

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MURILO DOBRI BATALIOTTI**

**Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas  
extrusões com e sem antioxidante**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2016**

**MURILO DOBRI BATALIOTTI**

**Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas  
extrusões com e sem antioxidante**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário

**LONDRINA**

**2016**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia de Materiais



## TERMO DE APROVAÇÃO

Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante

Por

**MURILO DOBRI BATALIOTTI**

Monografia apresentada no dia 31 de maio de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado

---

**Prof. Dr. Francisco Rosário**

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

**Prof. Dr. Elisângela Corradini**

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof.

**Dr. Fábio Cezar Ferreira**

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química.)

---

**Prof. Dr. Odney Carlos Brondino**

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por toda essa caminhada até hoje, por poder superar todas as adversidades e sempre me manter confiante e no caminho certo.

À minha família, em especial a meu pai, Claudemir, por todas nossas conversas, opiniões e puxões de orelha, por me moldarem na pessoa que sou hoje; A minha mãe, Lucilene, por sempre me incentivar a estudar e a falar corretamente e por sempre ter um conselho nos melhores e piores momentos, a minha irmã Aléxia, por nossas conversas sem nexos, nossas brincadeiras e por ser a futura médica que vai cuidar de mim e por fim, a Dona Vanda, minha vó, que sempre tinha comida e chá para mim e conseguia deixar minhas roupas lavadas parecendo novas. Obrigado FAMÍLIA.

Aos meus amigos de república os Mammotheiros Lucas, Guilherme, João Augusto, João Vitor, Antônio e Fernando, por esses 5 anos de muitas noites de conversas, churrascos e tereré; por 5 anos de muita amizade que nos transformaram em uma família; e a 5 anos de muitas zueiras e atrapalhadas.

Ao Ganga, que além de um time virou uma irmandade entre amigos que vão além das quatro linhas, time do qual tive o prazer de ser capitão. Agradeço a todos do time.

Aos meus professores de graduação, que me deram o prazer de compartilhar seus conhecimentos comigo e fizeram com que me dedicasse ao máximo para buscar mais conhecimento e sempre buscar ser o melhor naquilo que faço; agradeço em especial meu orientador o professor Francisco, por me ajudar e muito na realização desse trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente me ajudaram nesse período de graduação.

Que Deus os abençoe.

## EPÍGRAFE

“ Se fosse fácil achar o caminho das pedras, tantas  
pedras no caminho não seria ruim”  
(Engenheiros do Hawaii)

## RESUMO

BATALIOTTI, M. D; 2016. 43 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Os termoplásticos são materiais atualmente utilizados em todos os lugares, desde aplicações simples como na confecção de brinquedos até em aplicação aeroespacial. Dentre os termoplásticos usuais no nosso cotidiano temos o polipropileno muito utilizado como matéria-prima para a fabricação de materiais plásticos, e o processo utilizado para a confecção desse objeto é a extrusão e a injeção. A extrusão, mesmo sendo um processo amplamente utilizado, pode levar a degradação do polímero, portanto nesse tipo de processamento há o acréscimo de dois ou mais aditivos que melhorem o processamento do polipropileno e inibem a ocorrência da degradação. As análises do índice de fluidez e as curvas de DSC apresentam parâmetros para o estudo da degradação do polipropileno comparando o material sem aditivos e com aditivos como os antioxidantes para controlar a degradação durante o processamento de extrusão. A partir das análises de fluidez e DSC foi possível identificar que após múltiplos processamentos o polipropileno apresentou indícios de degradação e quando foi acrescentado o antioxidante, utilizando as mesmas análises, ocorreu o controle da degradação.

**Palavras-chaves:** polipropileno, extrusão, degradação, antioxidante

## ABSTRACT

BATALIOTTI, M. D; 2016. 43 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso. Polypropylene degradation assessment under multiple extrusions with and without antioxidant – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Thermoplastic are materials currently used everywhere, from simple applications such as in toys to aerospace application. Among the usual thermoplastics in our daily life we have widely used polypropylene as raw material for the manufacture of plastic materials and the process used for the making of this object is extrusion and injection. The extrusion even with a widely used process can lead to polymer degradation, so this type of processing, there is the addition of two or more additives to improve the processing of polypropylene and inhibit the occurrence of degradation. The analysis of the melt flow index and DSC curves show parameters for the study of polypropylene degradation by comparing the material without additives and with additives such as antioxidants to control degradation during extrusion processing. From the flow analyzes and DSC were identified that after multiple processing polypropylene showed signs of deterioration and when the antioxidant was added, using the same analysis occurred the control of degradation.

