



EFEITO DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA SOBRE O POLIPROPILENO (PP) RECICLADO. PARTE I: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

EFFECT OF GRAPE SEED OIL UPON RECYCLED POLYPROPYLENE (PP). PART I: DEGRADATION KINETICS

H. M. DA COSTA^{1,2*}, V. D. RAMOS² e L. L. ESTEVES¹

¹ Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ

² Universidade Estácio de Sá (UNESA), Nova Friburgo, RJ

*Autor para correspondência. Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Departamento de Materiais (DEMAT), Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil.
Endereço eletrônico: moreirahelson@gmail.com (H. M. da Costa).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2018-01-13

Accepted 2018-01-31

Available online 2018-02-28

palavras-chave

Polipropileno

Óleo vegetal

Degradação

Reciclagem

Análise térmica

keywords

Polypropylene

Vegetable oil

Degradation

Recycling

Thermal analysis

RESUMO

O óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado em 4% em massa. Uma série de oito extrusões consecutivas foi realizada e dados sobre o índice de fluidez (MFI) foram obtidos. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) também foi conduzida e a cinética de degradação termo-oxidativa foi determinada. Os resultados de MFI alcançados permitiram concluir que o OSU apresenta um papel de “plastificante externo” e/ou lubrificante. Por sua vez, os dados termogravimétricos mostraram que o OSU atua como antioxidante para o PP reciclado. Após oito extrusões consecutivas, a amostra PP rec./OSU apresentou maiores valores de T_M , T_{endset} e $t_{1/2}$ do que a amostra de PP rec. Além disso, seguindo o procedimento de análise cinética descrito na literatura, foi verificado que o OSU permitiu que maiores valores de energia de ativação, durante o processo termo-oxidativo, fossem alcançados e que um mecanismo cinético hipotético, diferente daquele do PP rec., também pudesse ser encontrado.

ABSTRACT

Grape seed oil (OSU) was incorporated into recycled polypropylene (PP) at 4% by weight. A series of eight consecutive extrusions was performed and melt flow index (MFI) data were obtained. Thermogravimetric analysis (TGA/DTG) was also conducted and thermo-oxidative degradation kinetics was determined. MFI results allowed to conclude that OSU presents a role of "external plasticizer" and/or lubricant. In turn, thermogravimetric data showed that OSU acts as an antioxidant for recycled PP. After eight consecutive extrusions, PP rec./OSU sample presented higher T_M , T_{endset} and $t_{1/2}$ values than rec PP sample. In addition, following the kinetic analysis procedure described in the literature, it was verified that OSU allowed higher values of activation energy, during thermo-oxidative process, were achieved and that a hypothetical kinetic mechanism, different from that of the PP rec., was also found.

1. 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. Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil-galato (PG), que são sintéticos; e, tocoferóis, que são naturais. Estes últimos também podem ser classificados como antioxidantes biológicos – substâncias bioativas que fazem parte da constituição de diversas plantas (FILHO *et al.*, 2000; ANDRADE *et al.*, 2012).

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. Em paralelo, nas últimas décadas, tem havido um interesse crescente na exploração de resíduos provenientes da atividade de vitivinicultura. Em particular, os resíduos da produção de vinho – bagaço e sementes de uva, por exemplo - podem ser fontes alternativas para a obtenção de condicionadores para o solo, fertilizantes e matérias-primas de alto valor agregado (etanol, tartaratos e malatos, ácido cítrico, óleo de semente de uva, hidrocolóides e fibras dietéticas). Particularmente, o óleo de semente de uva contém vitamina E (80-120 mg por 100 g), vitamina C, β -caroteno e 0,8-1,5% de matéria insaponificável rica em tocoferóis, esteróides e diversos ácidos graxos (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2012; HAMINIUK *et al.*, 2012).

Dentro deste contexto, a fim de se avaliar o efeito do óleo de semente de uva sobre o polipropileno (PP) reciclado, o termoplástico foi submetido a ciclos contínuos de processamento por extrusão. Na Parte I desta investigação experimental, o objetivo foi verificar a possível ação antioxidante do óleo vegetal usando a análise termogravimétrica (TGA/DTG) – determinação da cinética de degradação termo-oxidativa.

2. EXPERIMENTAL

O polipropileno (PP) reciclado comercial, PPH.210.40.T, foi adquirido junto à empresa Plastimil – Inovações em Compostos e Reciclados, Vinhedo, SP. O termoplástico é um homopolímero com alta estabilidade térmica, de cor preta e adequado para a obtenção peças automotivas através do processamento por extrusão. De acordo com o fabricante, as propriedades do PP estão listadas na Tabela 1. O óleo vegetal de semente de uva foi adquirido junto à empresa Quinarí – Casa das Essências, Ponta Grossa, PR – em embalagem de 500 mL. De acordo com a empresa, o óleo é um dos mais concentrados em ácidos graxos poli-insaturados, representando cerca de 95% de sua composição.

Tabela 1 – Propriedades do polipropileno (PP) reciclado.

