



EFEITO DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA SOBRE O POLIPROPILENO (PP) RECICLADO. PARTE II: CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA

EFFECT OF GRAPE SEED OIL UPON RECYCLED POLYPROPYLENE (PP). PART II: NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS

HELSON MOREIRA DA COSTA^{1,2*}, VALÉRIA DUTRA RAMOS², LEONARDO LUIS ESTEVES¹

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

² Universidade Estácio de Sá (UNESA), Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

*Endereço eletrônico: moreirahelson@gmail.com

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 2018-03-21

Accepted: 2018-04-26

Available online 2018-06-30

palavras-chave

Polipropileno

Óleo vegetal

Cristalização

Reciclagem

Análise térmica

keywords

Polypropylene

Vegetable oil

Crystallization

Recycling

Thermal analysis

RESUMO

Na parte I de nossa investigação, o óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno reciclado (PP rec.) e a ação antioxidante foi comprovada através da cinética de degradação. Em prosseguimento com a pesquisa, OSU foi novamente misturado ao PP rec. e, desta vez, a ação do óleo vegetal sobre a cristalização do termoplástico foi o foco. Nesta parte II, a cinética de cristalização não-isotérmica foi determinada através do uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Três taxas de aquecimento diferentes (3 °C/min, 6 °C/min e 12 °C/min) foram selecionadas e os modelos cinéticos de Jeziorny e Liu, além do método isoconversional de Friedman, foram escolhidos. Embora os resultados experimentais tenham revelado que OSU não é um aditivo nucleante característico; esse óleo vegetal, ao agir como antioxidante, permitiu que a cristalização do PP rec. apresentasse um patamar energético similar ao da amostra não degradada. Além disso, os cristais formados na amostra PP rec./OSU, após oito extrusões, foram menos complexos, porém de uniformidade equivalente aos do PP rec. sem processamento.

ABSTRACT

In the part I of our investigation, grape seed oil (OSU) was incorporated into recycled polypropylene (PP rec.) and antioxidant action was proven through degradation kinetics. Continuing with the research, OSU was again mixed with PP rec. and, this time, the action of vegetable oil on the thermoplastic crystallization was the focus. In this part II, kinetics of non-isothermal crystallization was determined through the use of differential scanning calorimetry (DSC). Three different heating rates (3 °C/min, 6 °C/min and 12 °C/min) were selected and the kinetic models of Jeziorny and Liu, in addition to the Friedman isoconversional method, were chosen. Notwithstanding results of the experiments have revealed that OSU is not a nucleating additive characteristic; this vegetable oil, when acting as an antioxidant, allowed that PP rec. crystallization presented an energy level like that of non-degraded sample. In addition, crystals formed in the PP rec./OSU sample, after eight extrusions, were less complex, but of uniformity equivalent to the PP rec. without processing.

1. INTRODUÇÃO

As poliolefinas exibem uma combinação satisfatória de propriedades como, por exemplo, flexibilidade, dureza, propriedade de barreira e boa resistência química. Tais características as tornam excelentes materiais para as mais diversas aplicações. No entanto, assim como acontece com outros polímeros sintéticos, a degradação oxidativa ocorre, em variados graus, em cada estágio do ciclo de vida útil: manufatura, processamento, fabricação, armazenamento e uso (MALAIKA, 2003).

Os óleos vegetais e os óleos essenciais têm tido aumento do valor agregado em função do uso por indústrias de cosméticos, produtos farmacêuticos e de alimentos. Particularmente, 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 (DA COSTA *et al.*, 2018).

Na Parte I de nossa investigação, a fim de se avaliar o potencial do óleo de semente de uva (OSU) como possível aditivo antioxidante, incorporamos o mesmo ao polipropileno reciclado (PP rec.). A atividade antioxidante foi avaliada através do estudo da cinética de degradação. Os resultados experimentais demonstraram que o óleo de semente de uva produziu um incremento em parâmetros como: a temperatura correspondente ao máximo de perda de massa (T_M); a temperatura de término do processo de degradação (T_{endset}); e, o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), ou seja, o tempo necessário para se atingir 50% de degradação da amostra. Além disso, OSU também levou a uma mudança no mecanismo cinético de degradação do PP rec. e apresentou ação plastificante e/ou lubrificante (DA COSTA *et al.*, 2018).