**Key-words:** polypropylene, extrusion, degradation, antioxidant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polimerização por adição (em cadeia), mostrando as etapas de a) inicialização, b) propagação e c) terminação. ....	15
Figura 2 - Estrutura molecular do PP .....	16
Figura 3 - Representação esquemática de uma extrusora.....	18
Figura 4 - Mecanismo geral da oxidação .....	21
Figura 5 - Atuação genérica de um antioxidante primário .....	23
Figura 6 - Ciclo de oxidação com ação de antioxidantes primário e secundário .....	24
Figura 7 - Fluxograma da metodologia adotada.....	26
Figura 8 - PP após múltiplos processamentos .....	27
Figura 9 - Fluxograma da metodologia adotada com acréscimo de antioxidante .....	29
Figura 10 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões sem antioxidante .....	32
Figura 11 - Gráfico de barras para o aumento do índice de fluidez.....	33
Figura 12 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões com acréscimo de antioxidante.....	35
Figura 13 - Gráfico de barras do índice de fluidez para o PP com antioxidante.....	35
Figura 14 - DSC das amostras processadas uma vez sem antioxidante .....	36
Figura 15 - DSC da amostra processada dez vezes sem antioxidante. ....	37
Figura 16 - DSC da amostra processada uma vez com antioxidante.....	37
Figura 17 - DSC da amostra processada dez vezes com antioxidante .....	38



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais em ausência de oxigênio .....	20
Tabela 2 - Propriedades do PP (CP 442XP) .....	25
Tabela 3 - Condições de corte do extrudado para determinação do MFI.....	28
Tabela 4 - Relação entre número de extrusão e quantidade de antioxidante acrescentado .....	30
Tabela 5 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões .....	31
Tabela 6 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões com acréscimo de antioxidante .....	34
Tabela 7 - Propriedades térmicas do polímero PP determinada via análise DSC.....	39

## LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MFI	Índice de fluidez
PP	Polipropileno
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão cristalina

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	13
1.2 OBJETIVOS .....	13
1.2.1 Objetivo Geral .....	13
1.2.2 Objetivos Específicos .....	13
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1 POLÍMEROS .....	14
2.2 POLIPROPILENO (PP) .....	15
2.3 EXTRUSÃO .....	17
2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS .....	18
2.4.1 Degradação Térmica .....	19
2.4.2 Degradação Termooxidativa .....	20
2.4.3 Degradação Durante a Extrusão .....	22
2.5 AGENTES ANTIOXIDANTES .....	22
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
3.1 MATERIAIS .....	24
3.2 MÉTODOS .....	26
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI) .....	31
4.2 DSC .....	36
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais usados desde a Antiguidade, quando os materiais naturais serviam de matéria prima para a confecção de objetos, como a utilização das borrachas.

Os polímeros estão entre os materiais mais utilizados nos mais diversos setores industriais e cada vez mais ganhando mercado com suas novas aplicações substituindo os materiais cerâmicos e metálicos. Dentre os polímeros podemos destacar o polipropileno (PP), um polímero que devido ao acréscimo de sua capacidade de produção fez com que ocorresse a diminuição de custo, acarretando seu emprego em novas aplicações.

O polipropileno apresenta características que o tornam propício para os processos de injeção, extrusão, termoformagem, rotomoldagem e sopro, ressalta-se, porém, a importância da extrusão para as maiores aplicações do polipropileno na confecção de embalagens e fibras para a fabricação de tecidos, carpetes e tapetes de polipropileno.

O processo de extrusão mesmo sendo amplamente utilizado pode levar ao processo de degradação no polímero. A combinação de três mecanismos pode ser considerada a causa principal da degradação durante a extrusão: degradação térmica, degradação mecânica e degradação oxidativa, desse modo é importante o conhecimento desses mecanismos e de técnicas que permitam observar e reduzir a degradação.

Portanto no processamento de polímeros é necessário o acréscimo de aditivos para controle da degradação, dentre esses aditivos temos os antioxidantes primários e secundários que auxiliam na manutenção do fluxo e por meio de reações de terminação impedem a propagação da degradação.

