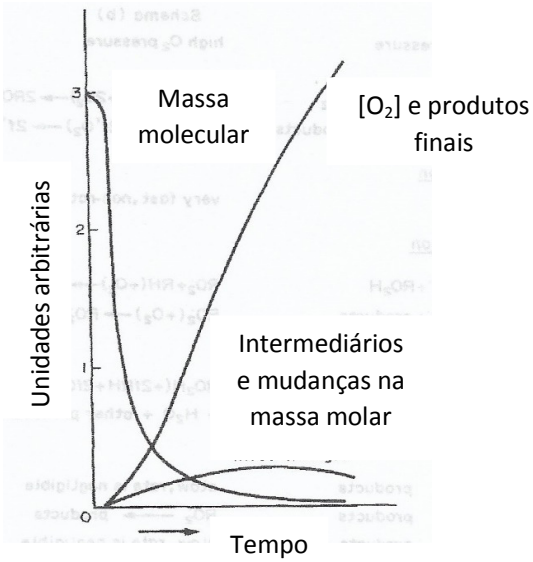
Uma característica importante da oxidação é que a presença de íons metálicos pode catalisar a decomposição do polímero ou de hidroperóxidos presentes. Estes íons podem estar presentes como resíduos de catalisadores, traços de metais da máquina de processamento, na superfície de cargas minerais e como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

1.1.2 Degradação de poliolefinas

A oxidação térmica de poliolefinas – polietileno (PE) e polipropileno (PP) – é uma reação em cadeia via radicais livres com a presença de ramificação degenerativa. O processo é similar para ambos os polímeros, porém o polipropileno isotático (iPP) é oxidado mais rápido sob as mesmas condições. As curvas cinéticas do processo de oxidação das poliolefinas são apresentadas na Figura 2 (IRING e TÜDÖS, 1990; GAO *et al*., 2003).

O oxigênio é absorvido quimicamente de acordo com uma curva auto-catalítica. A formação dos diferentes produtos finais (compostos carbonílicos com diferentes estruturas, água, produtos orgânicos voláteis e fragmentos de cadeia) apresentam curvas de mesma forma. Os produtos intermediários (radicais propagantes e hidroperóxidos) e a massa molar do polímero mostram curvas que passam por um máximo. Por sua vez, o comprimento médio das macromoléculas diminui progressivamente devido a cisão (IRING e TÜDÖS, 1990; GAO *et al*., 2003).

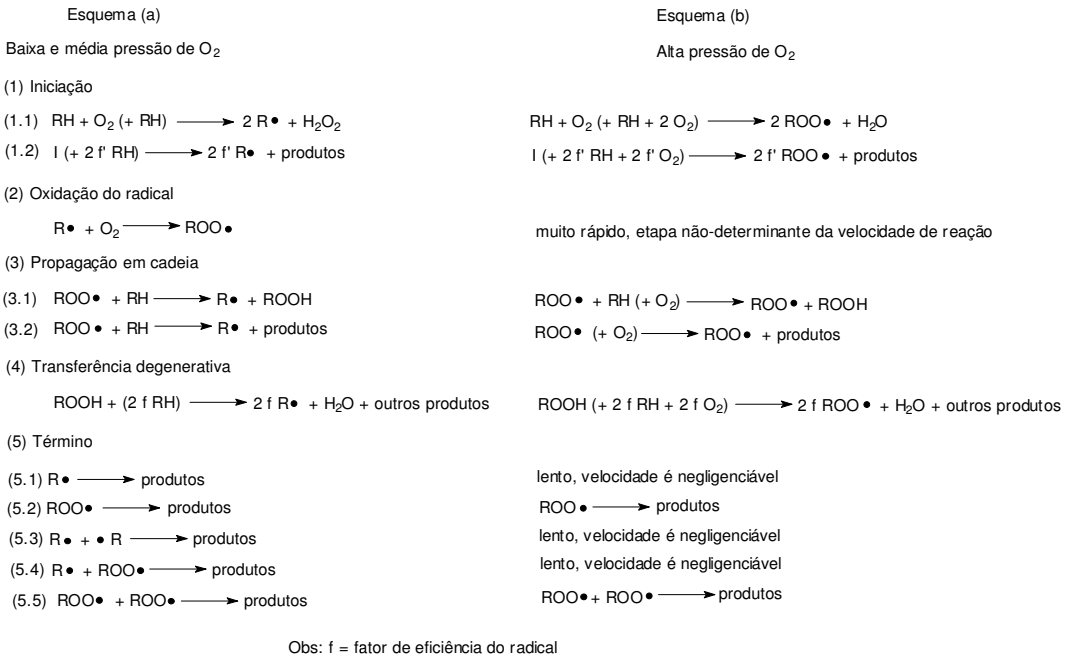
Figura 2 - Curvas cinéticas típicas para a massa molecular, oxigênio absorvido, mudança na massa e formação de intermediários e produtos na oxidação do polietileno e polipropileno



Fonte: IRING; TÜDÖS, 1990.

Em geral, a oxidação de poliolefinas tem sido tratada segundo o mecanismo básico da Figura 3. O esquema (a) pode ser aplicado para descrever a oxidação em baixas e médias pressões de oxigênio quando a velocidade do processo é determinada pelas reações de formação dos radicais alquila (R*) e peróxi (ROO*). Em pressão elevada de oxigênio, a oxidação dos radicais é muita rápida quando comparada com as outras etapas do mecanismo de propagação - esquema (b). Neste caso, somente as reações dos radicais ROO* são etapas determinantes da velocidade. Esse mecanismo é útil para a descrição das principais características da cinética de oxidação de poliolefinas sob certas condições, porém não fornece quaisquer informações sobre as outras etapas elementares da reação (IRING e TÜDÖS, 1990).

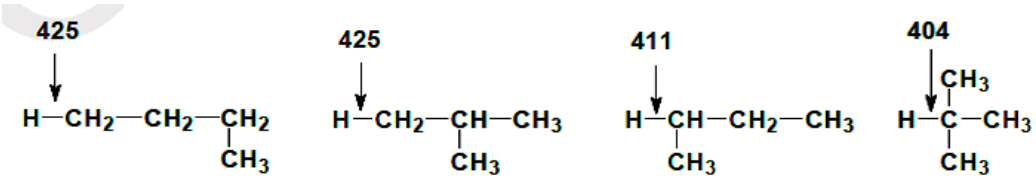
Figura 3 - Mecanismo simplificado para a oxidação de poliolefinas



Fonte: IRING; TÜDÖS, 1990.

Em cadeias poliméricas, os átomos de carbono estão, de um modo geral, ligados a outros dois átomos de carbono por ligações covalentes C-C, a não ser na extremidade das cadeias. Estes átomos de carbono são chamados de “carbonos secundários”. Quando o átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono ele é chamado de “carbono terciário”. Na Figura 4, as energias da ligação C-H são apresentadas e variam na seguinte ordem: primário 425 $kJ.mol^{-1}$; secundário 411 $kJ.mol^{-1}$; e, terciário 404 $kJ.mol^{-1}$. Portanto, a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários (GAO *et al.*, 2003; DE PAOLI, 2008).

Figura 4 - Energia de ligação C-H, em $kJ.mol^{-1}$, em função do tipo de carbono

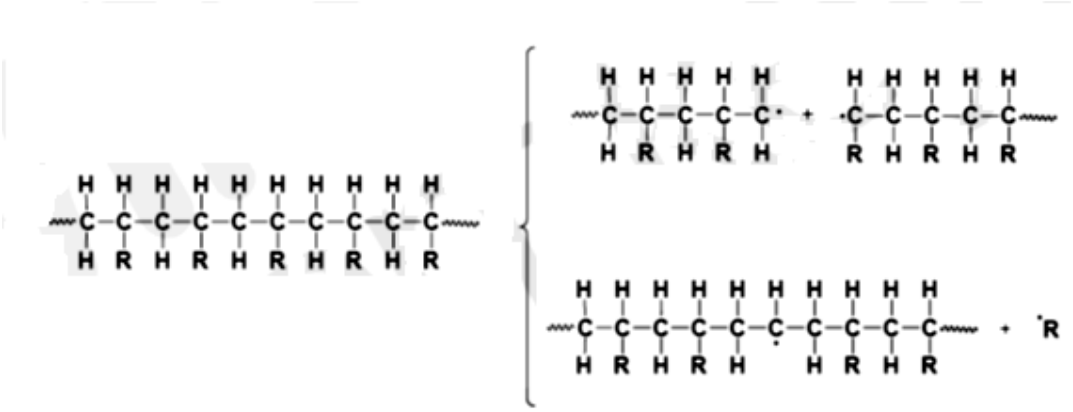


Fonte: DE PAOLI, 2008.

Na Figura 5 os dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais, são apresentados. Através da Figura 5 observa-se que o rompimento da ligação C-C da cadeia principal forma dois macroradicais alquila, os quais poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da morfologia (grau de cristalinidade). Neste caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero (GAO *et al*., 2003; DE PAOLI, 2008).

No caso do rompimento de uma ligação C-C com uma cadeia lateral (ramificação ou enxertia) ou um substituinte, se formará um macroradical alquila localizado em um carbono secundário. Este macroradical corresponderá ao remanescente da macromolécula original. Também se formará um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade. Neste caso a recombinação dos radicais dificilmente ocorrerá e a propagação da reação é favorecida (GAO *et al*., 2003; DE PAOLI, 2008).

Figura 5 - Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. R = H, CH_3, C_6H_5, ramificações de cadeia ou outros substituintes

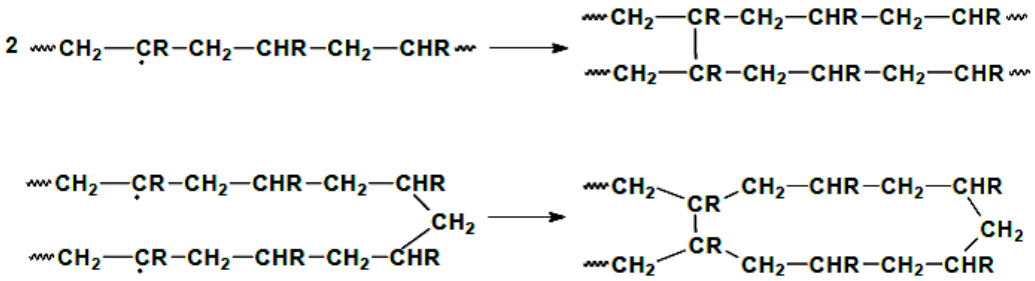


Fonte: DE PAOLI, 2008.

Após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. No caso da recombinação intramolecular ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular teremos a reticulação (Figura 6). O processo de reticulação é mais comumente observado do que a ciclização e provocará um aumento da massa molar média. A propagação da reação

radicalar sem reticulação ou ciclização provocará a redução da massa molar média do polímero (DE PAOLI, 2008).

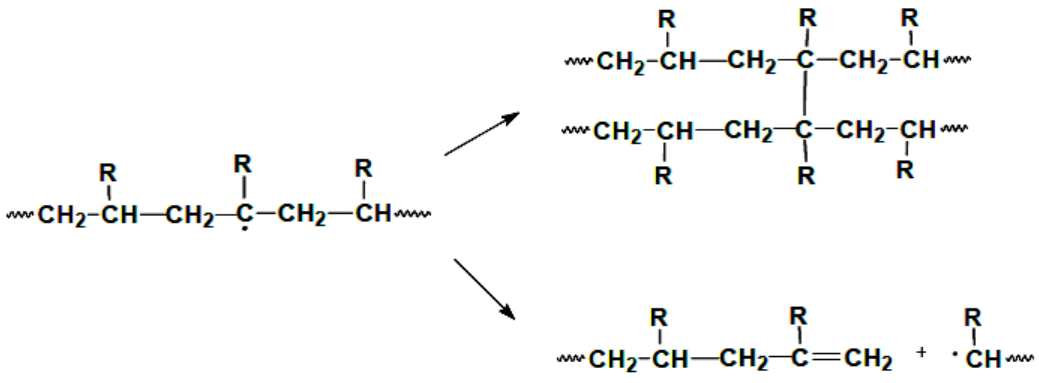
Figura 6 - Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização. R = H, ramificação ou substituinte



Fonte: DE PAOLI, 2008.

A presença de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, como no caso do polietileno de baixa densidade e do polipropileno. Uma vez formados os radicais livres, localizados nos carbonos terciários (ou mesmo nos secundários), poderemos ter, dependendo do polímero, dois mecanismos de propagação, a reticulação e a cisão-β (Figura 7).

Figura 7 - Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas. R = H, no carbono secundário; R = CH_3, C_6H_5 ou cadeia alquílica, no carbono terciário



Fonte: DE PAOLI, 2008.

No caso do polietileno, na ausência de oxigênio, predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação. No polipropileno, que tem um carbono terciário a cada unidade repetitiva, durante a degradação na ausência de oxigênio a cisão-β predomina e ocorre uma redução acentuada da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais (DE PAOLI, 2008).

Em resumo, na oxidação do polipropileno (PP) o número de radicais propagantes e produtos intermediários ativos é mais elevado do que na oxidação do polietileno (PE). No PPa existência de um átomo de hidrogênio terciário muito reativo traz como consequências para o mecanismo de degradação: (i) alta probabilidade de transferência de cadeia intramolecular; e, (ii) velocidade de oxidação dos radicais alquila proporcional às velocidades de outras reações competitivas (IRING e TÜDÖS, 1990; GAO *et al*., 2003).

1.2 Estabilização de polímeros

O uso de aditivos estabilizantes em polímeros não é recente, pois a necessidade de estabilizar para prevenir o "envelhecimento" (degradação) é tão antiga quanto a descoberta destes materiais. Os processos de degradação em polímeros ocorrem em maior ou menor intensidade, independentemente do tipo e do uso do polímero. Portanto, sempre é necessário a utilização de aditivos para retardar por certo tempo o processo de degradação. Estes aditivos poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação. Em qualquer um dos casos, o aditivo age retardando o processo de degradação e não o eliminando (DE PAOLI, 2008).

Os métodos para se retardar ou evitar a degradação dos polímeros podem ser resumidos em (RABELLO, 2000):

a) Modificação estrutural do polímero;
b) Reação dos grupos terminais gerando-se um derivado estável;
c) Aumento da pureza do polímero evitando-se a presença de resíduos de polimerização como peróxidos e hidroperóxidos, solventes e outros tipos de impurezas;
d) Controle da microestrutura, a fim de minimizar a taxa de difusão de oxigênio; e,

e) Adição de aditivos estabilizadores.

As possibilidades (a) e (d) podem provocar uma alteração substancial no comportamento físico e, portanto, nem sempre são viáveis. A possibilidade (b) só é vantajosa em polímeros de baixa massa molecular, onde a concentração dos grupos terminais é mais elevada. A eliminação total de impurezas, alternativa (c), normalmente é inviável economicamente. A adição de estabilizantes é indiscutivelmente o método mais comum e versátil de estabilização. Os estabilizantes são talvez os aditivos mais importantes para os polímeros, onde são incorporados quase que obrigatoriamente para a maior parte dos polímeros comerciais. Normalmente são eficazes em quantidades muito pequenas (frações de um por cento), o que é fator muito positivo, pois afeta pouco as propriedades do material (RABELLO, 2000).

As formas de atuação dos estabilizantes podem ser resumidas como segue (RABELLO, 2000):

a) Prevenção: desativadores de metais, absorvedores de ultravioleta e antiozonantes;
b) Redução da velocidade de iniciação: desativadores de estados excitados (*quenchers*);
c) Reação com os radicais livres: antioxidantes primários; e,
d) Desativação de hidroperóxidos: antioxidantes secundários.

É bastante comum a combinação de dois ou mais tipos de estabilizantes a fim de se obter efeitos sinergísticos. Isto significa que a eficiência da combinação é superior à eficiência aditiva dos componentes individuais. Por outro lado, algumas vezes se observa efeitos antagônicos como no caso das aminas estericamente bloqueadas (fotoestabilizantes) que têm sua performance reduzida em presença de sulfitos (antioxidantes secundários) (RABELLO, 2000).

Quanto aos requisitos, os estabilizantes devem apresentar (RABELLO, 2000):

a) *Ausência de cor e pouca contribuição para a descoloração do substrato*. A descoloração causa por aminas aromáticas (antioxidantes primários) é o principal motivo porque são pouco usadas em termoplásticos. A formação

de cor (geralmente amarelamento) é resultante de produtos de oxidação dos antioxidantes e/ou substrato;

b) *Formato de pó de fluidez fácil com ponto de fusão de até 250℃ ou líquidos de média ou baixa viscosidade*. A boa homogeneidade de estabilizantes é um aspecto fundamental na eficiência destes aditivos;
c) *Estabilidade térmica para suportar as etapas de mistura e processamento*;
d) *Estabilidade hidrolítica*;
e) *Resistência à extração por água ou outros solventes*. Este requisito é importante tanto do ponto de vista de eficiência quanto com relação à toxicologia. Os problemas de extração são mais acentuados em produtos de pequena espessura, como fibras e filmes;
f) *Solúveis no monômero ou solvente*. Quando utilizados durante a polimerização, a fim de promover melhor dispersão;
g) *Compatíveis com o polímero*. Devem apresentar pouca tendência à migração. A migração de um aditivo depende da solubilidade no polímero, sendo difícil de ser alcançada no caso de estabilizantes polares em polímeros apolares (como poliolefinas). Algumas vezes a solubilidade é conseguida durante o processamento, mas ocorre segregação dos estabilizantes na solidificação do produto com subsequente formação de aglomerados na superfície (*blooming*) devido à migração do aditivo.
h) *Devem possuir baixa volatilidade*. Combinado com os problemas de migração, a alta volatilidade de alguns tipos de estabilizantes representa um problema, mesmo em baixas temperaturas.

1.2.1 Antioxidantes

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

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

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

Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcoxi do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero. Os fenóis são usados preferencialmente devido à menor tendência de descoloração, embora percam a eficiência em temperaturas mais elevadas. As aminas, de custo mais baixo, são usadas particularmente nos pneus de borracha pela maior eficiência nestes materiais. Devido à toxicidade, as aminas não podem ser usadas em embalagens de alimentos, em artefatos que ficam em contato direto com alimentos ou em brinquedos para recém-nascidos (RABELLO, 2000; RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

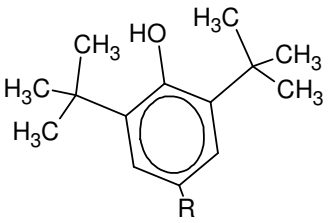
Os antioxidantes derivados do fenol apresentam substituintes nas posições 2 e 6 (*orto*, em relação à hidroxila) e diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático, (Figura 8). Os substituintes nas posições 2 e 6 são os grupos *tert*-butila, que protegem o radical fenoxila. Estes estabilizantes são chamados comumente de "fenóis impedidos" ou "fenóis estirenados". Eles existem no mercado com um grande número de diferentes substituintes na posição *para* em relação à hidroxila, como exemplificado na Figura 9 (RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

O objetivo de colocar substituintes de alta massa molar, como os grupos R' na Figura 8, é reduzir o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica, mesmo em aplicações a alta temperatura. O controle do coeficiente de difusão é importante para aumentar a persistência do estabilizante, reduzir as perdas por volatilização e por lixiviação. Muitas vezes dois estabilizantes fenólicos são combinados em uma formulação, um de baixa e outro de alta massa molar. Com isso se garante a persistência do efeito estabilizante por maior tempo (RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

A etapa chave na reação de estabilização pelos antioxidantes fenólicos é a desativação dos macroradicais alquila e peróxi pela doação do hidrogênio do grupo OH e formação do

radical fenoxila, conforme exemplifica a Figura 9. A presença dos grupos *tert*-butila ($C(CH_3)_3$) nas posições *orto* em relação ao radical hidroxila garante a estabilidade por impedimento estérico. Por isso, eles ganharam a denominação genérica de "fenóis impedidos" (*hindered phenols*) (DE PAOLI, 2008). Um aspecto negativo dos antioxidantes fenólicos é que os produtos finais da reação podem agir como cromóforos durante a fotodegradação – formação de quinonas (etapa (c) da Figura 9).

Figura 8 - Estrutura do fenol impedido e alguns dos substituintes R e R' com os quais ele é produzido

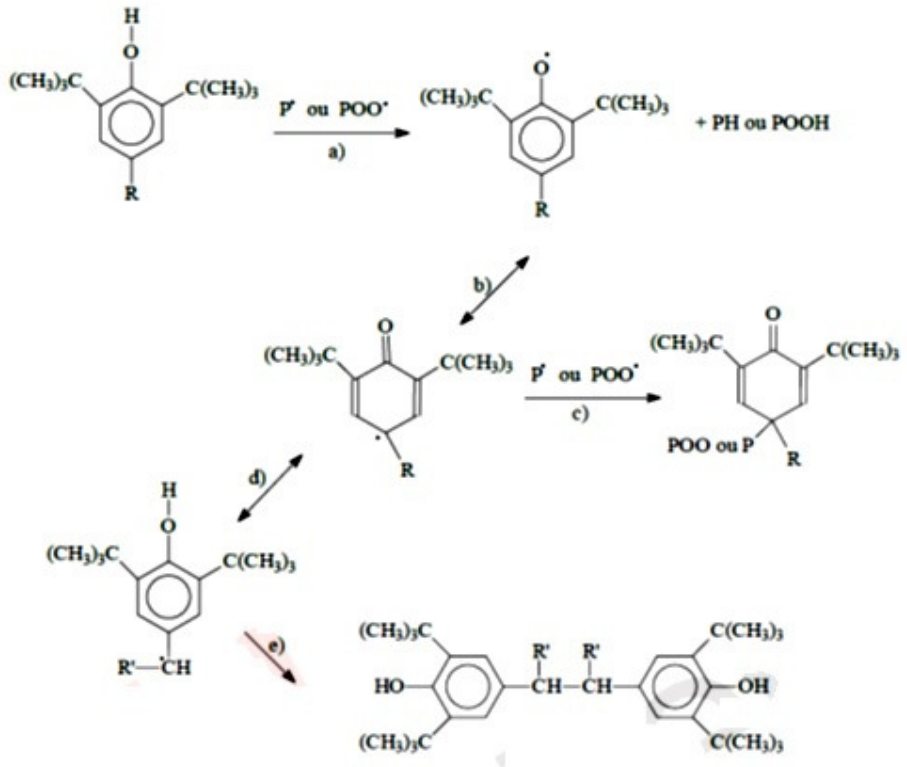


R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, *t*-C_4H_9, C_9H_{19}, $C_{12}H_{25}$, CH_2OCH_3, $CH_2OC_8H_{17}$, CH_2CH_2COOR', etc.

R' = C_8H_{17}, $C_{16}H_{33}$ ou $C_{18}H_{37}$

Fonte: Adaptado de DE PAOLI, 2008.

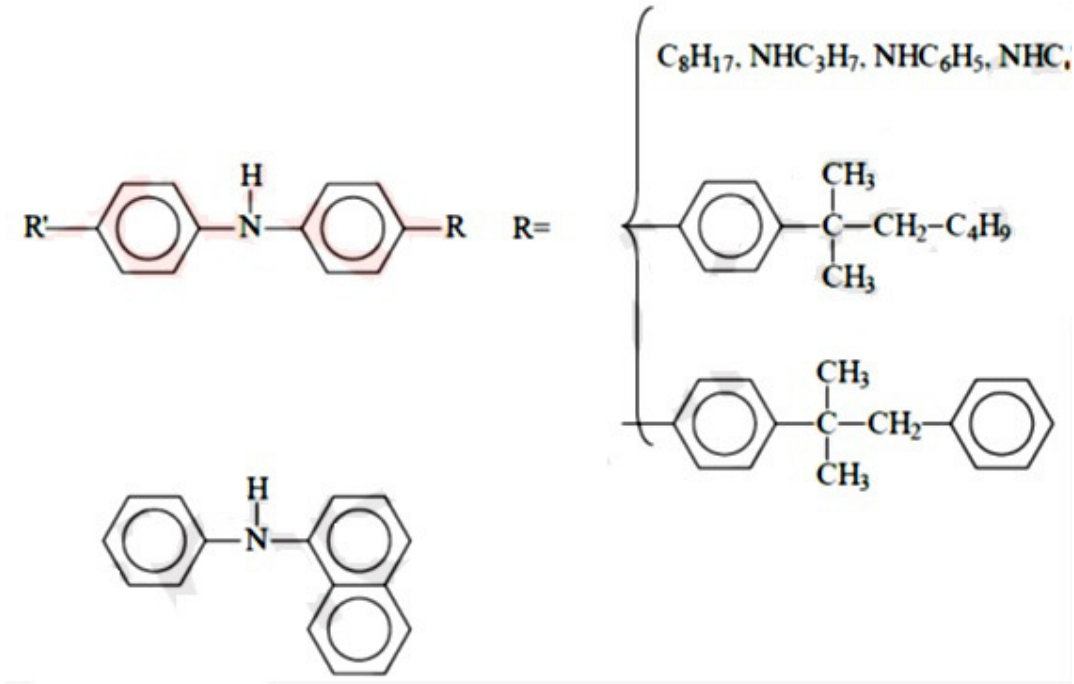
Figura 9 - Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. **P** representa a molécula do polímero



Fonte: DE PAOLI, 2008.

Outra classe de estabilizantes primários que age desativando os radicais livres são as aminas aromáticas secundárias ou *p*-fenileno-diaminas, como as moléculas mostradas na Figura 10. Esses compostos também são produzidos com diversos tipos de substituintes nas posições *para* dos anéis aromáticos. Da mesma forma como nos fenóis, esses substituintes também são usados para controlar o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica. Alguns dos substituintes também têm aminas secundárias e poderão atuar adicionalmente como supressores de radicais livres pelo mesmo mecanismo das aminas aromáticas, porém com menor impedimento estérico e sem o efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático (com exceção do NH-C_6H_5) (RABELLO, 2000; RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

Figura 10 - Estrutura das aminas aromáticas secundárias

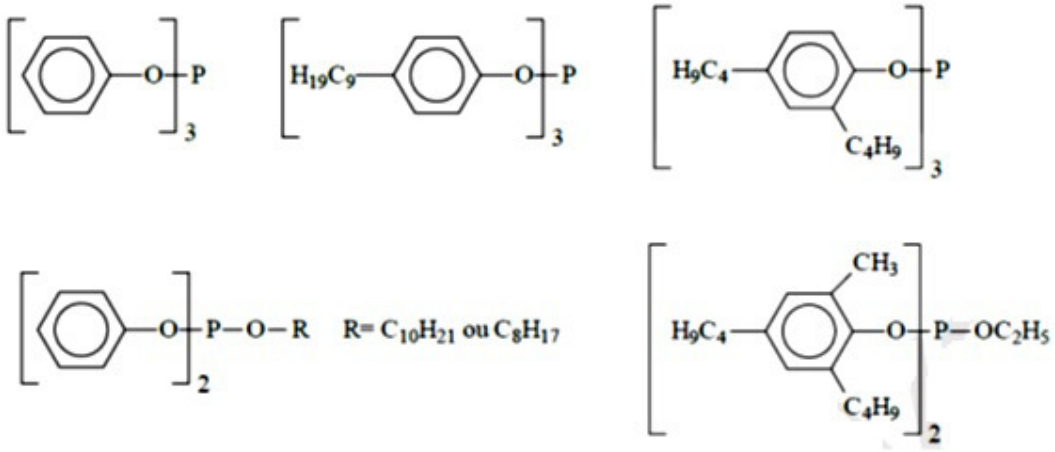


Fonte: DE PAOLI, 2008.

Nos processos oxidativos a atuação dos antioxidantes secundários é também bastante importante, uma vez que os antioxidantes primários formam hidroperóxidos (ROOH), os quais são instáveis e reiniciam as reações. Os compostos usados como estabilizantes secundários são: os compostos de fósforo trivalente, como os fosfitos ou fosfonitos; compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos; e, os sais metálicos de

dialquilditiocarbamatos e ditiofosfatos. Os mais comuns são os fosfitos, cujas estruturas são mostradas na Figura 11. A aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários tem efeito sinérgico, pois os primários neutralizam os radicais peróxi ou convertem-se em hidroperóxidos, reduzindo a velocidade de propagação, enquanto os secundários decompõem os ROOH em álcoois estáveis, inibindo as reações em cadeia (RABELLO, 2000; RAMALHO e JORGE, 2006; DE PAOLI, 2008).

Figura 11 - Estrutura química dos fosfitos mais usados como estabilizantes secundários



Fonte: DE PAOLI, 2008.

O aditivo antioxidante ideal deveria ser altamente solúvel no polímero, ter um alto coeficiente de difusão, ser quimicamente estável e totalmente resistente a perdas por evaporação, lixiviação ou solubilização na superfície do polímero. Obviamente, esse aditivo ideal não existe porque uma molécula com alta mobilidade (alto coeficiente de difusão) irá ser perdida por evaporação ou lixiviação mais facilmente. Portanto, a escolha do aditivo estabilizante correto sempre corresponde a um compromisso de propriedades e, desta maneira, faz-se necessário o uso de uma mistura de aditivos que preencham todos os requisitos para uma maior durabilidade do efeito estabilizante e do polímero (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

1.2.2 Antioxidantes Naturais

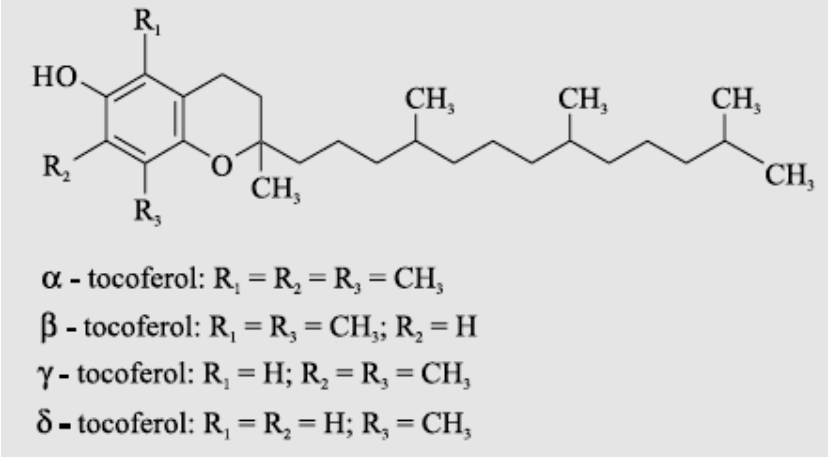
Desde a Antiguidade, o homem procurou conhecer os vegetais e suas propriedades medicinais, baseando-se em descobertas casuais e que estão sendo comprovadas pela ciência. Cerca de 25% dos fármacos utilizados são de origem vegetal, 75 % são sintéticos sendo que 50% estão relacionados aos princípios isolados de plantas medicinais. Em toda parte do vegetal podem ser encontradas substâncias ativas dos mais variados tipos de estruturas moleculares, sintetizadas a partir do metabolismo primário, denominadas de metabólitos secundários. Essas substâncias participam diretamente das interações bioquímicas de convivência e comunicação entre os vegetais e os vários organismos vivos no sistema ambiental ([a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

Várias fontes de antioxidantes naturais são conhecidas e algumas são amplamente encontradas no reino vegetal. Os antioxidantes podem ser divididos em duas classes: antioxidantes com atividade enzimática; e, os antioxidantes sem essa atividade. Na primeira, estão os compostos capazes de bloquear a iniciação da oxidação, ou seja, as enzimas que removem as espécies reativas ao oxigênio. Na segunda classe, estão moléculas que interagem com as espécies radicalares e são consumidas durante a reação. Nesta classificação, incluem-se os antioxidantes naturais e sintéticos como, por exemplo, os compostos fenólicos (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; MELO *et al.*, 2008;[a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

De acordo com [a]RAMALHO e JORGE (2006), entre os antioxidantes naturais mais utilizados em alimentos podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia. O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A legislação brasileira permite a adição de 300 mg/kg de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidante.

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α, β, γ, δ (Figura 12). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia ([a]RAMALHO e JORGE, 2006; [a]COSTA e JORGE, 2011).

Figura 12 - A molécula dos tocoferóis



Fonte: RAMALHO; JORGE, 2006.

Os compostos fenólicos encontram-se largamente em plantas e são um grupo muito diversificado de fitoquímicos, derivados de fenilanina e tirosina. Os fenólicos, em plantas, são essenciais no crescimento e reprodução dos vegetais, além de atuarem como agente antipatogênico e contribuírem na pigmentação. Em alimentos, são responsáveis pela cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa. Também apresentam atividades farmacológica e antinutricional[1], além de inibirem a oxidação lipídica e a proliferação de fungos (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; MELO *et al.*, 2008; [a]COSTA e JORGE, 2011).

As frutas, principais fontes dietéticas de polifenóis, em função de fatores intrínsecos (cultivo, variedade, estágio de maturação) e extrínsecos (condições climáticas e edáficas) apresentam, em termos quantitativos e qualitativos, composição variada desses constituintes. Por sua vez, eficácia da ação antioxidante depende da estrutura química e da concentração destes fitoquímicos[2] no alimento. As principais fontes de compostos fenólicos são as frutas

[1]O fator antinutricional é um composto que está presente numa grande variedade de alimentos (de origem vegetal) e que, cuja ingestão, reduz o valor nutritivo dos próprios alimentos. O fator antinutricional pode afetar a digestibilidade, a absorção ou a utilização de nutrientes. A ingestão em quantidades elevadas pode trazer efeitos adversos na saúde como, por exemplo, diminuir sensivelmente a biodisponibilidade de aminoácidos essenciais e de minerais e também provocar irritações e lesões da mucosa gastrointestinal. Existem diversos tipos de compostos com efeitos antinutricionais como o ácido fítico, os taninos, os oxalatos, os inibidores de enzimas digestivas, etc. Fonte: http://knoow.net/ciencterravida/biologia/fator-antinutricional/.

[2]**Fitoquímica** é, no sentido restrito da palavra, o estudo de fitoquímicos. Estes são compostos de natureza química, produzidos por vegetais. Freqüentemente é usada para descrever o grande número de compostos do metabolismo secundário das plantas. Muitos desses metabólitos são conhecidos por oferecer vários tipos de proteção para as plantas, por exemplo proteção a ataques de insetos e herbívoros, além de oferecer defesa a doenças aos vegetais; apresentam também uma grande diversidade de benefícios à saúde humana. Usualmente é uma área de atuação de biólogos, botânicos, farmacêuticos, bioquímicos, e químicos. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Fitoquímica.

cítricas, como limão, laranja e tangerina, além de outras frutas à exemplo da cereja, uva, ameixa, pera, maçã e mamão, sendo encontrados em maiores quantidades na polpa do que no suco da fruta. Pimenta verde, brócolis, repolho roxo, cebola, alho e tomate também são excelentes fontes destes compostos. Diversos extratos de ervas como alecrim, coentro, sálvia, tomilho e manjericão têm sido estudados devido ao poder antioxidante, que pode ser atribuído ao seu conteúdo de compostos fenólicos (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; MELO *et al.*, 2008;[a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

Quimicamente, os fenólicos são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Possuem estrutura variável e com isso, são multifuncionais. Existem cerca de cinco mil fenóis, dentre eles, destacam-se os flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis. Os fenólicos englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídios) e proteínas (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

Diversos pesquisadores têm trabalhado na separação, identificação, quantificação e utilização dos compostos fenólicos em alimentos, enfrentando muitos problemas metodológicos, pois, além de englobarem em uma gama enorme de substâncias, eles são, na maioria das vezes, de grande polaridade, muito reativos, e suscetíveis à ação de enzimas (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; DELMONDES *et al.*, 2013).

Os compostos fenólicos apresentam a seguinte classificação: pouco distribuídos na natureza; polímeros; e, largamente distribuídos na natureza. Na família dos compostos fenólicos pouco distribuídos na natureza estão um número reduzido deles, embora estes sejam encontrados com certa frequência. Neste grupo estão os fenóis simples, o **pirocatecol**, a **hidroquinona** e o **resorcinol**. Nesta família também se encontram os aldeídos derivados dos ácidos benzoicos, que são constituintes dos óleos essenciais como a vanilina (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

Alguns compostos fenólicos não se apresentam em forma livre nos tecidos vegetais. São aqueles presentes sob a forma de polímeros, na qual estão os taninos e as ligninas. Os **taninos** são compostos de alta massa molecular, que conferem ao alimento a sensação de adstringência, e classificam-se em dois grupos, baseados em seu tipo estrutural: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os primeiros contêm um núcleo central de glicose ou um álcool poli-hídrico, esterificado com ácido gálico ou elágico, e são prontamente hidrolisáveis com ácidos, bases ou enzimas. Os outros são polímeros de catequina e/ou leuco-antocianidina,

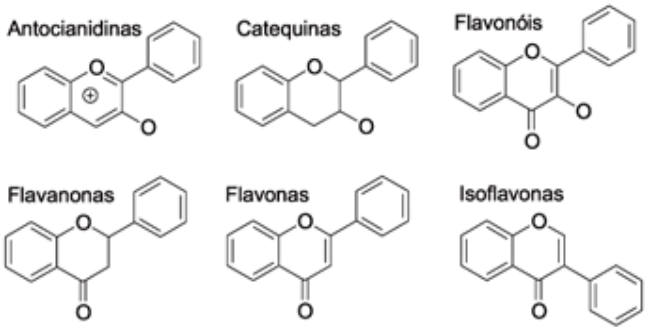
não prontamente hidrolisáveis por tratamento ácido. As **ligninas** são polímeros complexos de grande rigidez e resistência mecânica, e sua hidrólise alcalina libera uma grande variedade de derivados dos ácidos benzoico e cinâmico (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; DELMONDES *et al.*, 2013).

Na família dos compostos largamente distribuídos na natureza estão os fenólicos encontrados geralmente em todo o reino vegetal, mas às vezes podem estar localizados em uma só planta. Estes fenólicos estão divididos em dois grandes grupos: os **flavonoides** e derivados; e, os **ácidos fenólicos** (ácidos benzoico, cinâmico e seus derivados) e **cumarinas** (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; FERREIRA *et al.*, 2010;[a]COSTA e JORGE, 2011;DELMONDES *et al.*, 2013).

Os flavonoides constituem o maior grupo de compostos fenólicos de plantas, sendo responsáveis pela coloração das flores e dos frutos. Eles participam de importantes funções no crescimento, desenvolvimento e na defesa dos vegetais contra o ataque de patógenos e estão presentes na maioria das plantas, concentrados em sementes, frutos, cascas, raízes folhas e flores. As principais fontes de flavonoides incluem frutos (uvas, cerejas, maçãs, groselhas, frutas cítricas, entre outros) e hortaliças (pimenta, tomate, espinafre, cebola, brócolis, dentre outras), sendo seu consumo estimado na dieta humana entre 1-2 g por dia. Plantas medicinais e condimentares que contêm flavonoides são usadas há milhares de anos na medicina oriental (DORNAS *et al.*, 2007).

Os flavonoides são substâncias de baixa massa molecular, compostas de 15 átomos de carbono. São caracterizados por possuírem dois anéis aromáticos conectados por uma ponte de três átomos de carbono, ou seja, uma estrutura básica formada por C_6-C_3-C_6. Mais de 8.000 flavonoides já foram identificados, sendo os compostos mais diversificados do reino vegetal. São subdivididos de acordo com o grau de oxidação do oxigênio heterocíclico em: **antocianidinas**, **flavonas**, **flavonóis** e, com menor frequência, as **auronas**, **chalconas** e **isoflavonas** – Figura 13(SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; DORNAS *et al.*, 2007; FERREIRA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2010).

Figura 13 - Estruturas químicas dos principais tipos de flavonóides



Fonte: Google Imagens.

As **antocianinas** são flavonoides que se encontram largamente distribuídos na natureza e são responsáveis pela maioria das cores azul, violeta e quase todas as tonalidades de vermelho que aparecem em flores, frutos, algumas folhas, caules e raízes de plantas. Nas videiras, são responsáveis pela coloração das cascas das uvas tintas e se transferem, em parte, para o vinho durante a vinificação, sendo encontradas também na polpa de algumas variedades de uvas. O termo usual para *antocianas* refere-se às duas formas em que se apresentam este grupo de polifenóis: quando na forma livre ou aglicona (sem açúcar) denomina-se **antocianidina**, e quando na forma ligada ou glicona (ligada a uma ou mais moléculas de açúcar) denomina-se **antocianina** (DORNAS *et al*., 2007; OLIVEIRA, 2010).

O uso de antocianinas como corante desperta grande interesse, mas, atualmente, isso ocorre muito mais devido a sua capacidade antioxidante, que chega a ser maior que a vitamina E, o butil-hidroxianisol (BHA) e o butil-hidroxitolueno (BHT). Por serem fortemente polares, podem substituir os antioxidantes lipofílicos como, por exemplo, a vitamina E (OLIVEIRA, 2010).