Uma vez que a ação multipropósito do óleo de semente de uva ficou comprovada na Parte I e, de acordo com RABELLO (2000), um aditivo pode, ao mesmo tempo, otimizar propriedades enquanto afeta negativamente outras características do polímero, decidimos continuar a investigação sobre a influência do OSU no PP rec.

Assim sendo, na Parte II desta pesquisa, o foco foi voltado para a análise da influência do OSU sobre a cristalização do termoplástico. 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 do OSU como um hipotético agente de nucleação foi agora considerado.

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

a esta temperatura (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; CALCAGNO, 2007).

2. EXPERIMENTAL

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 as informações do fabricante, o termoplástico escolhido é um homopolímero com alta estabilidade térmica, de cor preta e adequado para a obtenção peças automotivas através do processamento por extrusão cujas propriedades estão listadas na Tabela 1. O óleo vegetal de semente de uva (OSU) foi adquirido junto à empresa Quinarí – Casa das Essências, Ponta Grossa, PR, em embalagem de 500 mL. O óleo vegetal foi usado conforme adquirido.

O polipropileno reciclado sem adição de óleo de semente de uva (PP rec.) e o polipropileno reciclado contendo 4 % em massa de OSU (PP rec./OSU) foram processados em uma extrusora monorosca, 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 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C e 220 °C. Fitas de 3 mm de espessura foram obtidas para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU. Logo após a extrusão, as fitas foram resfriadas em água e, posteriormente, granuladas em um peletizador. A fim de se promover a degradação termomecânica e termo-oxidativa, as amostras foram submetidas a oito ciclos contínuos de extrusão.

Tabela 1 – Propriedades do polipropileno (PP) reciclado (PLASTIMIL, 2018).

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

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi conduzida em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer. Os termogramas gerados pelas análises DSC foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento. As condições escolhidas para as análises de DSC 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; quantidade de amostra entre 10 e 15 mg; e, faixa de varredura de temperatura de 30 °C até 230 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise dos termogramas do PP rec. e PP rec./OSU

Os principais parâmetros, obtidos a partir das análises de DSC, para as amostras de PP rec.; e, PP rec. e PP/OSU, após oito extrusões consecutivas, são apresentados na Tabela 2.

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

Amostra	Parâmetros					Taxa (°C/min)
	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	χ _c ^{**} (%)	
PP rec.	132,2	124,6	129,1	49,1	31,4	3
	129,0	119,7	125,5	48,1	30,5	6
	125,4	113,8	122,4	47,8	30,4	12
PP rec.*	130,2	123,2	127,9	43,2	28,0	3
	126,7	117,7	124,8	46,5	27,4	6
	123,4	111,8	121,4	47,4	26,0	12
PP rec./ OSU	129,1	121,5	126,7	41,2	25,4	3
	125,8	116,3	123,5	43,6	23,5	6
	122,4	108,3	121,1	43,7	23,4	12

*Após 8 extrusões consecutivas
^{**}%χ_c = $\frac{\Delta H_c}{w \Delta H_f} \times 100\%$; onde: w = fração em massa do polímero na mistura e
 $\Delta H_f = 209 \frac{J}{g}$ (OLIVEIRA *et al.*, 2013)

A partir dos dados experimentais da Tabela 2, 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 (T_{onset}) e término (T_{endset}) do processo de cristalização, assim como para a temperatura de cristalização (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 (% χ_c), enquanto a entalpia de cristalização (ΔH_c) apresentou comportamento diferenciado dependendo da amostra. A magnitude dos efeitos dependeu da amostra em particular considerada.