Por fim, o processamento de materiais poliméricos simples como o do polipropileno para obter produtos de maior qualidade é necessário o conhecimento detalhado dos mecanismos que levam a degradação durante o processamento e de igual forma como evita-lo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A extrusão é um dos processos mais utilizados para os polímeros, desde a fabricação de peças simples até peças complexas, portanto o intuito desse trabalho é poder se conhecer os processos de degradação durante a extrusão que podem levar a desempenho inferiores dos produtos e de igual forma como o acréscimo de um aditivo pode ser usado para estabilizar a degradação do polímero. Aplicando esse conhecimento nas áreas de reciclagem dos polímeros.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e entender a degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões através da caracterização pelo índice de fluidez (MFI) e análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). E analisar o efeito da presença de antioxidante na estabilização da degradação do material.

### 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar alterações do índice de fluidez das amostras processadas sob múltiplas extrusões;
- Identificação de alterações nas temperaturas de fusão e cristalização no polímero com e sem antioxidante após múltiplos processamento;
- Analisar o efeito dos antioxidantes na degradação do material;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

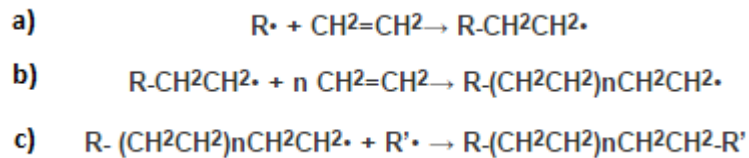
A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidades de repetição. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras. (CANEVAROLO JR, 2006)

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, sua massa molar. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para os polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento. (CANEVAROLO JR, 2006)

A resposta de um polímero a forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada à sua estrutura molecular dominante. De fato, um esquema de classificação para esses materiais é feito de acordo com seu comportamento frente a uma elevação na temperatura. Os *termoplásticos* (ou polímeros termoplásticos) e os *termofixos* (ou polímeros termofixos) são duas subdivisões. Os termoplásticos amolecem (e eventualmente se liquefazem) quando são aquecidos, e endurecem quando são resfriados – processos que são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos. Em uma escala molecular, conforme a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias diminuem (pelo maior movimento das moléculas), tal que o

movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Uma degradação irreversível ocorre quando a temperatura de um polímero termoplástico fundido for aumentada excessivamente. Além disso, os termoplásticos são relativamente macios. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que têm algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos. Esses materiais são fabricados normalmente com aplicação simultânea de calor e pressão. Exemplos de polímeros termoplásticos comum incluem o polietileno (PE), poliestireno (PS), poli (etileno tereftalato) (PET) e cloreto de polivinila (PVC). (CALLISTER, 2012)

Na Figura 1 temos o exemplo de uma reação de polimerização.



**Figura 1 – Polimerização por adição (em cadeia), mostrando as etapas de a) inicialização, b) propagação e c) terminação.**

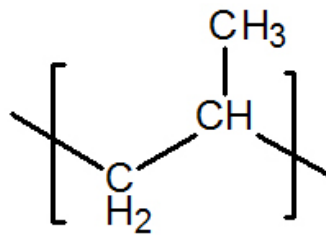
As propriedades mecânicas, óticas e químicas destes materiais dependem do tamanho, da composição, da estrutura química dentre outros fatores, relacionadas diretamente com suas aplicações, sendo assim, por exemplo, se um material possui resistência química, ele poderá ser utilizado em ambientes onde há exposição constante a algum produto químico ou semelhante, como é o caso do Polietileno (PE) utilizado em embalagens para produtos químicos, produtos de limpeza como água sanitária, álcool etc, sem que seja atacado. Outro exemplo pode ser o Policarbonato (PC) que possui excelente resistência ao impacto e é um material transparente, sendo assim, é utilizado em escudos da polícia, lentes para óculos, telhas, faróis de veículos automotores, etc. (ABIPLAST )

## 2.2 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados pela indústria, com uma diversidade de aplicações que incluem embalagens rígidas e

flexíveis, descartáveis, tubos e produtos injetados para os mais variados usos. A indústria petroquímica disponibiliza vários tipos de polipropilenos, tais como: PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. O PP homopolímero contém apenas o monômero propeno em sua cadeia molecular e, sendo predominantemente de configuração isotática, pode atingir um grau de cristalinidade de até 70%. (NASCIMENTO, TIMÓTEO e RABELLO, 2013)