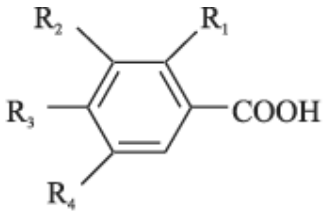
Os **ácidos fenólicos** são divididos em três grupos. O primeiro é composto pelos **ácidos benzoicos**, que possuem sete átomos de carbono (C_6-C_1) e são os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza. As fórmulas gerais e denominações estão representadas na Figura 14. O segundo é formado pelos **ácidos cinâmicos**, que possuem nove átomos de carbono (C_6-C_3), sendo sete os mais comumente encontrados no reino vegetal apresentados na Figura 15 (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; FERREIRA *et al.*, 2010; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

As **cumarinas** são derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico (Figura 16) (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

Os ácidos fenólicos, além de se apresentarem sob sua forma natural, podem também se ligar entre si ou com outros compostos. A combinação mais importante destes ácidos ocorre com o ácido cafeico, o qual, associado a um álcool-ácido cíclico, denominado ácido quínico, origina o **ácido clorogênico** (Figura 17) (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007; FERREIRA *et al.*, 2010; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

O conhecimento sobre as propriedades antioxidantes de produtos naturais tem sido cada vez mais buscado, pois existe uma tendência em usá-los na substituição de antioxidantes sintéticos, por terem menos efeitos colaterais e seu uso ser mais seguro. Uma outra vantagem desses antioxidantes é que eles podem ser incluídos no cotidiano do indivíduo através da dieta, desde que exista a presença de alimentos que tenha compostos fenólicos, vitamina C, β-caroteno e vitamina E (FERREIRA *et al.*, 2010; [a]COSTA e JORGE, 2011; DELMONDES *et al.*, 2013).

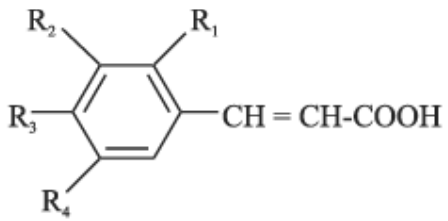
Figura 14 - Estrutura química dos ácidos benzóicos



Ácido salicílico: $R_1 = OH$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$
Ácido gentísico: $R_1 = R_4 = OH$; $R_2 = R_3 = H$
Ácido *p*-hidroxibenzóico: $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = OH$
Ácido protocatequínico: $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = OH$
Ácido vanílico: $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = OCH_3$; $R_3 = OH$
Ácido gálico: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = R_4 = OH$
Ácido siríngico: $R_1 = H$; $R_2 = R_4 = OCH_3$; $R_3 = OH$

Fonte: Google Imagens.

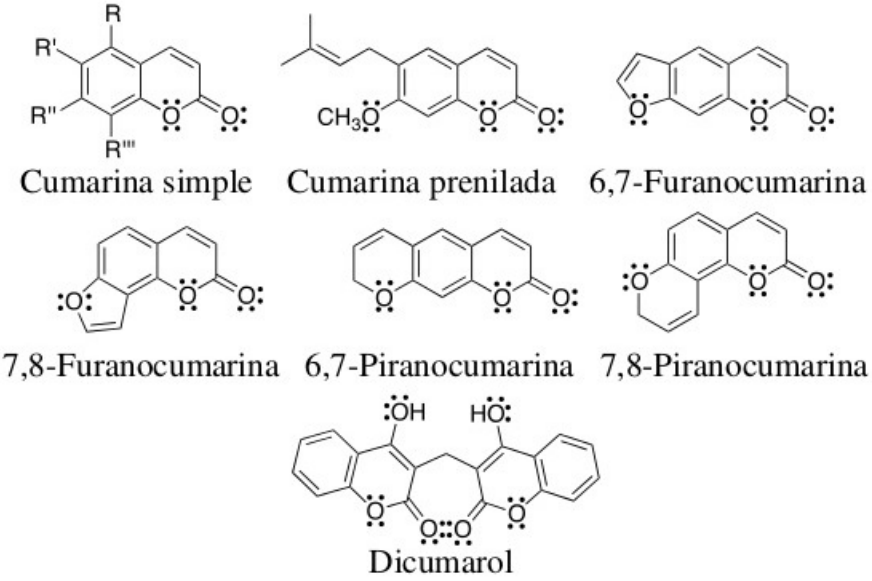
Figura 15 - Estrutura química dos principais ácidos cinâmicos



Ácido cinâmico: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
Ácido o-cumárico: $R_1 = OH$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$
Ácido m-cumárico: $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = OH$
Ácido *p*-cumárico: $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = OH$
Ácido caféico: $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = OH$
Ácido ferúlico: $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = OCH_3$; $R_3 = OH$
Ácido sinápico: $R_1 = H$; $R_2 = R_4 = OCH_3$; $R_3 = OH$

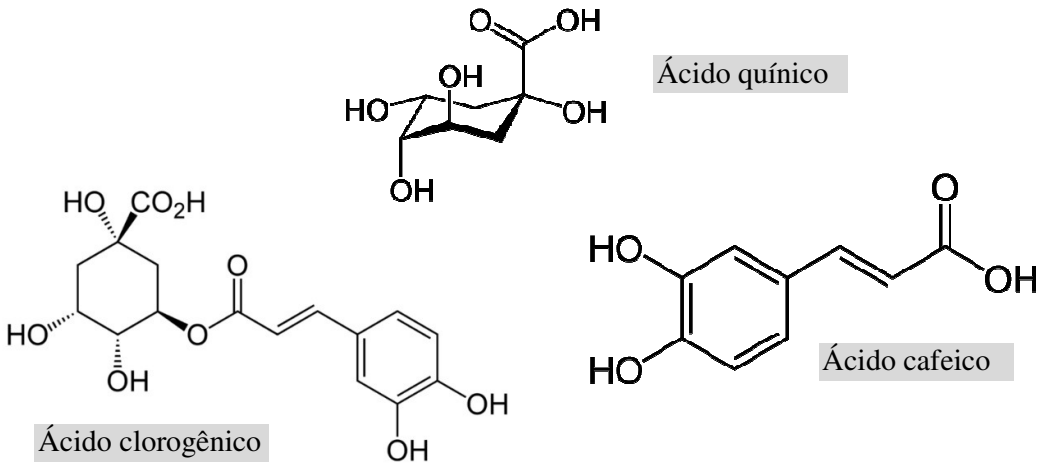
Fonte: Google Imagens.

Figura 16 - Estrutura química das cumarinas



Fonte: Google Imagens.

Figura 17 - Estrutura dos ácidos cafeico, quínico e clorogênico



Fonte: Google Imagens.

1.3 Óleos Vegetais

Os **lipídeos** são uma classe de substâncias químicas cuja principal característica é serem hidrofóbicas, ou seja, não serem solúveis em água. Os exemplos mais conhecidos de lipídeos são os ácidos graxos e seus derivados, esteróis, ceras e carotenoides. Esses compostos têm em comum a presença de cadeias orgânicas com um elevado número de carbonos, o que lhes confere o caráter hidrofóbico, podendo apresentar apenas átomos de carbono e hidrogênio ou, ainda, grupos funcionais com heteroátomos, como álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros ([b]RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Entre os lipídeos, o grupo conhecido como **óleos** e **gorduras** e seus derivados teve uma importância ímpar na história da humanidade. Este grupo se caracteriza por ter como principais componentes ácidos graxos e seus derivados. Essas substâncias estão entre os primeiros insumos naturais que o homem usou com fins não alimentares, tanto na forma natural como a partir de modificações químicas ([b]RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Os **óleos vegetais** são obtidos principalmente de sementes oleaginosas, da polpa de alguns frutos e germe de cereais. Tanto a composição química como o grau de insaturação dos óleos vegetais varia conforme a espécie oleaginosa. Existe uma estreita correlação entre a estrutura química do óleo vegetal e algumas de suas propriedades físico-químicas. Os óleos

ricos em ácidos graxos saturados em geral são sólidos à temperatura ambiente e recebem a denominação de gordura. Já os óleos ricos em polinsaturados são líquidos a temperatura ambiente ([b]DOS SANTOS, 2012; [c]DOS SANTOS, 2014).

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais também podem conter em menores proporções outros componentes. Alguns exemplos são os fosfatídeos[3] (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis[4] (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenoides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas. Além disso, as características bioativas dos óleos vêm recebendo destaque por terem mostrado ser importantes fontes de ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis, tais como vitaminas A, D, E e K ([b]DOS SANTOS, 2012; [c]DOS SANTOS, 2014).

Na Amazônia, existem inúmeras espécies vegetais e várias são produtoras de sementes oleaginosas, das quais se extraem óleos vegetais de composição química e propriedades físico-químicas diversas e que apresentam potencial econômico, tecnológico e nutricional, despertando o interesse de estudos científicos em diversificadas áreas, como na fabricação de produtos farmacêuticos, alimentos, produtos de cuidados da pele, e combustíveis renováveis, entre outros setores da indústria ([b]DOS SANTOS, 2012; [c]DOS SANTOS, 2014).

Atualmente, com a valorização e agregação de valor no uso de óleos naturais por indústrias de cosméticos, produtos farmacêuticos e de alimentos, pelo o aumento no uso de alimentos ricos em compostos funcionais, volta-se a ter a perspectiva de um novo "boom" econômico de interesse nestas oleaginosas. Dentre os principais óleos vegetais amazônicos que são atualmente utilizados na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos encontram-se: o de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), a gordura obtida das sementes fermentadas do cupuaçu (*Theobroma grandifolium*) ([b]DOS SANTOS, 2012; [c]DOS SANTOS, 2014).

---

[3]**Fosfatídeos** são substâncias bioquímicas constituídas por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, ácido fosfórico e aminoglicol. São glicerídeos complexos que contém duas moléculas de ácidos graxos e uma de ácido fosfórico, e a este radical fosfato são ligados radicais de outros compostos. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Fosfatídeo

[4]Os **esteróis** são esteroides com 27 a 29 átomos de carbono. Sua estrutura química deriva do ciclopentanoperidrofenantreno ou esterano - cuja contém molécula de 17 átomos de carbono, dispostos em três anéis hexagonais e um pentagonal. Nos esterois, há uma cadeia lateral adicional de oito ou mais átomos de carbono, ligada ao carbono-17, e um grupo álcool ou hidroxila (-OH), ligado ao carbono-3. Essas substâncias são encontradas em abundância nos organismos vivos, principalmente em animais e em algumas algas vermelhas. São solúveis em solventes orgânicos e têm um elevado ponto de fusão. O esterol propriamente dito é um álcool secundário, no qual uma hidroxila está ligada a um composto tetracíclico. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Esterol

1.3.1 Castanha-do-Brasil

A castanheira-do-Brasil, castanha-do-Acre, castanheira-do-Pará, noz amazônica, noz boliviana, tocari ou tururi (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), família Lecythidaceae, é uma espécie arbórea de grande porte, nativa da Amazônia e que pode atingir mais de 60 m de altura e mais de 4 m de diâmetro na base (Figura 18). Desenvolve-se em regiões de clima quente e úmido, situadas nas áreas de terra firme, em solos argilosos ou argilo-arenosos, podendo, também, ocorrer em concrecionário laterítico (piçarra)(DA SILVA e JUNIOR, 2004; [a]DOS SANTOS *et al.*, 2006; ENRÍQUEZ, 2009; BALBI *et al.*, 2014).

O fruto, popularmente chamado de ouriço, é uma cápsula indeiscente de formato esférico ou pouco achatado, com casca lenhosa rígida, e seu peso pode variar de 200 g até 1,5 kg. Em seu interior, encontram-se em torno de 18 sementes de formato triangular-anguloso e com casca bastante dura e rugosa. Cada semente possui uma massa média de 8,2 g (DA SILVA e JUNIOR, 2004; ENRÍQUEZ, 2009; BALBI *et al.*, 2014).

A castanha-do-Brasil[5] é originária exclusivamente da floresta amazônica e se caracteriza pelo extrativismo de coleta. A extração é uma das atividades mais adaptadas às exigências de preservação da natureza, tendo em vista que, para produzir, a castanheira precisa estar inserida na floresta nativa, além do que a qualidade da castanha é decorrente, entre outras, das características da castanheira. É uma árvore social, encontrando-se em grupamentos mais ou menos extensos, conhecidos como castanhais, associadas a outras espécies florestais de grande porte. Nesse sentido, apesar da existência de outras culturas que podem ser exploradas em comunidades extrativistas – algumas das quais podem futuramente ser cultivadas ou domesticadas, no caso da castanheira, suas características dificultam a domesticação ([a]DOS SANTOS *et al.*, 2006; ENRÍQUEZ, 2009).

[5]Apesar de ainda ser conhecida como popularmente como castanha-do-Pará, comercialmente, a partir do decreto lei n°51.209, de 18 de setembro de 1961, passou a ser denominada, para efeito de comércio exterior, como castanha-do-Brasil. Fonte: DOS SANTOS, 2012.

Figura 18 - Diferentes ilustrações da castanheira-do-Brasil incluindo árvore, a flor, o fruto (ouriço) e as amêndoas

Fonte: Google Imagens.

A castanha-do-Brasil apresenta inúmeras utilizações. A amêndoa é constituída de 60 a 70% de lipídios e de 15 a 20% de proteína, além de vitaminas e minerais. Uma única amêndoa pode fornecer até 120 µg de selênio, dependendo de sua massa média. Essa quantidade é superior às necessidades diárias recomendadas deste mineral para homens e mulheres, que ficam em torno de 75 µg e 55 µg por dia, respectivamente. A amêndoa é consumida *in natura*, cozida e cristalizada, em óleo, farinha ou farelo. Também ingrediente em uma grande variedade de receitas sendo considerada, por muitos, uma *carne vegetal*, pois possui mais ou menos metade da proteína e duas vezes mais calorias que as contidas em um bife. É um dos principais produtos da biodiversidade, tradicionalmente exportado pelos Estados do Pará, Amazonas, Acre e Amapá, desde 1911 ([a]DOS SANTOS *et al.*, 2006; ENRÍQUEZ, 2009; [b]DOS SANTOS, 2012; BALBI *et al.*, 2014; [c]DOS SANTOS, 2014).

O óleo apresenta elevado valor nutricional e funcional. A Tabela 1 apresenta a composição em percentuais de ácidos graxos em diferentes oleaginosas. A castanha-do-Brasil, em comparação com as demais oleaginosas, mostra um valor em torno de 25% de ácidos graxos saturados e 75% de insaturados, com maior predominância de ácidos graxos poli-insaturados, com valores menores apenas que as oleaginosas como nogueira[6], pinho, noz e amendoim. Quanto aos minerais pode ser citada a presença de Ba, Br, Ca, Co, Cs, Mg, Ni, Rb, Sr e Se, sendo esse último elemento o de maior destaque. Em relação ao teor vitamínico sobressaem-se as vitaminas do grupo B, principalmente, B1 e B3, pró-vitamina A e vitamina E. Vale ressaltar que esta composição pode variar conforme o método de extração do óleo. O óleo possui ação emoliente, nutritiva e lubrificante, sendo assim aplicado na indústria de cosméticos e dermacêutica (DA SILVA e JUNIOR, 2004; FREITAS *et al.*, 2007; ENRÍQUEZ, 2009; [b]DOS SANTOS, 2012; BALBI *et al.*, 2014; [c]DOS SANTOS, 2014).

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos (%) dos óleos extraídos de 10 tipos de amêndoas comestíveis comparadas com a castanha-do-Brasil

	ÁCIDOS GRAXOS											
AMOSTRAS	**14:0**	**16:0**	**16:1**	**17:0**	**18:0**	**18:1**	**18:2**	**18:3**	**20:0**	**20:1**	**22:0**	**22:1**
Amêndoa	0,06	6,85	0,63	ND	1,29	69,24	21,52	0,16	0,16	ND	0,05	ND
Castanha-do-Brasil	0,06	13,5	0,33	0,22	11,77	29,09	42,80	0,20	0,54	0,21	0,12	0,34
Caju	0,07	9,93	0,36	0,14	8,70	57,24	20,80	0,23	0,97	0,25	0,39	0,28
Avelã	0,13	5,82	0,29	ND	2,74	79,30	10,39	0,46	0,16	ND	ND	ND
Macadâmia	0,95	8,37	17,28	ND	3,17	65,15	2,31	0,06	2,28	ND	0,2	ND
Amendoim	0,03	11,0	0,15	ND	2,66	38,41	44,6	0,58	1,57	ND	0,1	ND
Nogueira	ND	4,28	0,09	0,10	1,80	40,63	50,31	0,65	Tr	1,21	0,16	0,25
Pinho	ND	6,87	0,14	0,10	4,48	39,55	45,41	0,63	1,04	1,06	0,33	0,40
Pistache	0,09	7,42	0,70	ND	0,86	58,19	30,27	0,44	0,59	0,60	0,34	0,57
Noz	0,13	6,70	0,23	ND	2,27	21,0	57,46	11,58	0,08	ND	0,07	ND

Legenda: (ND) - não determinado; (Tr) – traço.
Fonte: [b]DOS SANTOS, 2012.

No processamento industrial das amêndoas de castanha-do-Brasil quando seu óleo é extraído gera um grande volume de resíduo parcialmente desengordurado (torta). O percentual de lipídio presente ainda na torta irá depender do processo de extração utilizado e

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

granulometria do material. Esta torta pode ser transformar em matéria-prima que pode ser incorporada a diversas formas de alimentos, por exemplo, nas indústrias de panificação e confeitaria. Também é possível à elaboração do extrato hidrossolúvel de castanha-do-Brasil, genericamente chamado de "leite de castanha", líquido muito branco obtido da mistura de água com castanha ralada, cujo uso é encontrado em iguarias regionais e no tratamento de manchas da pele (MÜLLER, 1981; FREITAS *et al.*, 2007; ENRÍQUEZ, 2009; [b]DOS SANTOS, 2012; BALBI *et al.*, 2014; [c]DOS SANTOS, 2014).

A madeira, apesar de muito boa para forros, paredes e soalhos, não tem uso constante devido a seus frutos possuírem maior valor comercial, e em razão de estar protegida por lei ambiental que impede sua comercialização. O ouriço pode ser empregado no artesanato da região local na confecção de variados objetos como, por exemplo, cofres, farinheiras, vasos, porta-joias, cinzeiros, etc.; e também como combustível tendo uso na defumação da borracha (MÜLLER, 1981; BALBI *et al.*, 2014; [c]DOS SANTOS, 2014).

As condições geralmente precárias e rudimentares encontradas no extrativismo da castanha-do-Brasil, bem como o transporte e o armazenamento favorecem a formação de aflatoxinas[7] – substâncias altamente tóxicas para o homem e animais – devido à maior proliferação de fungos do gênero *Aspergillus* sp., como o *Aspergillus flavus* e o *Aspergillus nomius*. A instrução normativa número 11, de 22 de março de 2010, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece os critérios e procedimentos para o controle higiênico-sanitário da castanha-do-Brasil e seus subprodutos, destinados ao consumo humano no mercado interno, na importação e na exportação, ao longo da cadeia produtiva (BALBI *et al.*, 2014; [c]DOS SANTOS, 2014).

1.3.2 Uva

A videira, vinha ou parreira é uma trepadeira da família das vitáceas, com tronco retorcido, ramos flexíveis, folhas grandes e repartidas em cinco lóbulos pontiagudos, flores

[7]A **aflatoxina** é uma micotoxina produzida por espécies de fungos do gênero *Aspergillus.* É um dos principais tipos de micotoxinas, presente em diversos alimentos, sendo considerada uma contaminação que representa risco para a saúde de humanos e animais domésticos. A sua presença, assim como de outras micotoxinas em alimentos é um problema para saúde pública e para a qualidade dos alimentos. Apesar de algumas controvérsias, desde a descoberta das aflatoxinas, em 1960, diversos países adotaram limites de tolerância para essas toxinas em produtos destinados ao consumo humano. Na última década intensas pesquisas contribuíram para melhor caracterizar os possíveis efeitos das aflatoxinas sobre a saúde humana. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Aflatoxina

esverdeadas em ramos, e cujo fruto é a uva. Originária da Ásia, a videira é cultivada em todas as regiões de clima temperado. As uvas crescem em cachos de 15 a 300 frutos, e podem ser vermelhas, pretas, azul-escuras, amarelas, verdes, laranjas e rosas. "Uvas brancas" são naturalmente de cor verde, e são evolutivamente derivados da uva roxa. Mutações em dois genes reguladores de uvas brancas desativam a produção de antocianinas, que são responsáveis pela cor púrpura das uvas. As antocianinas e outros polifenóis são responsáveis pelo vários tons, que variam de roxo a vermelho. Os frutos podem ser usados na fabricação de vários produtos, como geleias, sucos, sorvetes e refrigerantes (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010).

A uva é uma das frutas de maior produção mundial sendo a espécie *Vitis vinifera* L. de grande importância na economia mundial, principalmente devido ao seu uso como matéria-prima para a fabricação de vinhos e outros derivados. A fabricação do vinho se iniciou desde 6.000 a.C. No Brasil, o cultivo da uva começou em 1535 na Capitania de São Vicente, tendo grande impulso com a imigração italiana nos Estados de São Paulo e da região sul. Atualmente, os maiores produtores da fruta no Brasil são: São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Pernambuco e Bahia (OLIVEIRA, 2010).

A espécie *Vitis vinifera* L. foi cultivada por várias civilizações europeias durante milhares de anos, o que originou dezenas de variedades, as denominadas *castas*, através de seleção artificial– Figura 19. Muitas variedades são conhecidas mundialmente pela produção de vinhos como é o caso de *Cabernet Sauvignon*, *Pinot Noir*, *Cabernet Franc*, *Malbec*, *Chardonnay*, *Riesling*, *Moscatel,* entre muitas outras (OLIVEIRA, 2010).

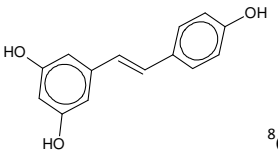
A vitivinicultura é uma atividade economicamente importante no mundo globalizado. No Brasil, é uma atividade importante para a sustentabilidade de pequenas propriedades e, nos últimos anos, tem se tornado importante também na geração de emprego, em grandes empreendimentos para produção de uvas de mesa e uvas para processamento (OLIVEIRA, 2010).

A uva é fonte de diversos compostos fenólicos em elevadas concentrações e os subprodutos da vinificação, em sua maioria, podem manter quantidades apreciáveis dessas substâncias como os flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis), os estilbenos

(resveratrol[8]), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos) e uma larga variedade de taninos. Os ácidos fenólicos são encontrados em maior quantidade nos tecidos da polpa da uva (80 a 85 %), sendo que sua concentração diminui com o amadurecimento do fruto e varia de acordo com a cultivar. A Figura 20 apresenta a distribuição dos compostos fenólicos na uva (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010).

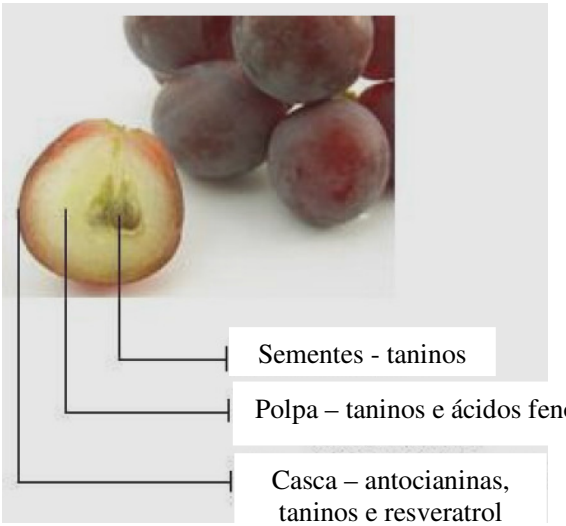
Figura 19 - Variedades de uvas

Fonte: Google Imagens.



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

Figura 20 - Distribuição majoritária dos principais compostos fenólicos na uva



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2010.

Os principais subprodutos da vinificação são separados durante as etapas de esmagamento e prensagem das uvas, e apenas pequenas quantidades desses resíduos são valorizados ou aproveitados. O bagaço é o principal subproduto da vinificação tanto pelo volume em comparação aos demais resíduos gerados, quanto pela sua riqueza alcoólica e tartárica, além do interesse econômico de alguns dos seus componentes físicos. É o produto resultante da prensagem das uvas frescas, fermentado ou não, constituído pelas partes sólidas das uvas (semente, casca e ainda certa quantidade de engaço[9]) e pelo mosto[10] ou pelo conjunto mosto/vinho que as embebe (OLIVEIRA, 2010).

A composição química dos bagaços varia consideravelmente segundo a variedade da uva, o modo de vinificação, as condições climáticas, os sistemas de condução da vinha e o estado sanitário das uvas no momento da vindima[11]. Segundo dados da indústria, na produção de 100 litros de vinho tinto obtêm-se 25 quilos de resíduo sendo 17 quilos de bagaço. No Brasil, uma pequena parte deste resíduo é reutilizada para a produção de destilado de uva

[9]**Engaço** é o conjunto do pedúnculo e das ramificações do cacho de uvas, que suportam os bagos; cangaço, canganho, cango. Fonte:https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/engaço

[10]**Mosto** (do latim *mŭstum*, "novo", "jovem") é toda mistura açucarada destinada à fermentação alcoólica. Em vinicultura, o termo é usado para referir-se ao sumo de uvas frescas utilizado antes do processo de fermentação. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Mosto

[11]A **vindima** é a colheita (apanha) da uva. Em um sentido mais lato, a vindima engloba o período entre a colheita das uvas e o inicio da produção do vinho. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Vindima

(conhecida como *grappa*[12]), mas a maior parte é desperdiçada ou subutilizada para adubação do solo e complemento de ração animal (por ser fonte de fibras e proteínas). Porém, o uso frequente desse resíduo para a adubação de solo é desaconselhável devido à lenta biodegradabilidade das sementes de uva, o que não propicia a conversão total da matéria orgânica de uma safra para a outra. Por outro lado, o bagaço não deve ser oferecido puro aos animais em função da quantidade elevada de fibras; precisa ser triturado e servido com produtos complementares, o que torna inviável seu consumo em grande escala (OLIVEIRA, 2010).

A casca da uva é uma fonte de antocianidinas e antocianinas, que são corantes naturais e possuem propriedades antioxidantes, entre elas inibição de lipoperoxidação, e atividade antimutagênica. Enquanto o engaço, presente em pequena quantidade no bagaço por não ser totalmente eliminado no desengace[13], contém grande quantidade de polifenóis, especialmente compostos tânicos, que apresentam alto potencial nutracêutico e farmacológico, mas que podem conferir alta adstringência ao vinho, se em excesso (OLIVEIRA, 2010).

Já a semente contém de 14 a 17 % de óleo, dependendo da variedade da uva, além de aproximadamente 40 % de fibras e 7 % compostos fenólicos complexos, especialmente taninos e flavonóis. O óleo de semente de uva é rico em ácidos graxos insaturados, destacando-se o elevado teor de ácido linoleico, conhecido como ômega 6 - ácido graxo essencial ao homem que não é capaz de sintetizá-lo e que está ausente na maioria dos outros óleos comumente usados como os de soja, milho e algodão. Também possui grandes quantidades de tocoferol (vitamina E - antioxidante), principalmente sob a forma de alfa-tocoferol, e taninos (pró-antocianosídeos oligoméricos), o que o torna mais resistente a peroxidação. Por ser rica em óleo essencial de alto valor agregado, é o subproduto de uvas mais explorado por indústrias químicas, cosméticas e farmacêuticas. Os maiores produtores mundiais de óleo de semente de uva são Estados Unidos, Espanha e Itália (OLIVEIRA, 2010).

---

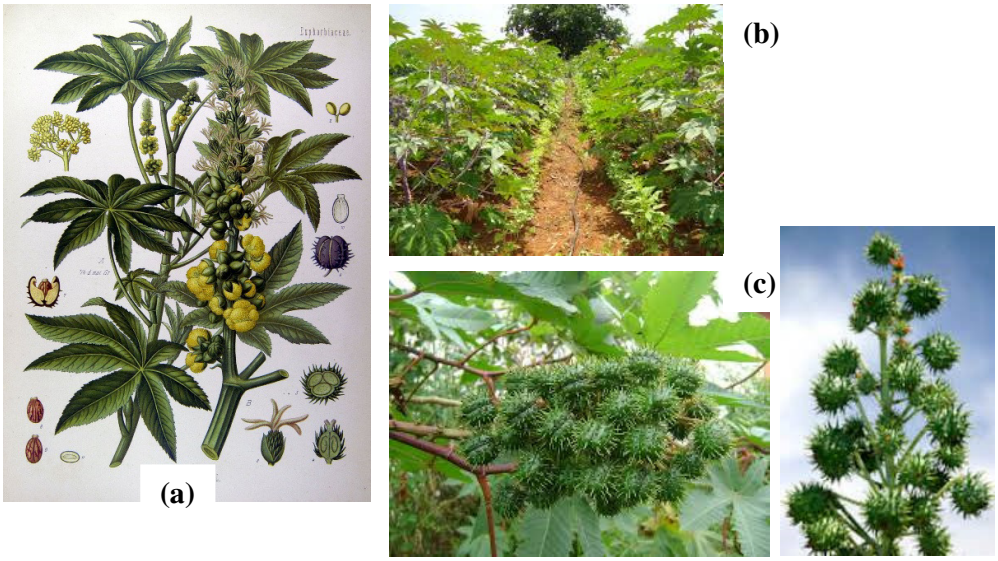
[12]A ***grappa*** ou *graspa* é uma bebida alcoólica de origem italiana. Tradicionalmente, é feita a partir de bagaço, um subproduto do processo de vinificação. Essa bebida já existe desde a Idade Média. Possui entre 37,5% e 60% de álcool por volume e é semelhante ao *orujo* espanhol e à *bagaceira* portuguesa. A bebida é feita por destilação de resíduos de bagaço de uva (principalmente as cascas, mas também os engaços e sementes) e foi originalmente elaborada para evitar o desperdício, utilizando sobras no final da época vinícola. Seu sabor, assim como o do vinho, depende do tipo e qualidade da uva utilizada, bem como das especificidades do processo de destilação. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Grappa

[13]**Desengace** é o ato de simplesmente separar as uvas do cacho. O cacho é chamado de engaço e, antes de esmagar as uvas, é costume tirá-las do cacho. Caso o engaço vá para o rolo do esmagador, o gosto desagradável irá aparecer nos vinhos. Fonte:http://www.papodevinho.com/2012/07/o-vinhos-passo-passo-desengace.html

1.3.3 Mamona

A mamoneira, conhecida cientificamente como *Ricinus communis* L., é uma xerófila de origem afro-asiática da família das euforbiáceas; classe dicotiledônea, ordem gerianáceas – Figura 21. A mamoneira apresenta grande variação quanto ao porte, à coloração da folhagem e do caule, ao tamanho da semente, à cor e ao conteúdo de óleo. É bastante tolerante a escassez de água e, porém, exigente em calor e luminosidade. Está disseminada em quase todo o Nordeste, cujas condições climáticas são propícias ao seu desenvolvimento e crescimento. Seu sistema de produção pode ser praticado por pequenos produtores, é intensivo em mão-de-obra (gera empregos) e pode ser consórcio e/ou rotação de outras culturas, além de utilizar pouco agrotóxico (AZEVEDO *et al*., 1997; [b]COSTA, 2006).

Figura 21 - Mamoneiro



Legenda: (a) - Planta de rícino (mamoneiro); (b) - Exemplo de um cultivo; (c) - Em destaque, os frutos (mamona).
Fonte: Google Imagens.

Mais do que adaptar-se perfeitamente as regiões semiáridas do Nordeste, é possível extrair das sementes da mamoneira um óleo de características ímpares. Os teores de óleo variam de 35 a 55%, sendo o padrão comercial de 45%. Conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*, tem, como maiores produtores mundiais, a Índia e a China, embora o Brasil continue sendo um dos maiores exportadores. No mercado

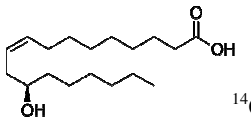
internacional é o segundo óleo vegetal mais bem cotado, sendo superior ao diesel mineral. Embora impróprio para consumo humano, o alto valor estratégico do óleo de mamona se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima para a fabricação de uma gama de produtos. Além da versatilidade industrial, o óleo também não encontra bons substitutos em muitas de suas aplicações (AZEVEDO *et al*., 1997; [b]COSTA, 2006).

O diferencial em relação aos demais óleos vegetais é explicado pela presença de grande quantidade de grupamentos hidroxila – especialmente, em função do ácido ricinoleico[14] que constitui, em média, 90% da composição. Os grupos OH são altamente reativos, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais e, também, conferem, ao óleo de mamona, estabilidade e alta viscosidade. Na verdade, um dos óleos mais viscosos, quando comparado a outros óleos vegetais – Tabela 2 (AZEVEDO *et al*., 1997; [b]COSTA, 2006).

Tabela 2 - Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura

ÓLEO	**VISCOSIDADE (cSt[15])**			
	37,8°C	50,0°C	60,0°C	70,0°C
Macaúba (polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Pinhão-manso	31,5	19,8	14,0	10,5
Índia-rasteiro (polpa)	45,0	27,8	19,2	14,3
Índia-rasteiro (amêndoa)	31,0	19,8	14,0	10,5
Piqui (polpa)	47,0	28,2	19,8	14,0
Piqui (amêndoa)	40,0	24,8	17,5	13,0
Tinqui	41,0	25,0	17,5	12,8
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0

Fonte: [b]COSTA, 2006.



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

[15]Stokes (St) = 100 centistokes (cSt) = 1 cm²/s = 0,0001 m²/s. Unidade de viscosidade cinemática. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Unidades_de_viscosidade

De acordo com ALMEIDA *et al*. (2008) com 100 kg de mamona obtém-se 75 kg de semente e 25 kg de casca. A semente foi um importante item comercial no antigo Egito, sendo encontrada em tumbas e sarcófagos, datando de mais de quatro mil anos antes de Cristo. Dela extrai-se 50% em óleo, sendo os outros 50% correspondentes a torta. Cerca de 90% do óleo de mamona, após adição do álcool e utilização de catalisador, é transformado em biodiesel; o resíduo do processo, mediante transesterificação é convertido em glicerina. A casca e torta de mamona juntos correspondem a 62,5% da massa da baga.

A adição de torta de mamona no solo, com dosagens variando de acordo com a cultura e o tipo de solo e da riqueza ou não de nutrientes, além de suprir as necessidades nutricionais das plantas; aumenta o pH do solo, reduz a acidez total, eleva o conteúdo de carbono e promove melhoria geral na parte física do solo, além de reduzir os nematoides (AZEVEDO *et al*., 1997; BELTRÃO, 2002).

1.4 Fundamentação teórica da cinética de degradação térmica

Investigações sobre a estabilidade térmica de polímeros são alvo de grande interesse em função da importância comercial e técnica destes materiais. Para este fim, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) são, geralmente, os métodos mais empregados ([a]VYAZOVKIN e WIGHT, 1999; BUDRUGEAC, 2001).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica experimental na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura da amostra ou do tempo. Costumeiramente, a amostra é aquecida usando-se uma taxa de aquecimento constante (método dinâmico) ou mantida a uma temperatura constante (método isotérmico). A escolha do programa de temperatura dependerá do tipo de informação requerida. Além disso, os registros e o formatos das curvas de TGA são influenciadas por diversos fatores como, por exemplo, a taxa de aquecimento, a atmosfera do forno, a geometria do forno, o tamanho de partícula da amostra, o calor de reação e o tipo de porta amostra. No estudo da cinética de reações no estado sólido, geralmente, os métodos isotérmicos ou não-isotérmicos (métodos dinâmicos) são usados (DOĞAN, 2014).

As medidas isotérmicas apresentam as seguintes vantagens (DAHIYA *et al*., 2008):

a) Mudanças no mecanismo cinético são detectáveis, pois as velocidades de decomposição são obtidas em temperaturas definidas e, desta forma, a mudança na ordem de reação pode ser determinada;
b) A velocidade de reação pode ser determinada através de solução analítica das equações, o que permite a fácil estimativa dos parâmetros; e,
c) A temperatura da amostra é mantida homogênea, após o patamar da isoterma ser atingido.

A desvantagem das medidas no método isotérmico reside na necessidade de diversos experimentos em diferentes temperaturas, o que requer uma quantidade significativamente homogênea de amostra. Além disso, existe a possibilidade de que reações possam ocorrer em certa extensão antes de que a amostra atinja a temperatura desejada (DAHIYA *et al*., 2008).

A análise não-isotérmica é geralmente preferida em relação à análise isotérmica em função das seguintes razões (PRASAD *et al*., 1992;RYCHLÝ *et al*., 2011; DOĞAN, 2014):

a) Na prática, nenhuma reação é estritamente isotérmica – a própria natureza endotérmica e/ou exotérmica das reações químicas faz a temperatura da amostra variar em relação as vizinhanças;
b) Frequentemente não é possível reproduzir as mesmas características físicas da amostra entre uma corrida e outra nos experimentos isotérmicos. Além disso, na prática (processamento e conformação), condições isotérmicas não são encontradas;
c) Experimentos dinâmicos são mais rápidos e a maioria dos resultados são considerados de mais fácil interpretação;
d) As reações do processo podem também ser acompanhadas em uma larga faixa de temperatura e diversos estágios de uma reação podem ser observados através de um experimento simples; e,
e) Numerosos métodos de estimativa dos parâmetros cinéticos são disponíveis. É comum considerar que uma simples curva dinâmica equivale a um grande número de curvas isotérmicas e, desta forma, as teorias desenvolvidas para a estimativa de parâmetros cinéticos no método isotérmico podem ser aplicadas ao método dinâmico.

Entre as desvantagens das medidas dinâmicas temos (PRASAD *et al*., 1992;DAHIYA *et al*., 2008):

a) Em função do regime de condução não-estacionário, há o problema de geração de um gradiente de temperatura na amostra;
b) A temperatura da amostra é também dependente da ocorrência de reações químicas, entalpias de reação e mudanças na capacidade calorífica; e,
c) Pequenos erros na determinação das temperaturas e taxas de aquecimento produzem expressivos desvios nos valores dos parâmetros cinéticos.

Métodos isotérmicos têm maior acurácia se a reação de decomposição é um processo simples sem quaisquer reações laterais. Uma vez que o termo *concentração* não tem significado em reações no estado sólido, a taxa de reação é expressa através de uma função da fração reagente, determinada pelos dados de perda de massa. A etapa lenta da reação é a etapa determinante do mecanismo cinético e em reações no estado sólido pode ser encontrada em: (i) reações de difusão; (ii) reações de nucleação e crescimento de núcleos; ou, (iii) reações que ocorrem na interface (DAHIYA *et al*., 2008).

A equação cinética, baseada em antigos estudos, comumente aceita para a investigação cinética no estado sólido, em condições isotérmicas, é apresentada na Equação 1 (TANG *etal*., 2003; DAHIYA *et al*., 2008).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(x) \qquad (1)$$

onde: x é o grau de conversão[16]; t é o tempo; k é a constante de velocidade, dependente da temperatura T; e, $f(x)$ é uma função da conversão que representa a derivada do modelo cinético reacional.

A constante de velocidade k frequentemente é determinada pela equação de Arrhenius[17] e, desta maneira, a Equação 1 torna-se (TANG *etal*., 2003; DAHIYA *et al*., 2008):

[16] $x = \frac{m_o - m}{m_o - m_\infty}$, onde m_o é a massa inicial da amostra; m é a massa em um tempo t; e, m_∞é a massa final da amostra (DOĞAN, 2014).

[17] $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, onde A é o fator pré-exponencial (s^{-1}); E_a é a energia aparente de ativação ($kJ.mol^{-1}$); R é a constante dos gases ideais, 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; e, T é a temperatura absoluta (K) (DOĞAN, 2014).

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (2)$$

A expressão cinética generalizada para o método não-isotérmico é representada pela Equação 3 (TANG *etal*., 2003; DAHIYA *et al*., 2008).

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (3)$$

onde $\beta = {dT}/{dt}$, ou seja, a taxa de aquecimento do experimento.

A forma integral para o modelo reacional pode ser obtida pela integração da Equação 3.

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta}\int_0^T exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R}.p(u) \quad (4)$$

$$p(u) = \int_\infty^0 \frac{-e^{-u}}{u^2} du \quad (5)$$

onde *p(u)* é a integral de temperatura de Arrhenius, $u = {E_a}/{RT}$. Infelizmente, o lado direito da Equação 5 não pode ser resolvido analiticamente. Consequentemente, extensivos esforços são devotados na obtenção de resoluções aproximadas da integral (TANG *etal*., 2003).

