

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

ÓLEO DE SEMENTE DE UVA EM POLIPROPILENO RECICLADO. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMBINADO AO MÉTODO DOS PARÂMETROS INVARIANTES (IKP)

Leonardo Luis Esteves¹ – leonardo.esteves@gmail.com
Helson Moreira da Costa^{1,2} – moreirahelson@gmail.com
Valéria Dutra Ramos² – valdutraramos@gmail.com
Mônica Calixto de Andrade¹ - mcalixto@iprj.uerj.br

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

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

Resumo. Óleo de semente de uva (OSU) foi avaliado quanto ao potencial antioxidante em relação à degradação do polipropileno reciclado (PP rec.). A cinética de degradação termo-oxidativa, em condições não-isotérmicas, foi determinada através da termogravimetria (TGA/DTG) e da aplicação do método isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW) em conjunto com o método dos parâmetros invariantes (IKP). Os parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius (energia de ativação, E_a , e o parâmetro A) foram, então, estimados. Os resultados experimentais indicaram que OSU, em função da sua composição química rica em diversos compostos fenólicos, apresentou atividade antioxidante relevante retardando o processo de degradação do PP rec. Observou-se um aumento do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), da temperatura de início de degradação (T_{onset}) e da energia de ativação (E_a) em relação ao PP rec. degradado após oito ciclos de processamento.

Palavras-chave: Polipropileno, Óleo de semente de uva, Análise térmica, Cinética

1. INTRODUÇÃO

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).

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 antioxidantes são substâncias que quando presentes em um sistema inibem ou retardam o processo oxidativo. Podem ser divididos em dois grupos principais: (i) *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, (ii) *Antioxidantes secundários*: são os que destroem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação (Rabello, 2000; Ramalho & Jorge, 2006).

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 radiculares e são consumidas durante a reação. Nesta classificação, incluem-se os antioxidantes naturais e sintéticos como, por exemplo, os compostos fenólicos. Entre os antioxidantes naturais mais utilizados em alimentos podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia (Soares, 2002; Angelo & Jorge, 2007; Melo *et al.*, 2008; Costa & Jorge, 2011; Delmondes *et al.*, 2013).

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 o cultivo (Arvanitoyannis *et al.*, 2006; Oliveira, 2010).

Neste manuscrito, o efeito do óleo de semente de uva (OSU) sobre o processo de degradação do polipropileno (PP) reciclado foi investigado através da análise termogravimétrica (TGA/DTG). A cinética de degradação foi acompanhada através de um método isoconversional combinado com o método dos parâmetros invariantes (IKP).

2. PARTE EXPERIMENTAL

O polipropileno (PP) reciclado comercial, PPH.210.40.T, foi adquirido junto à empresa Plastimil – Inovações em Compostos e Reciclados, Vinhedo, SP. O PPH.210.40.T apresenta coloração preta, é fornecido em grãos (sacaria de rafia de 25 kg) e é adequado para a obtenção de peças automotivas através do processamento por injeção. De acordo com o fabricante, o índice de fluidez (ASTM D 1238; 230°C e 2,16 kg) foi 12 g/10 min; a densidade (ASTM D 792) foi 1,2 g/cm³; e, o teor de carga (FT-IT-18; 670°C, 40 min) foi de 40%.

O óleo de semente de uva (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. Este óleo tem, por exemplo, 50% mais capacidade antioxidante que o óleo de gergelim (Quinarí, 2018).

A análise termogravimétrica (TGA), em conjunto com a análise termogravimétrica derivativa (DTG), em condições não-isotérmicas, foi conduzida em um STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer, Perkin Elmer. Amostras de massa aproximada entre 10 e 15 mg foram usadas em cada experimento. As curvas termogravimétricas foram obtidas usando-se três diferentes taxas de aquecimento (3, 6 e 12 K min⁻¹) no intervalo de 298 K a 873 K, sob atmosfera de ar comprimido e com fluxo mantido em 20 mL min⁻¹. Cadinhos abertos de alumina foram usados. O programa Pyris Thermal AnalysisTM 10.1 foi empregado para a interpretação dos dados experimentais de TGA/DTG. A reprodutibilidade dos experimentos foi garantida pelo uso de triplicatas em cada taxa de aquecimento.