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). Assim sendo, as tendências gerais observadas na Tabela 2 poderiam, então, serem explicadas.

Além disso, diversos fatores físico-químicos podem influenciar e alterar a formação e crescimento dos cristais, reduzindo sua taxa de crescimento e alterando sua cristalinidade. Por exemplo, a estrutura química do mero ou de grupos laterais e 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; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 2003; CANEVAROLO Jr., 2004).

Desta maneira, o aumento dos valores experimentais de ΔH_c e a redução da % χ_c (Tabela 2) para as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, pode ser atribuído à inclusão

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

3.2. Análise da cinética de cristalização do PP rec. e PP rec./OSU

A análise da taxa de cristalização global em condições isotérmicas é geralmente acompanhada através da equação de Avrami (Equação 1), a qual permite calcular a cristalinidade relativa, χ_t, em função do tempo decorrido (Equação 2). (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$1 - \chi_t = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

$$\chi_t = \frac{\int_{T_o}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (2)$$

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, T_o e T_∞ 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 1 pode, então, ser reescrita na forma logarítmica e o gráfico ln{-ln[1-χ_t]} contra ln t para cada taxa de resfriamento e permite, por regressão linear, obter o parâmetro K* e o índice n. A constante K* considera os efeitos da temperatura durante a cristalização não-isotérmica e relaciona-se com a constante K de Avrami através da Equação 3 (DURMUS e YALÇINYUVA, 2009).

$$\ln K = \frac{\ln K^*}{\phi} \quad (3)$$

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.

Na Figura 1 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 da Figura 1 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 (r²) 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 o crescimento inicial dos cristais; e, (ii) uma cristalização secundária, a qual tem início antes de o PP rec.; PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, atingirem 50 % de χ_c (linhas roxas na Figura 1), 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.