A fim de determinar o tripleto cinético (*A*, E_a e *f(x)*), vários métodos foram desenvolvidos. Esses métodos, em geral, podem ser divididos em duas categorias ([a,b]TURMANOVA*et al.*, 2008 e 2011; CHRISSAFIS, 2009; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

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

Ainda que os métodos não identifiquem explicitamente o modelo, eles ainda assumem implicitamente que há alguma função *f(x)* que define a relação de dependência entre a conversão e a velocidade do processo. Estes métodos são considerados de boa acurácia na determinação dos valores de energia de ativação. Exemplos: os métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado, Kissenger-Akahira-Sunose (KAS), e Vyazovkin; e, o método diferencial de Friedman ([a,b]TURMANOVA *et al.*, 2008 e 2011; CHRISSAFIS, 2009; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Se os valores de E_{iso} são aproximadamente constantes dentro da faixa de conversão e se não são observados ressaltos, o processo pode ser modelado por uma reação de cinética simples (*single-step model*). Nestes casos, é possível determinar o fator pré-exponencial, *A*, e *f(x)* para o processo investigado através do uso do efeito de compensação e/ou métodos de curva mestre ou o método dos parâmetros cinéticos invariantes (método IKP). Assim, os métodos isoconversionais permitem a detecção de processos complexos através da variação de E_{iso} com *x* ([a,b]TURMANOVA *et al.*, 2008 e 2011; CHRISSAFIS, 2009; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Quando os valores de E_{iso} variam com a conversão e a curva da reação tem múltiplos picos e/ou ressaltos, o processo é de natureza complexa e a forma da dependência entre E_{iso} e *x* pode ser melhor descrita através de modelos multiestágio – mecanismos cinéticos que ocorrem em paralelo, de forma consecutiva, reversível, sobreposta ou, ainda, através de combinações destes. Assim, a modelagem deve usar os chamados **métodos de ajuste** (*fitting methods*), os quais podem determinar o tripleto cinético de cada etapa da reação (TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Os métodos de ajuste podem ser classificados como lineares ou não-lineares, sendo que os métodos não-lineares são os mais apropriados e mais usados para a análise cinética de processos complexos. A hipótese dos métodos de ajuste é de que a função *f(x*) selecionada possa, de forma confiável, representar a relação de dependência entre a velocidade de reação e a conversão e entre a temperatura e a constante *k(T)*. Se o mecanismo cinético é completamente desconhecido, casos encontrados com frequência na prática, os resultados devem ser analisados com cautela (TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Os métodos citados apresentam limitações e não há uma análise cinética estritamente padronizada para a degradação de polímeros. Assim sendo, valores diferentes para os parâmetros cinéticos de um mesmo polímero, sob as mesmas condições experimentais de análise, são encontrados na literatura. Por exemplo, os métodos ditos diferenciais necessitam da derivada da curva termogravimétrica *massa* vs. *temperatura*. A derivação dos dados

termogravimétricos somente pode ser conduzida quando há uma elevada razão sinal/ruído. Isto geralmente exige que um procedimento de atenuação (*smoothing*) seja conduzido, o que pode refletir nos cálculos dos dados cinéticos. Por sua vez, os métodos integrais superam tal limitação, pois não exigem a derivação dos dados. No entanto, estes métodos não são aplicáveis quando há graus de conversão muito baixos ou muito altos (DAHIYA *et al*., 2008; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Na Tabela 2 é apresentado o conjunto de funções *f(x)* e *g(x)* costumeiramente encontrado na literatura.

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

Nº	MOD.	$g(x) = \int_0^x dx / f(x)$	*f(x)*	MECANISMO DETERMINANTE DA TAXA
		1. PROCESSO QUÍMICO (ORDEM DE REAÇÃO)		
1	$F_{1/3}$	$1-(1-x)^{2/3}$	$(3/2)(1-x)^{1/3}$	Reação química
2	$F_{3/4}$	$1-(1-x)^{1/4}$	$4(1-x)^{3/4}$	Reação química
3	$F_{3/2}$	$(1-x)^{-1/2}-1$	$2(1-x)^{3/2}$	Reação química
4	F_2	$(1-x)^{-1}-1$	$(1-x)^2$	Reação química
5	F_3	$(1-x)^{-2}-1$	$1/2\,(1-x)^3$	Reação química
6	F_4	$(1-x)^{-3}-1$	$1/3\,(1-x)^4$	Reação química
7	G_1	$1-(1-x)^2$	$1/[2(1-x)]$	Reação química
8	G_2	$1-(1-x)^3$	$1/[3(1-x)^2]$	Reação química
9	G_3	$1-(1-x)^4$	$1/[4(1-x)^3]$	Reação química
		2. EQUAÇÕES COM TAXA ACELERADA		
10	$P_{3/2}$	$x^{3/2}$	$(2/3)x^{-1/2}$	Nucleação (lei das potências)
11	$P_{1/2}$	$x^{1/2}$	$2x^{1/2}$	Nucleação (lei das potências)
12	$P_{1/3}$	$x^{1/3}$	$3x^{2/3}$	Nucleação (lei das potências)
13	$P_{1/4}$	$x^{1/4}$	$4x^{3/4}$	Nucleação (lei das potências)
14	P_2	x^2	$(1/2)x^{-1}$	Nucleação (lei parabólica)
15	E_1	$\ln(x)$	x	Nucleação (lei exponencial)
16	E_2	$\ln(x^2)$	$x/2$	Nucleação (lei exponencial)

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

Nº	MOD.	$g(x) = \int_0^x dx/f(x)$	*f(x)*	MECANISMO DETERMINANTE DA TAXA
3. EQUAÇÕES COM TAXA SIGMOIDAL (NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NÚCLEOS)				
17	A_1	$-\ln(1-x)$	$1-x$	Nucleação randômica (Mampel)
18	$A_{2/3}$	$[-\ln(1-x)]^{3/2}$	$(2/3)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-1/2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
19	$A_{3/2}$	$[-\ln(1-x)]^{2/3}$	$(3/2)(1-x)[-\ln(1-x)]^{1/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
20	$A_{3/4}$	$[-\ln(1-x)]^{4/3}$	$(3/4)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-1/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
21	$A_{5/2}$	$[-\ln(1-x)]^{2/5}$	$(5/2)(1-x)[-\ln(1-x)]^{3/5}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
22	A_2	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$	$2(1-x)[-\ln(1-x)]^{1/2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
23	A_3	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$	$3(1-x)[-\ln(1-x)]^{2/3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
24	A_4	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$	$4(1-x)[-\ln(1-x)]^{3/4}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
25	$A_{1/2}$	$[-\ln(1-x)]^{2}$	$(1/2)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-1}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
26	$A_{1/3}$	$[-\ln(1-x)]^{3}$	$(1/3)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-2}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
27	$A_{1/4}$	$[-\ln(1-x)]^{4}$	$(1/4)(1-x)[-\ln(1-x)]^{-3}$	Nucleação randômica (Avrami-Erofeev)
28	B_1	$\ln[x/(1-x)]$	$x/(1-x)$	Núcleos de ramificação (Prout-Tompkins)
4. EQUAÇÕES COM TAXA DESACELERADA (CONTORNO DE FASE RESTRITO)				
29	R_1	x	1	Simetria plana
30	R_2	$1-(1-x)^{1/2}$	$2(1-x)^{1/2}$	Simetria cilíndrica
31	R_3	$1-(1-x)^{1/3}$	$3(1-x)^{2/3}$	Simetria esférica

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

Nº	MOD.	$g(x) = \int_0^x dx/f(x)$	*f(x)*	MECANISMO DETERMINANTE DA TAXA
5. EQUAÇÕES COM TAXA DESACELERADA (MECANISMO DE DIFUSÃO)				
32	D_1	x^2	$1/(2x)$	Difusão unidimensional
33	D_2	$x + (1-x)\ln(1-x)$	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	Difusão bidimensional
34	D_3	$[1-(1-x)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-x)^{2/3}[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	Difusão tridimensional (Jander)
35	D_4	$1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$	$(3/2)[(1-x)^{-1/3}-1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Ginstling-Brounshtein)
36	D_5	$[(1-x)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1-x)^{4/3}[(1-x)^{-1/3}-1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Crank)
37	D_6	$[(1+x)^{1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+x)^{2/3}[(1+x)^{1/3}-1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Komatsu)
38	D_7	$1+(2/3)x-(1+x)^{2/3}$	$(3/2)[(1+x)^{-1/3}-1]^{-1}$	Difusão tridimensional
39	D_8	$[(1+x)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+x)^{4/3}[(1+x)^{-1/3}-1]^{-1}$	Difusão tridimensional (Zuravlev, Lesbhim e Temelman – ZLT)
6. OUTRAS EQUAÇÕES CINÉTICAS SEM MECANISMO JUSTIFICADO				
40	G_7	$[1-(1-x)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1-x)[1-(1-x)^{1/2}]\}^{1/2}$	
41	G_8	$[1-(1-x)^{1/3}]^{1/2}$	$6\{(1-x)^{2/3}[1-(1-x)^{1/3}]\}^{1/2}$	

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

Baseado no trabalho prévio de ESTEVES *et al.* (2017), a fim de se avaliar o efeito dos diferentes óleos vegetais sobre a degradação termo-oxidativa do polipropileno reciclado (PP rec.), o procedimento escolhido nesta Dissertação foi:

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

Para a determinação dos valores de E_{iso}, o primeiro método escolhido foi o método diferencial de Friedman (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018):

$$ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x,i} \equiv ln\left(\beta_i \frac{dx}{dT}\right)_x = ln[A_x f(x)] - \frac{E_x}{RT_{x,i}} \quad (6)$$

onde o subscrito *x* significa um valor específico para a extensão da reação e o subscrito *i* indica diferentes taxas de aquecimento. Então, para uma específica conversão *x*, o gráfico $ln\left(dx/dT\right)$ vs. $1/T$, obtido a partir de diversas curvas *x* – *T* em diferentes taxas de aquecimento, gera uma linha reta cuja inclinação é igual a energia de ativação, E_x, para essa conversão.

O segundo método selecionado foi o método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW), o qual emprega uma aproximação numérica para a resolução da integral de temperatura de Arrhenius. Usando a aproximação mais simples, sugerida por Doyle, temos (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018):

$$ln(\beta_i) = ln\frac{A_x E_x}{Rg(x)} - 5{,}331 - 1{,}052\frac{E_x}{RT_{x,i}} \tag{7}$$

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

O método de Kissinger-Akahira-Sunose (método KAS) também é usado para estimar a energia de ativação e foi escolhido nesta Dissertação. Após uma aproximação assintótica (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018):

$$ln\left(\frac{\beta_i}{T_{x,i}^2}\right) = ln\left(\frac{A_x R}{E_x g(x)}\right) - \frac{E_x}{RT_{x,i}} \tag{8}$$

A estimativa da energia de ativação é obtida a partir da inclinação da linha reta gerada pelo gráfico $ln\left(\beta_i/T_{x,i}^2\right)$ vs. $1/T_{x,i}$, para uma conversão constante x_i em diferentes taxas de aquecimento β_i (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

- **Etapa 2: Determinação do modelo cinético através da construção das curvas mestras**

De acordo com este método, curvas mestras podem ser esboçadas de acordo com a forma integral ou diferencial das equações cinéticas, dispostas na Tabela 1, que descrevem a degradação. O conceito de *tempo generalizado*, θ, é usado e o ponto de referência é estabelecido em x = 0,5 (OMRANI *et al*., 2013).

Baseado na forma diferencial, temos (OMRANI *et al*., 2013):

$$\frac{{}^{dx}/_{d\theta}}{\left({}^{dx}/_{d\theta}\right)_{x=0,5}} = \frac{f(x)}{f(0,5)} \tag{9}$$

$$\frac{{}^{dx}/_{d\theta}}{\left({}^{dx}/_{d\theta}\right)_{x=0,5}} = \frac{{}^{dx}/_{dt}}{\left({}^{dx}/_{dt}\right)_{x=0,5}} \cdot \frac{exp\left({}^{E_a}/_{RT}\right)}{exp\left({}^{E_a}/_{RT}\right)_{x=0,5}} \tag{10}$$

A Equação 9 fornece as curvas mestras teóricas para cada função *f(x)* proposta. A Equação 10 permite obter a curva experimental, desde que se conheçam os valores de E_{iso} ao longo da conversão *x*. A comparação entre os gráficos gerados pelas Equações 9 e 10 fornecerá, então, o modelo cinético mais apropriado para descrever o processo (OMRANI *et al*., 2013).

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

No método IKP o "verdadeiro" modelo cinético pode ser obtido através do cálculo de uma série de valores de ln A e E_a, em diferentes taxas de aquecimento, usando-se a Equação 11 – método de Coats e Redfern (método CR) (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

$$ln\frac{g(x)}{T_{x,i}^2} = ln\left(\frac{A_{x,i}R}{E_{x,i}\beta_i}\right) - \frac{E_{x,i}}{RT_{x,i}} \tag{11}$$

As expressões algébricas mais comumente encontradas para *g(x)* estão resumidas na Tabela 1. Para cada modelo cinético teórico, *g(x)*, e em cada taxa de aquecimento, β a partir

dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos de $ln\left(g(x)/T_{x,i}^{2}\right)$ vs. $1/T_{x,i}$, os parâmetros ln A e E_a podem ser estimados (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

Se o efeito de compensação entre ln A e E_a existir, então, gráficos lineares de ln A vs. E_a devem ser obtidos em cada taxa de aquecimento, de acordo com a Equação 12 (ACHILIAS *etal*., 2011).

$$ln\,A = a^* + b^* E_a \tag{12}$$

As retas geradas pela Equação 12 devem apresentar interseção em um ponto, o qual corresponde aos valores "reais" de E_a e ln A – parâmetros cinéticos invariantes de Lesnikovich e Levchik (E_{inv}eA_{inv}). Uma vez que certas variações nas condições experimentais exercem influência nas regiões de interseção, o ponto de interseção é somente uma aproximação. Assim sendo, a fim de se minimizar o efeito de tais variações, a Equação 13 pode ser aplicada (ACHILIAS *etal*., 2011).

$$a^* = lnA_{inv} - b^* E_{inv} \tag{13}$$

A Equação 13 é chamada de super correlação e deve ser observado que o método IKP pode ser usado somente se E_a não depende da conversão *x*, um pré-requisito que pode ser verificado por métodos isoconversionais (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

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

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

O PPH.210.40.T apresenta coloração preta, é fornecido em grãos (sacaria de ráfia de 25 kg) e é adequado para a obtenção peças automotivas através do processamento por injeção. De acordo com o fabricante, as propriedades são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades do PPH.210.40.T, de acordo com informações do fabricante

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

Fonte: PLASTIMIL, 2017.

O óleo de castanha do Brasil, designado nesta Dissertação pela sigla **OCB**, foi comprado junto à empresa Quinarí, localizada em Ponta Grossa, Paraná. OCB é um óleo rico em ácidos graxos insaturados (ácido oleico, 38%; e, ácido linoleico, 35%), amirina[18] e nutrientes essenciais nos processos bioquímicos de formação do tecido epitelial. Apresenta vitaminas A e E e uma considerável quantidade de dois minerais bastante importantes – o zinco, que afasta o risco de infecções, além de atuar no crescimento e na cicatrização; e, o selênio, que fortalece o sistema imunológico, equilibra a tireoide e previne tumores. Este óleo, ainda, auxilia na restauração dos cabelos danificados e desidratados, hidrata a pele e pode substituir o azeite de oliva na culinária devido ao seu suave e agradável sabor (QUINARÍ, 2018).

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

O óleo de mamona, designado nesta Dissertação pela sigla **OMAM**, foi comprado junto à empresa Quinarí, localizada em Ponta Grossa, Paraná. OMAM, ao contrário das sementes, não contém ricina e por isso não é tóxico. Com aproximadamente 90% de ácido ricinoleico[19], trata-se de um poderoso adstringente – portanto, ideal para peles oleosas. Porém, em virtude de suas características laxativas, ele não deve ser utilizado em aplicações alimentícias (QUINARÍ, 2018).

Todos os três óleos vegetais foram usados conforme recebidos (recipientes plásticos de 1 L de capacidade), sem quaisquer tipos de tratamentos físico-químicos.

---

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

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

2.2 Processamento das composições de polipropileno reciclado

O polipropileno reciclado (PP rec.) e as composições de PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais (PP rec./OCB – polipropileno reciclado contendo óleo de castanha do Brasil; PP rec./OSU – polipropileno reciclado contendo óleo de semente de uva; e, PP rec./OMAM – polipropileno reciclado contendo óleo de mamona), após *pesagem* das concentrações pré-determinadas (Tabela 5), foram processados em uma extrusora monorosca, modelo AX-35, do fabricante AX Plásticos Máquinas Técnicas (Figura 22).

Tabela 5 - As diferentes composições de PP rec.

Amostra	Quantidade do óleo vegetal (phr)*
PP rec.	0
PP rec./OCB	1
PP rec./OSU	4
PP rec./OMAM	1

Nota: *As quantidades de óleo vegetal estão referenciadas em phr, ou seja, partes por cem partes de resina. Assim, por exemplo, PP rec./OCB apresenta 1 grama de óleo de castanha do Brasil para cada 100 g de PP rec.
Fonte: O autor, 2018.

Figura 22 - Extrusora monorosca,

Nota: Localizada no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

Os parâmetros de processamento escolhidos com base na literatura foram: velocidade de rotação da rosca de 50 rpm; perfil de temperatura, desde a zona de alimentação até a zona de dosagem, de 180/190/200/210/220°C. As fitas obtidas do PP rec. e das diferentes composições de PP rec. com os óleos, após extrusão, foram resfriadas em água e, posteriormente, granuladas em um *peletizador*.

A fim de promover a degradação termomecânica, uma sequência de oito extrusões consecutivas foi implementada para o PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OSU e PP rec./OMAM. Após o término de cada ciclo de extrusão, o material granulado passou por um processo de secagem, em estufa com circulação de ar, para a remoção do excesso de água. Porções de cada diferente composição foram retiradas ao final de cada ciclo para a confecção dos corpos de prova, realização do ensaio de resistência à tração, medidas do índice de fluidez, ensaios de reometria capilar, infravermelho e ensaios térmicos.

2.3 Índice de fluidez (MFI) das composições de polipropileno reciclado

Define-se o índice de fluidez (MFI) como sendo a quantidade em gramas de polímero, que flui durante dez minutos através de um orifício calibrado, em condições de força e de temperatura definidas. Quanto mais viscoso for o material no estado fundido, maior será sua massa molar média e menor será o valor do índice de fluidez.

O índice de fluidez (MFI) das diferentes composições – PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OSU e PP rec./OMAM – foi determinado segundo a norma ASTM D1238 (230°C, com uma massa total de 2,16 kg para promover o escoamento). O equipamento usado foi o Melt Flow Quick Index, marca Instron (Ceast Division) (Figura 23).

Figura 23 - Medidor de índice de fluidez (MFI)

Nota: Localizado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

2.4 Confecção dos corpos de prova e ensaio de resistência à tração das composições de polipropileno reciclado

As amostras granuladas das diferentes composições – PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OSU e PP rec./OMAM – foram prensadas na forma de placas quadradas com espessura aproximada de 3 mm (Figura 24a). Uma prensa hidráulica Carver (Figura 24b), modelo 3851-0C, foi empregada para a obtenção das placas.

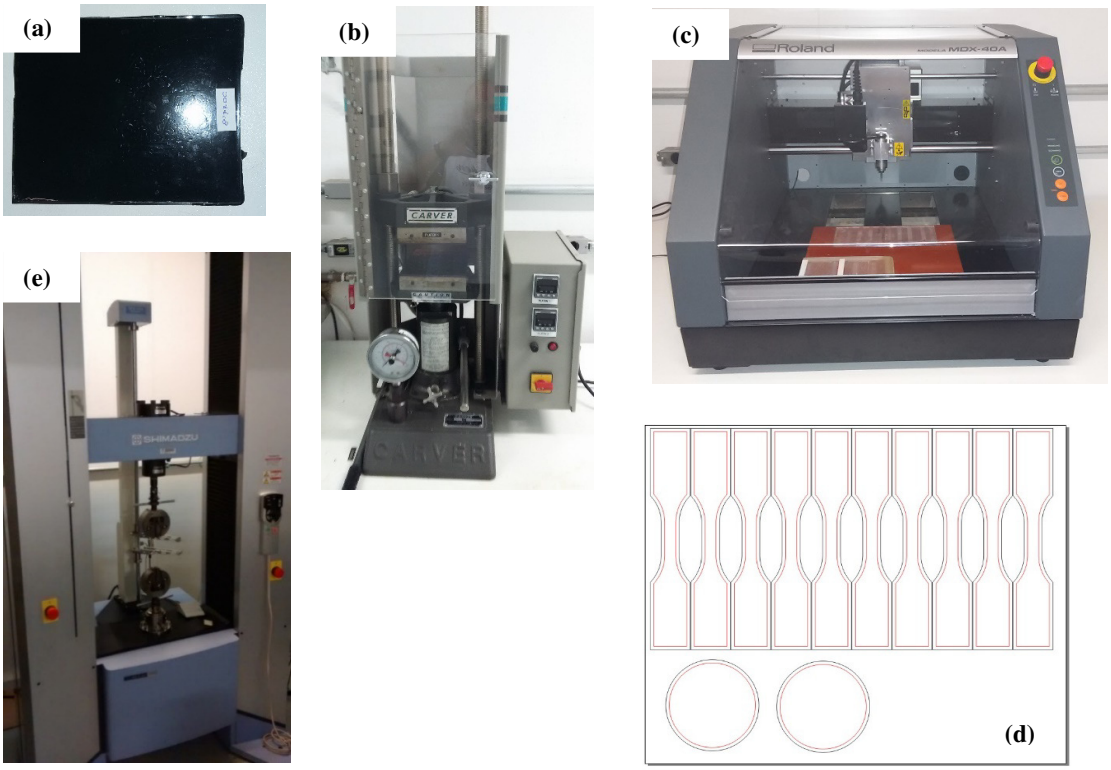
O processo ocorreu em três etapas: (i) os grânulos foram mantidos no interior do molde a 180°C, por 5 minutos; (ii) uma carga de 10 toneladas foi aplicada por um período de 2 minutos; e, (iii) o molde foi retirado da prensa quente e, imediatamente, imerso em um banho de gelo, com temperatura aproximada de 10°C.

A partir das placas quadradas, os corpos de prova para o ensaio de resistência à tração foram fresados com auxílio da fresadora Roland, modelo MDX-40A (Figura 24c). Uma rotação de 9.000 rpm para o *spindle* foi selecionada e uma velocidade de avanço X/Y de 30 mm/s foi empregada. Corpos de prova do tipo V foram selecionados (Figura 24d).

Os ensaios de resistência à tração foram conduzidos usando-se uma Máquina de Ensaios Universal, Shimadzu Corporation - modelo AG-X Plus, 100 kN (Figura 24e).

Os parâmetros escolhidos para o ensaio de resistência à tração foram: velocidade de afastamento das garras de 10 mm/min; e, célula de carga de 5 kN. Para o PP rec. e para cada uma das diferentes composições de PP rec. com os óleos vegetais foram ensaiados no mínimo 10 corpos de prova do tipo V - norma ASTM D 638. Os resultados do ensaio de resistência à tração foram avaliados com auxílio do programa OriginPro 8™®.

Figura 24 – Obtenção dos corpos de prova para ensaio de tração.



Legenda: (a) - Placa quadrada; (b) - Prensa hidráulica; (c) - Fresadora, localizada no Laboratório de Elastômeros, Instituto Politécnico (IPRJ); (d) - Corpos de prova, tipo V, para o ensaio de resistência à tração; (e) - Máquina de ensaios universal.
Nota: Os equipamentos (b) e (e) estão localizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

2.5 Análise térmica das composições de polipropileno reciclado

A análise térmica foi conduzida em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Silmutaneous Thermal Analyzer (Figura 25).

Os termogramas gerados pelas análises de termogravimetria (TGA/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento.

As condições escolhidas para promover a degradação termo-oxidativa via análises termogravimétricas foram: atmosfera oxidativa (ar sintético), com fluxo de ar de 20 mL/min; taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min nos estudos de cinética de degradação; material do cadinho ou porta amostra: porcelana, pois foi o cadinho disponível para o modelo de equipamento usado; quantidade de amostra entre 10,000 e 15,000 mg; e, faixa de varredura de temperatura de 30°C até 600°C.

Figura 25 - Equipamento usado para a análise térmica (TGA/DTG e DSC)

Nota: Localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

Para o estudo da cinética de cristalização, as condições escolhidas para as análises de calorimetria exploratória diferencial foram: atmosfera oxidativa (ar sintético), com fluxo de ar de 20 mL/min; taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min nos estudos de cinética de cristalização; material do cadinho ou porta amostra: porcelana, pois foi o cadinho disponível para o modelo de equipamento usado; quantidade de amostra entre 10,000 e 15,000 mg; e, faixa de varredura de temperatura de 30°C até 230°C.

Cabe ressaltar que os estudos cinéticos de degradação e cristalização foram focados apenas nas amostras de: PP rec., sem processamento; e, PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais, após o oitavo ciclo de processamento por extrusão.

2.6 Espectroscopia de infravermelho das composições de polipropileno reciclado e dos óleos vegetais

O equipamento usado para as análises de espectroscopia de infravermelho foi espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Frontier (Figura 26). As condições de análise foram: faixa de comprimentos de onda, 4.000 – 700 cm^{-1}; resolução, 4 cm^{-1}; e, velocidade de varredura, 0,2 cm/s. O acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) foi utilizado, o que permitiu que as amostras sólidas ou líquidas fossem posicionadas diretamente em cima do sensor do equipamento (um cristal opticamente denso e com alto índice de refração). Assim, evitou-se o dispendioso preparo das amostras – desafio presente nos métodos convencionais de transmissão e absorção. Antes da análise de cada amostra foi realizado um espectro de *background* do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro.

Cabe ressaltar que os estudos espectroscópicos foram focados nos óleos vegetais e apenas nas amostras de PP rec., sem processamento; e, PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais, após o quinto e oitavo ciclo de processamento por extrusão.

Figura 26 - Equipamento usado para a análise de espectroscopia de infravermelho (IV)

Nota: Localizado no Laboratório de Biomateriais, Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

2.7 Reologia das composições de polipropileno reciclado e dos óleos vegetais

A reologia das amostras de PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OSU e PP rec./OMAM foi investigada usando-se o reômetro capilar da empresa Göttfert, modelo Rheograph 25 (Figura 27). Um transdutor de 25 kN, em conjunto com um capilar de dimensões 30 mm x 2 mm (razão L/D = 15), foi empregado. As taxas de cisalhamento aplicadas compreenderam o intervalo de 10 a 1.000 s^{-1}e as diferentes amostras foram analisadas em três temperaturas – 200°C, 220°C e 240°C.

Cabe ressaltar que os estudos reológicos foram focados apenas nas amostras de: PP rec., sem processamento; e, PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais, após o oitavo ciclo de processamento por extrusão.

Figura 27 - Equipamento usado para os ensaios de reometria capilar

Nota: Localizado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

Os óleos vegetais – OSU, OCB e OMAM – foram analisados através de um reômetro de cilindros coaxiais (*RST Coaxial Cylinder Rheometer*), marca AMETEK Brookfield, Inc. – modelo RST-CSP-FH (Figura 28). O cilindro coaxial CC40 foi empregado para os óleos de semente de uva e de castanha do Brasil. O cilindro coaxial CC25 foi usado para o óleo de

mamona, o qual em função da viscosidade elevada não permitiu leitura com o cilindro CC40. A análise foi conduzida em temperatura ambiente, 25°C, usando-se triplicatas.

Figura 28 - Equipamento e acessórios usados para os ensaios de reometria dos óleos vegetais

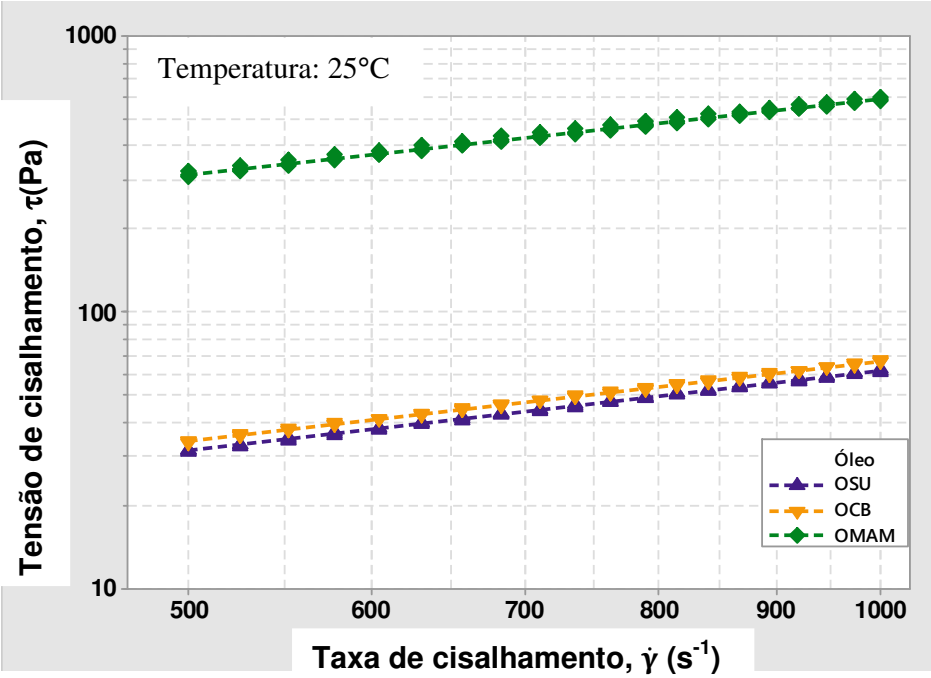
Nota: Localizado no Laboratório de Fluidos e Fenômenos de Transporte, Instituto Politécnico (IPRJ).
Fonte: o Autor, 2018.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos óleos vegetais

Na Figura 29 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 29 - Resultados da reologia dos óleos vegetais obtidos em reômetro de cilindros coaxiais



Nota: Temperatura: 25°C.
Fonte: O autor, 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 e D'ÁVILA, 2005).

Desta forma, a Figura 29 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:

$$\tau_{ij} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{ij} \qquad (14)$$

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 (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

Na Tabela 6 são apresentados os valores de μ para os diferentes óleos. O parâmetro foi estimado a partir da inclinação da reta obtida experimentalmente pela aplicação da Equação 14.

Tabela 6 - Valores de viscosidade para os óleos vegetais

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

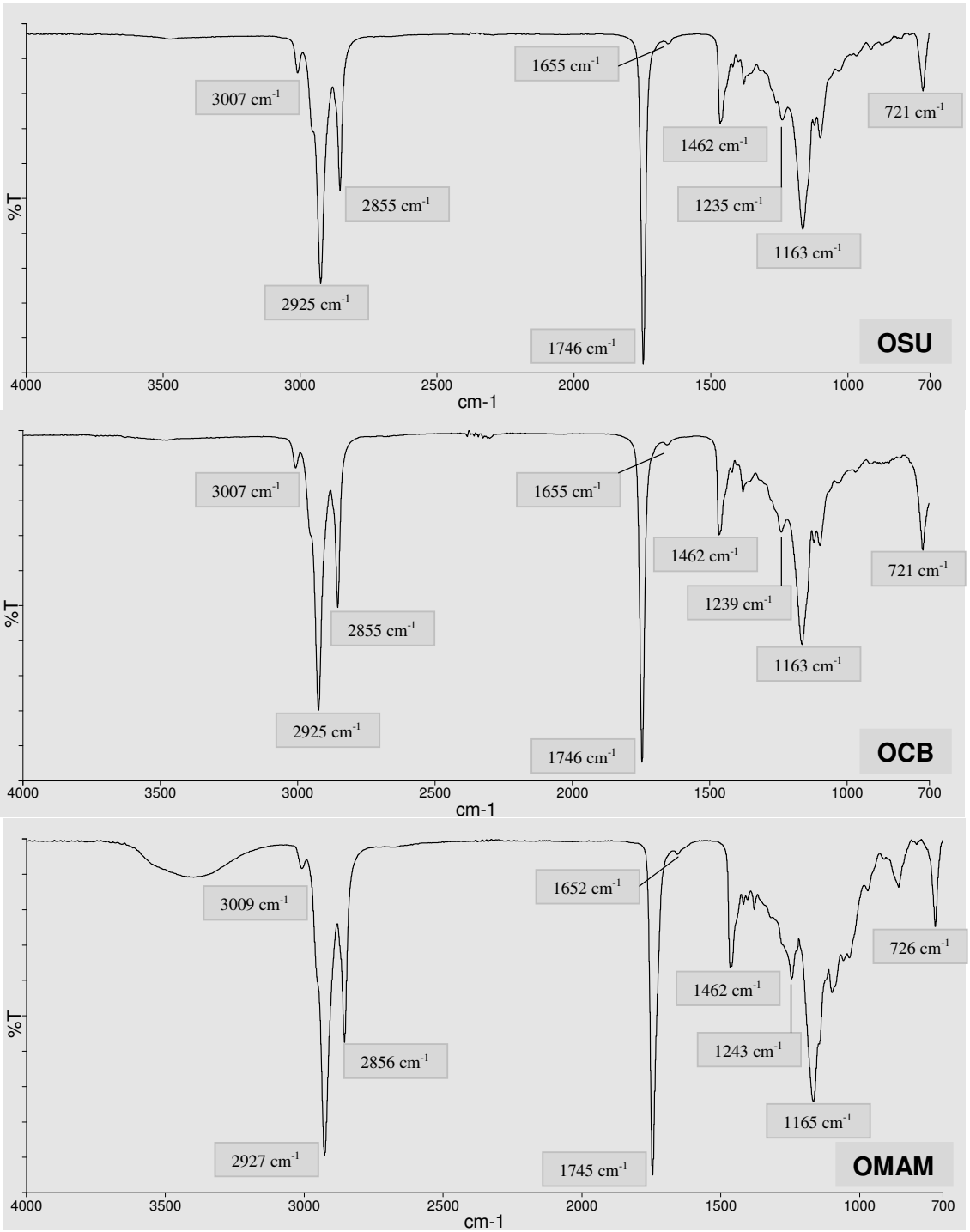
Legenda: [*]1 Pa*s = 10^3 cP.
Fonte: O autor, 2018.

Os dados da Tabela 6 indicam que óleo OCB é ligeiramente mais viscoso que o óleo OSU. Contudo, o óleo OMAM demonstra uma viscosidade muito maior que os demais. De acordo com CHANG e GOLDSBY (2013), os líquidos que têm grandes forças intermoleculares têm também viscosidades mais altas do que os que têm forças intermoleculares mais fracas. Um exemplo é a água que tem uma viscosidade superior à de muitos outros líquidos por causa de sua capacidade de formar ligações de hidrogênio.

Como o principal constituinte do óleo 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 vegetais, o que levou, portanto, ao maior de μ.

Figura 30 - Espectros de infravermelho (IV) dos óleos vegetais com uso do acessório de ATR



Fonte: O autor, 2018.

A viscosidade elevada do óleo OMAM e a consequente dificuldade de incorporação na matriz termoplástica, exigiu que, nesta Dissertação, o teor de óleo fosse reduzido para 1 phr, a fim de o processamento pudesse ser conduzido na extrusora monorosca.

Na Figura 30 são apresentados os espectros dos diferentes óleos vegetais obtidos por espectroscopia de infravermelho (IV) usando-se o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR).

A espectroscopia de infravermelho embora não permita a determinação da composição química exata de uma amostra, constitui uma ferramenta muito útil quando se deseja identificar alterações na composição, por meio da comparação entre os grupos funcionais, como também discriminar espécies estreitamente relacionadas. Desta forma, esta técnica tem sido amplamente utilizada no estudo de óleos vegetais (MUELLER, 2012; RAMPAZZO, 2015)

Através da Figura 30, pôde ser percebido que, de um modo geral, os espectros dos óleos OSU, OCB e OMAM apresentaram as posições das bandas, intensidades e números de onda bem semelhantes.

As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 4000 a 1300 cm^{-1} e de 900 a 650 cm^{-1}. A região de mais alta frequência é chamada região dos grupos funcionais. Nessa região ocorrem as absorções que correspondem a grupos funcionais importantes, como OH, NH e C=O. A ausência de absorção nas regiões características dos vários grupos funcionais é habitualmente usada como evidência para a inexistência desses grupos na estrutura. Deve-se, entretanto, levar em conta que certas características estruturais podem tornar uma banda muito larga, e dificultam seu reconhecimento (SILVERSTEIN *et al*., 2006).

Na região dos grupos funcionais (4000-1650 cm^{-1}) poucas bandas foram encontradas para os óleos de semente de uva e de castanha do Brasil. Dentro desta região, as três principais bandas foram obtidas no intervalo, aproximado, de 3008 a 2850 cm^{-1} – bandas referentes às deformações axial e angular de C-H dos grupos metila e metileno (SILVERSTEIN *et al*., 2006; MUELLER, 2012; RAMPAZZO, 2015).

As estruturas dos alquenos (olefinas) introduzem vários novos modos de vibração na molécula de um hidrocarboneto: a vibração de deformação axial da ligação C=C, as vibrações de deformação axial do C-H da ligação dupla e as respectivas deformações angulares no plano e fora do plano do C-H de alqueno. O modo de deformação axial da ligação C=C de alquenos não-conjugados produz usualmente uma banda de absorção de intensidade moderada a fraca em 1667-1640 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al*., 2006). Tais bandas foram identificadas nos

espectros dos três óleos vegetais investigados – ver Figura 30. Outras bandas associadas às deformações e dobramentos de ligações são obtidas até cerca de 1377 cm^{-1}.

Os ésteres e as lactonas têm duas bandas de absorção características que são bastante intensas e têm origem nas deformações axiais de C=O e C-O. A intensa vibração de deformação axial de C=O ocorre em frequências mais altas (menores comprimentos de onda) do que a das cetonas normais –RC(=O)G, onde G=OR: 1750-1735 (SILVERSTEIN *et al*., 2006). Tal banda foi encontrada nos três óleos vegetais, conforme pode ser visto na Figura 30.

Na região de 1650-500 cm^{-1}, mais bandas foram encontradas, entretanto destaca-se às obtidas em, aproximadamente, 1235 cm^{-1}e 1163 cm^{-1}, relacionadas às deformações axiais de grupos C(=O)-O; e no intervalo de 720-723 cm^{-1}, vibração de deformação angular assimétrica no plano de CH_2. As pequenas diferenças encontradas entre as amostras devem-se as diferenças no grau e tipo de insaturação dos grupos acila, assim como ao comprimento das cadeias (SILVERSTEIN *et al*., 2006; MUELLER, 2012; RAMPAZZO, 2015).

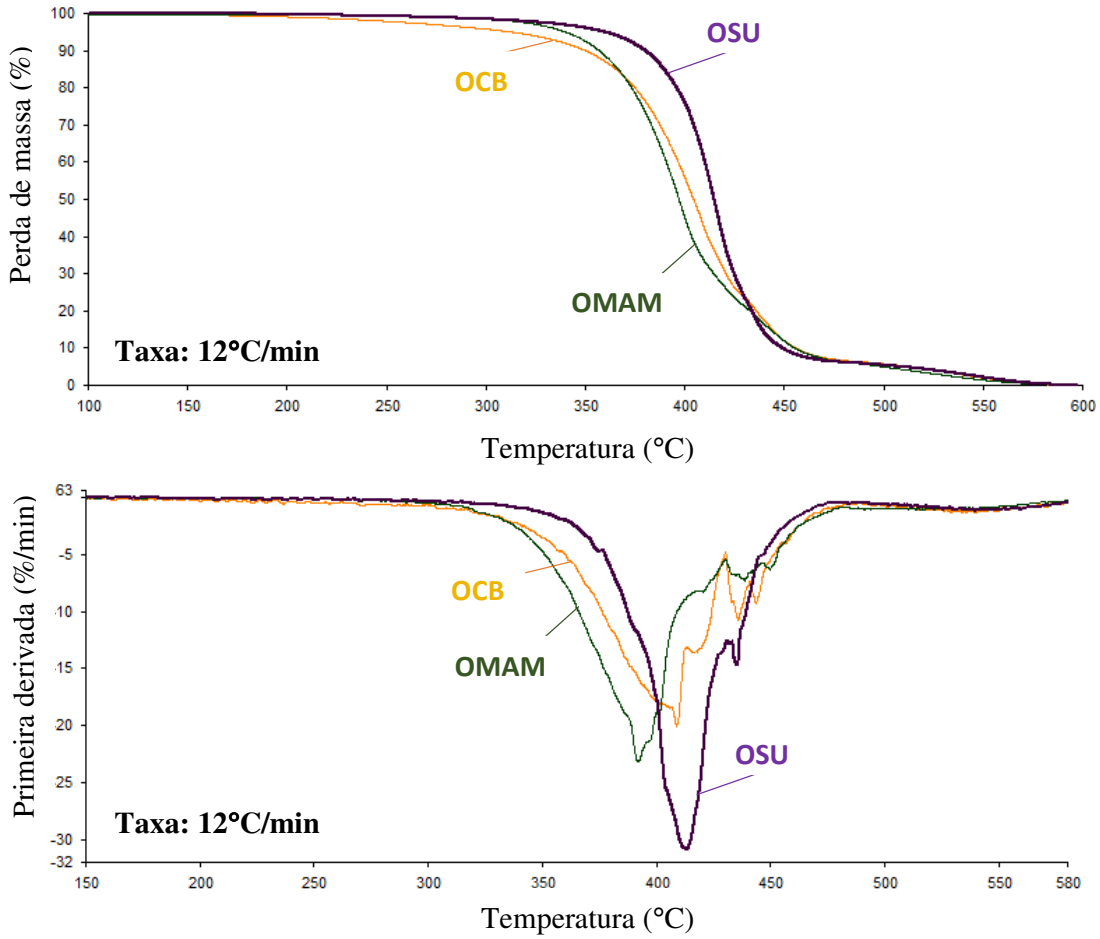
Segundo MUELLER (2012) e RAMPAZZO (2015), as regiões próximas a 3006 e 1654 cm^{-1}são as regiões mais proeminentes para investigação. Elas trazem informações quanto ao índice de iodo, o que reflete o número de insaturações. Uma elevada absorbância, indica que há maior quantidade de ácidos graxos insaturados *cis* e *trans* nas amostras de óleos. A posição exata da banda e intensidade da detecção é diretamente dependente da composição de ácidos graxos presentes. Embora não seja do escopo desta Dissertação uma caracterização precisa dos óleos vegetais, uma análise superficial da intensidade das bandas revelou que a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes segue a ordem: OMAM>OSU≥OCB.