Baseado no trabalho prévio de Esteves *et al.* (2017), a fim de se avaliar o efeito do óleo de semente de uva sobre a degradação termo-oxidativa do polipropileno reciclado (PP rec.), o procedimento escolhido foi:

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

Para a determinação dos valores de E_{iso} , o método selecionado foi o método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW), o qual emprega uma aproximação numérica para a resolução da integral de temperatura de Arrhenius. Usando a aproximação mais simples, sugerida por Doyle, temos a Eq. (1) (Achilias *et al.*, 2011; Trache *et al.*, 2017; Erceg *et al.*, 2018):

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

De acordo com esse método, a energia de ativação pode ser calculada, para certo valor de x , a partir da inclinação da reta. 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 *et al.*, 2011; Trache *et al.*, 2017; Erceg *et al.*, 2018).

- **Etapa 2: 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 Eq.(2) – método de Coats e Redfern (método CR) (Achilias *et al.*, 2011; Trache *et al.*, 2017; Erceg *et al.*, 2018).

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

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 $\ln \left(\frac{g(x)}{T_{x,i}^2} \right)$ vs. $1/T_{x,i}$, os parâmetros $\ln A$ e E_a podem ser estimados (Achilias *et al.*, 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 Eq.(3) (Achilias *et al.*, 2011):

$$\ln A = a^* + b^*E_a \quad (3)$$

As retas geradas pela Eq.(3) devem apresentar interseção em um ponto, o qual corresponde aos valores “reais” de E_a e $\ln A$ – parâmetros cinéticos invariantes de Lesnikovich e Levchik (E_{inv} e A_{inv}). Uma vez que certas variações nas condições experimentais exercem influência nas regiões de interseção, o ponto de interseção é somente uma aproximação. Assim

Tabela 1 - Expressões mais comuns para as funções $f(x)$ e $g(x)$ nos mecanismos de reação em estado sólido (Bourbigot *et al.*, 2001; Dahiya *et al.*, 2008; Chrissafis, 2009; Trache *et al.*, 2017)

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)
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	$\ln \left[\frac{x}{1-x} \right]$	$\frac{x}{1-x}$	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
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	$[1 - (1-x)^{1/3}]^{1/2}$	$6\{(1-x)^{2/3}[1 - (1-x)^{1/3}]\}^{1/2}$	

sendo, a fim de se minimizar o efeito de tais variações, a Eq.(4) pode ser aplicada (Achilias *et al.*, 2011):

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

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, os principais parâmetros extraídos a partir das curvas de TGA/DTG são sumarizados. As amostras de PP rec./8 e PP rec./OSU/8 foram analisadas após 8 ciclos de processamentos por extrusão.

Tabela 2 - 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)
PP rec./8	Taxa (°C/min)						
	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
PP rec.	12	357,2	341,3	428,7	32,5	35,9	420,8
	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
PP rec./OSU/8	12	386,2	362,6	467,2	34,4	35,5	455,6
	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

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 dos dados da Tabela 2. 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}).

Em contrapartida, o óleo vegetal testado, OSU, pareceu desenvolver alguma atividade oxidante em relação ao PP rec. Observou-se um incremento substancial em parâmetros como T_{onset}, T_{5%}, T_{endset} e t_{1/2} em relação ao PP rec./8. A fim de dar a discussão um melhor embasamento teórico, a cinética de degradação termo-oxidativa foi implementada seguindo o procedimento descrito na seção 2 deste manuscrito.

Na Figura 1, 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 vários métodos isoconversionais sejam citados na literatura, o método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW) foi selecionado por permitir coeficientes de regressão (r²) sempre mais próximos de 1 com relação à linearidade proposto pela Eq.(1).