O polipropileno (PP) é um homopolímero, da classe das poliolefinas, termoplástico, reciclável e dotado de grande importância industrial. Apresenta como características principais a baixa densidade ( $0,905 \text{ g/cm}^3$ ), com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de  $165^\circ\text{C}$ , baixo custo e alta resistência química a solventes. Na Figura 2 temos a configuração de sua cadeia polimérica. (FERMINO, 2011)



**Figura 2 - Estrutura molecular do PP**  
Fonte - FERMINO, 2011

O polipropileno é produzido a partir da polimerização do propeno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob condições controladas de pressão e temperatura. (CORRÊA, 2007)

Polipropileno tem excelentes propriedades elétricas e isolantes, inércia química e resistência à umidade típica de polímeros de hidrocarbonetos não polares. Ele é resistente a uma variedade de produtos químicos a temperaturas relativamente elevadas e praticamente insolúvel em todos os solventes orgânicos à temperatura ambiente. Absorção de solventes por polipropileno aumenta com o aumento da temperatura e diminuição de polaridade. A elevada cristalinidade do polipropileno confere ao polímero elevada resistência à tração, rigidez e dureza. O polipropileno é praticamente isentos de quebra sob tensão ambiental. No entanto, é intrinsecamente menos estável do que o polietileno em relação a degradação térmica e a degradação oxidativa. Portanto, para o processamento satisfatória, o polipropileno devem ser



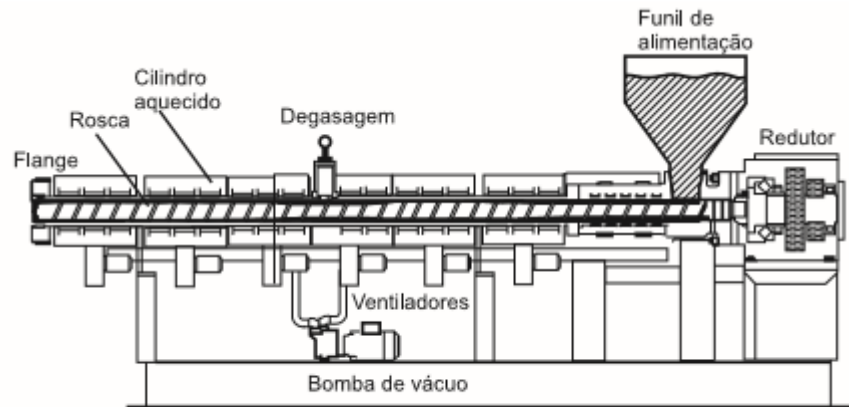
estabilizado pela incorporação de estabilizantes térmicos, absorventes de UV e antioxidantes. (EBEWELE, 2000)

## 2.3 EXTRUSÃO

O processo de extrusão como meio para a conformação dos materiais tem sido utilizado desde o século XVIII. Embora apenas a partir da segunda metade do século XX o processo tenha se convertido em um método útil para a indústria da borracha e manufatura de cabos, seu potencial total só foi apreciado com o desenvolvimento dos novos materiais poliméricos. (COAQUIRA, 2004)

A extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio da ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, a qual dá formato ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, resfriado, cortado ou enrolado.

Os principais componentes de uma extrusora são: motor elétrico (responsável pelo acionamento da rosca), conjunto de engrenagens redutoras (responsável pela capacidade de transferência de energia por meio de torque do motor para a rosca), cilindro, rosca, matriz, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo. A Figura 3 mostra, esquematicamente, os principais componentes de uma extrusora. (RODOLFO JR, NUNES e ORMANJI, 2006)



**Figura 3 - Representação esquemática de uma extrusora**  
 Fonte - RODOLFO JR, NUNES e ORMANJI, 2006

Resumidamente uma extrusora é uma máquina que, pela ação de um parafuso, converte um polímero sólido com uma massa fundida e gera pressão para forçá-lo através de um molde de moldagem. (DEALY e WISSBRUN, 1999)

## 2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Degradação é uma reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de composto polimérico. Como “ qualidade de interesse”, entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, resistência mecânica, dureza entre outros. (DE PAOLI, 2008)

Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos. Pode ser um processo de despolimerização, oxidação ou cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e de seu uso. (DE PAOLI, 2008)

A degradação de polímeros envolve um processo físico-químico; ou seja, envolve fenômenos físicos assim como fenômenos químicos. Além disso, é possível uma grande variedade de reações e de consequências adversas para a degradação dos polímeros. Os polímeros podem deteriorar-se por inchamento e por dissolução.