Uma diferença marcante nos espectros surge para o óleo de mamona (OMAM), o qual apresenta uma absorção relativamente larga e de baixa intensidade após 3100 cm^{-1}. As bandas características observadas nos espectros de álcoois e fenóis provêm da deformação axial de O-H e de C-O. Essas vibrações são sensíveis à formação de ligação de hidrogênio. O grupamento hidroxila "livre", isto é, que não participa de ligação de hidrogênio, dos álcoois e fenóis, absorve fortemente entre 3650 cm^{-1} e 3584 cm^{-1}. Essas bandas agudas de hidroxila "livre" são observadas na fase vapor, em soluções muito diluídas em solventes apolares ou em grupos O-H estericamente impedidos (SILVERSTEIN *et al*., 2006).

Uma vez que o óleo de mamona contém cerca de 90% de ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico), é possível que a banda que surgiu no espectro da Figura 30 possa estar associada ao grupamento OH.

A fim de se avaliar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais usados nesta Dissertação, a análise termogravimétrica foi usada. Na Figura 31 são apresentadas as curvas experimentais obtidas pela análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais de castanha do Brasil (OCB), óleo de mamona (OMAM) e óleo de semente de uva (OSU). Na Tabela 7, os principais parâmetros resultantes da análise estão resumidos.

Figura 31 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) dos óleos vegetais de semente de uva (OSU), óleo de castanha do Brasil (OCB) e óleo de mamona (OMAM)



Nota: Taxa: 12°C/min, atmosfera: ar sintético.
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 7 - 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: (a) - Temperatura do início do processo de degradação; (b) - Temperatura do término do processo de degradação; (c) - Temperatura necessária para que 5% da massa da amostra seja perdida; (d) - Temperatura para que 50% da massa da amostra seja perdida; (e) - Tempo de meia-vida; (f) - Temperatura correspondente a taxa máxima de perda de massa, determinada pela primeira derivada da curva termogravimétrica.
Fonte: O autor, 2018.

Os resultados experimentais demonstraram comportamentos diferenciados para os óleos vegetais. O óleo de semente de uva (OSU) apresentou a maior estabilidade térmica com os maiores valores de T_{onset}, $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $t_{1/2}$ e T_{pico}. Além disso, o processo de degradação termo-oxidativa pareceu ocorrer integralmente em um único estágio de perda de massa.

Por sua vez, o óleo de castanha do Brasil (OCB) exibiu 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 (maior valor de T_{endset}), ele começou a perder massa mais rapidamente (menor valor de $T_{5\%}$). Com relação ao óleo de mamona (OMAM), este apresentou um perfil de degradação semelhante ao óleo de uva. Todavia, os parâmetros $T_{50\%}$, $t_{1/2}$ e T_{pico} registrados sugerem que OMAM é o óleo menos estável termicamente.

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 ([a]RAMALHO e 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 e 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 ([a]RAMALHO e JORGE, 2006).

Assim sendo, o comportamento dos óleos vegetais, observado através das curvas de TGA/DTG, pode ser atribuído aos seguintes fatores:

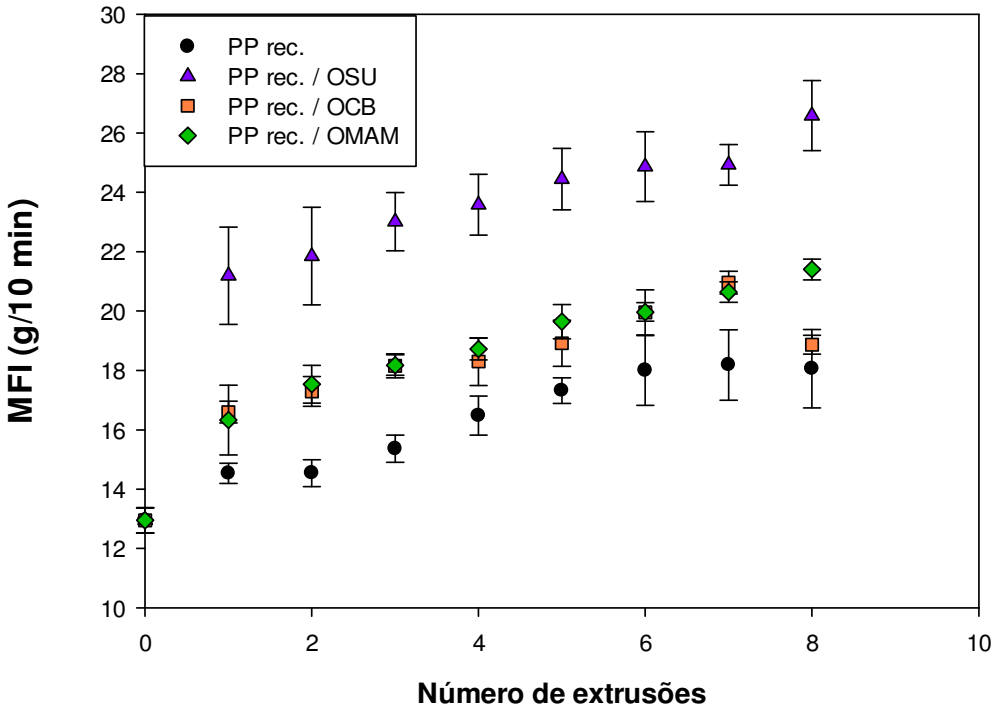
a) A composição química do óleo de mamona, aproximadamente 90% em ácido ricinoleico, se reflete em seu comportamento – OMAM foi o mais suscetível à degradação térmica;
b) Mesmo contendo um elevado percentual de ácidos graxos poli-insaturados, a possível presença no óleo de semente de uva de substâncias classificadas como *antioxidantes naturais ou biológicos* (tocoferóis, por exemplo), conferiu ao mesmo a maior resistência termo-oxidativa dentre os óleos vegetais testados; e,
c) 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 pode ter contribuído para o processo de degradação mais complexo e o comportamento intermediário entre os óleos OSU e OMAM.

3.2 Índice de fluidez (MFI) e Reologia das composições de polipropileno reciclado

Na Figura 32 são apresentados os resultados do índice de fluidez (MFI) das diferentes amostras de PP rec. O índice de fluidez é uma medida inversa da viscosidade, em que o polímero fundido é forçado a passar por uma matriz em condições pré-determinadas de temperatura, diâmetro da matriz, pressão, etc. A massa escoada em um tempo de 10 minutos é tomada como o MFI do material. Este experimento, portanto, fornece informações sobre a viscosidade da massa polimérica sob certa tensão de cisalhamento utilizada.

Como os polímeros geralmente são pseudoplásticos (a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação), o índice de fluidez é uma medida reológica primitiva e pode levar a resultados enganosos (RABELLO, 2000). Assim, sua utilização como procedimento preliminar e comparativo deve ser considerado com cautela.

Figura 32 - Variação do índice de fluidez (MFI) de acordo com o número de extrusões consecutivas para as diferentes composições de PP rec.



Fonte: O autor, 2018.

Através da Figura 32 percebe-se, de um modo geral, que há um aumento nos valores de índice de fluidez à medida que o número de ciclos de extrusão aumenta. De acordo com AGNELLI e CHINELATTO (1992), a degradação termomecânica do polipropileno é causada por reações que resultam na cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas, tais reações atuam de forma competitiva. No entanto, em função do impedimento estérico imposto pelo grupamento metila, associado a alta temperatura, há o favorecimento das reações que promovem a cisão das cadeias do polímero.

A redução drástica da massa molecular tem por consequência a perda das propriedades físicas e mecânicas, reflexos que podem ser verificados no aumento do MFI da amostra do termoplástico (PP rec.). Todavia, os maiores valores de MFI encontrados para as amostras PP rec, contendo os óleos vegetais, em particular PP rec./OSU, são melhor atribuídos ao possível efeito de plastificante externo e/ou lubrificante dos óleos.

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. A presença de plastificantes aumenta o volume livre, facilitando os processos de escoamento no estado fundido. Por sua vez, 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 (redução da fricção interna e externa).

Com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™, o procedimento estatístico conhecido como ANOVA de 1 fator[20] foi aplicado aos dados experimentais da Figura 32. O teste de Shapiro-Wilk[21] foi usado para a análise da distribuição normal dos dados. Como em todos os casos, a hipótese de normalidade foi violada ($p \leq 0{,}050$), o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (KW)[22] foi implementado. Posteriormente, um

[20]ANOVA é uma coleção de modelos estatísticos no qual a variância amostral é particionada em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço. Através desta partição, a ANOVA estuda a influência destes fatores na característica de interesse. Disponível em: www.portalaction.com.br. Consulta em abril de 2018.

[21]Os testes de normalidade são utilizados para verificar se a distribuição de probabilidade associada a um conjunto de dados pode ser aproximada pela distribuição normal. Disponível em: www.portalaction.com.br. Consulta em abril de 2018.

[22]O teste de Kruskal-Wallis (KW) é uma extensão do teste de Wilcoxon-Mann-Whitney. É um teste não paramétrico utilizado para comparar três ou mais populações. Ele é usado para testar a hipótese nula de que todas as populações possuem funções de distribuição iguais contra a hipótese alternativa de que ao menos duas das populações possuem funções de distribuição diferentes. O teste de Kruskal-Wallis é o análogo ao teste F utilizado na ANOVA 1 fator. Enquanto a análise de variância dos testes depende da hipótese de que todas as

procedimento de comparações múltiplas mediante o método de Dunn[23] foi usado como uma ferramenta complementar para a interpretação dos resultados. Na Tabela 8, a análise dos dados experimentais encontra-se resumida.

Tabela 8 - Análise estatística dos dados experimentais de MFI das diferentes composições de PP rec.

Amostra	Graus de liberdade	Kruskal-Wallis *H*	Método de Dunn* Equivalências
PP rec.	8	145,176	4, 5, 6, 7
PP rec./OCB	8	202,227	3, 4, 5, 6
PP rec./OSU	8	116,608	6, 7
PP rec./OMAM	8	265,094	7

Legenda: (*) - Grupo de controle: Amostra após 8 extrusões.
Fonte: O autor, 2018.

Para um intervalo de confiança de 95%, pôde-se concluir que:

a) A amostra comercial de PP rec. após 4 ciclos consecutivos de extrusão não apresentou mudança significativa no índice de fluidez das amostras;
b) O óleo de mamona, amostra PP rec./OMAM, ocasionou a maior variação nos valores de MFI determinados após cada ciclo de extrusão (*H* = 265,094). O fato de ser um dos óleos vegetais mais viscosos, talvez possa explicar tal comportamento. Além disso, há uma equivalência entre os índices de fluidez das amostras submetidas a 7 e 8 extrusões;
c) O óleo de castanha do Brasil, amostra PP rec./OCB, gerou a segunda maior variação nos valores de MFI (*H* = 202,227). Uma similaridade entre os MFI's das amostras 3, 4, 5, 6 e 8 foi também encontrada. Além disso, a Figura 32 demonstra que as amostras de PP rec. com OMAM ou OCB exibem valores de MFI muito próximos;

---

populações em confronto são independentes e normalmente distribuídas, o teste de Kruskal-Wallis não coloca nenhuma restrição sobre a comparação. Disponível em: www.portalaction.com.br. Consulta em abril de 2018.

[23]O teste de Dunn é utilizado para comparações múltiplas entre pares de dados ou comparações múltiplas em relação a um grupo de controle. Quando o tamanho das amostras não é igual, o teste de Dunn é o único método disponível para a investigação. Disponível em: SigmaPlot 12.0™®

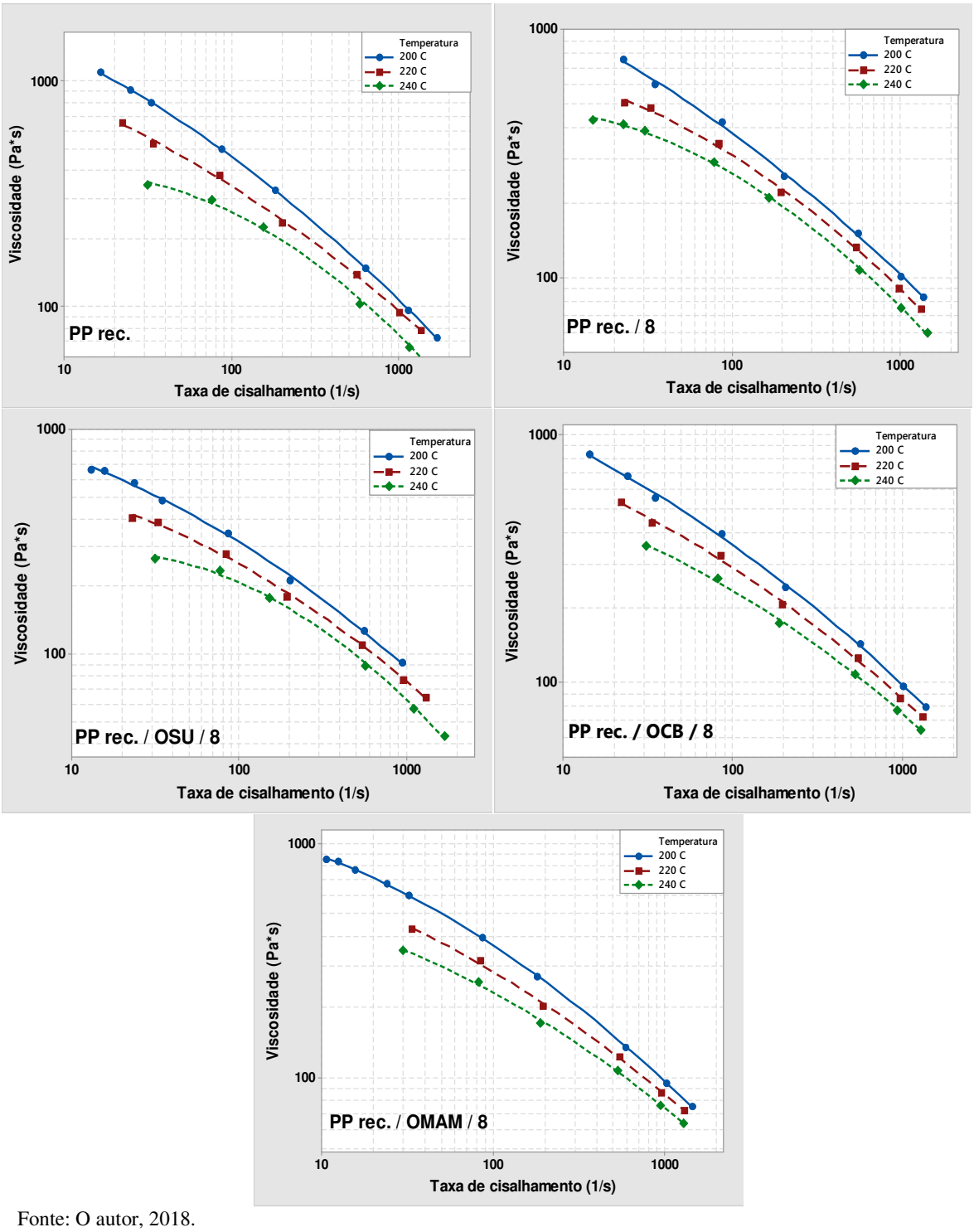
d) Embora tenha sido usado em uma quantidade de 4 phr, o óleo de semente de uva, amostra PP rec./OSU, provocou a menor variação nos valores de MFI (H = 116,608). Similaridade, quanto ao MFI, entre as amostras contendo OSU foram observadas para 6, 7 e 8 extrusões; e,
e) Os valores experimentais obtidos para o índice de fluidez, por si só, não permitem uma conclusão satisfatória sobre o verdadeiro efeito de cada óleo vegetal como possível antioxidante para o PP.

Na Figura 33, a reologia das diferentes composições de PP rec. foi avaliada através da reometria capilar. Os dados de viscosidade (η) foram obtidos em três temperaturas diferentes (200°C, 220°C e 240°C) para uma varredura de taxas de cisalhamento de 10 a 1.000 s^{-1}. A amostra de PP rec. sem processamento e as amostras, após a oitava extrusão, de PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos foram analisadas.

O ensaio de reometria capilar é largamente utilizado no estudo do comportamento reológico dos materiais poliméricos, que consiste na extrusão controlada do material através de uma matriz capilar, permitindo a caracterização do mesmo pelas propriedades de fluxo e de deformação sob condições de carga elevada, alta taxa de cisalhamento e temperatura elevada. Além disso, também é possível estudar através dessa técnica o inchamento do extrudado, a fratura do fundido, o deslizamento nas paredes, tensão de estiramento, etc. Este ensaio também fornece dados úteis para serem correlacionados com as condições de processamento (AFINKO, 2018).

Através da Figura 33 foi possível verificar que as curvas de viscosidade das diferentes amostras apresentaram, de maneira geral, as mesmas tendências: (i) a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, um comportamento característico dos materiais pseudoplásticos; e, (ii) a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura de análise, ou seja, a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material diminuiu com o aumento da temperatura.

Figura 33 - Dados da reometria capilar das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200°C, 220°C e 240°C



Fonte: O autor, 2018.

O comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos e é consequência do desnovelamento e da orientação das macromoléculas, promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas. Quando essas taxas são baixas, o gradiente de velocidades não é forte o suficiente para desenovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada; quando essas taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir. Quando as taxas são elevadas, as macromoléculas já desfizeram quase todos os nós entre elas e se orientarão na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade (BRETAS e D'ÁVILA, 2005; [c]COSTA, 2007; VASQUEZ, 2007).

De acordo com BRETAS e D'ÁVILA (2005), experimentalmente é observado que a maioria dos polímeros fundidos somente apresenta comportamento Newtoniano quando as taxas de cisalhamento a ele impostas são muito baixas, ou seja, quando $\dot{\gamma} \to 0$, ou quando são muito elevadas, $\dot{\gamma} \to \infty$. Quando $\dot{\gamma} \to 0$, a viscosidade é chamada de **viscosidade a taxa de cisalhamento zero**, $\boldsymbol{\eta_0}$; quando $\dot{\gamma} \to \infty$, ela é chamada de **viscosidade a taxa de cisalhamento infinita**, $\boldsymbol{\eta_\infty}$.

Na região entre $\boldsymbol{\eta_0}$ e $\boldsymbol{\eta_\infty}$, a viscosidade pode ser representada pela chamada **Lei das Potências**, expressa pela Equação 15.

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \tag{15}$$

onde: $\boldsymbol{\eta}$ é a viscosidade aparente (Pa.s); e, **m** e **n** são conhecidos, respectivamente, como **índice de consistência** (Pa.s^n) e **índice da Lei das Potências** ou índice de escoamento(BRETAS e D'ÁVILA, 2005; [c]COSTA, 2007).

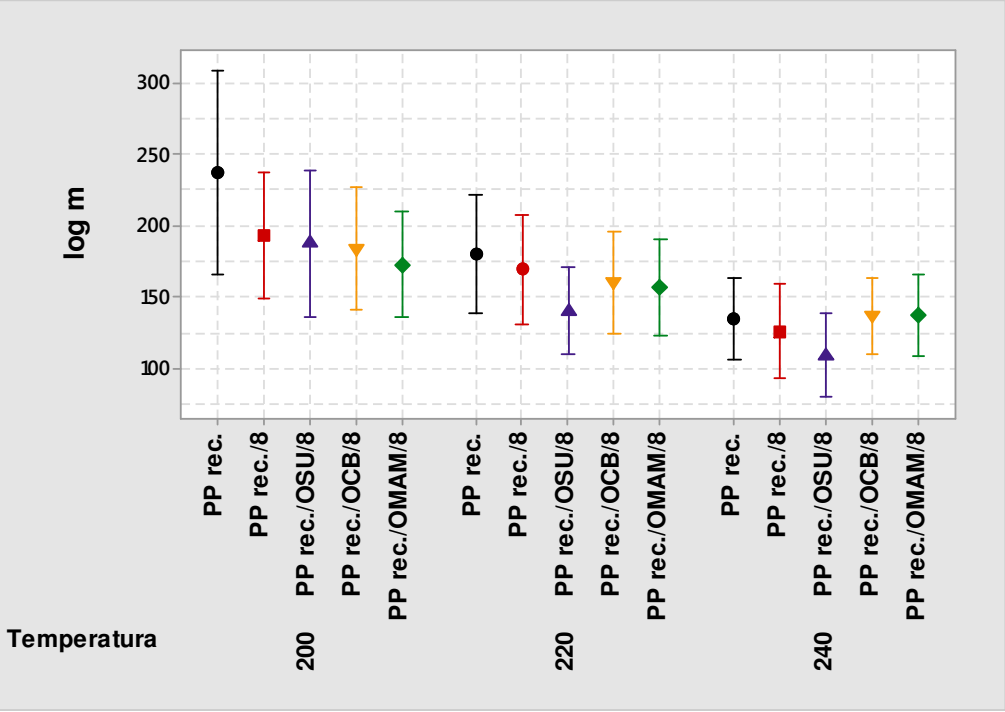
A Equação 15 pode ser linearizada, conforme ilustra a Equação 16, e os parâmetros **m** e **n** podem ser estimados.

$$\log \eta = \log m + (n-1) \cdot \log \dot{\gamma} \tag{16}$$

Os três últimos pontos experimentais gerados pela reometria capilar de cada amostra, em cada temperatura de análise, foram utilizados para que a Equação 16 pudesse ser aplicada e os parâmetros **m** e **n** determinados. Coeficientes de regressão linear (r^2) entre 0,93 e 0,96 foram encontrados e nas Figuras 34 e 35, os valores de **m** e **n** são, respectivamente, apresentados.

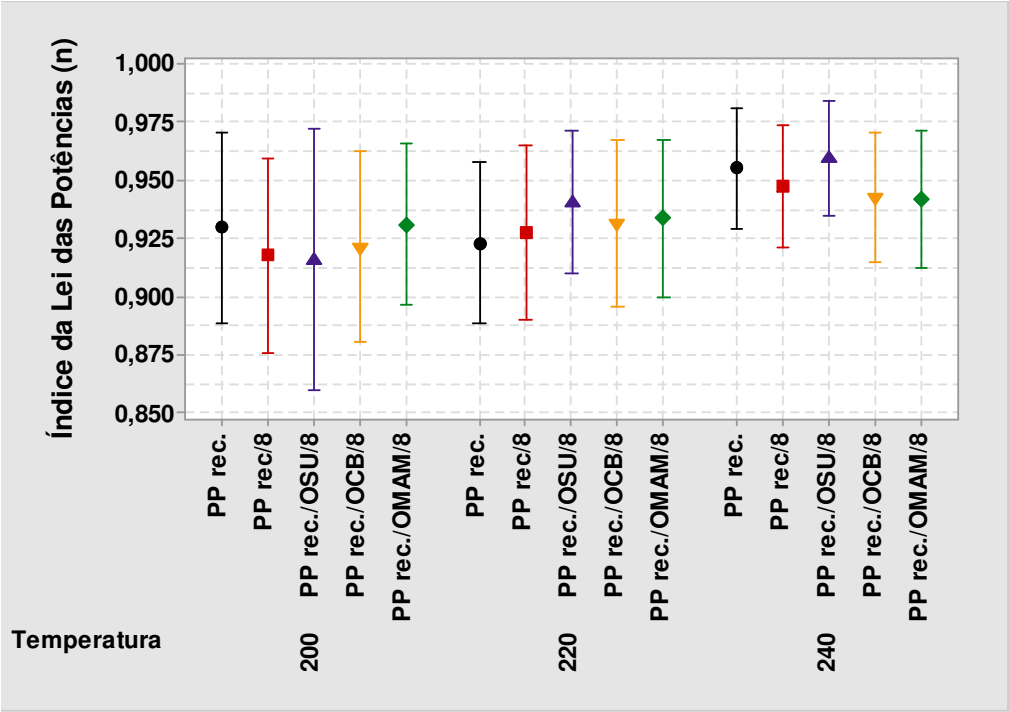
Pela Figura 34 observa-se uma redução progressiva do índice **m** com o aumento da temperatura em todas as amostras, o que pode ser entendido como uma maior mobilidade das cadeias poliméricas traduzida pela diminuição da consistência do fundido. Além disso, o efeito da degradação termomecânica, induzida pelas passagens múltiplas na extrusora monorosca, é perceptível pela comparação entre as amostras de PP rec. e PP rec./8. No entanto, à exemplo da discussão do índice de fluidez (MFI), apenas a discussão sobre os valores de **m** não permite uma conclusão satisfatória sobre o verdadeiro efeito de cada óleo vegetal como possível antioxidante para o PP. Na verdade, a possível ação plastificante e/ou lubrificante dos óleos vegetais (OSU, OCB e OMAM) acaba por sobrepujar qualquer efeito antioxidante desejável de ser aferido.

Figura 34 - Parâmetro **m** da Lei das Potências das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200°C, 220°C e 240°C



Fonte: O autor, 2018.

Figura 35 - Parâmetro **n** da Lei das Potências das diferentes composições de PP rec. obtidos em 200°C, 220°C e 240°C



Fonte: O autor, 2018.

O valor de **n** é uma medida da "pseudoplasticidade" do polímero. Quando n = 1, a Equação 1 fica equivalente à do fluido Newtoniano, já que a viscosidade se torna constante. Quando n < 1, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico; quanto mais n → 0, maior a pseudoplasticidade do polímero. Se n > 1, a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante (BRETAS e D'ÁVILA, 2005; ᶜCOSTA, 2007; VASQUEZ, 2007).

Através dos resultados experimentais, ilustrados na Figura 35, pôde ser percebido que os valores de **n** flutuaram no intervalo aproximado de 0,900 a 0,975, além de ter existido um ligeiro aumento com a temperatura em cada uma das amostras analisadas, particularmente para a amostra PP/OSU/8. Ainda que o desvio-padrão não permita detectar uma diferença significativa do ponto de vista estatístico, na temperatura de 200°C foi verificada uma atuação mais pronunciada dos óleos vegetais – menores valores de **n**.

A ação plastificante dos óleos pode ser interpretada pelas duas teorias gerais para o mecanismo de plastificação de polímeros (RABELLO, 2000):

a) *Teoria da lubricidade*, a qual trata a resistência à deformação como sendo resultado da fricção molecular. O plastificante atuaria como um lubrificante interno, facilitando o movimento das moléculas e tornando o processamento (fluxo) mais fácil; e,
b) *Teoria do gel*, desenvolvida para polímeros amorfos, a qual considera a resistência à deformação resultado de uma estrutura interna tridimensional, ou gel, formado pelos contatos entre as cadeias (emaranhados). Estes muitos pontos de contato mantém a estrutura fechada, possibilitando baixa deformação. Como um solvente, o plastificante penetra entre as cadeias quebrando seus pontos de contato, as solvatando-as. As moléculas do plastificante possuem interações com as macromoléculas, mas na forma de um equilíbrio dinâmico entre solvatação e dessolvatação, isto é, ocorre uma troca contínua de uma molécula de plastificante por outra, não sendo ligado a uma macromolécula em particular. Os grupos polares do plastificante interagem com os grupos polares do polímero, enquanto os grupos apolares atuam como espaçadores entre os dipolos, resultando em liberdade molecular (flexibilidade) e mantendo-se a coesão global da estrutura.

Por sua vez, a ação lubrificante dos óleos pode ser reconhecida na teoria apresentada por RABELLO (2000). Quanto menor a força de interação entre o polímero e o lubrificante mais móveis (incompatíveis) serão as moléculas deste. Durante o cisalhamento que ocorre no processamento, as moléculas do lubrificante podem migrar, se depositando nas paredes da máquina. Forma-se então um filme desmoldante entre o equipamento e a massa polimérica, possibilitando o escorregamento do polímero. Este é o caso dos lubrificantes externos, que reduzem o atrito em nível macroscópico entre o polímero e o metal da máquina.

Como, em alguns processos, como extrusão e injeção, é necessário haver algum atrito entre o material fundido e as paredes da máquina ou com a rosca, para se ter o aquecimento por fricção e redução da viscosidade (pseudoplasticidade); o uso de lubrificantes externos pode prejudicar o processo de plastificação se adicionados em quantidades elevadas. Além disso, se as moléculas de lubrificante apresentam alta aderência com as paredes da máquina, o

tempo de permanência das mesmas será elevado, podendo resultar em degradação térmica do aditivo (RABELLO, 2000).

Uma vez que o PP rec. usado nesta Dissertação contém, segundo o fabricante, 40% de carga (provavelmente, negro de fumo), o efeito lubrificante dos óleos vegetais (OSU, OCB e OMAM) foi claramente observado na melhor qualidade superficial dos corpos de prova – melhor dispersão da carga. Além disso, a redução da quantidade de 4 phr para 1 phr quando os óleos OCB e OMAM foram incorporados ao PP rec. foi necessária em função do *efeito desmoldante* verificado no processamento.

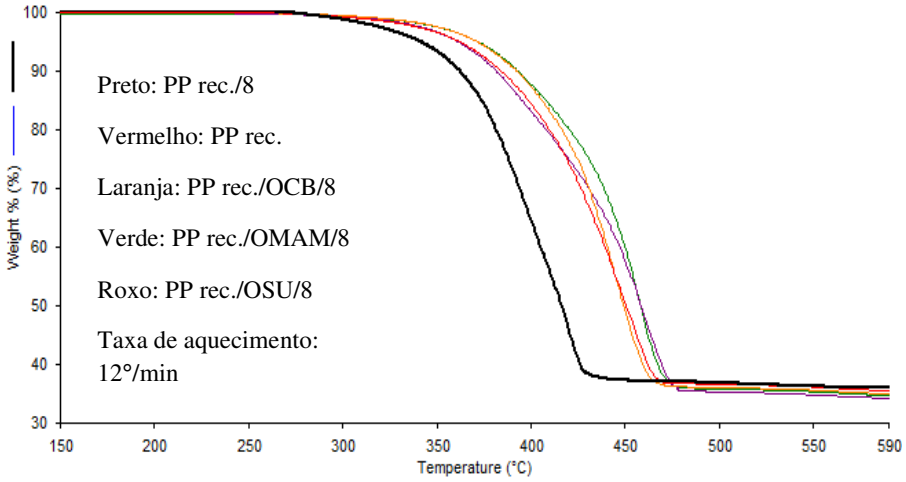
3.3 Cinética de degradação termo-oxidativa das composições de polipropileno reciclado

No Apêndice A desta Dissertação, as curvas experimentais, obtidas a partir das análises de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG), das diferentes amostras de PP rec. são apresentadas. Para cada amostra em particular são apresentados os resultados encontrados nas taxas de aquecimento de 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min.

Nas Figuras 36 e 37, respectivamente, as curvas experimentais obtidas por TGA e DTG das diferentes amostras são apresentadas sobrepostas. A taxa de aquecimento selecionada foi de 12°C/min. Ao mesmo tempo, na Tabela 9 os principais parâmetros extraídos a partir das curvas de TGA/DTG são sumarizados.

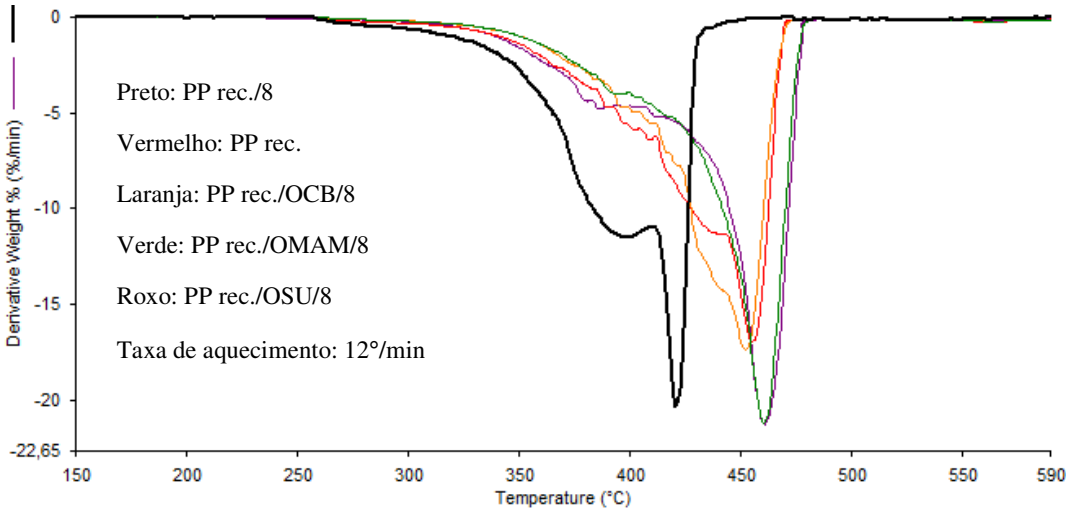
Convém ressaltar que as amostras de polipropileno (PP) contendo os diferentes óleos vegetais foram investigadas por TGA/DTG somente após o oitavo ciclo de processamento por extrusão.

Figura 36 - Curvas de TGA para as diferentes amostras de polipropileno



Nota: Taxa de aquecimento: 12°C/min; atmosfera: oxidativa.
Fonte: O autor, 2018.

Figura 37 - Curvas de DTG para as diferentes amostras de polipropileno



Nota: Taxa de aquecimento: 12°C/min; atmosfera: oxidativa.
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 9 - Parâmetros experimentais obtidos a partir das análises de TGA/DTG das diferentes amostras de PP

AMOSTRA		PARÂMETROS					
		T_{onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{endset} (°C)	$t_{1/2}$ (min)	Resíduo (%)	$T_{máx}$ (°C)
	Taxa (°C/min)						
PP rec./8	**3**	305,0	299,3	417,2	119,5	34,3	405,3
	6	338,7	322,2	422,9	63,2	32,2	414,0
	12	357,2	341,3	428,7	32,5	35,9	420,8
PP rec.[a]	**3**	311,4	305,2	434,0	124,1	32,7	423,6
	6	356,7	349,6	448,4	67,2	35,3	438,1
	12	386,2	362,6	467,2	34,4	35,5	455,6
PP rec./OCB/8	**3**	334,8	323,5	431,5	126,8	34,8	422,9
	6	366,9	349,1	444,7	65,9	34,8	434,0
	12	399,0	371,8	464,3	35,5	34,9	452,8
PP rec./OSU/8	**3**	331,8	326,3	435,9	128,6	33,9	423,3
	6	344,3	340,7	451,0	66,0	34,2	432,3
	12	366,1	361,5	475,6	35,8	34,3	461,1
PP rec./OMAM/8	**3**	322,9	321,3	434,8	128,3	33,9	426,6
	6	348,7	351,7	454,1	67,9	34,7	444,0
	12	364,8	372,7	472,3	36,2	34,8	460,7

Legenda: (a) - Amostra retirada do fardo de 25 kg enviado pelo fabricante, ou seja, amostra sem processamento.
Fonte: O autor, 2018.

Embora uma análise mais completa dos resultados experimentais deva ser alcançada somente quando do estudo da cinética de degradação termo-oxidativa, algumas considerações gerais podem ser feitas mediante a observação das Figuras 36 e 37 em conjunto com as figuras do Apêndice A e os dados da Tabela 9.

Primeiramente, o processo de degradação termo-oxidativa em todas as amostras (PP rec., PP rec./8 e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais) apresentou-se complexo e com pelo menos dois estágios de perda de massa significativos, particularmente, quando uma taxa de aquecimento tão baixa quanto 3°C/min foi empregada.

Em segundo lugar, a amostra de PP rec./8 apresentou um decréscimo significativo em sua estabilidade. Após ser submetida ao ciclo de 8 extrusões consecutivas, o qual promoveu a degradação termo-mecânica, a imposição subsequente de uma atmosfera oxidante (ar sintético) combinada com aquecimento a uma taxa constante, trouxe para a amostra uma

redução da temperatura de início do processo de degradação (T_{onset}), da temperatura necessária para ocorrer 5% de perda de massa ($T_{5\%}$) e do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Nas Figuras 36 e 37, isso pode ser visivelmente observado pela comparação entre as curvas em vermelho (PP rec.) e em preto (PP rec./8).

Por último, os três óleos vegetais testados – OCB, OMAM e OSU – pareceram desenvolver alguma atividade antioxidante em relação ao PP rec. Na análise das curvas de TGA sobrepostas (Figura 36) em conjunto com dos dados da Tabela 9, observou-se que ou logo no início da degradação termo-oxidativa, ou no decorrer do processo, os óleos trouxeram um incremento em parâmetros como T_{onset}, $T_{5\%}$, T_{endset} e $t_{1/2}$ em relação ao PP rec.

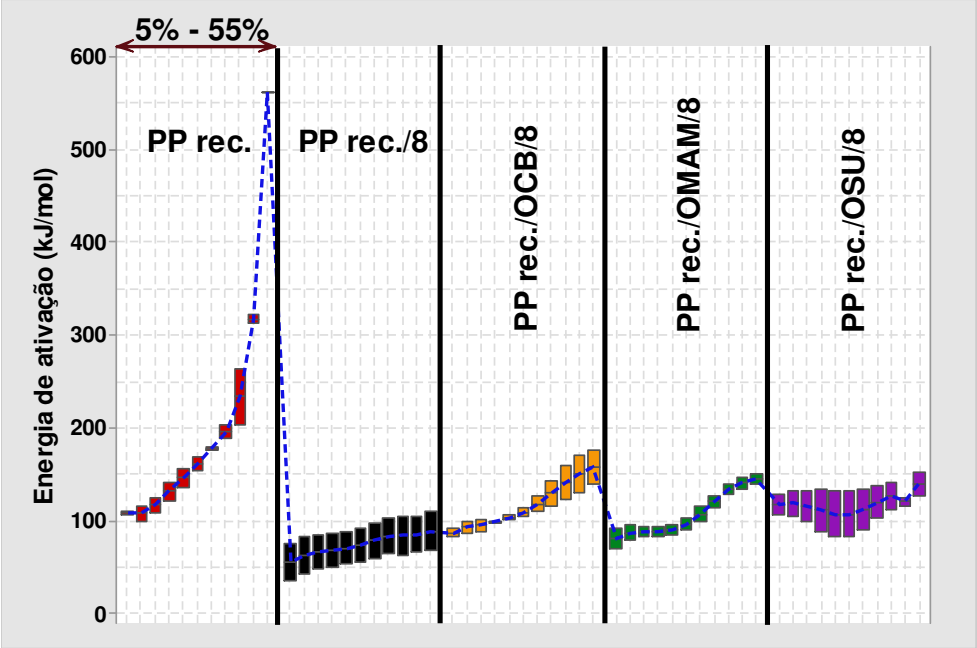
Com relação à amostra de PP rec./8, as amostras de PP rec. contendo os diferentes óleos exibiram um ganho de estabilidade substancial, pois basta observar as curvas das Figuras 36 e 37 para atestar o visível efeito antioxidante – compare a curva em preto (PP rec./8) com as curvas em laranja (PP rec./OCB/8), verde (PP rec./OMAM/8) e em roxo (PP rec./8/OSU).

A fim de dar a discussão um melhor embasamento teórico, a cinética de degradação termo-oxidativa foi implementada seguindo o procedimento descrito no tópico 3.4. desta Dissertação.

Na Figura 38, os valores de energia de ativação (E_a) para o processo de degradação termo-oxidativa foram determinados na faixa entre 5% e 55% de perda de massa. Embora três metodologias tenham sido citadas – o método diferencial de Friedman, o método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW) e o método de Kissinger-Akahira-Sunose (método KAS) – para a obtenção dos valores de E_a, apenas os resultados experimentais do método OFW são apresentados.