Parâmetro	Valor
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
Resistência à tração (ASTM D 638)	25 MPa
Ponto de fusão (ASTM D 3418)	160°C

O polipropileno reciclado sem adição de óleo de semente de uva (OSU) e o polipropileno reciclado contendo 4% em massa de OSU foram processados em uma extrusora monorosa, modelo AX-35, do fabricante AX Plásticos Máquinas Técnicas. Os parâmetros de processamento escolhidos 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. Fitas de 3 mm de espessura foram obtidas para o PP reciclado puro e para o PP/OSU. Logo após a extrusão, as fitas foram resfriadas em água e, posteriormente, granuladas em um peletizador. A fim de se promover a degradação termo-oxidativa, as amostras foram submetidas a oito ciclos contínuos de extrusão, retirando-se uma quantidade de material adequada, após cada ciclo, para os ensaios de índice de fluidez. A termogravimetria (TGA/DTG) foi usada na análise das amostras de PP rec.; e, PP rec. e PP rec./OSU, após serem submetidas a oito ciclos de processamento.

O índice de fluidez (MFI) das amostras de PP e PP/OSU foi determinado segundo a norma ASTM D 1238, usando-se o equipamento Melt Flow Quick Index, marca Instron (Ceast Division). As condições de análise escolhidas, em função de experimentos prévios com as amostras, foram 230°C com uma massa total de 2,16 kg para promover o escoamento.

A análise térmica foi conduzida em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer. Os termogramas gerados pelas análises de TGA/DTG foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento. As condições escolhidas para a análise termogravimétrica 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, cadinho disponível para o modelo de

equipamento usado; quantidade de amostra entre 10 e 15 mg; e, faixa de varredura de temperatura de 30°C até 600°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O índice de fluidez (MFI) 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. O MFI das amostras de polipropileno reciclado (PP rec.) e polipropileno reciclado com óleo de semente de uva (PP rec./OSU), após cada ciclo de extrusão, é apresentado na Figura 1.

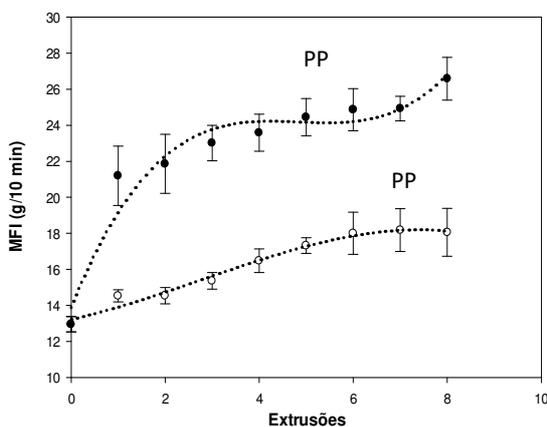


Figura 1 – MFI das amostras de PP rec. e PP rec./OSU em função dos ciclos de extrusão.

Através da Figura 1 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 termo-oxidativa 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 das amostras do termoplástico (PP rec. e PP rec./OSU). Os maiores valores de MFI encontrados para a amostra PP rec./OSU em comparação a amostra de PP rec. podem ser atribuídos ao efeito de “plastificante externo” ou lubrificante do OSU.

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

umentar 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[®], a análise de variância dos dados de MFI foi conduzida. O teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi falho ($p < 0,050$) para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU e, desta forma, a análise de variância das amostras foi realizada segundo o método de Kruskal-Wallis por postos auxiliado pelo teste de Dunn. Os resultados obtidos foram:

- Para a amostra de PP rec. ($H = 122,064$, 7 graus de liberdade, 95% de intervalo de confiança): o MFI apresenta equivalência estatística entre as amostras submetidas ao intervalo de 1 a 3 ciclos de processamento por extrusão. Ao mesmo tempo, para o intervalo de 4 a 8 ciclos, também houve equivalência para o parâmetro investigado; e,
- Para a amostra de PP rec./OSU ($H = 91,443$, 7 graus de liberdade, 95% de intervalo de confiança): comportamento similar foi registrado em relação ao parâmetro MFI, ou seja, equivalências estatísticas foram também observadas. No entanto, desta vez quatro conjuntos de amostras equivalentes puderam ser identificados – entre 1 a 3 ciclos; entre 2 a 5 ciclos; entre 3 a 7 ciclos; e, finalmente, entre 6 a 8 ciclos de processamento por extrusão.

Como os valores experimentais obtidos no índice de fluidez não permitiram uma conclusão satisfatória sobre o efeito do OSU como possível antioxidante para o PP, uma investigação mais aprofundada baseou-se na determinação da cinética de degradação termo-oxidativa.