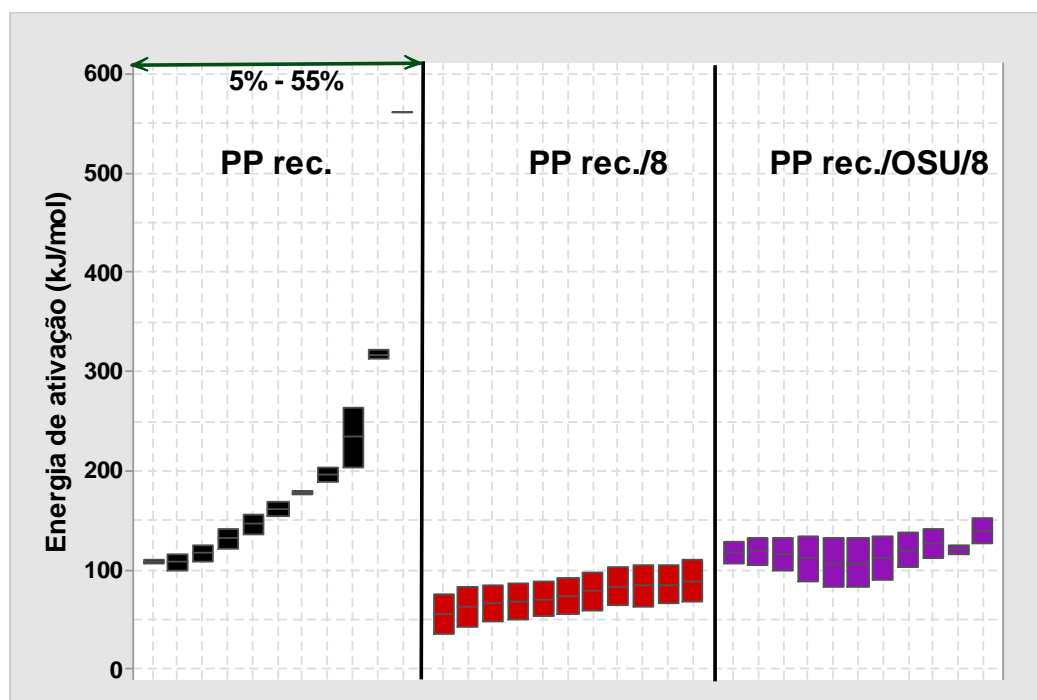


Figura 1 - Valores de energia de ativação (E_a), medidos na faixa de conversão entre 5% a 55%, através do método de Ozawa-Flynn-Wall (método OFW), para as diferentes composições de polipropileno reciclado (PP rec.).

Através da Figura 1 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 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.

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 & 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. Consequentemente, a degradação do termoplástico necessita de menores valores de energia de ativação ao longo do processo.

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. No entanto, é importante ressaltar que o efeito antioxidante do OSU foi novamente comprovado, 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; e, (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. A composição química rica em compostos fenólicos do OSU induz à 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.

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 1. Desta forma, determinou-se o intervalo de confiança para a média dos valores de E_a conforme sumarizado na Tabela 3.

Tabela 3 - 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./OSU/8 ^c	111,54 – 123,73

^aPara um intervalo de confiança de 95%; ^bTeste de postos sinalizados de Wilcoxon (hipótese de normalidade dos dados, teste de Shapiro-Wilk, falha: $p < 0,050$); ^cTeste *t* para amostra única.

A aplicação do método IKP envolveu uma rotina experimental com os seguintes passos: (i) determinação para cada um dos 41 modelos cinéticos, representados pelas funções $g(x)$ listadas na Tabela 1, do coeficiente angular e linear estimados pela Equação 2; (ii) análise dos valores de $\ln A$ e E_a , encontrados no passo (i), em relação ao intervalo estimado para a energia de ativação média do processo de degradação termo-oxidativo das diferentes composições de PP rec. (Tabela 3). Os valores experimentais fora do intervalo foram descartados; (iii) de posse dos valores adequados de $\ln A$ e E_a , a Equação 3 foi aplicada, em cada taxa de aquecimento, e os parâmetros a^* e b^* foram obtidos; e, (iv) com os parâmetros a^* e b^* de cada amostra de PP rec., a Equação 4 foi implementada e os valores, considerados em teoria, verdadeiros para a energia de ativação (E_{inv}) e o parâmetro A_{inv} foram obtidos.