Os três métodos pressupõem que os dados experimentais irão gerar equações de reta, onde o coeficiente angular permitirá a obtenção dos valores de E_a. Como os coeficientes de regressão (r^2) alcançados para o método OFW foram sempre os mais próximos de 1, no intervalo de 5% a 55%, o mesmo foi, então, escolhido.

Figura 38 - Valores de energia de ativação (E_a)



Nota: Medidos na faixa de conversão entre 5% a 55%, através do método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW), para as diferentes composições de polipropileno reciclado (PP rec.).
Fonte: O autor, 2018.

Com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™, o teste *t* ou o teste de postos sinalizados de Wilcoxon, para um intervalo de confiança de 95%, foi aplicado aos dados experimentais da Figura 38. Desta forma, determinou-se o intervalo de confiança para a média dos valores de E_a conforme sumarizado na Tabela 10.

Tabela 10 - Intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de degradação termo-oxidativo das diferentes composições de PP rec.

Amostra	**Energia de ativação (kJ/mol)**[a]
PP rec.[b]	131,15 – 187,7
PP rec./8[c]	67,34 – 80,88
PP rec./OCB/8[b]	110,92 – 123,50
PP rec./OMAM/8[b]	90,99 – 114,77
PP rec./OSU/8[c]	111,54 – 123,73

Legenda: (a) - Para um intervalo de confiança de 95%; (b) - Teste de postos sinalizados de Wilcoxon (hipótese de normalidade dos dados, teste de Shapiro-Wilk, falha: $p < 0,050$);(c) - Teste t para amostra única.
Fonte: O autor, 2018.

Com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™, o procedimento estatístico conhecido como ANOVA de 1 fator também foi aplicado aos dados experimentais da Figura 38. Após o teste de Shapiro-Wilk atestar que a normalidade dos dados experimentais foi violada ($p \leq 0{,}050$), o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (KW) foi implementado em conjunto com o procedimento de comparações múltiplas (teste *post-hoc*) denominado teste SNK (Student-Newman-Keuls)[24].

A Figura 38 e a Tabela 10, em conjunto com a análise estatística, permitem que algumas observações possam ser feitas.

Em primeiro lugar, quando as amostras de PP rec. e PP rec./8 são comparadas percebe-se que há nítida redução acentuada nos valores de E_a de uma para outra. Os processos combinados de degradação termomecânica e degradação termo-oxidativa reduziram em praticamente 50% os valores de E_a encontrados para a amostra de PP rec./8.

De acordo com CÁCERES e CANEVAROLO (2009), a cisão das cadeias poliméricas é uma função da temperatura de extrusão e do processo de degradação termo-mecânico. Assim sendo, é possível supor que, após os seguidos processamentos por extrusão, não apenas já exista um grau expressivo de redução das massas molares médias das cadeias poliméricas, mas também que já se tenha uma concentração considerável de compostos intermediários reativos (Figuras 1 e 3). Consequentemente, a posterior degradação do termoplástico irá necessitar de menores valores de energia de ativação ao longo do processo, o que fica evidenciado na Figura 38.

Por sua vez, os diferentes óleos vegetais apresentaram um caráter antioxidante durante o processo de degradação termo-oxidativa do PP rec. Os valores de E_a nas amostras onde um óleo vegetal estava presente (PP rec./OCB/8, PP rec./OMAM/8 ou PP rec./OSU/8) foram sempre superiores aos valores apresentados pela amostra de PP rec./8.

Além disso, o óleo de semente de uva (OSU) e o óleo de castanha do Brasil (OCB) demonstraram equivalência estatística, em um intervalo de confiança de 95%, quanto ao desempenho como antioxidantes, pois os intervalos de valores encontrados para o E_a médio das amostras de PP rec./OSU/8 e PP rec./OCB/8 foram similares. Uma vez que OSU foi aplicado em 4 phr ao PP rec. enquanto OCB foi usado em 1 phr, talvez seja possível deduzir que o óleo de castanha do Brasil venha a ser o mais promissor quanto ao papel de aditivo

[24]O **teste de Student-Newman-Keuls** baseia-se, como o teste de Tukey, na amplitude estudentizada *q*. Tem, porém, maior poder do que o teste de Tukey. Isto acontece porque o teste de Tukey mantém o nível de significância para experimento igual ao valor do α escolhido, o que não acontece com o teste de Student-Newman-Keuls.
Disponível em:http://soniavieira.blogspot.com/2016/11/teste-de-student-newman-keuls-para.html. Consulta em: maio de 2018.

antioxidante. Em contrapartida, o óleo de mamona (OMAM) pareceu figurar em segundo plano quanto ao mesmo papel.

Conforme discutido em detalhes nos itens 3.1 e 3.2 desta Dissertação, a oxidação na maioria dos polímeros ocorre através de um mecanismo via radicais livres, sendo o processo de natureza autocatalítica e iniciado pela clivagem homolítica de ligações covalentes do polímero. Além disso, um antioxidante quando presente em um sistema atua inibindo ou retardando o processo oxidativo – interrupção do ciclo de propagação através da reação com os radicais R* e ROO* (antioxidantes primários); ou, destruição dos hidroperóxidos (antioxidantes secundários) (RABELLO, 2000; CÁCERES e CANEVAROLO, 2009).

Além disso, os antioxidantes podem ainda atuar como retardadores de oxidação, reagindo mais lentamente com os radicais, introduzindo novas reações de propagação e prolongando a vida útil do material (RABELLO, 2000).

Desta forma, é possível supor que, durante a degradação termo-oxidativa do PP rec., os diferentes compostos químicos presentes nos óleos vegetais (OCB, OMAM e OSU) possam ter atuado na absorção dos radicais livres gerados. Consequentemente, é plausível considerar uma inibição parcial da cadeia de iniciação ou uma interrupção temporária da cadeia de propagação das reações oxidativas (reações apresentadas nas Figuras 1 e 3). Tais hipótese podem ser suportadas quando os dados da Tabela 9 e da Figura 38 são novamente analisados e comparados aos dados da amostra de PP rec./8 – particularmente, o incremento nos parâmetros T_{onset}, $t_{1/2}$ e $E_{a.}$

Uma explicação para o desempenho similar dos óleos de semente de uva (OSU) e castanha do Brasil (OCB) pode estar em suas composições químicas. OSU é rico em ácidos graxos insaturados e possui grandes quantidades de tocoferol (vitamina E - antioxidante), principalmente sob forma de alfa-tocoferol, e taninos (pró-antocianosídeos oligoméricos), tornando-o mais resistente a peroxidação (ARVANITOYANNIS *et al*., 2006). Ao mesmo tempo, OCB é um óleo rico em ácidos graxos insaturados, amirina, vitaminas A e E e uma considerável quantidade de dois minerais bastante importantes – o zinco e o selênio (QUINARÍ, 2018).

Seguindo mesma linha de raciocínio, o óleo de mamona (OMAM) pode ter tido um desempenho menos eficiente como antioxidante em função de ser rico em ácido ricinoleico (ácido12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico), aproximadamente 90% da composição química. É sabido que nas ligações duplas de alcenos, as ligações π são mais fracas do que as ligações σ. Assim, o processo geral de adição, no qual as ligações π são substituídas por ligações σ, costuma ser favorável energeticamente. Somado a isso, embora a ligação C = C seja apolar,

ela tem concentração de elétrons maior do que uma ligação simples. Estas duas características são a base da reatividade da função alceno e, por isso, a ligação dupla age como nucleófilo e muito de suas reações começam pelo ataque de um eletrófilo aos elétrons π (VOLLHARDT e SHORE, 2013).

Desta maneira, OMAM pode, ao mesmo tempo, ter parcialmente inibido ou interrompido a sequência de reações do processo de degradação termo-oxidativa do PP rec., e propiciado um conjunto de novas possibilidades de reações laterais e/ou competitivas. O resultado líquido foi, então, a ação antioxidante inferior dentre os três óleos testados.

A fim de corroborar as hipóteses sobre a atuação dos óleos vegetais, na Figura 39 são apresentados os espectros das diferentes amostras de PP rec. obtidos por espectroscopia de infravermelho (IV) em que o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) foi empregado.

Figura 39 - Espectros de IV das diferentes amostras de PP rec. (continua)

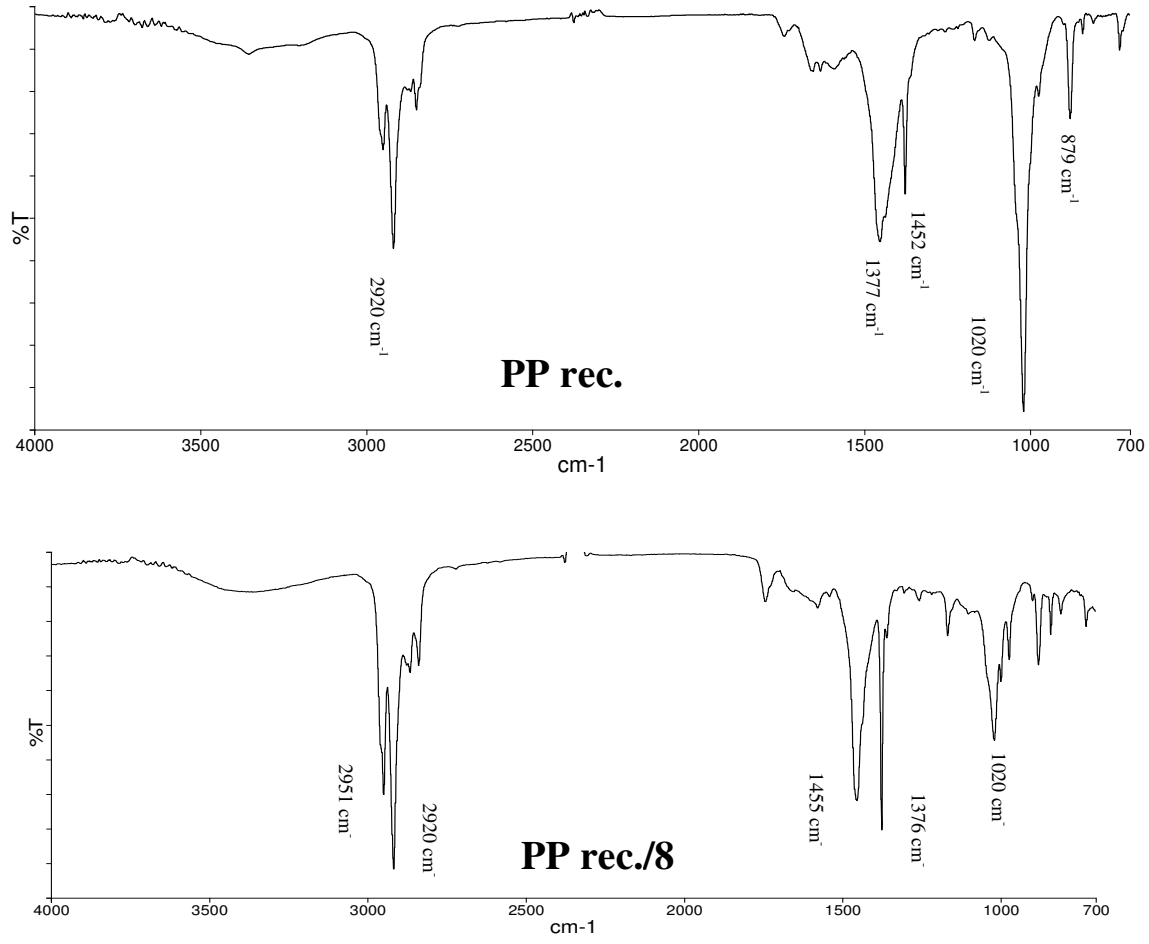
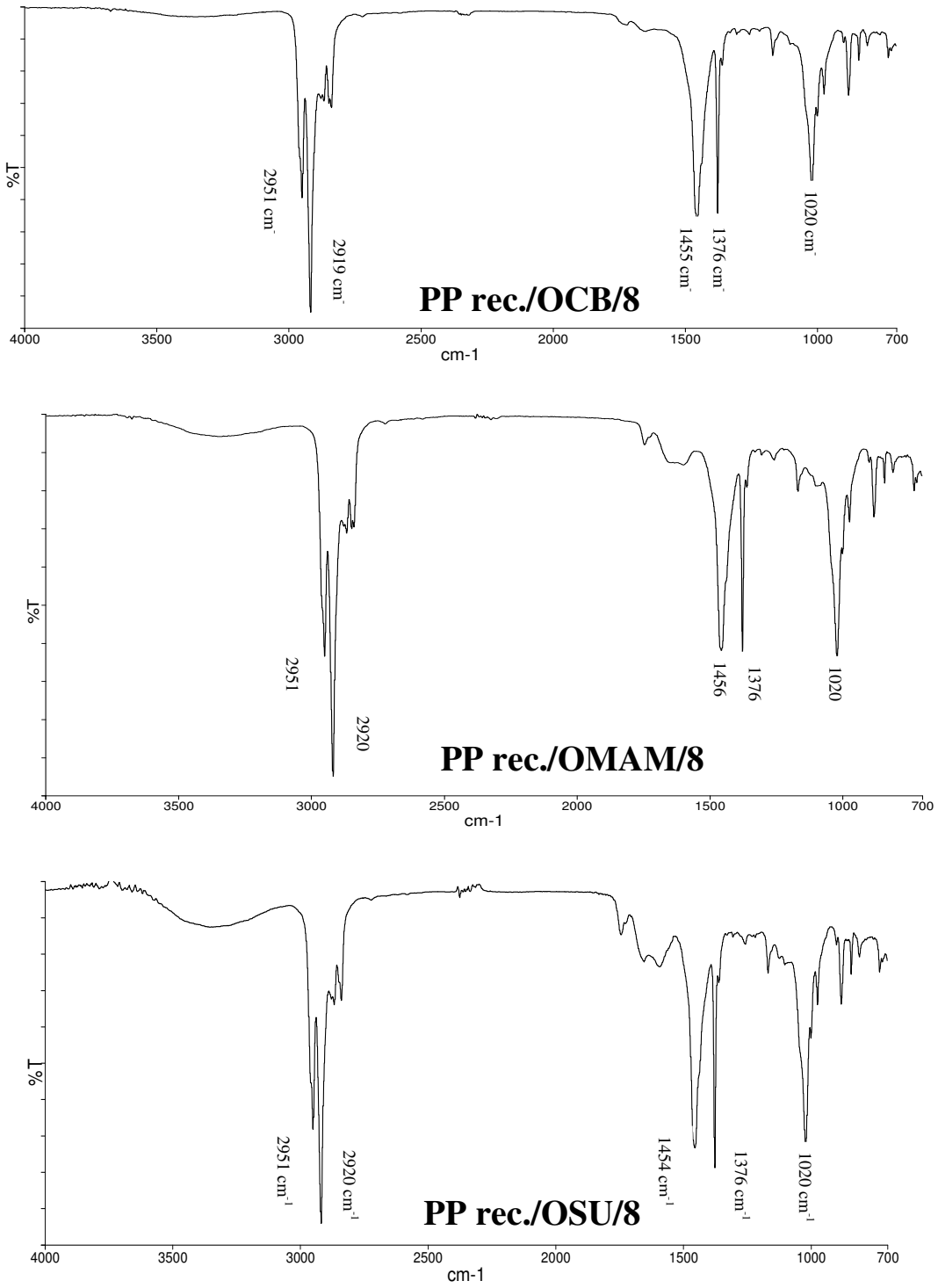


Figura 39 - Espectros de IV das diferentes amostras de PP rec. (conclusão)



Nota: Bandas de intensidades significativas registradas nos espectros.
Fonte: O autor, 2018.

Embora os espectros de IV apresentados demonstrem similaridades entre as amostras, segundo as investigações de BABETTO e CANEVAROLO (2000); e, CÁCERES e CANEVAROLO (2009), duas regiões devem ser observadas com atenção – as regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1800 a 1600 cm^{-1}, as quais correspondem a bandas de absorção de ligações C-H e C=O, respectivamente.

Nestas investigações sobre a degradação do polipropileno durante a extrusão, os pesquisadores apontam que o termoplástico quando extrudado em temperaturas acima de 200°C gera compostos voláteis olefínicos oxigenados, os quais apresentam concentração crescente com o aumento da temperatura de processamento. Tais conclusões puderam ser obtidas a partir do aumento dos picos a 2957 e 2871 cm^{-1} que correspondem à deformação axial assimétrica e simétrica do hidrogênio do grupo metila, respectivamente. Além disso, também foram considerados: um pico a 2928 cm^{-1} que correspondente à deformação assimétrica do hidrogênio do grupo metileno; e, picos a 1753, 1715 e 1647 cm^{-1}, os quais correspondem a presença de compostos carbonílicos e insaturações. Outra importante conclusão foi que a degradação termomecânica do polipropileno durante a extrusão, segundo os pesquisadores, leva com maior frequência à oxidação das cadeias que à formação de insaturações (BABETTO e CANEVAROLO,2000; CÁCERES e CANEVAROLO, 2009).

Pela análise da Figura 39, a região de maior relevância, em nosso estudo, diz respeito ao intervalo de 1800 a 1600 cm^{-1}. No PP rec., em função da natureza de material reciclado, já há indícios da presença de compostos carbonilados com pequenos picos sobrepostos, provavelmente derivados de ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}), ésteres (1733 cm^{-1}), cetonas (1714 cm^{-1}) aldeídos (1733 cm^{-1}) e/ou γ-lactonas (1780 cm^{-1}) como sugere LIU *et al*. (2014). Contudo, no PP rec./8, a degradação termomecânica faz com que tais picos surjam de forma mais proeminente e definida, o que comprova mais uma degradação acentuada do material.

Com relação aos óleos vegetais, novamente há indícios de que a presença dos mesmos pareceu inibir em alguma extensão a degradação do termoplástico, sobretudo no caso do PP rec./OCB/8. A comparação dos espectros de IV do PP rec./8 e do PP rec./OCB/8 evidenciou a diminuição dos picos associados à região de 1800 a 1600 cm^{-1}. Os demais óleos, OMAM e OSU, também produziram efeito análogo, porém, pelos espectros, em menor intensidade.

A próxima etapa da investigação experimental sobre a cinética de degradação termo-oxidativa das diferentes amostras de PP reciclado foi a determinação do fator pré-exponencial e da energia de ativação do processo usando o método dos parâmetros cinéticos invariantes (IKP).

A aplicação do método IKP envolveu uma rotina experimental com os seguintes passos:

a) Determinação para cada um dos 41 modelos cinéticos, representados pelas funções *g(x)* listadas na Tabela 3, do coeficiente angular e linear estimados pela Equação 11, reeditada a seguir:

$$ln\frac{g(x)}{T_{x,i}^2} = ln\left(\frac{A_{x,i}R}{E_{x,i}\beta_i}\right) - \frac{E_{x,i}}{RT_{x,i}} \quad (11)$$

Em cada taxa de aquecimento, β, a partir do coeficiente angular e linear do gráfico de $ln\left(g(x)/T_{x,i}^2\right)$ vs. $1/T_{x,i}$, os parâmetros ln A e E_a podem ser estimados (ACHILIAS *etal*., 2011; TRACHE *et al.*, 2017; ERCEG *et al*., 2018).

b) Análise dos valores de ln A e E_a, encontrados no passo (a), em relação ao intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de degradação termo-oxidativo das diferentes composições de PP rec. (ver Tabela 10). Os valores experimentais fora do intervalo foram descartados.

c) De posse dos valores adequados de ln A e E_a, a Equação 12, reeditada abaixo, foi aplicada, em cada taxa de aquecimento, e os parâmetros a* e b* foram obtidos.

$$ln\,A = a^* + b^*E_a \quad (12)$$

d) Finalmente, com os parâmetros a* e b* de cada amostra de PP rec., a Equação 13, reeditada abaixo, foi implementada e os valores, considerados em teoria, verdadeiros para a energia de ativação (E_{inv}) e o parâmetro A_{inv} foram obtidos.

$$a^* = \ln A_{inv} - b^*E_{inv}\text{Equação 13} \quad (13)$$

No Apêndice B, os passos (a) e (b) da rotina adotada para o uso do método IKP foram resumidos nos gráficos gerados a partir dos dados experimentais de cada amostra de PP rec. Das retas obtidas em cada taxa de aquecimento, para cada amostra de PP rec. em particular, os parâmetros a* e b* foram estimados, mediante a Equação 12, e encontram-se sumarizados na Tabela 11. De igual maneira, na Tabela 11 também são relatados os valores de A_{inv} e E_{inv} determinados segundo a Equação 13.

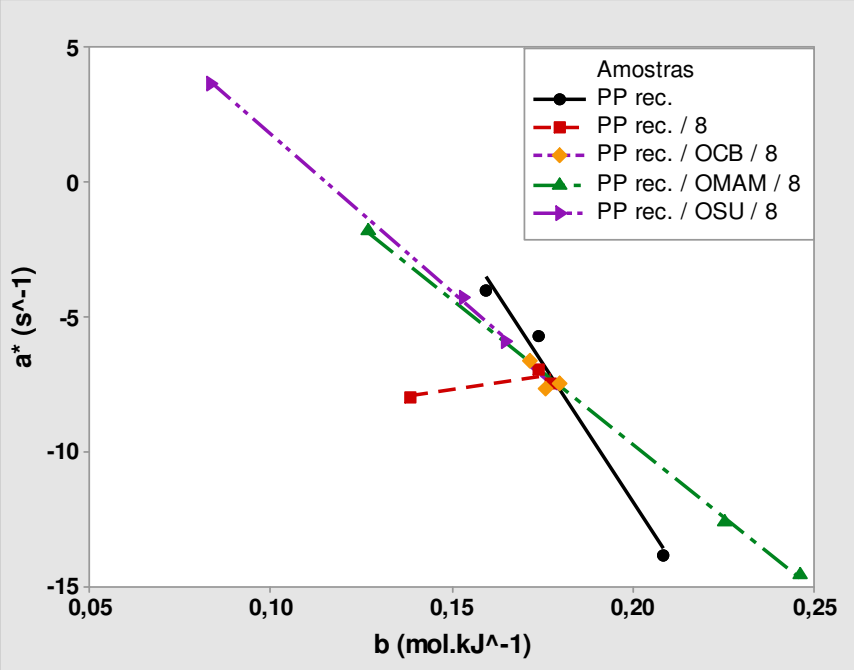
A Figura 40 representa graficamente o resultado da Equação 13 aplicada para cada amostra de PP rec.; enquanto, a Figura 41 ilustra graficamente os valores de A_{inv} e E_{inv} de todas as amostras.

Tabela 11 - Valores experimentais encontrados para os parâmetros a* e b* nas diferentes composições de PP rec.

Amostra	**Taxa de aquecimento ($°C.min^{-1}$)**	**a* (s^{-1})**	**b* ($mol.kJ^{-1}$)**	**ln A_{inv}**	**E_{inv} ($kJ.mol^{-1}$)**	**r^2**
PP rec.	3	- 5,663	0,1739	29,7	207,6	0,983
	6	- 3,993	0,1596			
	12	- 13,810	0,2084			
PP rec./8	3	- 7,949	0,1385	4,5	66,0	0,918
	6	- 7,430	0,1775			
	12	- 6,901	0,1739			
PP rec./OCB/8	3	-6,607	0,1717	12,0	109,4	0,930
	6	- 7,459	0,1798			
	12	- 7,665	0,1761			
PP rec./OMAM/8	3	-1,80	0,1272	11,9	108,1	0,999
	6	-14,55	0,2460			
	12	-12,57	0,2254			
PP rec./OSU/8	3	- 4,249	0,1532	13,4	116,4	0,999
	6	- 5,864	0,1649			
	12	3,729	0,0833			

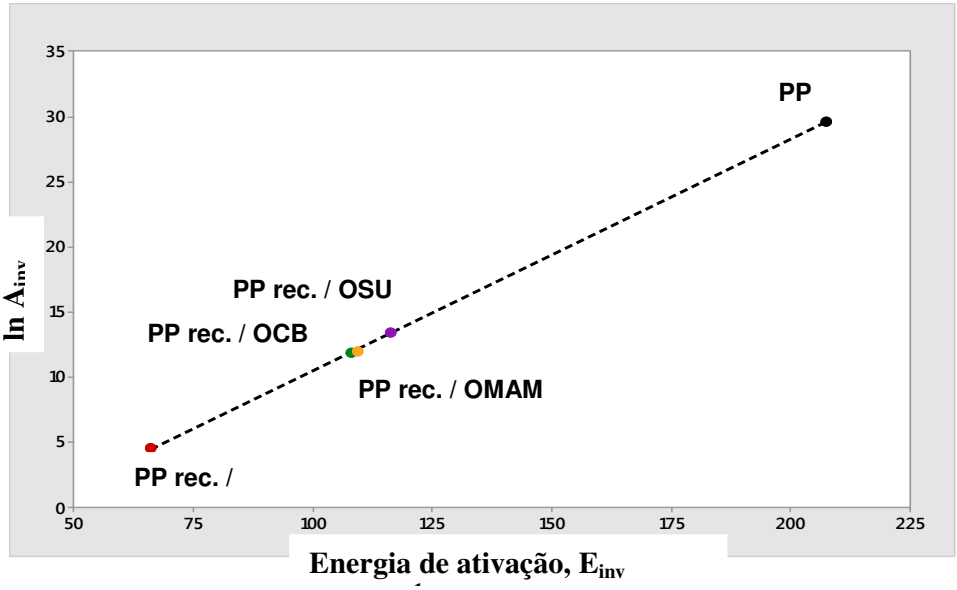
Fonte: O autor, 2018.

Figura 40 - Parâmetros a* e b* do método IKP para as diferentes amostras de PP rec.



Fonte: O autor, 2018

Figura 41 - Valores experimentais obtidos mediante o método IKP para os parâmetros A_{inv} e E_{inv} das diferentes amostras de PP rec.



Fonte: O autor, 2018

O método IKP foi aplicado às amostras de PP rec. e permitiu a obtenção dos valores médios para a energia de ativação e o parâmetro A que é conhecido como fator pré-exponencial e está relacionado à frequência das colisões, embora também inclua orientação e outros fatores.

Ainda que alguns coeficientes de regressão tenham sido apenas razoáveis, as correlações lineares delineadas pelas Equações 12 e 13 permitiram que os valores obtidos corroborassem a discussão anterior de resultados, ou seja, as amostras de PP rec. contendo os óleos vegetais apresentam uma maior resistência à degradação termo-oxidativa, imposta pelas condições de análise do DSC. O óleo de semente de uva (OSU), ainda que se considere o uso em maior proporção que os demais óleos, exibiu o desempenho mais contundente como antioxidante para o polipropileno.

Para finalizar o estudo cinético de degradação, procuramos determinar o modelo cinético mais adequado ao processo através da construção das curvas mestras (OMRANI *et al*., 2013). De acordo com este método, curvas mestras podem ser esboçadas através das Equações 9 e 10, reeditadas a seguir.

$$\frac{dx/d\theta}{\left(dx/d\theta\right)_{x=0,5}} = \frac{f(x)}{f(0,5)} \quad \text{Equação 9} \tag{9}$$

$$\frac{dx/d\theta}{\left(dx/d\theta\right)_{x=0,5}} = \frac{dx/dt}{\left(dx/dt\right)_{x=0,5}} \cdot \frac{exp\left(E_a/RT\right)}{exp\left(E_a/RT\right)_{x=0,5}} \quad \text{Equação 10} \tag{10}$$

A comparação entre os gráficos gerados pelas Equações 9 e 10 fornece o modelo cinético mais apropriado para descrever o processo segundo OMRANI *et al*. (2013).

No Apêndice C encontram-se as curvas mestras mais apropriadas para cada amostra de PP rec. em particular, em cada taxa de aquecimento, geradas pela Equação 9. Também foram retratadas, em conjunto, as curvas experimentais resultantes da Equação 10. Na Tabela 12 os resultados encontrados estão resumidos.

Tabela 12 - Modelos cinéticos teóricos encontrados para a descrição do processo de degradação termo-oxidativa das diferentes amostras de PP rec.

Amostra	Taxa de aquecimento (°C.min^{-1})	Modelos teóricos
PP rec.	3	G_7 / $A_{3/2}$ / A_2
	6	G_7 / A_4
	12	G_1 / $P_{1/2}$
PP rec./8	3	$P_{1/2}$ / A_4
	6	G_2
	12	$P_{1/4}$
PP rec./OCB/8	3	G_2 / B_1
	6	$P_{1/3}$ / $P_{1/4}$ / G_1
	12	G_1 / $P_{1/3}$ / $P_{1/4}$ / E_1
PP rec./OMAM/8	3	E_2 / G_3
	6	G_3
	12	B_1
PP rec./OSU/8	3	G_2 / G_3
	6	G_3 / E_1
	12	G_3

Fonte: O autor, 2018.

Através da Tabela 12 pôde, de maneira geral, ser observado que:

a) Houve uma dificuldade de descrição do processo de termo-oxidação do PP reciclado através de um único modelo cinético. Quando baixas taxas de aquecimento foram usadas, particularmente 3°C/min, diferentes mecanismos hipotéticos mostraram-se úteis na modelagem da degradação do termoplástico. Para o PP reciclado, sem processamento, não foi encontrado um mecanismo que satisfatoriamente descrevesse a cinética de degradação do polímero; e,
b) PP rec./8 e PP rec./OMAM/8 foram as amostras que apresentaram os mecanismos mais simples de degradação, sobretudo para as taxas de 6°C/min e 12°C/min – ver Apêndice C. Por outro lado, a amostra de PP rec./OCB/8 apresentou a maior dificuldade, dentre as amostras de termoplástico contendo óleo vegetal, para a modelagem hipotética adequada do processo termo-oxidativo.

Resumidamente, de acordo com KHAWAN e FLANAGAN (2006), a cinética de reação no estado sólido pode ser descrita por uma variedade de modelos, os quais são agrupados em: modelos de aceleração (P_n ou E_n), modelos de desaceleração (R_n ou D_n), modelos para reações químicas (F_n ou G_n) e modelos sigmoidais (A_n ou B_1).

Ainda que a análise mediante as Equações 9 e 10 forneça apenas modelos cinéticos aproximados, parece mais uma vez ficar claro a ação antioxidante desenvolvida pelos óleos vegetais investigados. A modificação de um mecanismo reacional de P_n para G_n sugere que o óleo vegetal, através das diferentes substâncias presentes em sua composição química, diminui a velocidade de degradação do PP, provavelmente pela inativação de parte dos radicais livres do tipo R* e/ou ROO* gerados nos estágios iniciais e de propagação do processo termo-oxidativo, respectivamente.

O modelo genérico G_n é um modelo baseado em uma reação de ordem *n*, no qual a velocidade de reação é proporcional à concentração – quantidade ou fração remanescente dos reagentes – e aumenta segundo uma potência em particular, representada por um número inteiro ou fracionário. Em tais processos, a velocidade apresenta um máximo no início e, posteriormente, decresce de forma contínua conforme a conversão aumenta, assemelhando-se aos modelos de desaceleração. Por outro lado, o modelo genérico P_n é associado aos modelos de aceleração, os quais representam processos onde a taxa aumenta continuamente com o aumento da conversão, até alcançar um máximo ao final do processo.

À exceção do óleo de castanha do Brasil (OCB) cujos dados ainda permitem o emprego de modelos hipotéticos do tipo P_n, o óleo de mamona (OMAM e o óleo de semente de uva (OSU) apresentaram uma modelagem prioritariamente baseada em modelos do tipo G_n corroborando com as discussões anteriores sobre a ação antioxidante dos óleos.

3.4 Cinética de cristalização das composições de polipropileno reciclado

Visto que um possível aumento do grau de cristalinidade tem efeito imediato sobre as propriedades mecânicas do polímero (aumentos de dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão de escoamento), o papel dos diferentes óleos vegetais – OCB, OMAM e OSU - como hipotéticos agentes de nucleação será agora investigado.

A análise da cinética de cristalização não-isotérmica do PP rec. sem e com a adição de óleo vegetal foi adotada como a metodologia para a determinação do papel de agente

nucleante ou não dos óleos. No método não-isotérmico de análise, a amostra é aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão cristalina e depois resfriada. A temperatura é reduzida continuamente, geralmente a uma taxa constante. A cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura, que estará entre a T_g (temperatura de transição vítrea) e a T_m (temperatura de fusão cristalina). Dessa forma, as cadeias tenderão a cristalizar, pois existe mobilidade entre as macromoléculas a esta temperatura (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; CALCAGNO, 2007).

Os principais parâmetros, obtidos a partir das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), para as amostras de PP rec.; e, PP rec., PP/OCB, PP/OMAM e PP/OSU, após oito extrusões consecutivas, são apresentados na Tabela 13.

A partir dos dados experimentais da Tabela 13, de um modo geral, foi possível verificar que as amostras apresentam tendências similares com o aumento das taxas de resfriamento / aquecimento. Houve uma contínua redução nos valores encontrados para as temperaturas de início ($\mathbf{T_{onset}}$) e término ($\mathbf{T_{endset}}$) do processo de cristalização, assim como para a temperatura de cristalização ($\mathbf{T_c}$), a qual é estimada pelo pico da curva exotérmica e corresponde ao máximo valor da taxa de cristalização, em cada taxa de resfriamento usada.

Similar redução foi também encontrada no grau de cristalinidade ($\mathbf{\%\chi_c}$); enquanto, a entalpia de cristalização ($\mathbf{\Delta H_c}$) apresentou um aumento cuja magnitude dependeu da amostra em particular considerada.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos através da análise de DSC para as diferentes amostras de PP rec. (continua)

Amostra	Taxa de aquecimento ($°C.min^{-1}$)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c ($J.g^{-1}$)	$\%\chi_c^*$ (%)
PP rec.	3	132,2	124,6	129,1	47,8	31,4
	6	129,0	119,7	125,5	48,1	30,5
	12	125,4	113,8	122,4	49,1	30,4
PP rec./8	3	130,2	123,2	127,9	43,2	28,0
	6	126,7	117,7	124,8	46,5	27,4
	12	123,4	111,8	121,4	47,4	26,0
PP rec./OCB/8	3	130,0	122,9	127,8	43,7	30,1
	6	127,0	118,4	125,0	45,8	27,9
	12	123,6	110,5	121,1	46,6	27,2

Tabela 13 - Parâmetros obtidos através da análise de DSC para as diferentes amostras de PP rec. (conclusão)

Amostra	Taxa de aquecimento (°C.min^{-1})	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g^{-1})	$\%\chi_c^*$ (%)
PP rec./OMAM/8	3	129,7	122,3	127,5	36,3	25,4
	6	126,7	117,4	124,3	39,2	24,2
	12	123,7	111,6	121,3	40,3	23,4
PP rec./OSU/8	3	129,1	121,5	126,7	41,2	25,4
	6	125,8	116,3	123,5	43,6	23,5
	12	122,4	108,3	121,1	43,7	21,3

Legenda: (*) - $\%\chi_c = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^\circ} \times 100\%$; onde: w = fração em massa do polímero na mistura e $\Delta H_f^\circ = 209 \frac{J}{g}$Fonte: O autor, 2018.

Como a cristalização é controlada pela nucleação, em baixas taxas de resfriamento há tempo suficiente para os núcleos serem ativados em temperaturas mais altas. Consequentemente, a cristalização é nucleada em temperaturas maiores quando as amostras de polímero são resfriadas em taxas mais baixas. Ao contrário, em velocidades de resfriamento mais altas a ativação dos núcleos ocorre em temperaturas mais baixas (RABELLO, 2000; CANEVAROLO Jr., 2004; HUANG *et al*., 2005; ZHANG *et al*., 2009; LESSA, 2015). Desta maneira, as tendências gerais observadas na Tabela 13 poderiam, então, serem explicadas.

Além disso, diversos fatores físico-químicos podem influenciar e alterar a formação e/ou crescimento dos cristais, reduzindo a taxa de crescimento e alterando a cristalinidade do polímero. Por exemplo, a estrutura química do mero ou de grupos laterais, o aumento da polaridade e da rigidez da cadeia principal. A cristalização também pode ser favorecida por grupos fortemente polares que promovam uma maior interação entre as cadeias poliméricas ou que promovam a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. Em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou a regularidade entre as moléculas, a cristalização sempre será favorecida (KERCH e IRGEN, 1990; [b]VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 2003; CANEVAROLO Jr., 2004).

Além do caráter reciclado, o polipropileno utilizado nesta Dissertação também possui um grande teor de carga incorporado, o qual segundo o fabricante está em torno de 40%. Desta maneira, a redução da $\%\chi_c$ (ver Tabela 13) para as amostras de PP rec. e PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais, após oito extrusões, pode ser atribuído à inclusão de

fatores adversos à regularidade ou ordem das cadeias poliméricas. Porém, tal hipótese poderá ser melhor avaliada com a discussão da cinética de cristalização.

A análise da taxa de cristalização global em condições isotérmicas é geralmente acompanhada através da equação de Avrami (Equação 14), a qual permite calcular a cristalinidade relativa, χ_t, em função do tempo decorrido (Equação 15) (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$1 - \chi_t = \exp(-Kt^n) \tag{14}$$

$$\chi_t = \frac{\int_{T_o}^{T} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \tag{15}$$

onde: **t** é o tempo; **K** e **n** são constantes típicas para uma dada morfologia e tipo de nucleação. **K** é um constante de taxa de cristalização e é dependente da temperatura; **n** é um valor positivo e inteiro, o índice de Avrami. Por sua vez, $\mathbf{T_o}$ e $\mathbf{T_\infty}$ representam as temperaturas de início e término da exoterma de cristalização, respectivamente.

Embora o modelo de Avrami seja geralmente empregado para a análise da cinética de cristalização em condições isotérmicas, uma aproximação proposta por JEZIORNY (1978) é encontrada na literatura e permite o uso do modelo em condições não isotérmicas. A Equação 14 pode, então, ser reescrita na forma logarítmica e o gráfico $\mathbf{\ln\{-\ln[1-\chi_t]\}}$ contra **ln t** para cada taxa de resfriamento e permite, por regressão linear, obter o parâmetro $\mathbf{K^*}$ e o índice **n**. A constante $\mathbf{K^*}$ considera os efeitos da temperatura durante a cristalização não-isotérmica e relaciona-se com a constante **K** de Avrami através da Equação 16 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$\ln K = \frac{\ln K^*}{\phi} \tag{16}$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento. O índice **n** é um parâmetro de ajuste ao modelo linear adotado e não deve ser interpretado com o mesmo significado físico adotado no modelo de Avrami.

No Apêndice D são apresentadas as curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por JEZIORNY (1978) para as diferentes amostras em cada uma das taxas de aquecimento / resfriamento investigadas. Através do Apêndice D é claramente observado que a linearidade proposta pelo modelo matemático não é obedecida em nenhuma das amostras

investigadas. Existe uma redução significativa do coeficiente de correlação (r^2) da reta quando o processo de cristalização é analisado em sua íntegra, ou seja, na faixa de 5 % a 95 % de χ_c.

Na verdade, o processo de cristalização parece ser interpretado mais corretamente quando o mesmo é dividido em dois estágios distintos: (i) uma cristalização primária, a qual envolveria a nucleação primária e um crescimento inicial dos cristais; e, (ii) uma cristalização secundária, a qual tem início antes das amostras, sem ou com óleo vegetal, atingirem 50% de χ_c (linhas pontilhadas em preto nas Figuras do Apêndice D), e que envolveria uma nucleação secundária (por exemplo, através da quebra de cristais já formados) com uma nova etapa de crescimento de cristalino (DA COSTA *et al.*, 2014). Segundo AKCELRUD (2007), a cristalização secundária é ocasionada pelo choque de esferulitos em uma etapa posterior de crescimento dos cristais, causando um aumento na cristalinidade e na espessura dos cristais já formados.

Na Figura 42 são apresentados os valores experimentais de *n* encontrados para os estágios 1 e 2 de cristalização das diferentes amostras. Ainda que o parâmetro *n* não possa ser interpretado com o mesmo sentido físico que no modelo de Avrami de cristalização isotérmica, o mesmo pode ser útil para uma estimativa da complexidade geométrica dos cristais presentes na rede cristalina das amostras.