3.1. Cinética de degradação termo-oxidativa do PP rec. e PP rec./OSU

Diferentes modelos cinéticos são propostos para o conhecimento do mecanismo de degradação de polímeros através da estimativa de parâmetros cinéticos baseada em dados obtidos a partir de curvas de TGA. Os parâmetros cinéticos (constante pré-exponencial, A; ordem de reação, n; e, energia de ativação, E_a) podem ser calculados a partir dos dados de TGA usando-se a Equação 1 (DHAR *et al.*, 2014):

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

onde: α é a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação; t é o tempo; $k(T)$ é uma função dependente da temperatura e que pode ser expressa pela equação de Arrhenius; e, $f(\alpha)$ é a função de conversão ou o modelo da reação. A dependência entre a constante de reação e a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius representada na Equação 2 (BROWN *et al.*, 2005; DHAR *et al.*, 2014):

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

onde: **A** é o fator de frequência relacionado com a frequência de colisões e a probabilidade com que as colisões moleculares sejam orientadas de maneira favorável – um parâmetro constante ou quase constante, à medida que a temperatura varia; **E_a** é a energia de ativação, ou seja, a quantidade de energia mínima para iniciar a reação, pois do contrário as moléculas se movem muito lentamente, com pouca energia cinética, e simplesmente colidem entre si sem mudanças (quebra e formação das ligações químicas); **R** é a constante universal dos gases, 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹; e, **T** é a temperatura em kelvin. O termo exponencial corresponde à fração de colisões que apresentam um mínimo de energia (**E_a**) necessária para reagir.

Combinando-se as Equações 1 e 2, temos a Equação 3 (CHRISAFIS, 2009; SANTOS, 2010; DHAR *et al.*, 2014):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

A fim de determinar o triplo cinético (**A**, **E_a** e **f(α)**), vários métodos foram desenvolvidos. Esses métodos, em geral, podem ser divididos em duas categorias (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; CHRISAFIS, 2009; SANTOS, 2010):

- **Métodos isoconversionais:** os quais são “métodos de modelo livre”, isto é, assumem que a função de conversão **f(α)** não se modifica com a variação da taxa de aquecimento para todos os valores de **α**. Assim, para valores fixos de **α**, os métodos envolvem medidas de temperatura tomadas em experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento **β**. Estes métodos são considerados de boa acurácia na determinação dos valores de energia de ativação. Exemplos são os métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW); Friedman; Augis e Bennet; Kissinger-Akahira-Sunose (KAS); Li e Tang; Gao e Wang; e, Vyazovkin;
- **Métodos de aproximação (fitting methods):** são métodos que dependem do modelo de reação escolhido e assumem a dependência da constante de taxa **k(T)** com a temperatura através da equação de Arrhenius. Desta forma, a sensibilidade da taxa de reação com a temperatura depende da extensão de conversão. Como resultado, esses métodos são considerados “aproximados” ou de “ajuste”. Existem diversos métodos não-isotérmicos de ajuste, tais como o método de Coats e Redfern, o método do parâmetro cinético invariante (IKP) e o método multivariado de regressão não-linear.

Vários modelos de reação, **f(α)**, no estado sólido são citados na literatura. Na prática, a escolha do melhor modelo cinético de uma reação é realizada através do tratamento matemático de cada curva cinética, ou seja, determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção do melhor modelo cinético é, então, baseado no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e do menor desvio padrão entre os valores experimentais e calculados. Finalmente, a curva obtida para o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais é utilizada no cálculo dos parâmetros cinéticos. Como os métodos matemáticos

possuem certo grau de imprecisão, o que influencia na acurácia dos resultados, uma possível forma de se evitar falsos parâmetros cinéticos é investigar o mesmo processo com diferentes taxas de aquecimento ou se utilizar pelo menos dois métodos diferentes (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; SANTOS, 2010).

Em grande parte dos manuscritos encontrados na literatura sobre a cinética de degradação, um modelo para **f(α)** é escolhido e assume-se que o processo ocorre em uma única etapa. Assim, através de uma única curva termogravimétrica, registrada em certa taxa de aquecimento, os parâmetros cinéticos são estimados. Similarmente, em outras investigações, adota-se a hipótese de que a reação pode ser descrita através de um modelo de ordem *n* (CRIADO e MORALES, 1976). Por sua vez, Sánchez-Jiménez *et al.* (2013) citam o uso de curvas mestras como uma maneira simples e direta para a determinação do modelo cinético.

Tomando a investigação de Esteves *et al.* (2017) como referência, o seguinte procedimento experimental foi adotado para o estudo da cinética de degradação termo-oxidativa. Primeiro, a energia de ativação em função da fração convertida, sem assumir qualquer modelo prévio para descrever a reação, foi determinada. Para tanto, três modelos isoconversionais foram escolhidos:

Modelo de Friedman (Equação 4)

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Equação 5)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \text{Constante} - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Modelo de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (Equação 6)

$$\ln(\beta) = \text{Constante} - 1,052 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Quando várias taxas de aquecimento são usadas, os valores de energia de ativação, **E_a**, em uma extensa faixa de conversão, **α**, podem ser obtidos, pois para cada **α**, o valor de **E_a** é determinado a partir da inclinação da reta gerada. Finalmente, de posse dos valores de **E_a**, as curvas mestras foram construídas segundo a Equação 7.

$$\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{0,5}} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \cdot \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT)_{0,5}} \quad (7)$$

onde **T_{0,5}** é a temperatura correspondente a **α = 0,5**; e, **θ** é o chamado “tempo generalizado”. De acordo com Sánchez-Jiménez *et al.* (2013), é possível deduzir o modelo cinético da reação pela simples comparação entre o gráfico gerado pela Equação 7 com o gráfico gerado pela Equação 8, se uma função **f(α)** apropriada for escolhida.

$$\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{0,5}} = \frac{f(\alpha)}{f(0,5)} \quad (8)$$

Na Tabela 2 são apresentados os resultados encontrados para a análise termogravimétrica das amostras de PP rec.; PP rec. e PP rec./OSU, após 8 ciclos de extrusão.