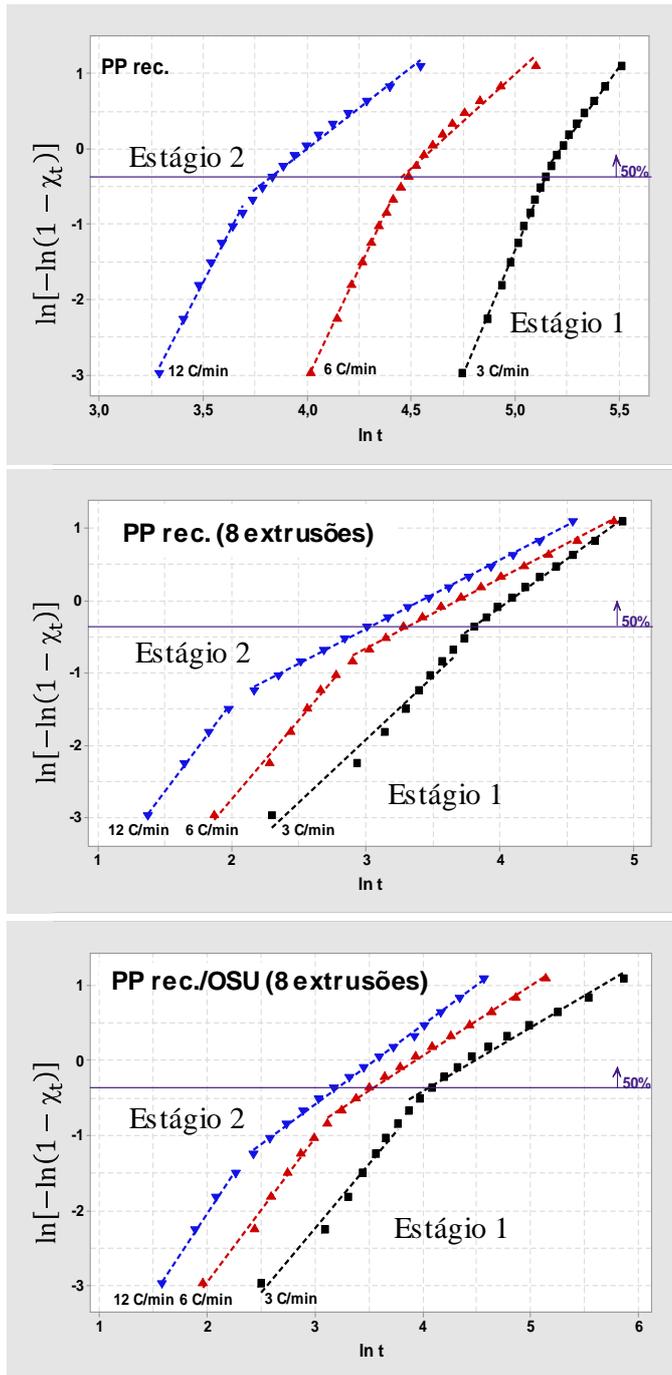


Figura 1: Modelo de Jeziorny aplicado ao PP rec.

Na Figura 2 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.

O procedimento estatístico ANOVA de dois fatores foi aplicado aos dados experimentais ilustrados na Figura 2. Os fatores selecionados foram: a taxa de aquecimento/resfriamento (3 níveis: 3 °C/min, 6 °C/min e 12 °C/min) e o tipo de amostra (3 níveis: PP rec.; e, PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões).

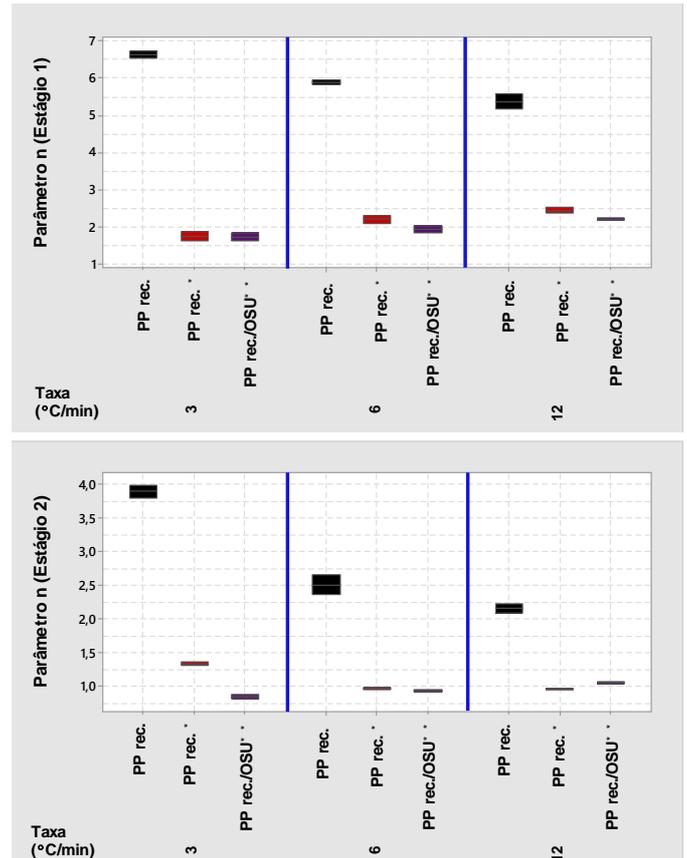


Figura 2: Parâmetro n do modelo de Jeziorny calculado nos dois estágios de cristalização das diferentes amostras. Obs: * Após 8 extrusões

Para o primeiro estágio, tanto a normalidade dos dados quanto a igualdade de variâncias foram hipóteses violadas ($p < 0,050$). Assim, o procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi empregado e revelou que, em um nível de confiança de 95 %, os valores de n foram similares entre as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, independentemente da taxa de aquecimento/resfriamento considerada.

Além disso, quando se considerou apenas o fator amostra, tanto PP rec. quanto PP rec./OSU, após oito extrusões, não revelaram diferenças significativas para n , ou seja, a taxa de aquecimento/resfriamento usada não exerceu influência sobre a complexidade dos cristais. Por sua vez, o parâmetro n da amostra de PP rec. tornou-se similar nas taxas de 6 °C/min e 12 °C/min.