Figura 42 - Valores do índice de Avrami (continua)

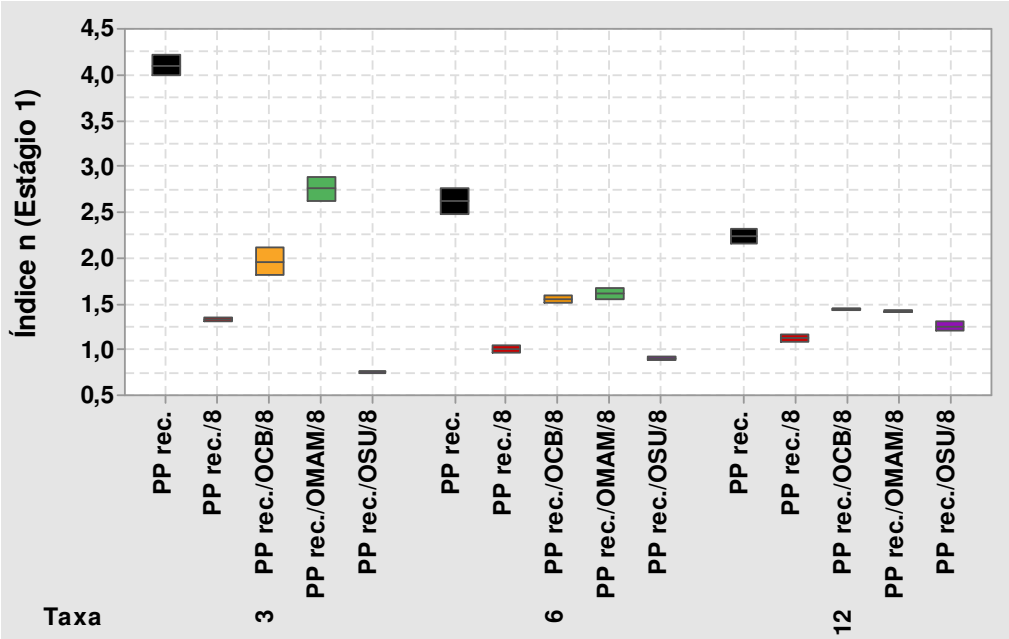
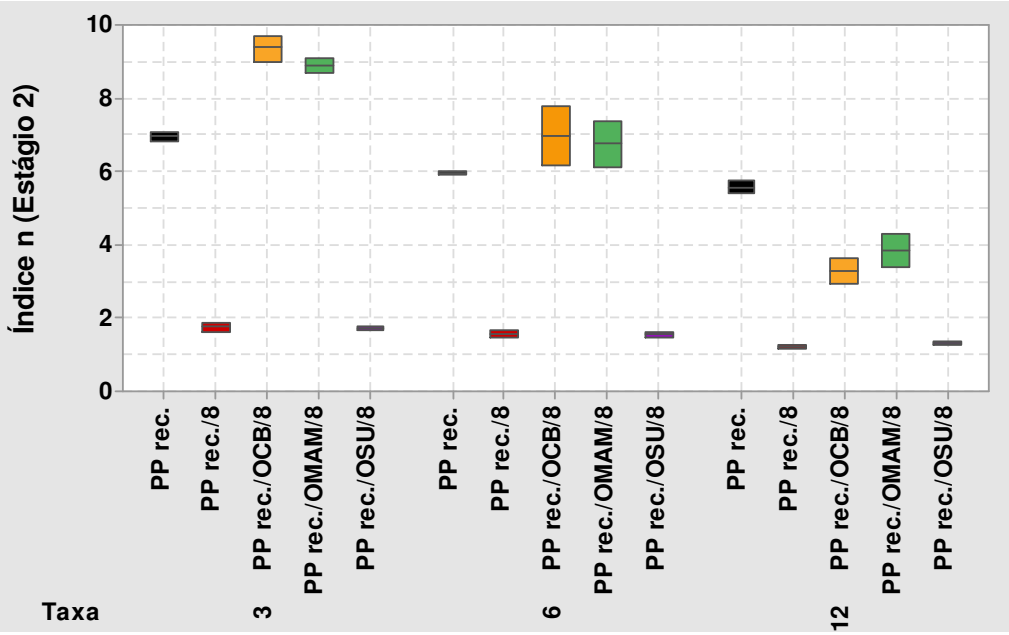


Figura 42 - Valores do índice de Avrami (conclusão)



Nota: *n*, para os dois estágios de cristalização das diferentes amostras de PP rec., segundo o modelo de Avrami modificado.
Fonte: O autor, 2018.

De acordo com a Figura 42, pôde ser verificado que o aumento da taxa de aquecimento / resfriamento levou a uma redução da complexidade dos cristais formados. Os parâmetros n_1e n_2 referentes ao primeiro e ao segundo estágio de cristalização, respectivamente, apresentaram redução. À exceção foi encontrada na amostra de PP rec./OSU, a qual após 8 processamentos consecutivos, exibiu um pequeno incremento dos valores de n_1.

Com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™, a técnica de ANOVA de dois fatores foi implementada para a análise dos dados experimentais. Esta técnica permite avaliar o impacto que diferentes fatores provocam em uma característica de interesse. Assim, consideramos o experimento com dois fatores, denominados A e B, no qual o fator A tem 3 níveis (3 taxas de aquecimento / resfriamento: 3°C/min, 6°C/min e 12°C/min) e o fator B tem 5 níveis (5 amostras: PP rec., PP rec./8, PP rec./OCB/8, PP rec./OMAM/8 e PP rec./OSU/8). Para cada combinação de níveis, realizamos 3 réplicas.

Uma vez que as hipóteses de normalidade dos dados (teste de Shapiro-Wilk, $p < 0,050$) e igualdade de variância amostral ($p < 0,050$) foram violadas, a ANOVA foi conduzida

usando-se o procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak[25]. As observações referentes aos valores de *n* foram:

a) Os fatores individuais, taxa de aquecimento/resfriamento e tipo de amostra, foram significativos. Para a taxa: $p \leq 0{,}001$, $F_{2,44} = 362{,}2$, para n_1; e, $F_{2,44} = 247{,}2$, para n_2. Para o tipo de amostra: $p \leq 0{,}001$, $F_{4,44} = 921{,}9$ para n_1; e, $F_{4,44} = 583{,}4$, para n_2.Do ponto de vista estatístico, também foi encontrada uma significativa interação entre os fatores taxa de aquecimento/resfriamento e tipo de amostra considerada, pois $p \leq 0{,}001$, $F_{8,44} = 112{,}4$ para n_1 e $F_{8,44} = 49{,}5$ para n_2;
b) Com relação ao parâmetro n_1 do modelo cinético: (i) Os pares de amostras PP rec./8 e PP rec./OSU/8 e PP rec./OMAM/8 e PP rec./OCB/8 foram equivalentes em 6°C/min e 12°C/min. Por sua vez, PP rec./OMAM/8 e PP rec./OSU/8 foram equivalentes em 12°C/min; e, (ii) Considerando as amostras individualizadas, PP rec./8 e PP rec./OCB/8 apresentaram seus valores de n_1 equivalentes em 6°C/min e 12°C/min; e,
c) Com relação ao parâmetro n_2 do modelo cinético: (i) Os pares de amostras PP rec./8 e PP rec./OSU/8 e PP rec./OMAM/8 e PP rec./OCB/8 foram equivalentes em todas as taxas de aquecimento/resfriamento investigadas; e, (ii) Considerando as amostras individualizadas, as amostras de PP rec./8 e PP rec./OSU/8 exibiram valores de n_2 estatisticamente equivalente sem todas as taxas de aquecimento investigadas. Por sua vez, PP rec. apresentou n_2 similar nas taxas de 6°C/min e 12°C/min.

Pelos resultados encontrados para *n* e de acordo com a análise estatística, pôde-se inferir que o óleo de semente de uva (OSU), independentemente da sua ação antioxidante, não apresentou um papel significativo sobre o mecanismo de cristalização do PP rec. As amostras

[25]Comparações múltiplas de médias permitem que você analise quais são as médias diferentes e estime em que grau elas são diferentes. Você pode avaliar a significância estatística das diferenças entre médias usando um conjunto de intervalos de confiança, um conjunto de testes de hipóteses ou ambos. Os intervalos de confiança permitem avaliar a significância prática das diferenças entre as médias, além da significância estatística. Como é habitual, a hipótese nula de não diferença entre as médias é rejeitada se, e somente se, o zero não estiver contido no intervalo de confiança. Fonte: https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/multiple-comparisons/using-multiple-comparisons-to-assess-differences-in-means/

de PP rec./OSU/8 e PP rec./8 exibiram os cristais de morfologia mais simples (baixos n_1 e n_2) e, estatisticamente, equivalentes.

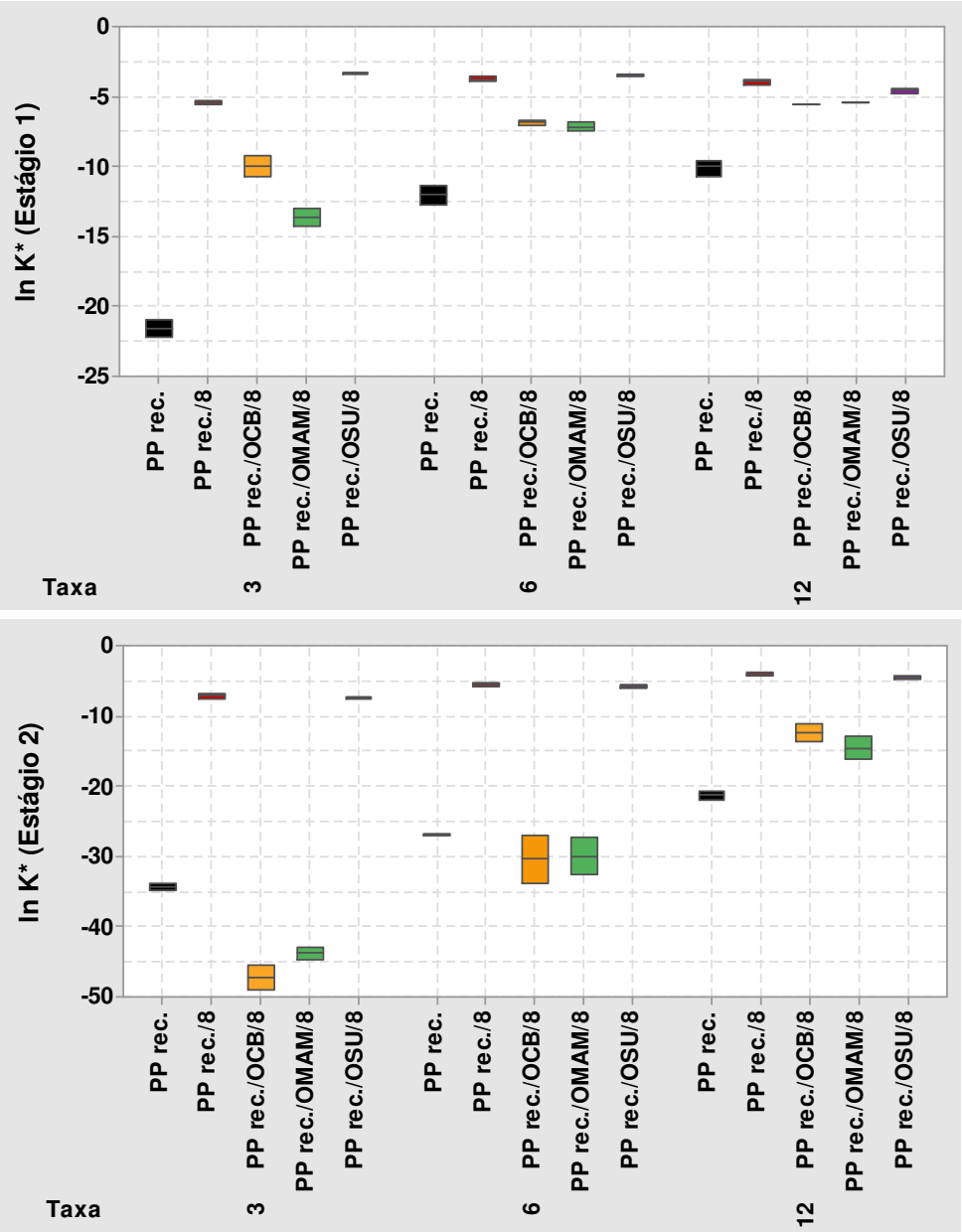
Por outro lado, o óleo de mamona (OMAM) e o óleo de castanha do Brasil (OCB) exibiram atividade similar junto à cristalização do PP rec. Particularmente durante a cristalização secundária, ambos os óleos vegetais geraram cristais de geometria mais complexa do que o PP rec. (observe os maiores valores de n_2 alcançados nas taxas de 3°C/min e 6°C/min na Figura 42).

O parâmetro K^* das diferentes amostras de PP rec., obtidos em condições não-isotérmicas, é apresentado na Figura 43. Novamente, para uma análise mais próxima a linearidade do modelo Avrami modificado, a cristalização foi dividida em dois estágios.

De acordo com a Figura 43, pôde ser verificado que o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento levou ao aumento do parâmetro K^*. A constante K^*está relacionada aos efeitos da temperatura durante a cristalização não-isotérmica e, segundo a metodologia ANOVA de dois fatores, tivemos os seguintes resultados:

a) As hipóteses de normalidade dos dados (teste de Shapiro-Wilk, $p < 0,050$) e igualdade de variância amostral ($p < 0,050$) foram violadas;
b) Os fatores principais, taxa de aquecimento/resfriamento e tipo de amostra, foram significativos em ambos os estágios de cristalização. Para o primeiro estágio: $F_{2,44} = 690,9$ e $F_{4,44} = 1106,3$ para a taxa e o tipo de amostra, respectivamente. Para o segundo estágio: $F_{2,44} = 549,6$ e $F_{4,44} = 775,2$ para a taxa e o tipo de amostra, respectivamente. Além disso, a interação entre os fatores também foi considerada relevante estatisticamente: $F_{8,44} = 145,4$ e $F_{8,44} = 87,4$ para o primeiro e o segundo estágio, respectivamente;

Figura 43 - Valores do parâmetro K^* para os dois estágios de cristalização das diferentes amostras de PP rec., segundo o modelo de Avrami modificado



Fonte: O autor, 2018.

c) O procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak revelou que: (i) Considerando as taxas de aquecimento/resfriamento usadas, as amostras de PP rec. e PP rec./OSU/8 e PP rec./OMAM/8 e PP rec./OCB/8 foram equivalentes quanto ao parâmetro K^*_1 em 6°C/min e 12°C/min; e, (ii) Considerando as amostras individuais, PP rec./8 exibiu

K^*_1 equivalente em 6°C/min e 12°C/min, enquanto PP rec./OSU/8 demonstrou igual equivalência em 3°C/min e 6°C/min; e,

d) O procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak revelou que: (i) Considerando as taxas de aquecimento/resfriamento usadas, as amostras de PP rec./OMAM/8 e PP rec./OCB/8 foram equivalentes quanto ao parâmetro K^*_2 em 6°C/min e 12°C/min. Por sua vez, K^*_2 foram equivalentes para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU/8 em todas as taxas investigadas; e, (ii) Considerando as amostras individuais, PP rec./8 e PP rec./OSU/8 exibiram K^*_2 equivalentes em 3°C/min e 6°C/min e 6°C/min e 12°C/min.

O parâmetro K^* corrobora a ação dos óleos vegetais já discutida durante a análise do parâmetro *n*. Novamente, OSU parece não ter efeito relevante sobre a cristalização não-isotérmica equiparando-se estatisticamente ao que ocorre com o PP rec./8. Assim sendo, podemos inferir que OSU não atua sobre a taxa de nucleação e a taxa de crescimento dos cristais.

Em contrapartida, OMAM e OCB parecem atuar de maneira similar em relação ao parâmetro K^*. Ambos os óleos vegetais, embora não induzam maior cristalinidade na amostra de PP rec. (veja a Tabela 13), uma vez incorporados ao termoplástico, permitem que os cristais não somente apresentem morfologia similar, mas que também que sejam nucleados e cresçam em taxas similares.

O processo de cristalização ocorre abaixo da temperatura de fusão ($\mathbf{T_m}$) e acima da temperatura de transição vítrea ($\mathbf{T_g}$). A vibração molecular está associada à capacidade de ocorrer a cristalização: muita vibração impede a estabilização e o crescimento dos núcleos de cristais. Por outro lado, com pouca vibração molecular, as moléculas não têm capacidade de deslocamento para gerar as regiões ordenadas. Portanto, existem dois importantes fatores a serem controlados durante este processo: taxa de nucleação (envolve o surgimento e a estabilização do mesmo) e a taxa de crescimento do cristal a partir do núcleo estabilizado. Além disso, quando a massa cristaliza acima de uma determinada porcentagem, ela não tem mais capacidade de fluir viscosamente. (MANRICH, 2005).

De acordo com AKCELRUND (2007), as condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização influenciam conjuntamente as características do sistema resultante, entre as quais temos: as dimensões dos cristalitos; o grau de cristalinidade; a estrutura dos

cristalitos e das regiões interfaciais ou amorfas; e, finalmente, a superestrutura ou morfologia. Ao mesmo tempo, segundo RABELLO (2000) e LESSA (2015), o que força a cristalização a ocorrer no polímero fundido em resfriamento é o abaixamento da energia livre termodinâmica associada com a transformação. Contudo, uma barreira finita de energia de ativação, correspondente à criação de uma superfície, deve ser superada para ocorrer esta mudança. Quando se atinge a energia livre máxima o núcleo está consolidado, não sendo mais facilmente destruído pelo movimento térmico.

O polipropileno reciclado utilizado nesta Dissertação já apresenta um considerável teor de carga, o qual, segundo o fabricante, está em torno de 40%. Tal condição já torna, por si só, o processo de cristalização mais difícil de ser conduzido – basta observa o valor do parâmetro χ_c da Tabela 13 para o PP rec., o qual encontra-se na faixa de 30% a 32% para as condições de análise e taxas de aquecimento/resfriamento usadas.

A adição dos óleos vegetais, portanto, não traz qualquer ganho adicional para a cristalização do termoplástico, pois verificou-se porcentagens de cristalização ainda mais baixas (menores $\%\chi_c$, particularmente para OSU, encontrados na Tabela 13). No entanto, a composição química específica de cada óleo vegetal pode, ao ter conferido papel antioxidante aos mesmos, ter influenciado na proporção de macromoléculas que sofreram cisão através dos mecanismos combinados de degradação (termomecânica e termo-oxidativa).

Isso poderia justificar o porquê das amostras de PP rec./OCB/8ePP rec./OMAM/8 exibirem uma morfologia de cristais similar e mais complexa do que a morfologia encontrada em PP rec./8, embora as custas de valores de K^*_1mais elevados que os da amostra de PP rec. Ao mesmo tempo, as espécies químicas geradas pela ação do OSU parecem não ter similar efeito sobre o mecanismo envolvido na cristalização, pois as características do processo foram similares ao do polipropileno degradado (PP rec./8).

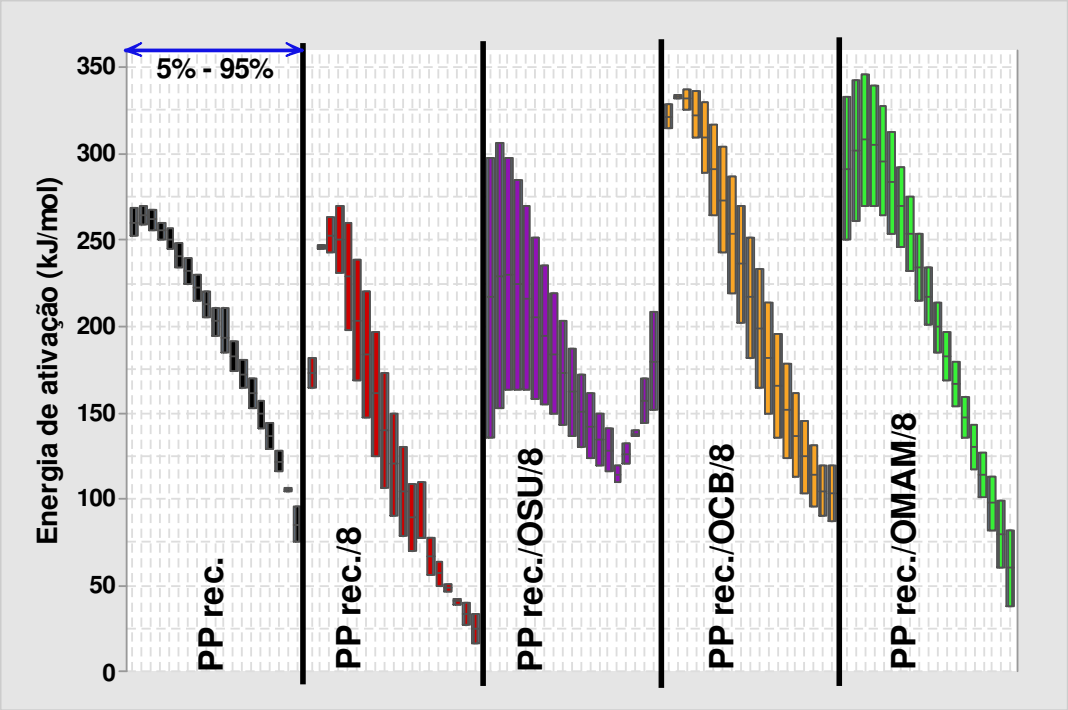
Na análise de DSC, a energia de ativação do processo de cristalização pode ser determinada pelo método diferencial de isoconversão proposto por Friedman (SAENGSUWAN *et al*., 2011) e representado pela Equação 17.

$$\ln\left(\frac{d\chi_t}{dt}\right) = \ln\left[A.f(\chi_t)\right] - \frac{E_a}{RT} \qquad (17)$$

onde: **A** é um fator pré-exponencial; **R** é a constante dos gases ideais, 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; e, $\mathbf{f(\chi_t)}$ é um modelo hipotético de cristalização. Para um determinado valor de cristalinidade relativa, χ_t, a inclinação da reta gerada pelo gráfico $\mathbf{ln[d\chi_t/dt]}$ vs. **1/T** determina $\mathbf{E_a/R}$. Na

Figura 44, a energia de ativação do processo de cristalização (faixa 5 % ≤χ_c ≤ 95 %) é apresentada.

Figura 44 - Energia de ativação para o processo de cristalização das diferentes amostras de PP rec



Nota: Faixa de 5% a 95% de χ_c. Valores determinados pelo método diferencial de isoconversão proposto por Friedman.
Fonte: O autor, 2018.

Os valores experimentais de E_a encontrados para as diferentes amostras de PP rec. foram avaliados com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™. O teste *t* ou o teste de postos sinalizados de Wilcoxon, para um intervalo de confiança de 95%, foi aplicado aos dados experimentais da Figura 44. Desta forma, determinou-se o intervalo de confiança para a média dos valores de E_a conforme sumarizado na Tabela 14.

Tabela 14 - Intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de cristalização não-isotérmico das diferentes composições de PP rec.

Amostra	Energia de ativação (kJ/mol)[a]
PP rec.[b]	180,85 – 224,50
PP rec./8[b]	78,79 – 164,93
PP rec./OCB/8[b]	178,47 – 264,10
PP rec./OMAM/8[c]	184,60 – 229,71
PP rec./OSU/8[c]	149,42 – 172,17

Legenda: (a) - Para um intervalo de confiança de 95%; (b) - Teste de postos sinalizados de Wilcoxon (hipótese de normalidade dos dados, teste de Shapiro-Wilk, falha: $p < 0,050$); (c) - Teste t para amostra única.
Fonte: O autor, 2018.

Após o teste de Shapiro-Wilk atestar que a normalidade dos dados experimentais foi violada ($p \leq 0,050$), o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (KW) foi implementado em conjunto com o procedimento de comparações múltiplas (teste *post-hoc*) denominado teste de Tukey[26]. Os resultados permitiram concluir que:

a) Considerando-se o intervalo de confiança de 95%, a amostra de PP rec. e as amostras de PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais (OCB, OMAM e OSU) apresentaram valores de energia de ativação para o processo de cristalização não-isotérmico estatisticamente diferentes da amostra de PP rec./8;
b) A amostra de PP rec. contendo OCB apresentou valores de Ea estatisticamente diferentes dos da amostra de PP rec. contendo OSU;
c) Considerando-se o intervalo de confiança de 95%, a amostra de PP rec. e as amostras de PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais (OCB, OMAM e OSU) apresentaram valores de energia de ativação para o

[26]O Teste proposto por Tukey (1953) é também conhecido como teste de Tukey da diferença honestamente significativa (*honestly significant difference*)(HSD) e teste de Tukey da diferença totalmente significativa (*wholly significant difference*) (WSD). É um teste exato em que, para a família de todas as $c = \frac{1}{2}k(k-1)$ comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes (FWER) é exatamente α (e o intervalo de confiança é exatamente 1-α). Métodos de comparações múltiplas exatos são raros. O teste de Tukey tem sido mostrado analiticamente ótimo, no sentido que, entre todos os procedimentos que resultam em intervalos de confiança com mesmo tamanho para todas diferenças duas a duas com coeficiente de confiança da família de pelo menos $1 - \alpha$, o teste de Tukey resulta em intervalos menores. Isso quer dizer que, se a família consiste em todas comparações duas a duas e o teste de Tukey pode ser usado, ele resultará em intervalos menores que qualquer outro método de comparação múltipla de uma etapa. Fonte: http://www.portalaction.com.br/anova/31-teste-de-tukey.

processo de cristalização não-isotérmico estatisticamente equivalentes; e,

d) A amostra de PP rec. contendo OMAM apresentou valores de Ea estatisticamente equivalentes aos das amostras de PP rec. contendo OSU ou OCB.

Embora não tenham sido agentes nucleantes para o polipropileno reciclado, os dados experimentais de E_a parecem corroborar a hipótese de que a composição química específica de cada óleo vegetal produziu efeito na morfologia e complexidade dos cristais. Ao interferir no mecanismo de degradação do PP rec., os óleos produziram uma alteração das quantidades de espécies intermediárias (R* e/ou ROO*) e, provavelmente, fizeram novas espécies químicas surgirem. Desta maneira, os óleos vegetais aproximaram os valores de E_a aos do PP rec., porém introduziram variáveis inéditas e adversas ao processo de cristalização não-isotérmico (mecanismos de nucleação e crescimento de cristais diferenciados) conforme discutido na análise do modelo de Avrami modificado.

3.5 Resistência à tração das composições de polipropileno reciclado

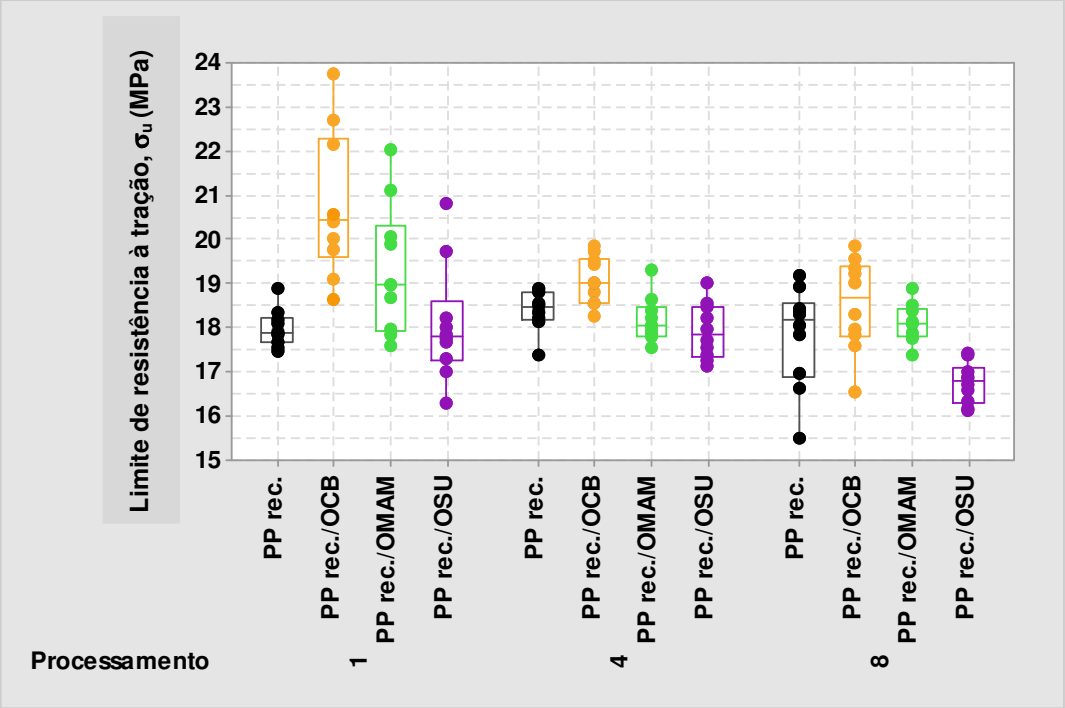
Nesta última seção, o efeito dos óleos vegetais sobre a propriedade de resistência à tração do PP rec. foi avaliado.

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 (P). Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais. O ensaio de tração também é bastante utilizado como teste para o controle das especificações da entrada de matéria-prima (GARCIA et al., 2000).

Entre os principais parâmetros obtidos a partir do ensaio de tração temos: **o módulo de elasticidade (E), o limite de resistência à tração (σ_u) e o limite de escoamento (σ_e)**. Os resultados fornecidos pelo ensaio são fortemente influenciados pela temperatura, pela velocidade de deformação, pela anisotropia do material, pelo tamanho de grão, pela porcentagem de impurezas, bem como pelas condições ambientais (GARCIA et al., 2000). Na

Figura 45, os dados experimentais para o limite de resistência à tração (σ_u) das diferentes composições de PP rec., em função do número de processamentos, são apresentados.

Figura 45 - Limite de resistência à tração (σ_u) para as diferentes composições de PP rec. em função do número de processamentos.



Fonte: O autor, 2018.

Os dados experimentais de σ_u foram avaliados com auxílio dos programas MINITAB 17®™ e SigmaPlot 12.0®™. A análise de variância (ANOVA) de dois fatores foi implementada. Escolheu-se como fator 1, o número de processamentos (3 níveis: 1, 4 e 8); o fator 2 foi definido como o tipo de amostra (4 níveis: PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OMAM e PP rec./OSU).

Em um nível de confiança de 95%, o teste de normalidade, Shapiro-Wilk, e o teste de igualdade de variâncias foram falhos ($p < 0{,}050$) para os dados. O procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi implementado e os resultados foram:

a) O fator processamento, assim como o fator de interação entre os fatores processamento e tipo de amostra, foi de pequena relevância estatística para a explicação dos resultados experimentais. O fator processamento apresentou $F_{2,119} = 2,96$ ($p = 0,056$), enquanto o fator de interação exibiu $F_{6,119} = 2,76$ ($p = 0,008$);
b) O fator tipo de amostra apresentou maior impacto sobre a variável σ_u. De acordo com a análise estatística, $F_{3,119} = 16,34$ ($p < 0,001$);
c) Considerando apenas a influência do número de processamentos, globalmente, não houve diferença estatística significativa, em um nível de confiança de 95%, entre os processamentos 1 e 4 e 4 e 8, apenas entre os processamentos 1 e 8;
d) Considerando apenas a influência do tipo de amostra, globalmente, houve diferença estatística significativa, em um nível de confiança de 95%, entre a amostra de PP rec./OCB e todas as demais amostras de PP rec. Além disso, a amostra PP rec./OMAM também apresenta diferença estatística significativa em relação à amostra PP rec./OSU;
e) Para uma única etapa de processamento, a amostra de PP rec./OCB é diferente estatisticamente, em um nível de confiança de 95%, de todas as demais amostras de PP rec. Ao mesmo tempo, PP rec./OMAM é diferente estatisticamente, em um nível de confiança de 95%, das amostras de PP rec. e PP rec./OSU;
f) Após 4 ciclos de processamento, não foram detectadas diferenças significativas, em um nível de confiança de 95%, para os valores de σ_u apresentados pelas amostras de PP rec.;
g) Após 8 ciclos de processamento, houve diferença estatisticamente significativa, em um nível de confiança de 95%, entre as amostras de PP rec./OCB e PP rec./OSU e PP rec./OMAM e PP rec./OSU; e,
h) Para a amostra de PP rec., em ausência de óleo vegetal, a variável σ_u não apresentou diferença estatisticamente significativa, em um nível de confiança de 95%, entre os processamentos. Por sua vez, a amostra PP rec./OCB, da mesma forma que a amostra PP rec./OMAM, apresentou valores de σ_u equivalentes, em um nível de confiança de 95%, entre os processamentos 4 e 8. Finalmente, a amostra PP rec./OSU exibiu σ_u

equivalentes, em um nível de confiança de 95%, entre os processamentos 1 e 4.

De forma geral, a análise estatística dos dados experimentais de σ_u permitiu inferir que, em apenas 8 ciclos de processamento, a ação dos óleos vegetais como potenciais agentes antioxidantes não é perfeitamente demonstrada. A amostra de PP rec. não exibiu diminuição apreciável da propriedade mecânica de resistência à tração para configurar uma extensiva degradação termomecânica. Da mesma forma, as amostras de PP rec. contendo os diferentes óleos vegetais também acabam por mostrar valores de σ_u praticamente constantes entre os ciclos de extrusão.

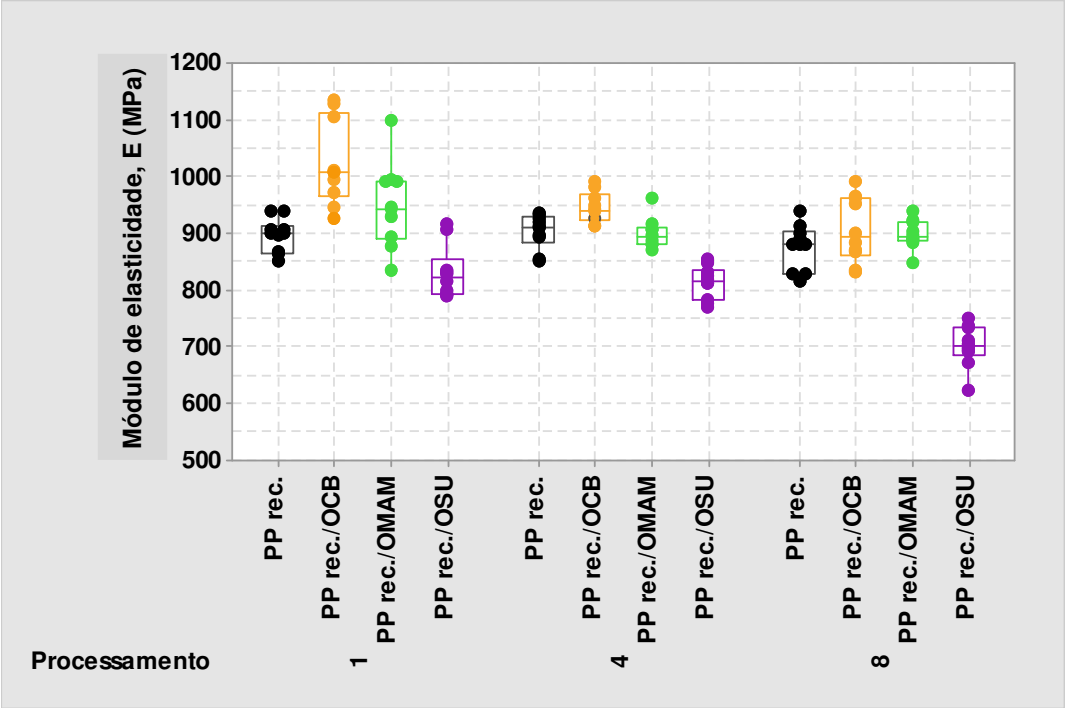
Talvez a escolha por uma extrusora monorosca para o processamento, onde as taxas de cisalhamento são menores dos que as de uma extrusora de rosca dupla, aliada as condições de temperatura selecionadas para as diferentes zonas do equipamento, sejam os fatores hipotéticos para degradação termomecânica pouco expressiva alcançada para o PP rec.

Observando apenas os dados de σ_u encontrados, a ação dos óleos vegetais está mais condicionada ao papel de auxiliar de processamento. Os óleos não apenas trouxeram uma melhor homogeneidade no aspecto visual do extrudado, verificado in loco, mas também podem ter trazido uma melhor dispersão da carga contida no PP rec. (segundo o fabricante, em torno de 40% de negro de fumo). Esta hipótese poderia explicar os resultados de σ_u encontrados, sobretudo no primeiro processamento. Em particular, o óleo de castanha do Brasil (OCB) foi o que exibiu a maior capacidade de "plastificante externo" e/ou lubrificante (redução da fricção externa com o equipamento e redução da fricção interna, diminuição da viscosidade do fundido).

Na Figura 46 são apresentados os dados do módulo de elasticidade (E) para as diferentes composições de PP rec., em função do número de processamentos por extrusão.

Os dados experimentais de E foram avaliados com auxílio dos programas MINITAB 17®™e SigmaPlot 12.0®™. Novamente, a análise de variância (ANOVA) de dois fatores foi implementada. Escolheu-se como fator 1, o número de processamentos (3 níveis: 1, 4 e 8); enquanto, o fator 2 foi definido como o tipo de amostra (4 níveis: PP rec., PP rec./OCB, PP rec./OMAM e PP rec./OSU).

Figura 46 - Módulo de elasticidade (E) para as diferentes composições de PP rec. em função do número de processamentos



Fonte: O autor, 2018.

Em um nível de confiança de 95%, embora a normalidade dos dados experimentais, teste de Shapiro-Wilk, tenha sido validada ($p = 0,088$), o teste de igualdade de variâncias foi falho ($p < 0,050$) para os dados. O procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi implementado e os resultados foram:

a) Os fatores individuais, número de processamentos e tipo de amostra, assim como o fator de interação entre processamento e amostra foram considerados relevantes do ponto de vista estatístico, ou seja, exerceram influência sobre os resultados de E obtidos. $F_{2,119}= 31,91$ ($p < 0,001$) para o número de processamentos; $F_{3,119}= 84,23$ ($p < 0,001$) para o tipo de amostra; e, $F_{6,119}= 5,27$ ($p < 0,001$).
b) Tanto para o processamento quanto para o tipo de amostra, globalmente, as amostras mostraram-se diferentes estatisticamente para um intervalo de confiança de 95%.

c) Considerando o fator número de processamentos verificou-se, em um intervalo de confiança de 95%, que: em um ciclo de extrusão, os valores de E foram considerados estatisticamente diferentes entre todas as amostras de PP rec.; em quatro e oito ciclos de extrusão, apenas a amostra de PP rec./OSU mostrou-se diferente das demais;
d) Considerando o fator tipo de amostra verificou-se, em um intervalo de confiança de 95%, que: a amostra de PP rec. apresentou valores experimentais para o módulo E equivalentes estatisticamente, independentemente do número de ciclos de extrusões; a amostra de PP rec./OCB, assim como a amostra de PP rec./OMAM, exibiu equivalência estatística para os valores de E em 4 e 8 ciclos de extrusão. Por sua vez, a amostra de PP rec./OSU demonstrou valores de E equivalentes em 1 e 4 ciclos de extrusão.

Mais uma vez, a análise estatística dos dados experimentais de então permitiu inferir a ação dos óleos vegetais como potenciais agentes antioxidantes. À exemplo da discussão anterior sobre σ_u, a amostra de PP rec. não exibiu diminuição apreciável da propriedade mecânica de resistência à tração para configurar uma degradação termomecânica significativa.

A plasticização altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral, verifica-se um aumento na elongação e diminuição na resistência à tração e módulo elástico. Em baixos teores pode-se ter aumento na resistência à tração devido ao fenômeno de antiplastificação. Quando se requer do material rigidez e resistência, é conveniente se manter o teor de plastificante o mais baixo possível, isto é, adicionar só o necessário para se ter a flexibilidade e a processabilidade desejadas(RABELLO, 2000).

Tenta-se explicar a antiplastificação através da plastificação intraestrutural, na qual as moléculas de plastificante são fisicamente adsorvidas nas interfaces das estruturas dos polímeros. Neste caso, o plastificante atua como uma substância ativadora de superfície, formando camadas de adsorção. Estas camadas exercem a função de um lubrificante, facilitando a deslocação mútua das estruturas, favorecendo a orientação, o que aumenta a resistência mecânica. Mesmo assim há uma redução na temperatura de transição vítrea. Outras possíveis explicações para o fenômeno seriam a formação de cristalitos, possibilitada pela maior liberdade de movimento das macromoléculas e/ou interações polares fortes entre os componentes, atuando assim como reticuladores físicos (RABELLO, 2000).

A amostra de PP rec. contendo o óleo de castanha do Brasil (OCB) apresentou valores de módulo de elasticidade (E) superiores aos do PP rec., particularmente após o primeiro ciclo de processamento. Ao mesmo tempo, similar comportamento também foi verificado para o óleo de mamona (OMAM) quando incorporado ao PP rec. Por sua vez, o óleo de semente de uva (OSU) diminuiu o módulo do PP rec. ainda no primeiro processamento, o que é um fruto da maior quantidade adicionada (4 phr contra 1 phr dos demais óleos). Tais observações parecem corroborar o hipotético papel de plastificante "externo" atribuído aos óleos vegetais.

A ação lubrificante dos óleos, como já discutido, foi comprovada pela observação in loco durante o processamento – houve a formação de um filme desmoldante entre o equipamento e a massa polimérica, o que possibilitou o escorregamento do polímero, dificultou a extrusão e exigiu o ajuste das quantidades de óleo incorporado.