Tabela 2 – Dados de TGA para as diferentes amostras de PP rec.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Parâmetros			Taxa °C/min
			T _M (°C)	t _{1/2} (min)	Δm (%)	
PP rec.	311,4	434,0	403,6	124,0	67,8	3
	338,7	422,9	414,0	63,2	67,3	6
	357,2	428,7	420,8	32,5	64,1	12
PP rec.*	305,0	417,2	405,3	119,5	65,7	3
	356,7	448,4	434,3	66,0	64,7	6
	386,2	467,3	455,6	34,4	64,5	12
PP rec./ OSU*	331,8	435,9	423,3	128,6	66,1	3
	344,3	451,0	438,1	67,2	65,3	6
	366,1	475,6	461,1	35,8	65,8	12

*Após 8 extrusões consecutivas

Através da Tabela 2, percebe-se, de um modo geral, que o emprego de uma menor taxa de aquecimento provoca uma diminuição nas temperaturas aparentes das reações de decomposição das diferentes amostras, conforme demonstraram os valores das temperaturas de início (T_{onset}) e término (T_{endset}) do processo de degradação. Além disso, taxas de aquecimento menores permitem uma maior liberação de voláteis e a consequente detecção de compostos intermediários durante a degradação (IONASHIRO, 2004), fato que foi observado no parâmetro Δm – maior perda de massa percentual de amostra após o término da análise – na taxa de 3°C/min.

Além disso, por meio da Tabela 2, também foi verificada a ação antioxidante do óleo de semente de uva (OSU). A composição de PP rec./OSU apresentou maiores valores de T_{endset} do que a composição de PP rec., após 8 extrusões – cerca de 4,5% superior para a análise com taxa de 3°C/min. Os dados de T_M (registrada através da termogravimetria derivativa, DTG, para a temperatura do pico de máxima perda de massa, dα/dT) e t_{1/2} (tempo necessário para que 50% da massa da amostra seja perdida) encontrados para a amostra de PP rec./OSU também corroboram para tal hipótese.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de TGA/DTG para as diferentes amostras de PP rec. obtidas em uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

Através da Figura 2, a ação antioxidante do OSU pode ser melhor visualizada. Conforme já comentado na análise da Tabela 2, a presença do OSU leva ao aumento do T_{endset} e T_M do PP rec. Outra característica relevante que pode ser associada à presença do OSU é a mudança do perfil de degradação da amostra. Enquanto o PP rec./8 proc. exibe um processo de degradação com pelos dois estágios bem definidos (Figura 2(b) onde dois picos são visualizados na curva pontilhada em vermelho), o PP rec./OSU/8 proc. mostra um único pico isolado em torno de 420°C. Além disso, o gráfico de DTG do PP rec./OSU/8 proc. assemelha-se ao gráfico do PP rec., ou seja, ao polipropileno reciclado antes do processamento por extrusão.

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. 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 3 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).

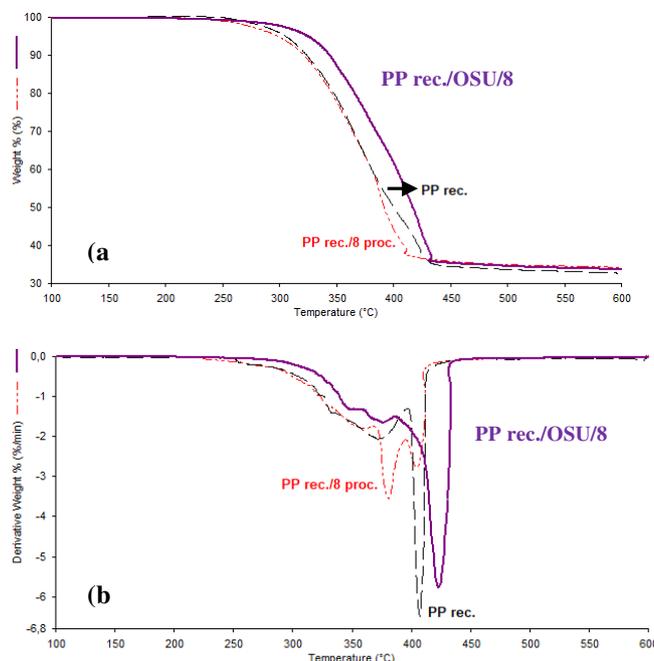


Figura 2: (a) Análise termogravimétrica das diferentes amostras de PP rec.; (b) Termogravimetria derivativa (DTG) das diferentes amostras de PP rec.