Também é possível a ruptura de ligações covalentes como resultado da energia térmica, de reações químicas e da radiação, normalmente com uma redução concomitante na integridade mecânica. Devido à complexidade química dos polímeros, seus mecanismos de degradação não são bem compreendidos. (CALLISTER, 2012)

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termohidrolítica, termooxidativa, fotooxidativa, etc. Estes mecanismos ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso prático do produto moldado. Por exemplo, durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto durante exposição natural ocorrem fotooxidação, termooxidação e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra das cadeias, macro radicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar à formação de ramificações, reticulações, redução no peso molecular ou até mesmo a despolimerização

O conhecimento da degradação sofrida pelo material torna-se essencial, uma vez que as propriedades dos polímeros serão determinadas pelo arranjo físico e as massas moleculares “finais”. (RABELLO, 2000)

#### 2.4.1 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A ruptura das ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura (degradação térmica) ocorre em ausência de oxigênio e resulta de a energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. A estabilidade térmica, portanto, é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes os quais definem a energia de dissociação das ligações. A Tabela 1 mostra dados da temperatura de decomposição térmica ( $T_d$ ) para alguns polímeros, onde observa-se que os valores de  $T_d$  aumentam com o aumento da força de interação intramolecular mas não há correlação com a temperatura de fusão  $T_m$ , a qual é fortemente dependente da força de interação intermolecular. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produtos poliméricos, mas assume uma grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termooxidação. (RABELLO, 2000)

Tabela 1 - Estabilidade térmica de alguns polímeros comerciais em ausência de oxigênio

Polímero	T <sub>m</sub> (°C)	Energia de dissociação C-C (kcal/mol)	T <sub>d</sub> (°C)
PTFE	327	86	~500
Polietileno	137	71	400
Polipropileno	165	69	380
Poli(α metilestireno)	-	50	290

Fonte - RABELLO, 2000

Temos dois tipos principais de degradação térmica: a despolimerização e a cisão aleatória de cadeias. A despolimerização leva à redução no comprimento da cadeia principal pela eliminação seqüencial de unidades monoméricas. A cisão de cadeia ocorre em muitas poliolefinas em virtude de sua cadeia principal ser constituída básica e simplesmente por carbono.

#### 2.4.2 DEGRADAÇÃO TERMOOXIDATIVA

É a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciados 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. Alguns polímeros, como o PMMA, são mais resistentes à oxidação, enquanto que polímeros insaturados (como as borrachas) são facilmente oxidáveis em virtude das ligações duplas presentes. (RABELLO, 2000)

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre em reação através de radicais livres. É um processo de autooxidação 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 4 o polímero é representado pelas letras RH que após o acréscimo de energia superior as de suas ligações primárias sofre um processo de clivagem heterolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação ( $R^\bullet$ ) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi ( $ROO^\bullet$ ), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ( $ROOH$ ) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas também são instáveis e formam novos radicais livres. (RABELLO, 2000)