CONCLUSÃO

Os óleos vegetais de semente de uva (OSU), castanha do Brasil (OCB) e mamona (OMAM) incorporados ao polipropileno reciclado (PP rec), foram avaliados por meio das técnicas de análise térmica e demais técnicas apresentadas nesta dissertação e os resultados encontrados permitiram concluir que:

a) Os óleos no geral atuaram como plastificante externo, haja vista os efeitos observados nas análises de MFI e nos ensaios de tração das amostras;
b) Os óleos apresentaram em todos os casos, com maior ou menor intensidade um efeito antioxidante durante a termo-oxidação do polipropileno reciclado. Após oito extrusões consecutivas, os dados termográficos demonstram um incremento nos valores de T_M, T_{endset} e $t_{1/2}$. Além disso houve uma mudança no perfil da primeira derivada da curva termogravimétrica obtida por DTG.
c) O polipropileno reciclado utilizado nesta dissertação apresenta um considerável teor de carga, o qual, segundo o fabricante, está em torno de 40%. Tal condição já torna, por si só, o processo de cristalização mais difícil de ser conduzido. A adição dos óleos vegetais, portanto, não traz qualquer ganho adicional para a cristalização do termoplástico, pois verificou-se porcentagens de cristalização ainda mais baixas com a adição dos mesmos ao polipropileno reciclado.

REFERÊNCIAS

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

AFINKO. Soluções em polímeros – ensaios reológicos. Disponível em: http://afinkopolimeros.com.br/servicos/ensaios-laboratoriais/ensaios-reologicos/. Acesso em: 21 abr. 2018.

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

AKCELRUD, L. O estado cristalino. In: _____. Fundamentos da ciência dos polímeros. São Paulo: Manole, 2007. Cap. 3, p.108-168.

ALMEIDA, C. H. T.; AMORIM, H.; CASTELLETTI, C. E. M.; PERES, S. Caracterização dos coprodutos do processamento do biodiesel de mamona para geração de energia térmica e elétrica. Biodiesel, o novo combustível do Brasil. Disponível em: http://www.cnpa.embrapa.br. Acesso em: 15 dez. 2017.

ANDRADE, M. A.; CARDOSO, M. G.; BATISTA, L. R.; MALLET, A. C. T.; MACHADO, S. M. F. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. Revista Ciência Agronômica, v. 43, n. 2, p. 399-408, 2012.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: Uma breve revisão. Revista do Instituto Adolfo Lutz, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

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

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F.; BATISTA, F. A. S.; BELTRÃO, N. E. M.; SOARES, J. J.; VIEIRA, R. M.; MOREIRA, J. A. N. Recomendações técnicas para o cultivo da mamoneira (*Ricinus Communis* L.) no nordeste do Brasil. Embrapa, 1997. Circular técnica, n°25.

BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do tipo de elemento de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 2, p. 90-99, 2000.

BELTRÃO, N. E. M. Torta de Mamona (*Ricinus Communis* L.): Fertilizante e Alimento. Campina Grande, PB: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2002. Comunicado Técnico, 171.

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

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. 2.ed. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2005.

BUDRUGEAC, P. The evaluation of the non-isothermal kinetic parameters of the thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials: its use and abuse. Polymer Degradation and Stability, v.71(1), p.185-187, 2001.

CACÉRES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos voláteis. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.19(1), p. 79-84, 2009.

CALCAGNO, C. I. W. Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2007.

CANEVAROLO Jr., S V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Carlos, SP: Artliber, 2004.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. Forças intermoleculares, líquidos e sólidos. In: _____. Química. 11ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. Cap. 11.

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

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(1), p.27-32, jan.-mar. 2006.

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

[b]COSTA, T. L. Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.

[c]COSTA, F. Q. Viabilidade de uso de um misturador para a análise de propriedades reológicas de produtos alimentícios. Dissertação (Mestrado em Ciências Agronomicas) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2007.

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

DA COSTA, H. M.; ANDRADE, M. C.; LESSA, M. D.; RAMOS, V. D. Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.24(4), p.521-528, 2014.

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

DELMONDES, P. H.; FREIRE, J. M.; SCHAEFER, A. S.; AMARAL, G. A.; SILVA, M. A. Substâncias antioxidantes presentes nos vegetais. Interdisciplinar: Revista Eletrônica da Univar, v.9(1), p.1-5, 2013.

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

DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. Progress in Polymer Science, v.24(6), p.917-950, 1999.

DOĞAN, F. Thermal decomposition behavior of oligo(4-hydroxyquinoline). Polymer Engineering and Science, v.54(5), p.992-1002, 2014.

DORNAS, W. C., OLIVEIRA, T. T., RODRIGUES DAS DORES, R. G., SANTOS, A. F., NAGEM, T. J. Flavonoides: potencial terapêutico no estresse oxidativo. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v.28(3), p.241-249, 2007.

[a]DOS SANTOS, J. U. M., BASTOS, M. N. C., GURGEL, E. S. C., CARVALHO, A. C. M. *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland (Lecythidaceae): aspectos morfológicos do fruto, da semente e da plântula. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais, v.1(2), p.103-112, 2006.

[b]DOS SANTOS, O. V. Estudo das potencialidades da castanha-do-Brasil: produtos e subprodutos. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[c]DOS SANTOS, M. J. T. Aproveitamento de resíduos da indústria de óleos vegetais produzidos na Amazônia. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Pará, 2014.

DURMUS, A.; YALÇINYUVA, T. Effects of additives on non-isothermal crystallization kinetics and morphology of isotactic polypropylene. Journal of Polymer Research, v.16(5), p.489-498, 2009.

ENRÍQUEZ, G. Amazônia – Rede de inovação de dermocosméticos. Sub-rede de dermocosméticos na Amazônia a partir do uso sustentável de sua biodiversidade com enfoques para as cadeias produtivas da castanha-do-pará e dos óleos de andiroba e copaíba. Parcerias Estratégicas, v.14(28), p.51-118, 2009.

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

ESTEVES, L. L.; DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DE ANDRADE, M. C. Cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno (PP). A determinação do mecanismo através da análise termogravimétrica (TGA/DTG). In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL, 20., 2017, Nova Friburgo. ENMC e VIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais.16 a 19 de outubro de 2017, Nova Friburgo, RJ.

FERREIRA, R. M. A., FERNANDES, P. L. O., FONTES, L. O., RODRIGUES, A. P. M. S., SILVA, L. T. Antioxidantes e sua importância na alimentação. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v.5(5), número especial, p.26-30, 2010.

FILHO, A. B. C.; SOUZA, R. J.; BRAZ, L. T.; TAVARES, M. Cúrcuma: Planta medicinal, condimentar e de outros potenciais. Ciência Rural, Santa Maria, v.30(1), p.171-175, 2000.

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

GAO, Z., KANEKO, T., AMASAKI, I., NAKADA, M. A kinetic study of thermal degradation of polypropylene. Polymer Degradation and Stability, v.80(2), p.269-274, 2003.

HUANG, Y. P.; CHEN, G. M.; YAO, Z.; LI, H. W.; WU, Y. Non-isothermal crystallization behavior of polypropylene with nucleating agents and nano-calcium carbonate. European Polymer Journal, v. 41(11), p.2753-2760, 2005.

IRING, M., TÜDÖS, F. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. Progress in Polymer Science, v.15(2), p.217-262, 1990.

KERCH, G. M.; IRGEN, L. A. – Non-isothermal crystallization kinetics of filled blends of polypropylene and low-density polyethylene. Journal of Thermal Analysis, v.36(1), p.129-135, 1990.

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

LESSA, M. D. Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, Rio de Janeiro, 2015.

LIMA, R. K.; CARDOSO, M. G. – Família Lamiaceae: Importantes óleos essenciais com ação biológica e antioxidante. Revista Fitos Eletrônica, v.3(3), p.14-24, 2007.

LIU, X.; GAO, C.; SANGWAN, P.; YU, L.; TONG, Z. – Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. Journal of Applied Polymer Science, v.131(18), p.40750-40765, 2014.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes. In: _____. Introdução à estrutura e propriedades dos polímeros. São Paulo: Artliber, 2005. p.19-63.

MELO, E. A., MACIEL, M. I. S., LIMA, V. L. A. G., NASCIMENTO, R. S. – Capacidade antioxidante de frutas. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v.44(2), p.193-201, 2008.

MÜLLER, C. H. – Castanha-do-Brasil; Estudos agronômicos. EMBRAPA, Centro de Pesquisa Agropecuário do Trópico Úmido. Belém, Pará, Agosto, 1981.

MUELLER, D. Metodologia para identificação dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, RS, 2012.

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

OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A.; RAVARI, F. – Advanced isoconversional and master plots analyses on solid-state degradation kinetics of a novel nanocomposite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.111(1), p.677-683, 2013.

PLASTIMIL. Disponível em: http://plastimil.ind.br/a-empresa. Acesso em: 15 jan. 2018.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. – Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. Thermochimica Acta, v.203, p.503-514, 1992.

POKORNÝ, J. – Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? - European Journal of Lipid Science and Technology, 109, p.629-642, 2007.

QUINARÍ. Disponível em: https://www.quinari.com.br. Acesos em 15 jan. 2018.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2000.

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

[b]RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. - A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. Revista Virtual de Química, v.5(1), p.2-15, 2013.

RAMPAZZO, V. Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.

RYCHLÝ, J.; MATISOVÁ-RYCHLÁ, L.; CSOMOROVÁ, K.; JANIGOVÁ, I.; SCHILLING, M.; LEARNER, T. – Non-isothermal thermogravimetry, differential scanning calorimetry and chemiluminescence in degradation of polyethylene, polypropylene, polystyrene and poly(methy methacrylate). Polymer Degradation and Stability, v.96(9), p.1573-1581, 2011.

SAENGSUWAN, S.; SUDYODSUK, T.; TONGKASEE, P.; JUNGSUTTIWONG, S. – Non-isothermal crystallization kinetics and thermal stability of the in situ reinforcing composite films based on thermotropic liquid crystalline polymer and polypropylene. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.103(3), p.1017-1026, 2011.

SAMPER, M. D.; FAGES, E.; FENOLLAR, O.; BORONAT, T.; BALART, R. – The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, v.129(4), p.1707-1716, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SOARES, S. E. – Ácidos fenólicos como antioxidantes. Revista de Nutrição, Campinas. 15(1), p.71-81, 2002.

TANG, W.; LIU, Y.; ZHANG, H.; WANG, C. – New approximate formula for Arrhenius temperature integral. Thermochimica Acta, v.408(1-2), p.39-43, 2003.

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

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

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

VASQUEZ, A. M. A. Estudo das propriedades reológicas de propilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos elongacionais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. Reações dos Alquenos. In: _____. Química Orgânica: Estrutura e Função. 6ed Porto Alegre: Bookman, 2013. . Cap.12, p. 407-566.

[a]VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. – Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. Thermochimica Acta, v.340-341, p.53-68, 1999.

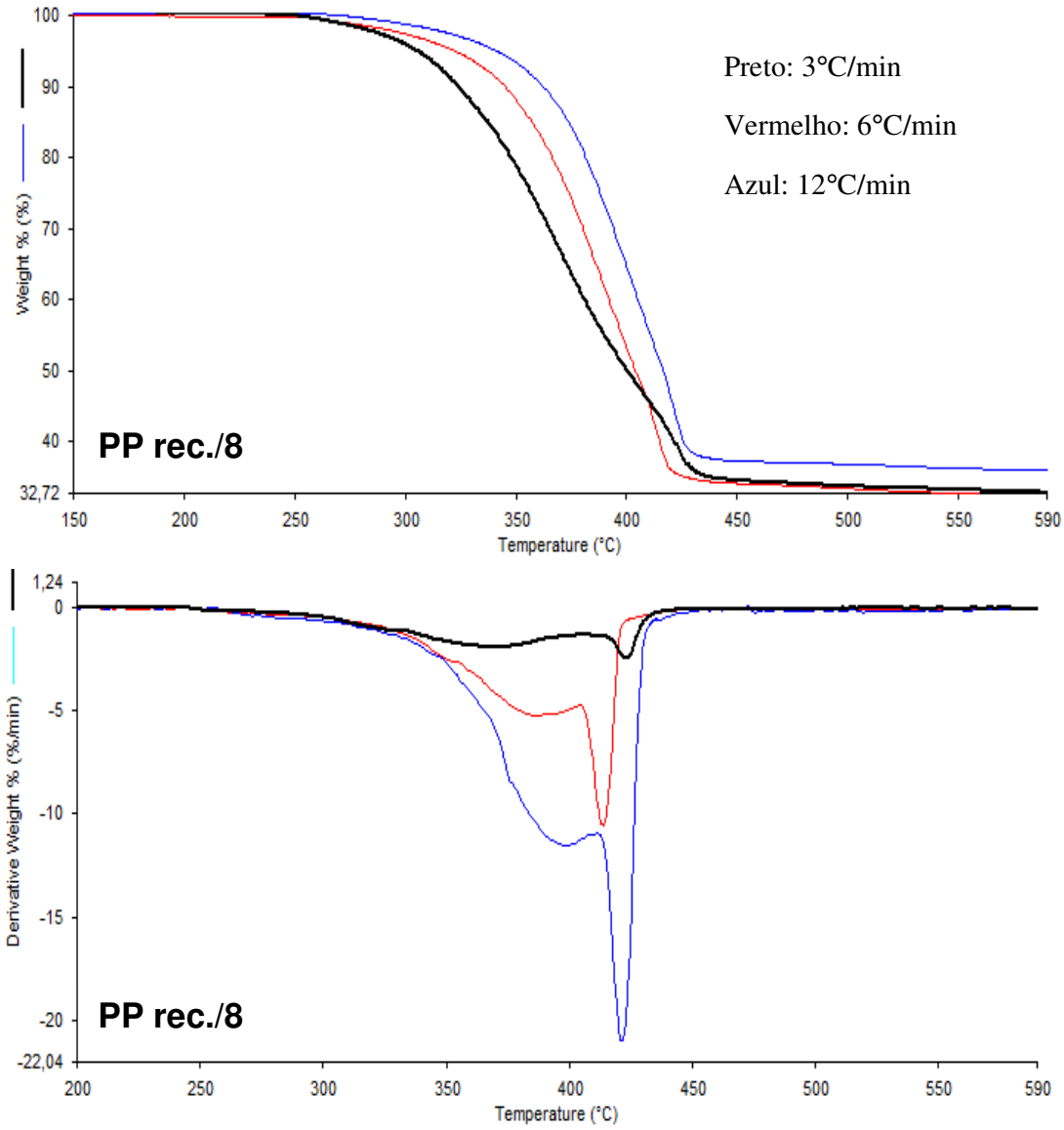
[b]VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI – Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.72(2), p.681-686, 2003.

YANISHLIEVA, N. V.; MARINOVA, E.; POKORNÝ, J. – Natural antioxidants from herbs and spices. European Journal of Lipid Science and Technology, 108, p.776-793, 2006.

ZHANG, J.; CHEN, S.; SU, J.; SHI, X.; WANG, X; XU, Z. – Non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of EAA with different acrylic acid content. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.97(3), p. 959-967, 2009.

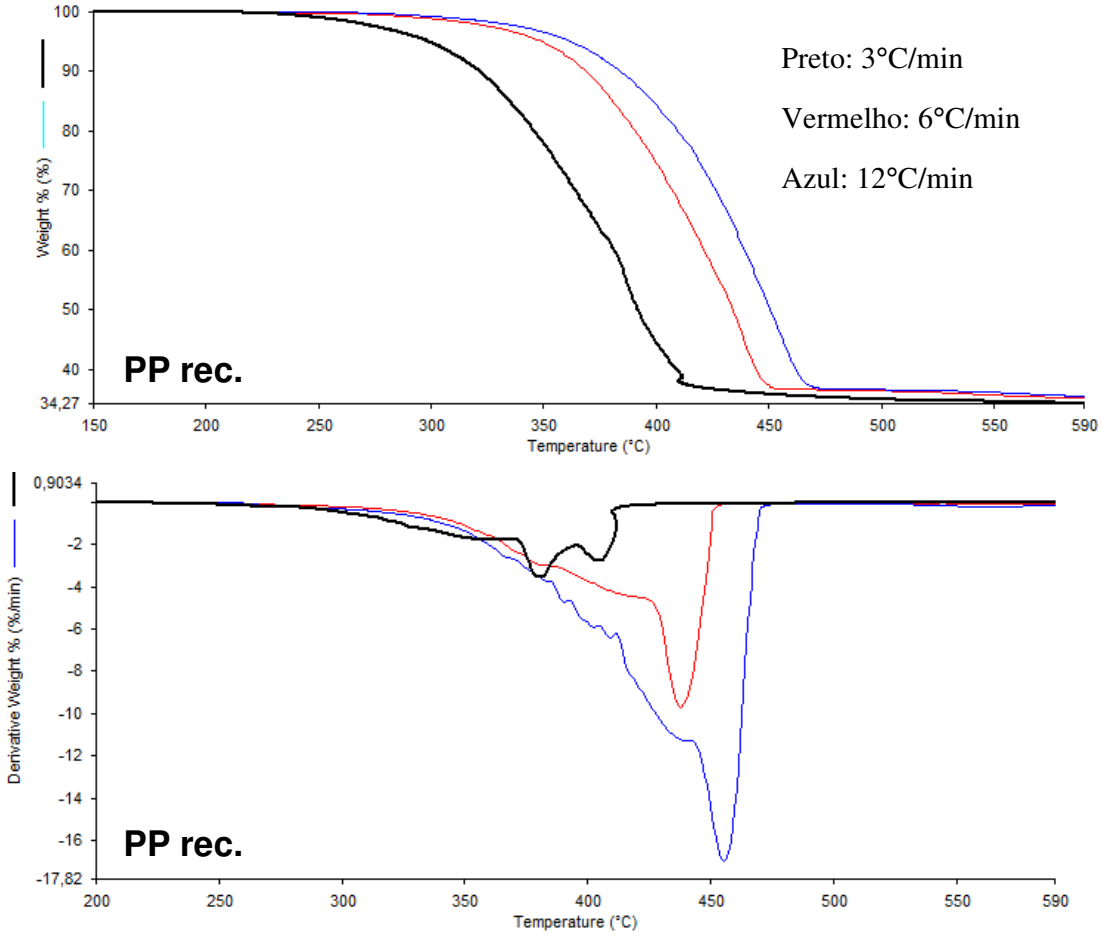
APÊNDICE A – Gráficos de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)

Figura 45 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno reciclado, após oito extrusões consecutivas - PP rec./8



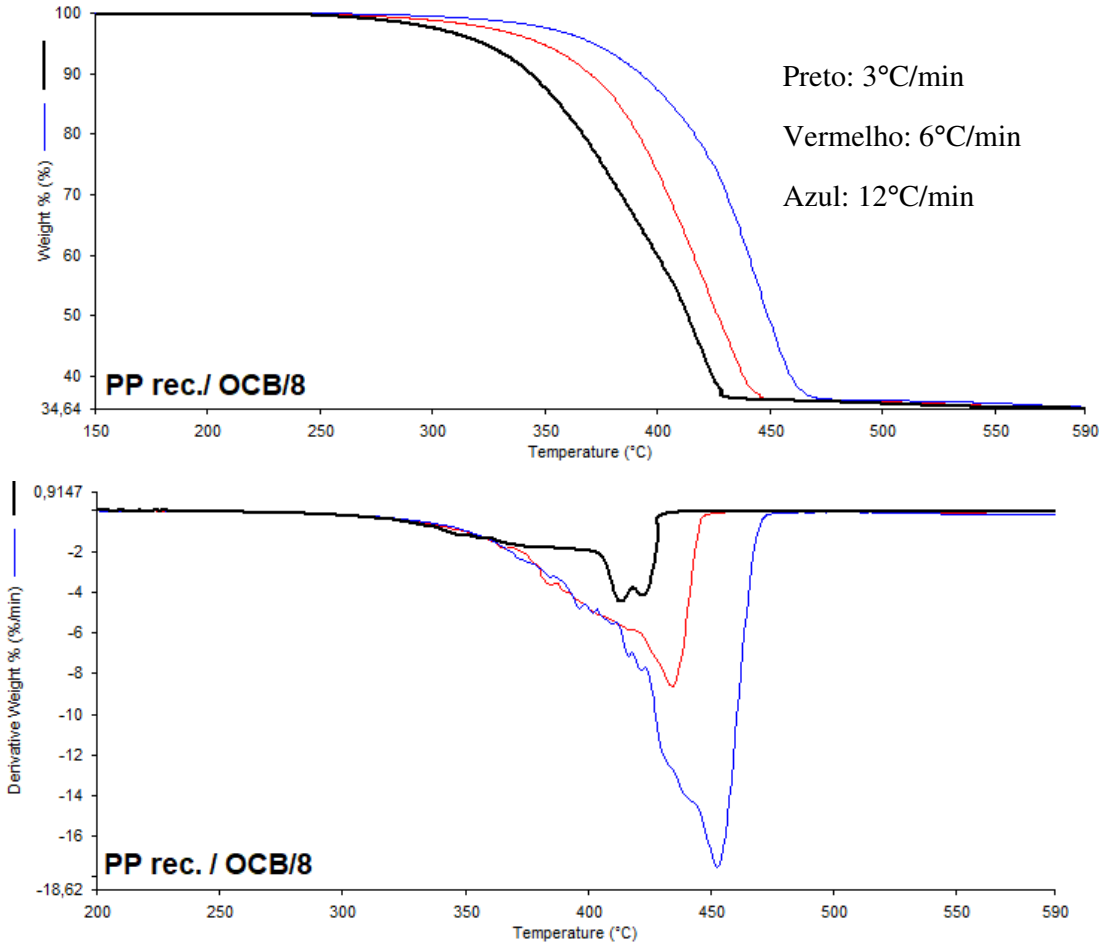
Fonte: O autor, 2018.

Figura 46 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno reciclado - PP rec.



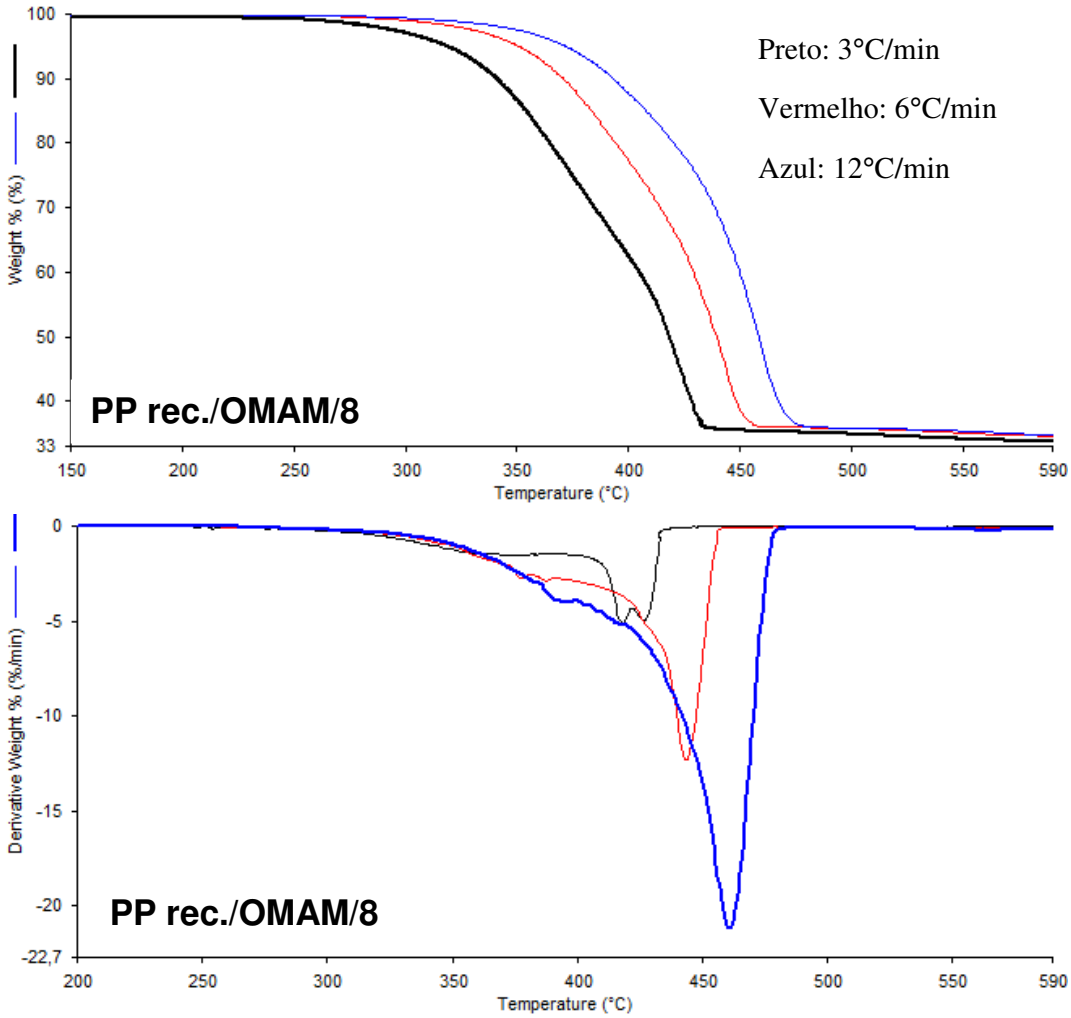
Nota: Amostras retiradas diretamente dos fardos de 25 kg enviados pela empresa Plastimil – Inovações em Compostos e Reciclados.
Fonte: O autor, 2018.

Figura 47 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo de castanha do Brasil - PP rec./OCB.



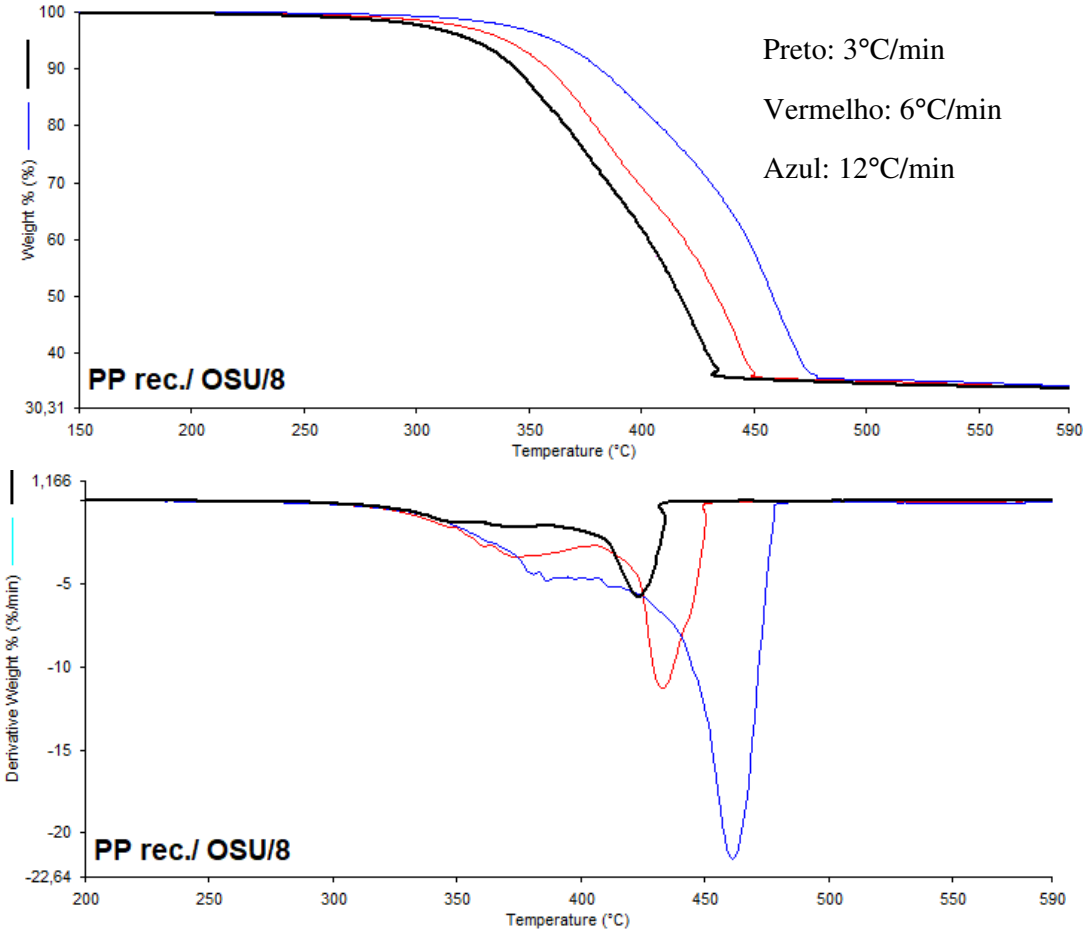
Nota: A amostra foi avaliada após oito ciclos consecutivos de processamento por extrusão.
Fonte: O autor, 2018.

Figura 48 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo mamona - PP rec./OMAM.



Nota: A amostra foi avaliada após oito ciclos consecutivos de processamento por extrusão.
Fonte: O autor, 2018.

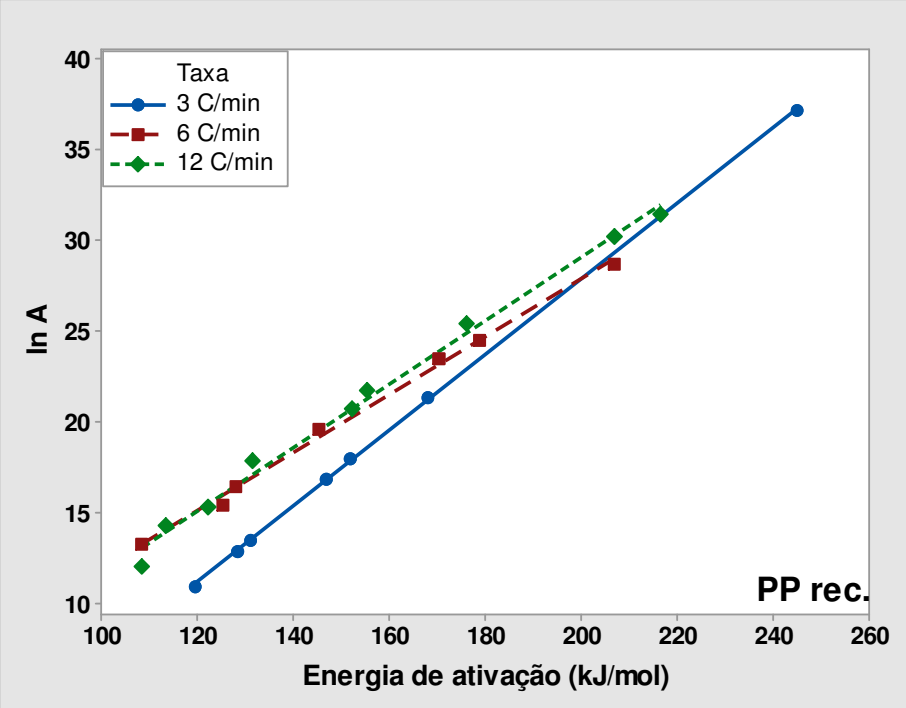
Figura 49 - Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das amostras de polipropileno contendo óleo de semente de uva - PP rec./OSU



Nota: A amostra foi avaliada após oito ciclos consecutivos de processamento por extrusão.
Fonte: O autor, 2018.

APÊNDICE B – Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP

Figura 50 - Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP (continua)



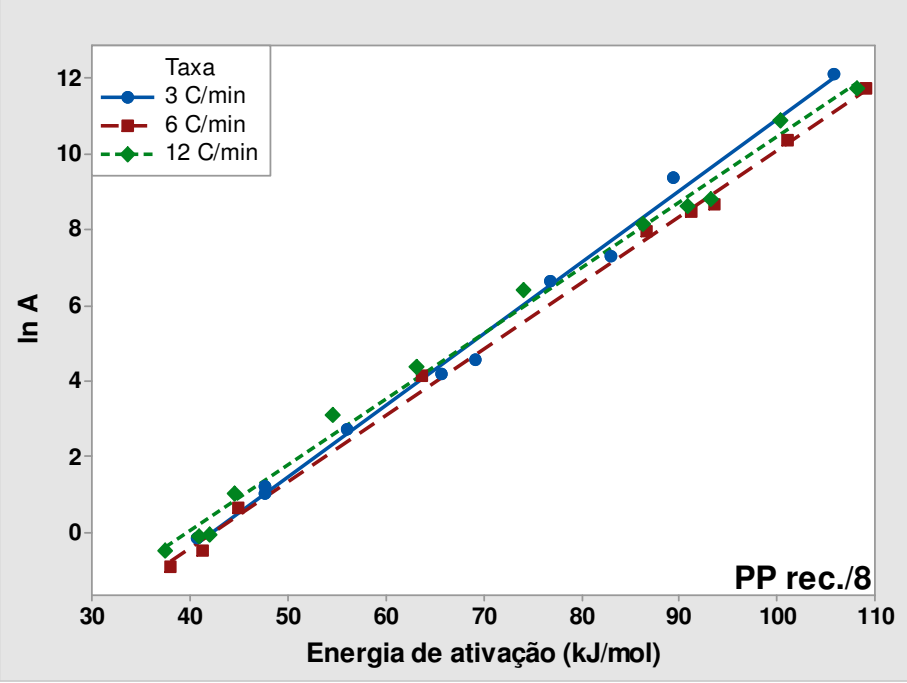
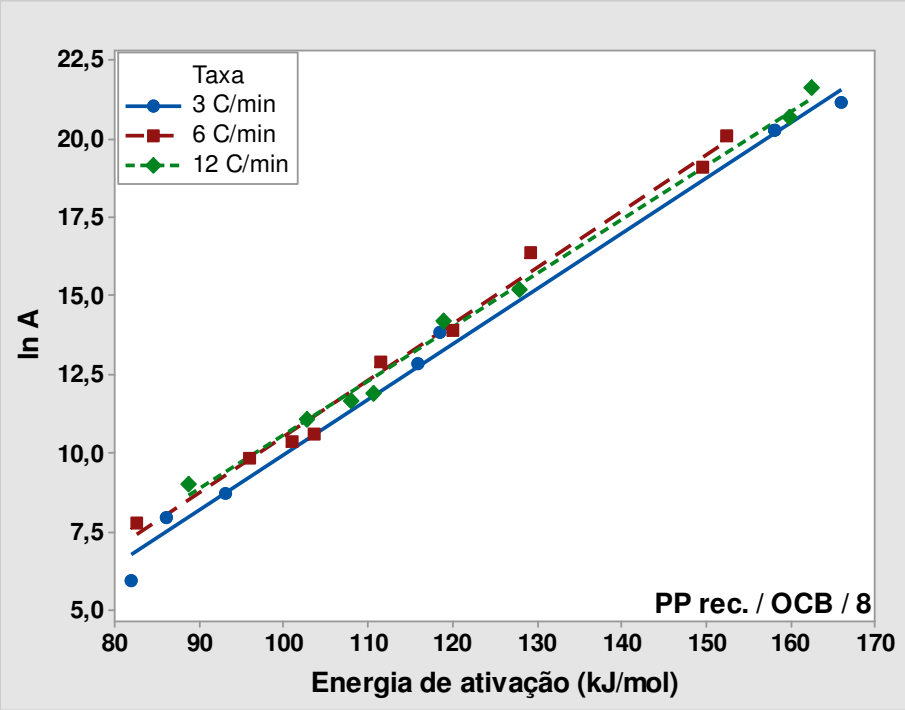


Figura 50 - Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP (continuação)



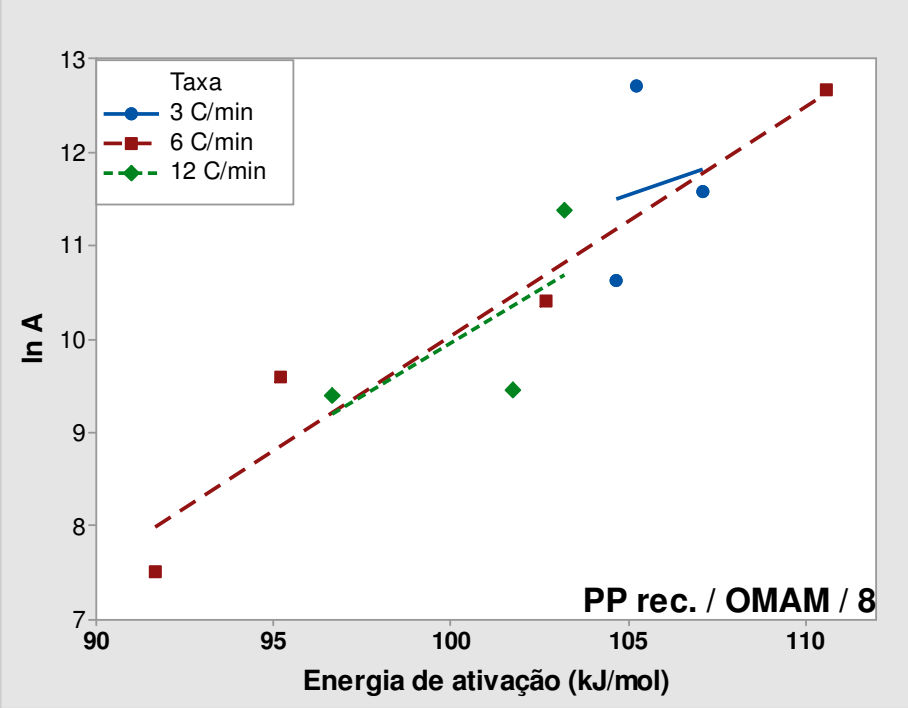
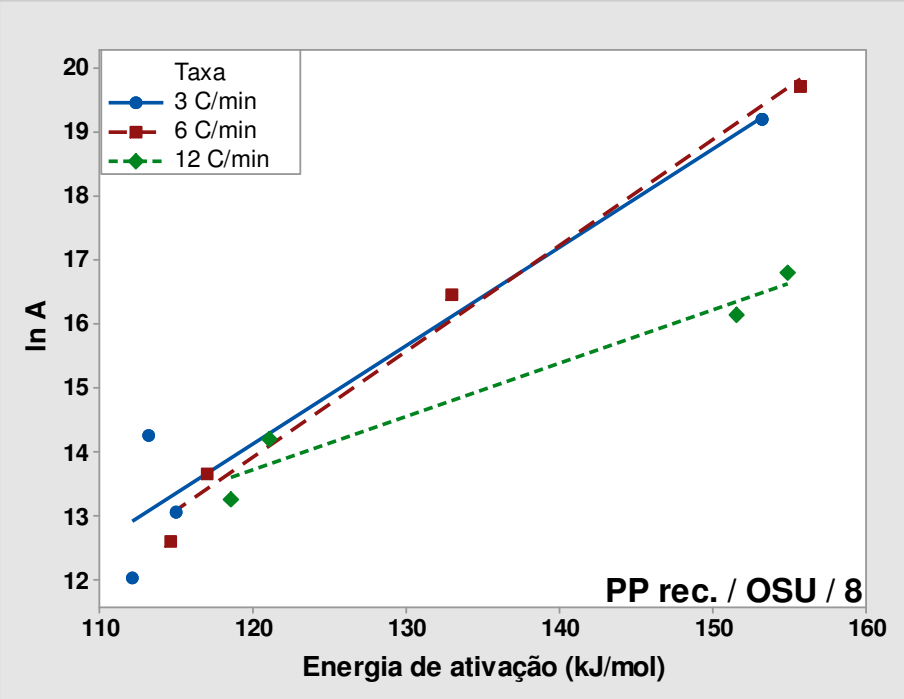


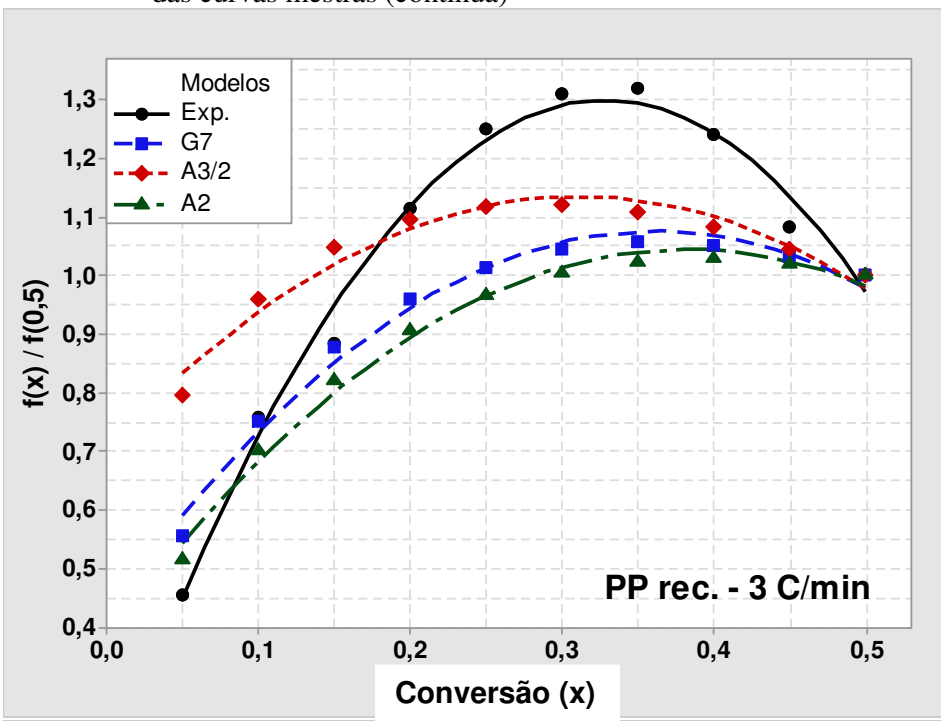
Figura 50 - Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos mediante a aplicação do método IKP (conclusão)



Nota: As diferentes amostras de PP rec., após os passos 1 e 2 da metodologia de cálculo terem sido implementados.
Fonte: O autor, 2018.