Para o segundo estágio de cristalização, novamente as hipóteses de normalidade de igualdade de variâncias foram violadas ($p < 0,050$). Assim, mais uma vez o procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak foi empregado.

Para um intervalo de confiança de 95 %, os resultados experimentais revelaram que: (i) o parâmetro n foi equivalente entre as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, porém apenas nas taxas de 6 °C/min e 12 °C/min; (ii) o PP rec. exibiu valores de n sempre diferentes, independente da taxa de aquecimento/resfriamento usada; (iii) a amostra de PP rec., após oito extrusões, apresentou n similar para as taxas de 6 °C/min e 12 °C/min; e, (iv) a amostra de PP rec./OSU, após oito extrusões, mostrou valores de n similares entre as taxas 3 °C/min e 6 °C/min, e 6 °C/min e 12 °C/min.

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.

A agregação e orientação espontânea das macromoléculas a partir do estado fundido, em meio à matriz polimérica com uma quantidade substancial carga (40 %, segundo o fabricante), demonstra a dificuldade de cristalização do PP rec. Fato que se traduziu em maiores valores de ΔH_c (Tabela 2) e em uma morfologia cristalina mais complexa (valores de n em torno de 6 e 3 para o primeiro e o segundo estágios de cristalização, respectivamente – Figura 2).

Por outro lado, a degradação termomecânica e termooxidativa, induzida após 8 ciclos de processamento por extrusão, conduz ao surgimento de reações autocatalíticas que levam a um grau considerável de redução das massas molares médias das cadeias poliméricas e a uma concentração expressiva de compostos intermediários. Assim, associado ao já elevado teor de carga presente, o PP rec., após oito extrusões, parece ter tido um aumento da desordem microestrutural, o que se refletiu em uma morfologia cristalina mais simples (valores de n entre 1 e 2 para os dois estágios de cristalização).

Os menores valores de ΔH_c em relação ao PP rec. podem ser resultado da nucleação heterogênea – maior concentração de espécies intermediárias, as quais servem como núcleos de cristalização reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo, o que acelera o processo global de cristalização (ver Figura 1 – início do estágio 2 para o PP rec., após oito extrusões).

Na Parte I desta investigação (DA COSTA *et al.*, 2018), a ação antioxidante do óleo de semente de uva (OSU) foi comprovada e foi suposto que os diferentes compostos químicos presentes no OSU possam ter absorvido parte dos radicais livres gerados durante a degradação do PP rec. Contudo, pelos resultados experimentais encontrados (Tabela 2 e Figura 2), o OSU parece não atuar como um aditivo capaz de exercer influência significativa no processo de cristalização do PP rec. Embora os valores de ΔH_c tenham sido menores do que os da amostra de PP rec., após oito extrusões, a morfologia cristalina foi similar com valores de n equivalentes, conforme apontou o procedimento de comparações múltiplas de Holm-Sidak. Além disso, também houve uma redução do parâmetro χ_c .

Um outro modelo cinético escolhido em nosso estudo foi o modelo desenvolvido por LIU *et al.* (1998). Neste modelo, as equações de Avrami e Ozawa (Equação 4) são combinadas para um dado valor de cristalinidade relativa conforme a Equação 5.

$$\ln[-\ln(1 - \chi_t)] = \ln K^* - m \cdot \ln \phi \quad (4)$$

$$\ln \phi = \ln F - b \cdot \ln t \quad (5)$$

onde: $F = [K^*/K]^{1/m}$, refere-se à velocidade de resfriamento do processo; b é a razão entre as constantes de Avrami e Ozawa, ou seja, n / m . De acordo com o modelo de Liu, o gráfico de $\ln \phi$ versus $\ln t$ gera uma série de retas para cada valor escolhido de cristalinidade relativa. Os parâmetros cinéticos, F e b , podem, então, ser determinados pelos coeficientes lineares e angulares dessas retas, respectivamente (LIU *et al.*, 2010; LESSA, 2015).