A Figura 2a representa graficamente o resultado da Eq.(4) aplicada para cada amostra de PP rec.; enquanto, a Figura 2b ilustra graficamente os valores de A_{inv} e E_{inv} de todas as amostras.

Ainda que os coeficientes de regressão encontrados tenham sido apenas razoáveis, as correlações lineares delineadas pelas Eqs. (3) e (4) permitiram que os valores obtidos de E_{inv} corroborassem a discussão anterior de resultados, ou seja, a amostra de PP rec. contendo o óleo de semente de uva (OSU) vegetais apresentou uma maior resistência à degradação termo-oxidativa que a amostra de PP rec./8.

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. 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 & Canevarolo, 2009). Desta forma, a hipótese, fundamentada nos resultados experimentais, é de que, durante a degradação termo-oxidativa do PP rec., os diferentes compostos químicos presentes no óleo vegetal de semente

de uva (OSU) possam ter atuado na absorção dos radicais livres gerados. Conseqüentemente, é plausível considerar uma inibição parcial da cadeia de iniciação ou uma interrupção temporária da cadeia de propagação das reações oxidativas

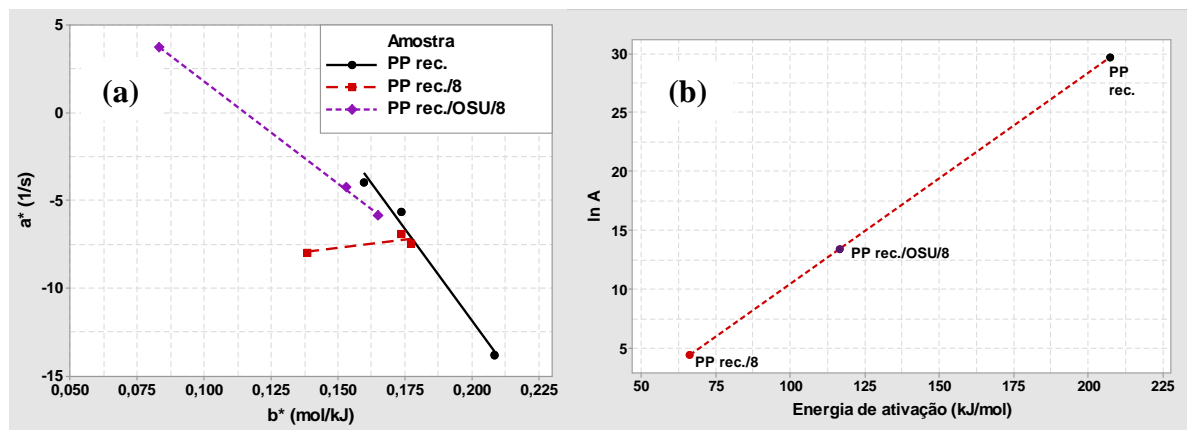


Figura 2: (a) Parâmetros a^* e b^* do método IKP para as diferentes amostras de PP rec.; (b) Valores experimentais obtidos mediante o método IKP para os parâmetros A_{inv} e E_{inv} das diferentes amostras de PP rec.

4. CONCLUSÕES

O óleo de semente de uva (OSU) foi incorporado ao polipropileno (PP) reciclado e o efeito foi avaliado por meio da análise termogravimétrica (TGA/DTG). Os resultados encontrados permitiram concluir que 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, a aplicação da metodologia de Esteves *et al.* (2017) para a interpretação do mecanismo cinético corroborou com a ação antioxidante do OSU.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPERJ, e ao programa Bolsa de Produtividade em Pesquisa 2018 da Universidade Estácio de Sá (UNESA).