APÊNDICE C - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras

Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continua)



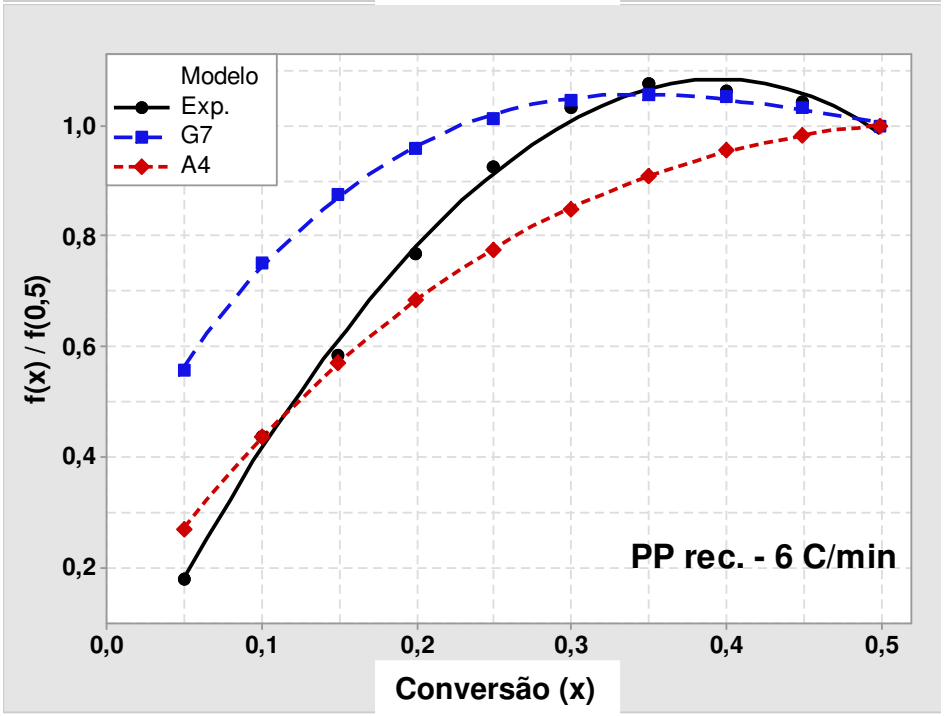
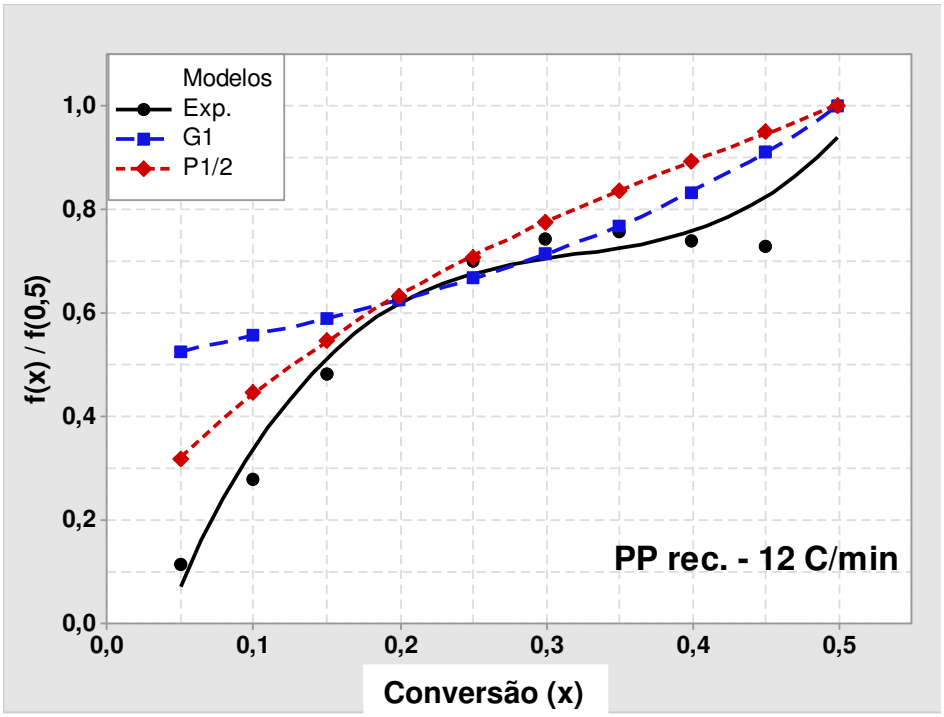


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



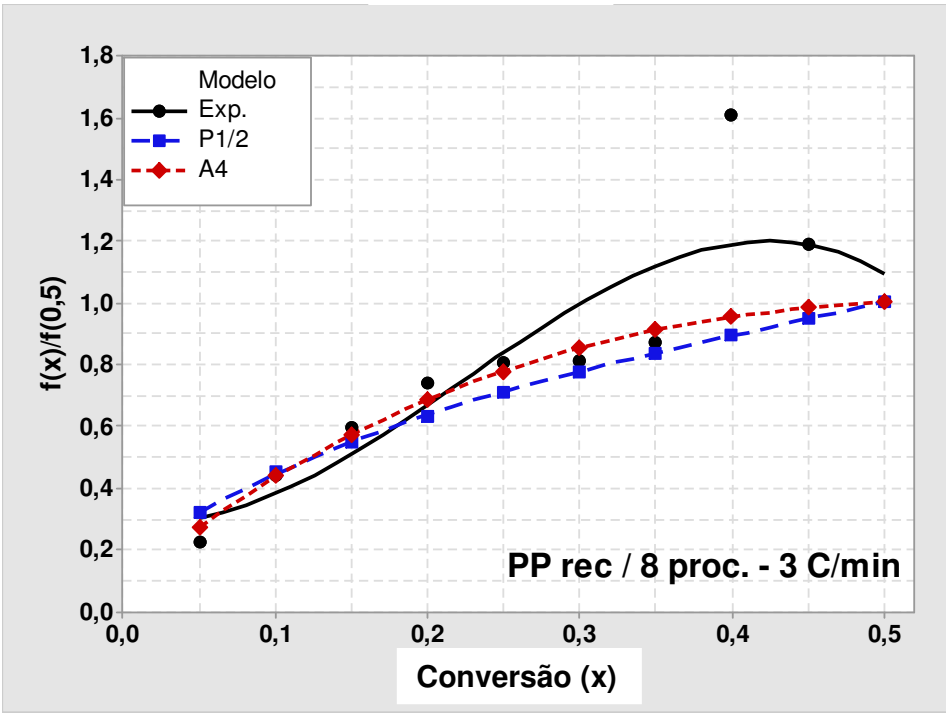
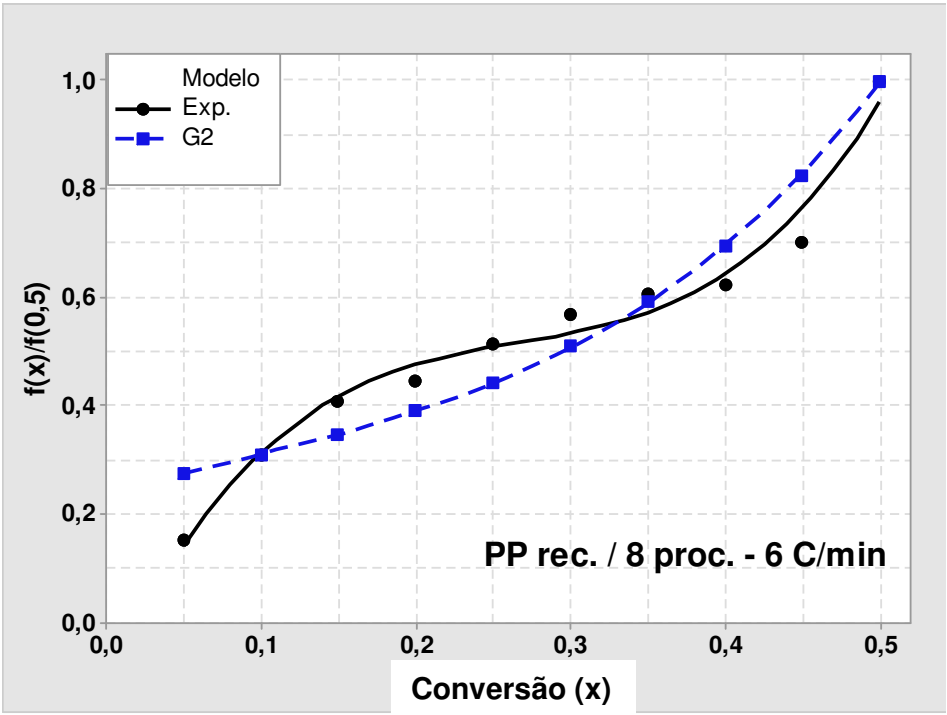


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



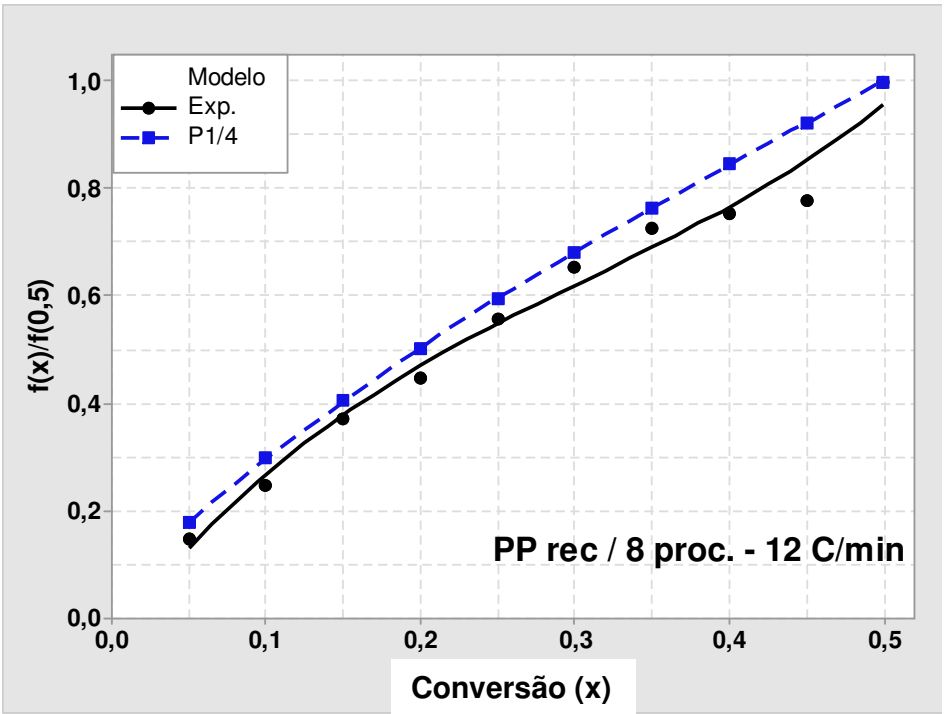
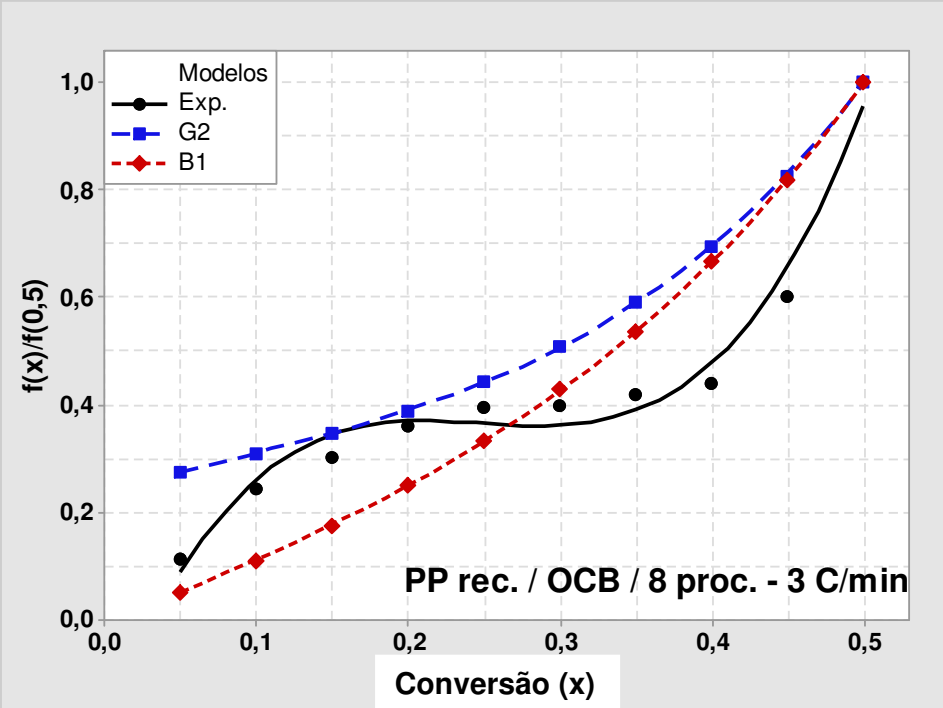


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



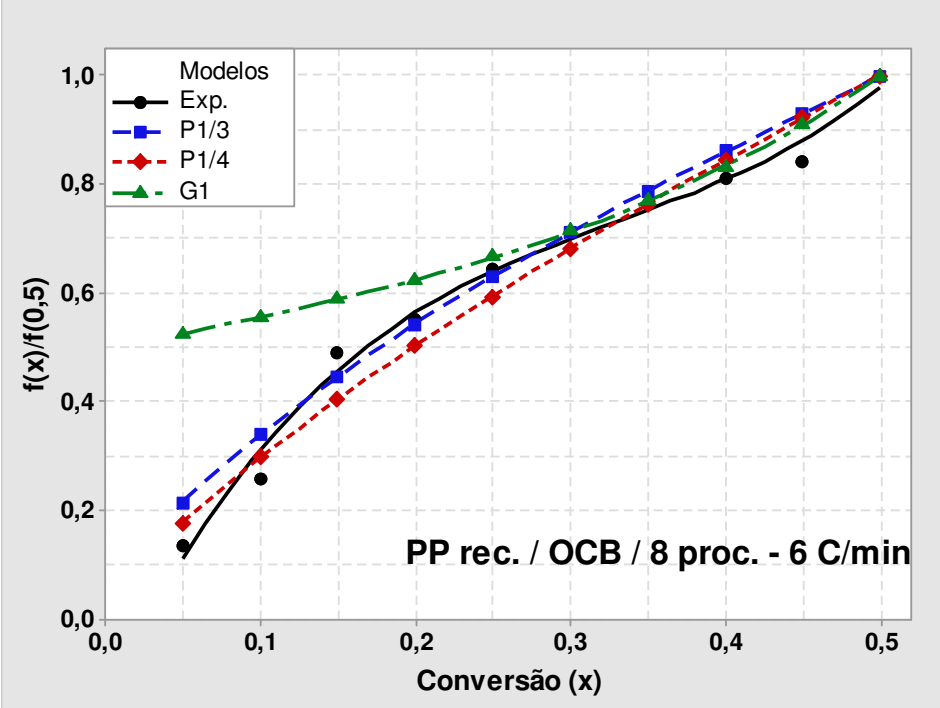
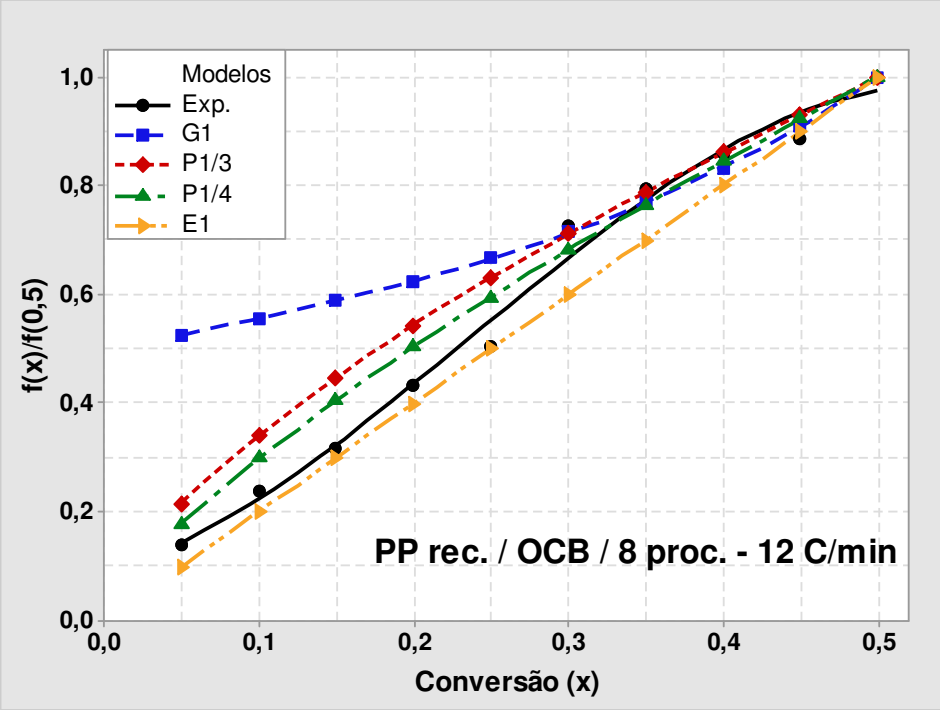


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



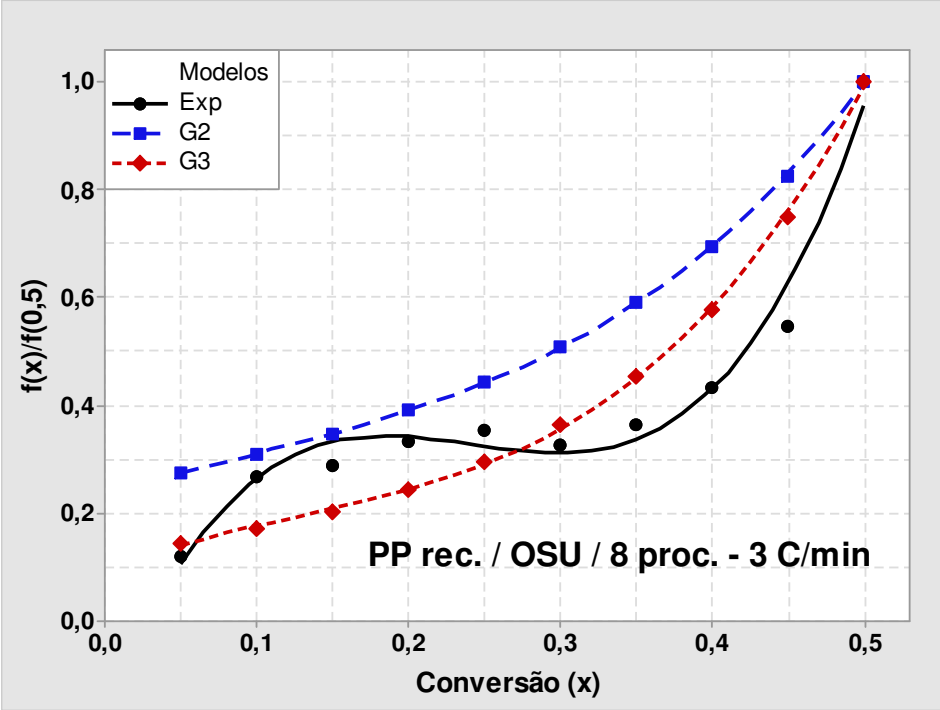
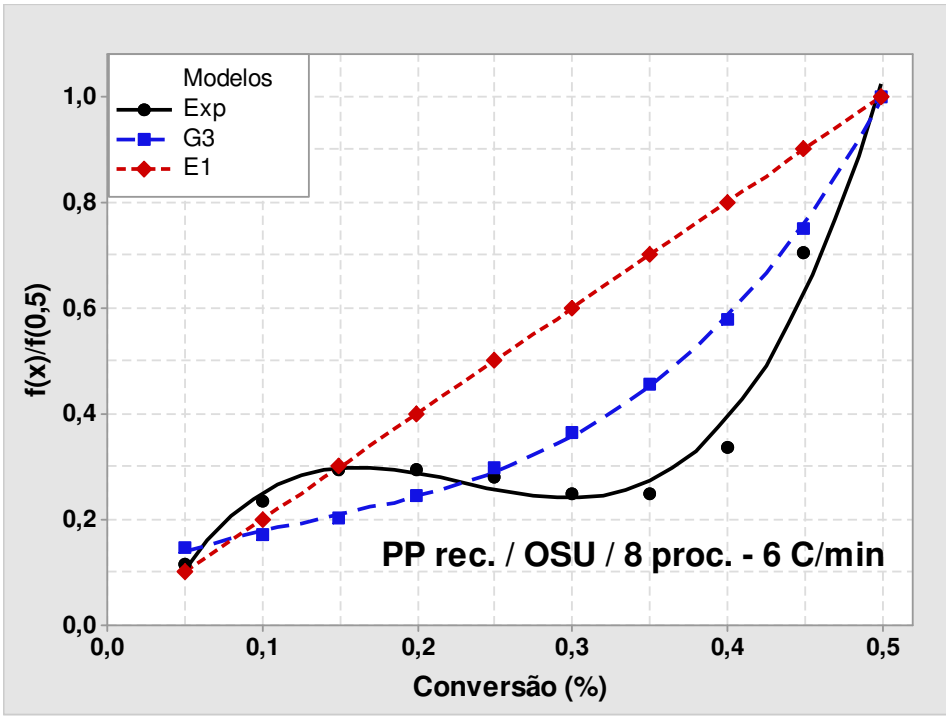


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



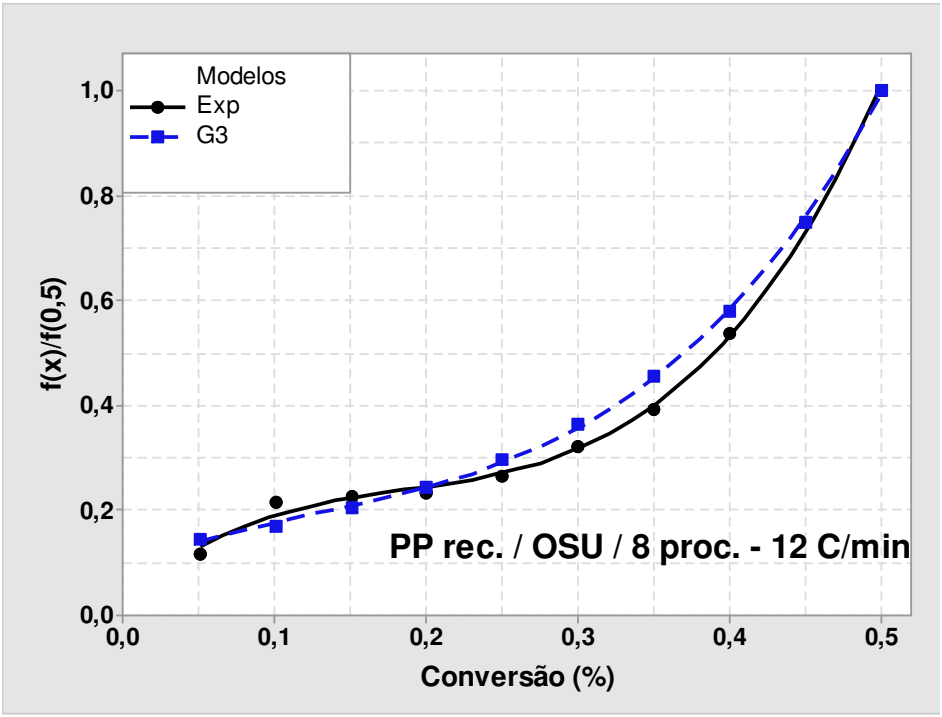
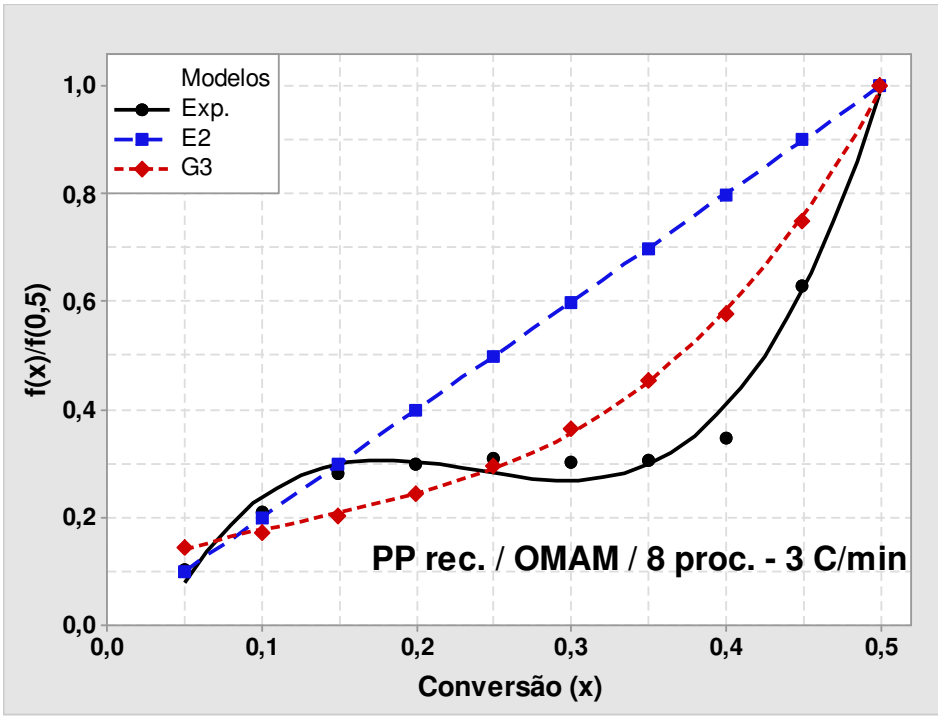


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (continuação)



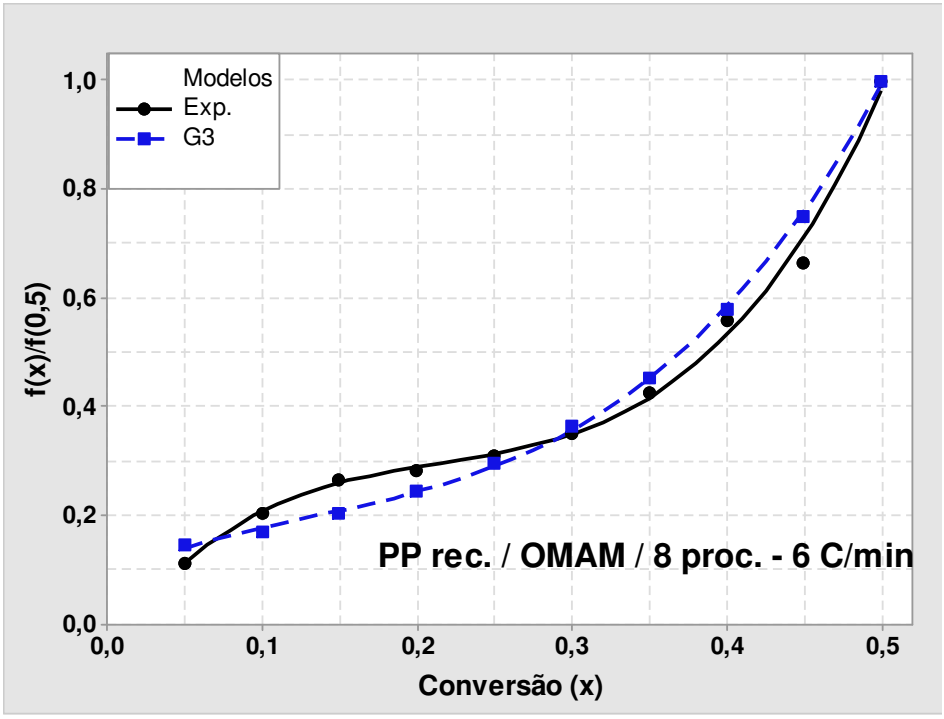
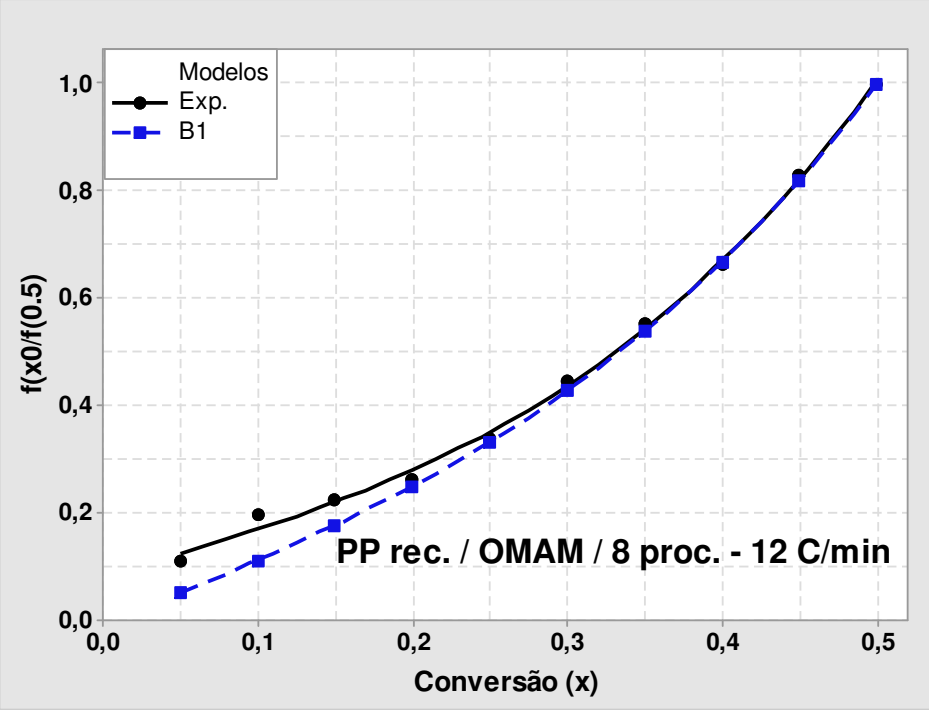


Figura 51 - Gráficos das diferentes amostras de PP rec. referentes ao método das curvas mestras (conclusão)



Fonte: O autor, 2018.

APÊNDICE D - Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny (1978) para as diferentes amostras de PP rec. em cada uma das taxas de aquecimento / resfriamento investigadas

Figura 52 - Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny (continua)

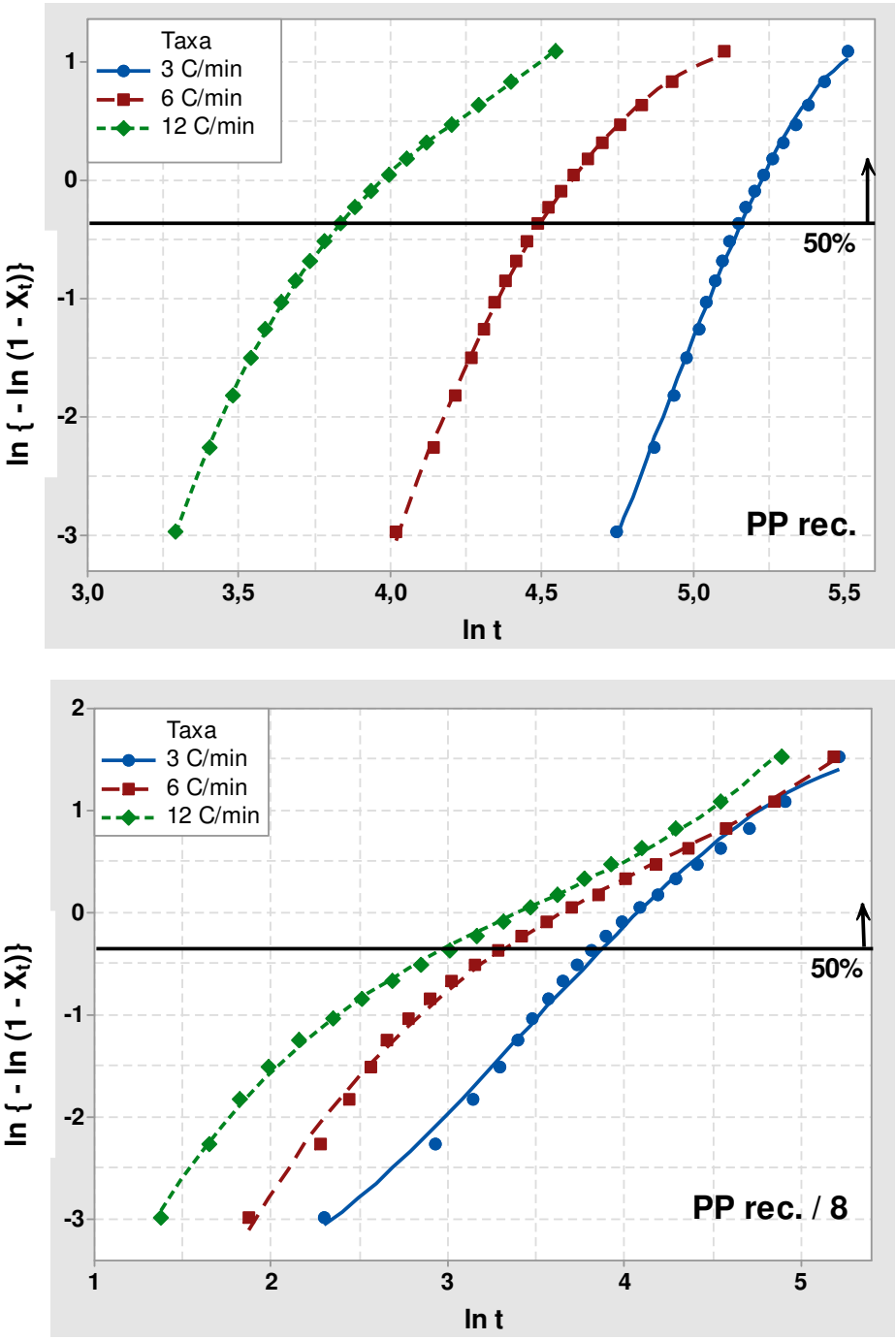
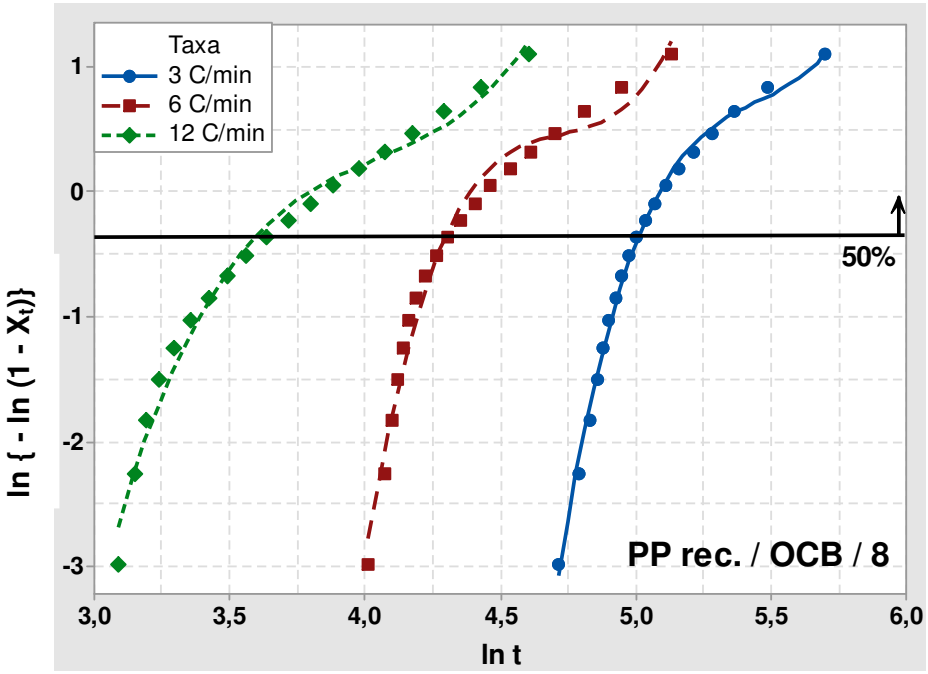


Figura 52 - Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny (continuação)



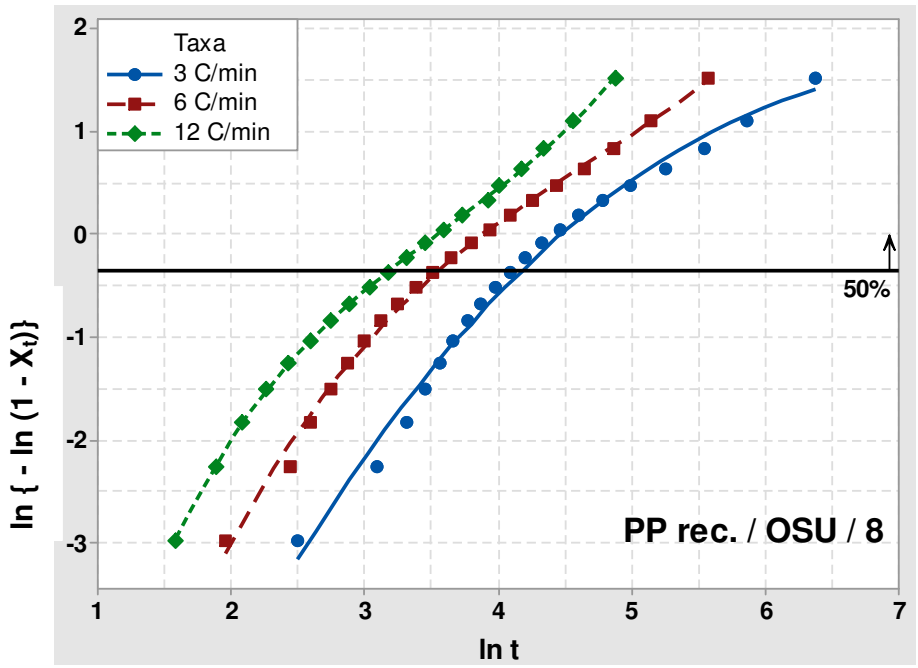
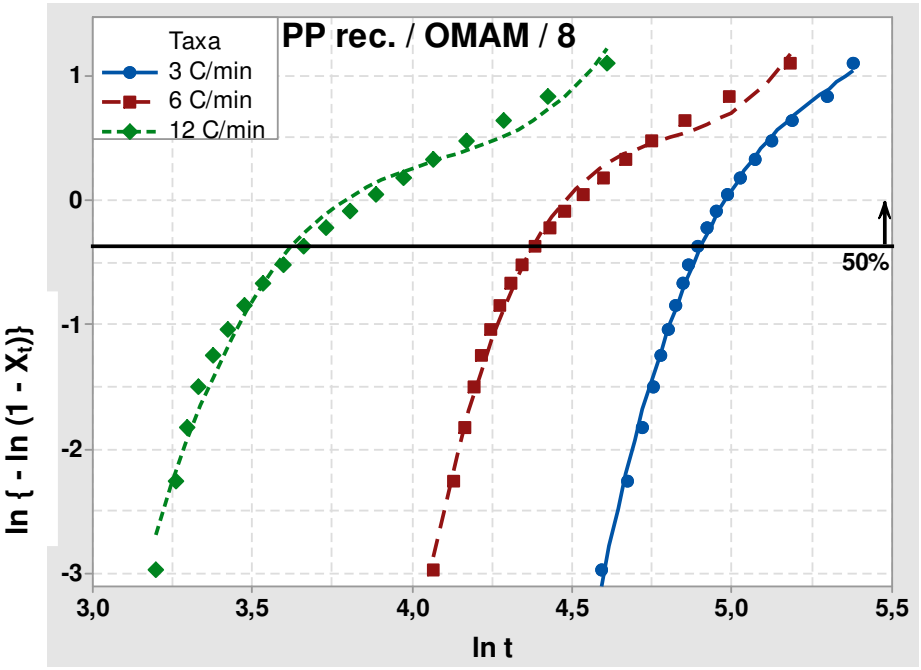


Figura 52 - Curvas geradas pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny (conclusão)



Fonte: O autor, 2018.