Na Figura 3 encontra-se os parâmetros F e b , estimados a partir do modelo de Liu, para as diferentes amostras de PP rec.

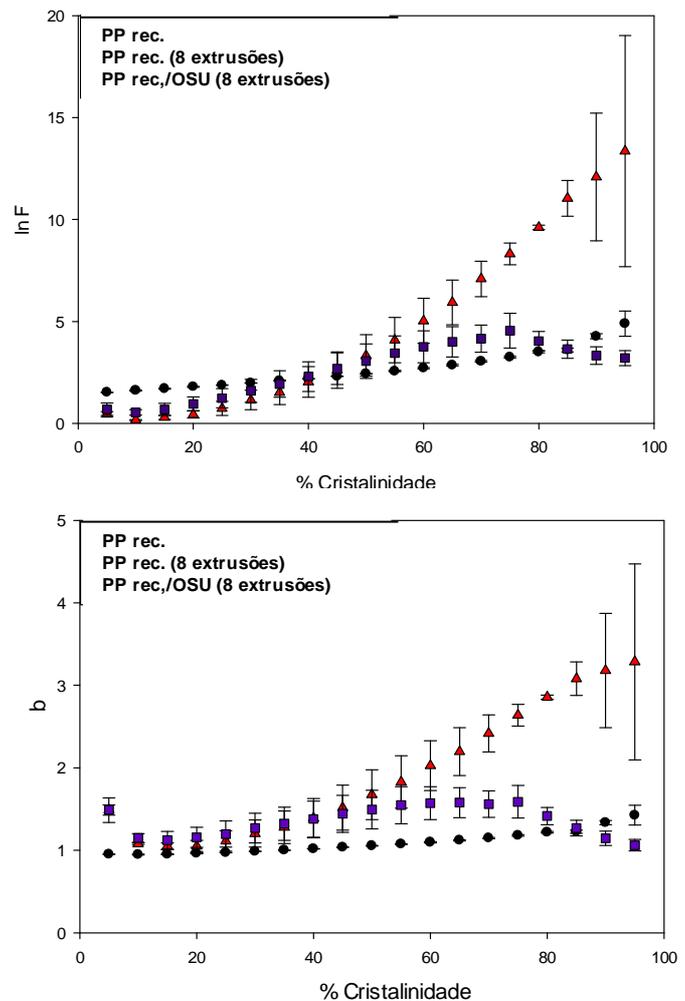


Figura 3: Parâmetros experimentais F e b do modelo de Liu para as diferentes amostras.

A análise de ANOVA de um fator foi aplicada aos dados experimentais apresentados na Figura 3. Para o parâmetro F , a hipótese de normalidade foi violada ($p < 0,050$) e, desta forma, o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (KW) foi empregado. O teste KW 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 (PORTAL ACTION, 2018). De acordo com o teste KW, o parâmetro F entre as amostras não revela diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95 % ($H = 0,667$, 2 graus de liberdade, $p = 0,713$).

A análise de ANOVA também foi aplicada ao parâmetro **b**. Mais uma vez a hipótese de normalidade foi violada ($p < 0,050$) e o teste KW foi empregado. Contudo, entre as amostras foram encontradas diferenças significativas, em um intervalo de confiança de 95 % ($H = 23,346$, 2 graus de liberdade, $p \leq 0,001$). Desta forma, o teste de Tukey de comparações múltiplas (TSD - *Tukey Significant Difference*) foi selecionado e revelou que: (i) as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, diferem da amostra de PP rec.; e, (ii) as amostras de PP rec. e PP rec./OSU, após oito extrusões, são similares quanto ao parâmetro analisado.