Figura 3 - Mecanismo geral da oxidação (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. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente (reações 4 e 5) dando prosseguimento às reações oxidativas.

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

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

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

O processo respiratório e diversas reações oxidativas, que ocorrem nas células aeróbicas, levam à formação de radicais livres. O *stress* oxidativo pode causar uma série de doenças degenerativas em humanos, tais como câncer, esclerose múltipla, doenças autoimunes, doença de Parkinson, etc. Assim, uma atenção crescente tem sido dedicada ao papel da dieta na saúde humana. Os principais antioxidantes nas frutas e nos vegetais são as vitaminas C e E; os carotenoides; e, os compostos fenólicos, especialmente os flavonoides. Esses antioxidantes absorvem radicais livres e inibem a cadeia de iniciação ou interrompem a cadeia de propagação das reações oxidativas promovidas pelos radicais (SILVA *et al.*, 2010; HAMINIUK *et al.*, 2012).

Os vegetais possuem dois tipos de metabólitos: primários e secundários. Enquanto os metabólitos primários respondem pela sobrevivência do vegetal, exercendo função ativa nos processos de fotossíntese, respiração e assimilação de nutrientes; os metabólitos secundários estão intimamente associados à estratégias de defesa das plantas. Os principais metabólitos secundários são distribuídos em três grupos de acordo com sua rota biossintética: terpenos, compostos fenólicos e compostos contendo nitrogênio. Os compostos fenólicos são substâncias amplamente distribuídas na Natureza, mais de 8000 compostos fenólicos já foram detectados em plantas. Esse grande e complexo grupo faz parte dos constituintes de uma variedade de vegetais, frutas e produtos industrializados. Podem ser pigmentos, que dão a aparência

colorida aos alimentos, ou produtos do metabolismo secundário, normalmente derivado de reações de defesa das plantas contra agressões do ambiente. Esses compostos agem como antioxidantes, não somente pela sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também em virtude de seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente de lipídios. Estudos sugerem que uma dieta rica em compostos fenólicos poderia evitar o dano oxidativo que leva ao envelhecimento e doenças relacionadas ao envelhecimento (SILVA *et al.*, 2010; HAMINIUK *et al.*, 2012).

Os compostos fenólicos apresentam, em sua estrutura, vários grupos benzênicos característicos, tendo como substituintes grupamentos hidroxilas. Esta classe de compostos apresenta uma grande diversidade e divide-se em flavonoides (polifenóis – Figura 4) e não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos). Os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila adjacentes (orto-difenóis), localizados em várias posições dos anéis A, B e C; as duplas ligações dos anéis benzênicos; e, a dupla ligação da função oxo (-C=O) de algumas moléculas de flavonoides, garantem a esses compostos sua alta atividade antioxidante (SILVA *et al.*, 2010; HAMINIUK *et al.*, 2012).

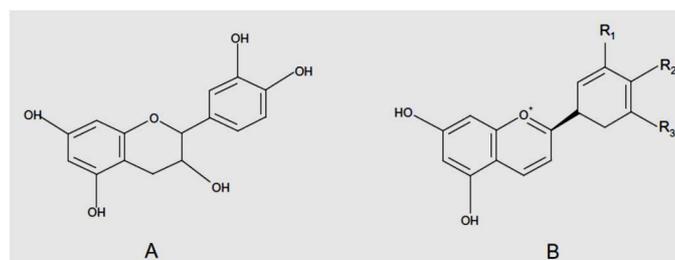


Figura 4: Exemplos de flavonoides mais comumente encontrados. A = catequinas, B = antocianinas (Fonte: SILVA *et al.*, 2010).

Em paralelo com o exposto nos parágrafos anteriores, sabe-se que 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), 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. Especificamente, 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 (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010).

O óleo de semente de uva (OSU) 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 forma de alfa-tocoferol, e taninos (pró-antocianosídeos oligoméricos), tornando-o mais resistente a peroxidação (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010).

Desta forma, traçando-se um paralelo com a discussão sobre a ação antioxidante de frutas e verduras e conhecendo-se a composição química geral da uva e de seu óleo, é possível supor que durante a degradação termo-oxidativa do PP rec., ao longo dos ciclos de extrusão, os diferentes compostos químicos presentes no OSU possam ter absorvido os radicais livres gerados. Consequentemente, houve uma inibição da cadeia de iniciação ou interrupção da cadeia de propagação das reações oxidativas (reações apresentadas na Figura 3). Tal hipótese pode ser suportada quando os dados da Tabela 2 para a amostra PP rec./OSU, após 8 extrusões consecutivas, são novamente analisados e comparados aos dados da amostra de PP rec. submetido ao mesmo ciclo de extrusões – particularmente, os parâmetros T_{endset} e $t_{1/2}$.