REFERÊNCIAS

- Achilias, D.; Panayotidou, E.; Zuburtikudis, I. (2011) – *Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite nanocomposites*. *Thermochimica Acta*, v.514(1-2), p.58-66.
- Angelo, P.M.; Jorge, N. (2007) – *Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão*. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.66(1), p.1-9.
- Arvanitoyannis, I.S.; Ladas, D.; Mavromatis, A. (2006) – *Potential uses and applications of treated wine waste: a review*. *International Journal of Food Science and Technology*, v.41, p.475-487.
- Bourbigot, S.; Flambard, X.; Duquesne, S. (2001) – *Thermal degradation of poly(p-phenylenebenzobisoxazole) and poly(p-phenylenediamine terephthalamide) fibres*. *Polymer International*, v.50, p.157-164.
- Cacéres, C.A.; Canevarolo, S.V. (2009) – *Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos voláteis*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19(1), p. 79-84.
- Chrissafis, K. (2009) – *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.

- Costa, T.; Jorge, N. (2011) – *Compostos bioativos benéficos presentes em castanhas e nozes*. UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde, v.13(3), p.195-203.
- Dahiya, J.B.; Kumar, K.; Muller-Hagedorn, M.; Bockhorn, H. (2008) – *Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods*. Polymer International, v.57, p.722-729.
- Delmondes, P.H.; Freire, J.M.; Schaefer, A.S.; Amaral, G.A.; Silva, M.A. (2013) – *Substâncias antioxidantes presentes nos vegetais*. Interdisciplinar: Revista Eletrônica da Univar, v.9(1), p.1-5.
- De Paoli, M.A. (2008) – *Degradação e estabilização de polímeros*. João Carlos de Andrade, Editor, Chemkeys, 2^{ed}, versão on-line revisada.
- Erceg, M.; Krešič, I.; Vradečić, N.S.; Jakić, M. (2018) – *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.
- Esteves, L.L.; da Costa, H.M.; Ramos, V.D.; de Andrade, M.C. (2017) - *Cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno (PP). A determinação do mecanismo através da análise termogravimétrica (TGA/DTG)*. XX Encontro Nacional de Modelagem Computacional (ENMC) e VIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais (ECTM), Nova Friburgo, RJ.
- Melo, E.A.; Maciel, M.I.S.; Lima, V.L.A.G.; Nascimento, R.S. (2008) – *Capacidade antioxidante de frutas*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v.44(2), p.193-201.
- Oliveira, D.A. (2010) – *Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (Vitis Vinifera) das variedades Merlot e Syrah*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Santa Catarina.
- Rabello, M. (2000) – *Aditivação de Polímeros*. Artliber Editora Ltda., 1^{ed}, São Paulo, SP.
- Quinari (2018) – endereço eletrônico: <https://www.quinari.com.br>. Consulta em janeiro de 2018.
- Ramalho, V.C.; Jorge, N. (2006) – *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. Química Nova, v.29(4), p.755-760.
- Soares, S.E. (2002) – *Ácidos fenólicos como antioxidantes*. Revista de Nutrição, Campinas. 15(1), p.71-81.
- Trache, D.; Abdelaziz, A.; Siouani, B. (2017) – *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.

GRAPE SEED OIL IN RECYCLED POLYPROPYLENE. DEGRADATION KINETICS BY ISOCONVERSIONAL METHOD COMBINED WITH THE INVARIANT PARAMETERS METHOD (IKP)

Abstract. *Grape seed oil (OSU) was evaluated with relation to their antioxidant potential in relation to degradation of recycled polypropylene (PP rec.). Thermo-oxidative kinetics degradation, under non-isothermal conditions, was determined by thermogravimetry (TGA / DTG) and application of Ozawa-Flynn-Wall isoconversional method (OFW method) in conjunction with the invariant parameters method (IKP). The parameters kinetic of Arrhenius Equation (activation energy, E_a , and parameter A) were, then, estimated. Experimental results indicated that OSU, due to its chemical composition rich in several phenolic compounds, presented a relevant antioxidant activity, delaying the degradation process of PP rec. There was an increase in the half-life ($t_{1/2}$), onset temperature (T_{onset}) and activation energy (E_a) in relation to the PP rec. degraded after eight processing cycles.*

Keywords: *Polypropylene, Grape seed oil, Thermal analysis, Kinetics*