De acordo com o modelo de Liu (LIU *et al.*, 2010), **F** representa a velocidade resfriamento, por unidade de tempo, necessária para se alcançar certo grau de cristalinidade. Conforme se verifica na Figura 3, as diferentes amostras são equivalentes quanto ao parâmetro **F** até, aproximadamente, 65 % de cristalinidade. Acima desse valor de χ_c , a amostra de PP rec., após oito extrusões, passa a exigir valores de **F** cada vez maiores para que a mesma cristalinidade seja alcançada em relação ao PP rec. e PP rec./OSU – embora, no processo global as amostras se equiparem segundo a análise estatística.

O parâmetro **b** é a razão entre as constantes de Avrami e Ozawa, ou seja, n / m (LIU *et al.*, 2010; LESSA, 2015). Assim sendo, podemos tomar o parâmetro **b** como um indicador da uniformidade dos cristais gerados. Logo, enquanto a amostra PP rec., após oito extrusões, em função do processo de degradação, parece exibir cristais de irregularidade contínua, especialmente, após alcançar χ_c de 60 %; a amostra de PP rec./OSU procura acompanhar o formato dos cristais exibido pela amostra de PP rec. Tal fato ajuda a corroborar a hipótese levantada na Parte I desta investigação (DA COSTA, 2018), onde foi sugerido que OSU atua como antioxidante, minimizando a formação e o número expressivo de intermediários presentes na matriz polimérica após os processamentos múltiplos. Menos intermediários, maior número de cadeias poliméricas de massa molar média equivalentes e, desta forma, um processo de cristalização com cristais mais homogêneos.

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 6.

$$\ln\left(\frac{d\chi_t}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\chi_t)] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

onde: **A** é um fator pré-exponencial; **R** é a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; e, $f(\chi_t)$ é um modelo hipotético de cristalização. Para um determinado valor de cristalinidade relativa, χ_t , a inclinação da reta gerada pelo gráfico $\ln[d\chi_t/dt]$ vs. $1/T$ determina E_a/R . Na Figura 4, a energia de ativação do processo de cristalização (faixa $5\% \leq \chi_c \leq 95\%$) é apresentada.

Os dados experimentais de energia de ativação das diferentes amostras foram submetidos à metodologia ANOVA. Contudo, mais uma vez, a normalidade dos dados foi falha ($p < 0,050$) e o teste não-paramétrico KW foi, então, implementado.

Para um intervalo de confiança de 95 % foi verificado que há diferenças significativas ($H = 21,271$, 2 graus de liberdade, $p \leq 0,001$) e o teste de Tukey de comparações múltiplas revelou que: PP rec. difere de PP rec., após oito extrusões; PP rec., após oito extrusões, difere de PP rec./OSU;

e, PP rec. e PP rec./OSU são equivalentes do ponto de vista estatístico.

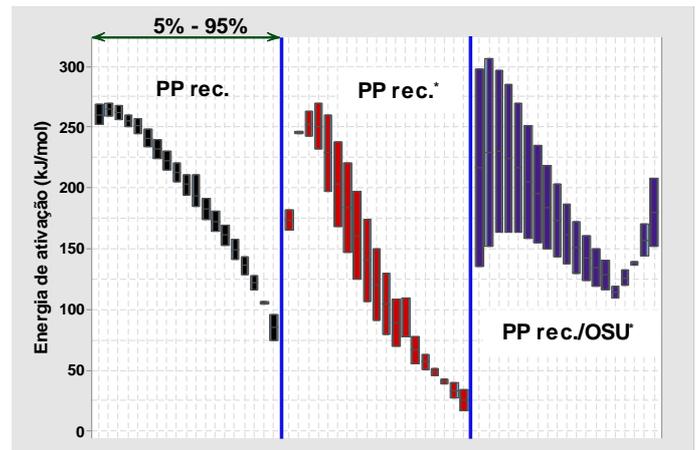


Figura 4: Energia de ativação para o processo de cristalização das diferentes amostras. Intervalo de χ_c de 5 % a 95 %. Obs: *Após 8 extrusões.