A fim de se corroborar tal hipótese, o procedimento experimental de Esteves *et al.* (2017) foi implementado e na Figura 5 são apresentados os valores de energia de ativação (E_a) para a degradação termo-oxidativa do PP rec. Apenas os dados referentes ao modelo isoconversional OFW foram considerados, pois os demais modelos (Friedman e KAS) não geraram coeficientes de regressão satisfatórios para garantir a linearidade das Equações 4 e 5.

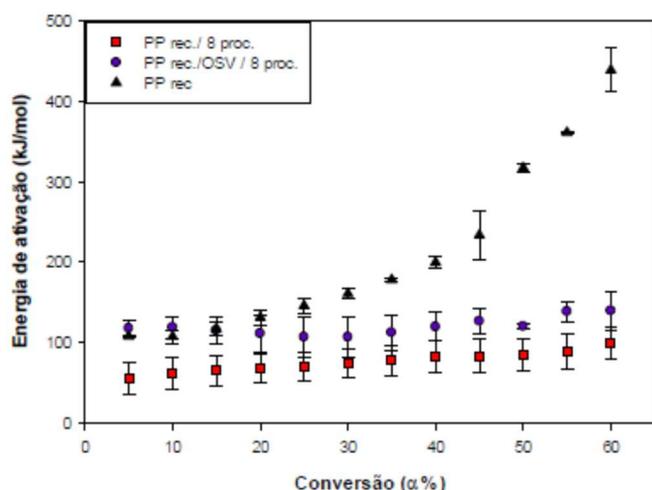


Figura 5: Valores de energia de ativação (E_a), em função da conversão ($\alpha\%$), para a degradação das diferentes amostras de PP rec. segundo o modelo OFW.

Através da Figura 5 percebe-se que o PP reciclado, sem qualquer processamento, exibe um aumento contínuo nos valores de energia de ativação (E_a) conforme a conversão α vai tornando-se maior. Como o mecanismo geral de oxidação (Figura 3) exige que uma etapa de iniciação e que um conjunto de reações autocatalíticas sejam criadas, o termoplástico necessita de valores de E_a sucessivamente mais elevados à medida que a termo-oxidação avança. O teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi falho ($p < 0,050$) e os dados experimentais não puderam ser tratados com uso do teste t para amostra única. No entanto, o teste dos postos sinalizados de Wilcoxon ($W = 78$; $T^+ = 78$; $T^- = 0$; $z = 3,059$), para o intervalo de confiança de 95%, foi empregado e o valor mediano de E_a situa-se no intervalo 131,45 – 233,43 kJ/mol.

Por outro lado, após 8 ciclos de processamento por extrusão, o PP reciclado exibe valores bem menores de E_a para a mesma faixa de conversão α . 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 seguidos processamentos, não apenas já exista um grau considerável de redução das massas molares médias das cadeias poliméricas, mas também que já se tenha uma concentração expressiva de compostos intermediários, delineados conforme a Figura 3. Consequentemente, a degradação do termoplástico necessita de menores valores de energia de ativação ao longo do processo. A aplicação do teste t para amostra única (normalidade – Shapiro-Wilk, $p = 0,996$; $t = 21,045$; 11 graus de liberdade) revelou que, para um intervalo de confiança de 95%, o valor mediano de E_a está compreendido no intervalo 68,27 – 84,21 kJ/mol.

Para o PP reciclado contendo óleo de semente de uva (PP rec./OSU), o efeito dos ciclos de processamento foi o mesmo, ou seja, os valores de E_a também foram reduzidos. Contudo, é importante ressaltar que a hipótese do efeito antioxidante do OSU foi novamente comprovada, pois: (i) os valores de E_a na faixa de conversão α de 5% até 20% são equivalentes entre as amostras de PP rec. sem processamento e o PP rec./OSU; (ii) os valores de E_a da amostra de PP rec./OSU, em toda faixa de conversão, são sempre superiores aos valores do PP rec. após 8 ciclos de extrusão; e, (iii) a aplicação do teste t para amostra única (normalidade – Shapiro-Wilk, $p = 0,123$; $t = 38,339$; 11 graus de liberdade) revelou que, para um intervalo de confiança de 95%, o valor mediano de E_a ficou compreendido no intervalo 112,60 – 126,32 kJ/mol. A composição química rica em compostos fenólicos do OSU mais uma vez induz a suposição de que parte dos radicais livres gerados tenham sido estabilizados e, desta forma, suprimido em alguma extensão a termo-oxidação do PP – consequentemente, uma maior energia seria necessária para a continuidade do processo de degradação do polímero.

Finalmente, através das Equações 7 e 8, o mecanismo de degradação termo-oxidativa do PP reciclado também foi estimado. Na Tabela 3 são apresentados os possíveis mecanismos cinéticos de termo-oxidação, segundo a taxa de aquecimento usada durante a análise de TGA/DTG. Na Figura 6 são apresentados apenas os gráficos experimentais gerados pela análise de TGA/DTG para a taxa de aquecimento de 12°C/min.

Tabela 3 – Mecanismo hipotético de degradação das diferentes amostras de PP reciclado.

Amostra	Taxas de aquecimento (°C/min)		
	3	6	12
PP rec.	G7, A3/2, A2	G7, A4	G1, P1/2
PP rec.*	P1/2, A4	G2	P1/4
PP rec./OSU*	G2, G3	G3	G3

*Após 8 extrusões consecutivas

Através da Tabela 3 pode ser observado que: (i) há, de um modo geral, uma dificuldade na descrição do processo de termo-oxidação do PP reciclado através de um único modelo cinético. Sobretudo em baixas taxas de aquecimento, diferentes mecanismos hipotéticos podem ser usados na modelagem da degradação do termoplástico. Para o PP reciclado, sem processamento, não foi encontrado um mecanismo que satisfatoriamente descreva o que ocorre com o polímero – ver Figura 6; (ii) para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, submetidas aos oito processamentos consecutivos por extrusão,

tornou-se possível delinear um mecanismo cinético aproximado para a degradação, conforme mostra a Figura 6 – comparação entre a curva experimental e a curva gerada pelo modelo; e, (iii) a incorporação do OSU ao PP rec. tende a produzir uma mudança no mecanismo cinético hipotético de termo-oxidação,

particularmente, na taxa de 12°C/min. Após as oito extrusões, o mecanismo P1/4 foi determinado para o PP rec., enquanto que para o PP rec./OSU o mecanismo G3 foi selecionado – ver Figura 12.

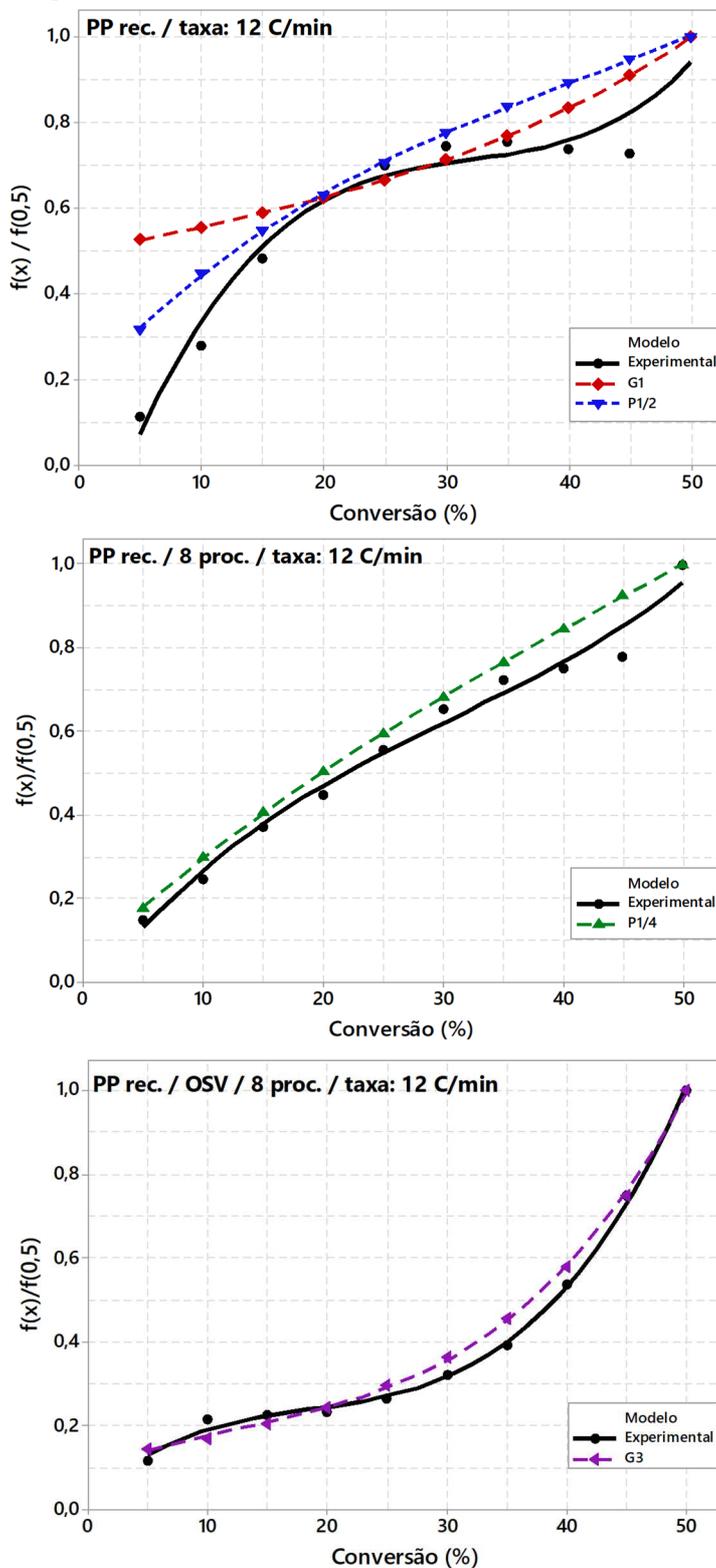


Figura 6: Modelos hipotéticos para a degradação termo-oxidativa do PP reciclado. Dados obtidos por TGA/DTG na taxa de aquecimento de 12°C/min.