Embora a amostra de PP rec./OSU tenha apresentado considerável desvio-padrão para os valores de energia de ativação calculados em cada χ_c , a análise estatística permitiu corroborar o já observado anteriormente. Ao atuar como antioxidante e minimizar a degradação do PP rec., OSU parece induzir o processo de cristalização a seguir o mesmo caminho que o PP rec.; ainda que OSU não possa ser considerado um aditivo nucleante, pois os valores de χ_c foram menores (ver Tabela 2).

4. CONCLUSÕES

O óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado e os efeitos foram avaliados através da cinética de cristalização. Os resultados encontrados permitiram concluir que:

- OSU não agiu como um aditivo de caráter nucleante, pois não aumentou a cristalinidade do PP rec. Além disso, aditivos nucleantes também aumentam a temperatura de cristalização (T_c); fato não observado para a amostra PP rec./OSU;
- Pela análise do modelo isoconversional de Friedman, os valores de E_a para processo de cristalização da amostra de PP rec./OSU são equivalentes aos do PP rec., do ponto de vista estatístico. O papel antioxidante do óleo de semente de uva, discutido na Parte I de nossa investigação (DA COSTA *et al.*, 2018), pode ter permitido tal similaridade;
- A ação antioxidante do OSU também pode ter permitido que a amostra de PP rec./OSU demonstrasse a formação de cristais de uniformidade comparável aos cristais do PP rec., embora menos complexos geometricamente, conforme análise dos resultados dos modelos de Jeziorny e Liu.

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

- AL-MALAIKA, S. – Oxidative degradation and stabilization of polymers. *International Materials Reviews*, v.48(3), 2003, p.165-185.
- AKCELRUD, L. – Fundamentos da ciência dos polímeros. In: Capítulo 3: O estado cristalino. São Paulo, SP, Ed. Manole, 2007, p.108-168.
- CALCAGNO, C. I. W. – Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita. 2007. 97 f. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- CANEVAROLO Jr., S V. – Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Carlos, SP, Artliber Editora, 2004.
- DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ESTEVES, L. L. – Efeito do óleo de semente de uva sobre o polipropileno (PP) reciclado. Parte I: Cinética de degradação. *The Journal of Engineering and Exact Sciences (JCEC)*, v.04(1), 2018, p.49-58.
- 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), 2014, p.521-528.
- DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. – Non-isothermal crystallization of polymers, *Progress in Polymer Science*, v.24(6), 1999, p.917-950.
- DURMUS, A.; YALÇINYUVA, T. – Effects of additives on non-isothermal crystallization kinetics and morphology of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Research*, v.16(5), 2009, p.489-498.
- 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), 2005, p.2753-2760.
- JEZIORNY, A. – Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*, v.19(10), 1978, p.1142-1144.
- 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), 1990, p.129-135.
- LESSA, M. D. – Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). 2015. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2015.
- LIU, Y.; WANG, L.; HE, Y.; FAN, Z.; LI, S. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(L-lactide). *Polymer International*, v.59(12), 2010, p.1616-1621.
- OLIVEIRA, R. V. B.; FERREIRA, C. I.; PEIXOTO, L. J. F.; BIANCHI, O.; SILVA, P. A.; DEMORI, R.; SILVA, R. P.; VERONESE, V. B. – Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.23(1), 2013, p.91-96.
- PORTAL ACTION. Técnicas não-paramétricas. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/976-4-teste-de-kruskal-wallis>. Consulta em: março, 2018.
- PLASTIMIL. Disponível em: <http://plastimil.ind.br/a-empresa>. Consulta em: março, 2018.
- RABELLO, M. – Aditivação de Polímeros. 1^{ed}, São Paulo, SP, Artliber Editora, 2000.
- SAENGSUWAN, S.; SUDYODSUK, T.; TONGKASEE, P.; JUNGSTUTTIWONG, 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.
- VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI – Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.72(2), 2003, p.681-686.
- 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), 2009, p. 959-967.