A completa descrição dos modelos cinéticos pode ser encontrada na investigação de Esteves *et al.* (2017). 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), modelos de desaceleração (R_n e D_n), modelos para reações químicas (F_n) e modelos sigmoidais (A_n). O modelo

G3, o qual hipoteticamente descreve a termo-oxidação do PP rec./OSU, 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 PP rec. após 8 extrusões foi modelado segundo o modelo P1/4. Tal modelo 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.

Ainda que a análise mediante as Equações 7 e 8 tenha fornecido modelos cinéticos aproximados, parece mais uma vez ficar claro a ação antioxidante do OSU. A modificação do mecanismo reacional de P1/4 para G3 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 radicais livres do tipo ROO* e R* (Figura 3). Tal suposição é corroborada pela discussão dos dados experimentais presente em parágrafos anteriores.

4. CONCLUSÕES

O óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado e os efeitos foram avaliados através do índice de fluidez (MFI) e da análise termogravimétrica (TGA/DTG). Os resultados encontrados permitiram concluir que:

- OSU atuou como “plastificante externo” e/ou lubrificante. De acordo com a definição de Rabello (2000), a diferenciação poderia ser feita mediante a análise das propriedades mecânicas, particularmente, a condução do ensaio de resistência à tração;
- OSU apresentou um efeito antioxidante durante a termo-oxidação do PP reciclado. Após oito extrusões consecutivas, os dados termogravimétricos demonstraram um incremento nos valores de T_M , T_{endset} e $t_{1/2}$. Além disso, também houve uma mudança no perfil da primeira derivada da curva termogravimétrica obtida por DTG; e,
- A aplicação da metodologia de Esteves *et al.* (2017) para a interpretação do mecanismo cinético corroborou a ação antioxidante do OSU. Após as extrusões consecutivas, a ação do óleo vegetal não apenas impactou em maiores valores de energia de ativação durante o processo termo-oxidativo, mas também provocou uma mudança no perfil do mecanismo cinético hipotético.

O OSU também apresentou efeito sobre a cristalização do polipropileno reciclado. No entanto, a ação sobre o a cinética de tal processo será discutida em outra etapa desta investigação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ; ao Programa Bolsa de Produtividade em

Pesquisa 2018 da Universidade Estácio de Sá (UNESA); e, ao Laboratório de Biomateriais (IPRJ/UERJ).

REFERÊNCIAS

- AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. – Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.2(3), p.27-31, 1992.
- 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(2), p.399-408, 2012.
- 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.
- BROWN, T. L.; LEMAY, Jr. H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. – Cinética química. In: *Química – A ciência central*, cap. 14, 9ª Edição, São Paulo, SP, Pearson Prentice Hall, 2005.
- CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. – Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19(1), p.79-84, 2009.
- CHRISAFIS, K. – Kinetics of thermal degradation of polymers: Complementary use of isoconversional and model-fitting methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.95, p.273-283, 2009.
- CRIADO, J. M.; MORALES, J. – Defects of thermogravimetric analysis for discerning between first order reactions and those taking place through the Avrami-Erofeev's mechanism. *Thermochimica Acta*, v.16(3), p.382-387, 1976.
- DHAR, P.; VANGALA, S. P. K.; TIWARI, P.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. – Thermal degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) / cellulose nanocrystals based nanobiocomposite. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, v.5(2), 2014, 134 – 140.
- 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 (TG/DTG). In: XX ENCM (Encontro Nacional de Modelagem Computacional) e VIII ECTM (Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais), 2017. Nova Friburgo, RJ, 2017
- 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.
- HAMINIUK, C. W. J.; MACIEL, G. M.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; PERALTA, R. M. – Phenolic compounds in fruits – an overview. *International Journal of Food Science & Technology*, v.47, p.2023-2044, 2012.
- IONASHIRO, M. – Termogravimetria. In: *Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial*, cap. 2, 1ª ed., São Paulo, SP, Giz Editorial, 2004.
- 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.
- OLIVEIRA, D. A. – Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis Vinifera*) das variedades *Merlot* e *Syrah*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Santa Catarina, SC, 2010.
- RABELLO, M. – Aditivização de Polímeros. 1^{ed}, São Paulo, SP, Artliber Editora, 2000.
- 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.
- SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. – Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis. *Thermochimica Acta*, v.552, p.54-59, 2013.
- SANTOS, A. G. D. – Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, RN, 2010.
- SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. – Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v.31(3), p.669-682, jul./set. 2010.
- ^aTURMANOVA, S. Ch., GENIEVA, S. D., DIMITROVA, A. S., VLAEV, L. T. – Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, v.2(2), p.133-146, 2008.
- ^bTURMANOVA, 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.