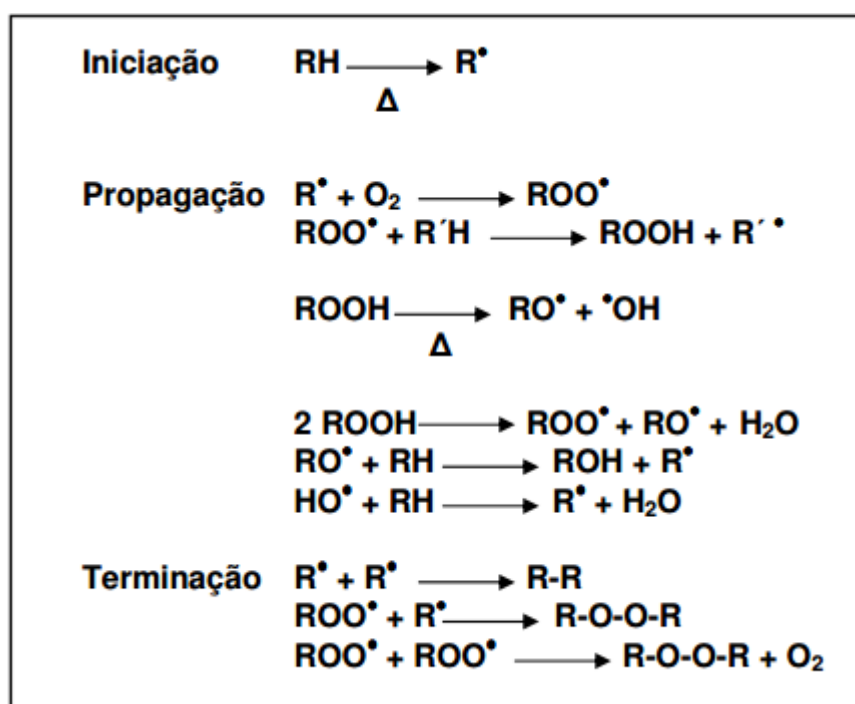


Figura 4 - Mecanismo geral da oxidação  
Fonte - RABELLO, 2000

### 2.4.3 DEGRADAÇÃO DURANTE A EXTRUSÃO

A degradação durante a extrusão de polímeros ocorre por combinação da degradação térmica, oxidativa e mecânica. As reações que causam modificações do polímero durante a extrusão são relevantes às condições em que ocorrem, ou seja, altas temperaturas e cisalhamento atuam como iniciadores das reações de degradação. Os fatores determinantes da degradação durante a extrusão são:

- Distribuição de tempo de residência
- Perfil de temperatura
- Cisalhamento e distribuição de taxas de cisalhamento
- Presença de agentes químicos (água, oxigênio)
- Presença de antioxidantes e outros estabilizantes.

Os três primeiros fatores são fortemente influenciados pela geometria do equipamento e os parâmetros de processamento. A temperatura do material ao longo da extrusora pode ser afetada pelas taxas de deformação e isso pode acontecer na região do canal da rosca e no espaço entre o filete e o barril. A variação da temperatura do polímero fundido no canal da rosca é relativamente pequena e próxima à temperatura do barril, devido ao fato de ter baixas taxas de cisalhamento e aquecimento viscoso. No espaço entre o barril e o filete a situação é diferente, nesta região o polímero é exposto a altas taxas de deformação, tanto cisalhante como elongacional. O incremento da temperatura nesta região aumenta a probabilidade da cisão de cadeias. (COAQUIRA, 2008)

## 2.5 AGENTES ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são substâncias que quando presentes em um sistema inibem ou retardam o processo oxidativo. Podem ser divididos em 2 grupos principais:

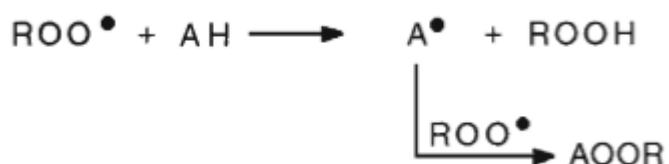
- Antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia; são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais R• e ROO• introduzindo daí novas reações de terminação.

- Antioxidantes secundários, que destroem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação.

Os antioxidantes podem ainda atuar como retardadores de oxidação, reagindo mais lentamente com os radicais, introduzindo novas reações de propagação e prolongando a vida útil do material.

Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcoxi do que os átomos da cadeia do polímero. Os fenóis são usados preferencialmente devido a menos tendência de descoloração, embora percam efetividade em temperaturas mais elevadas. As aminas, de custo mais baixo, são usadas particularmente nos pneus e borrachas pela maior eficiência nesses materiais.

Na Figura 5 temos o mecanismo genérico de atuação de um antioxidante primário. (RABELLO, 2000)



**Figura 5 - Atuação genérica de um antioxidante primário**  
Fonte - RABELLO, 2000

A aplicação conjunta de antioxidante primário e secundário tem efeito sinérgico, pois os primários neutralizam os radicais peróxi ou convertem-se em hidroperóxidos, reduzindo a velocidade de propagação, enquanto os secundários decompõem os ROOH em álcoois estáveis, inibindo as reações em cadeia. (RABELLO, 2000)

Na Figura 6, temos um exemplo da atuação conjunta do antioxidante primário e secundário em um ciclo de oxidação de um polímero.

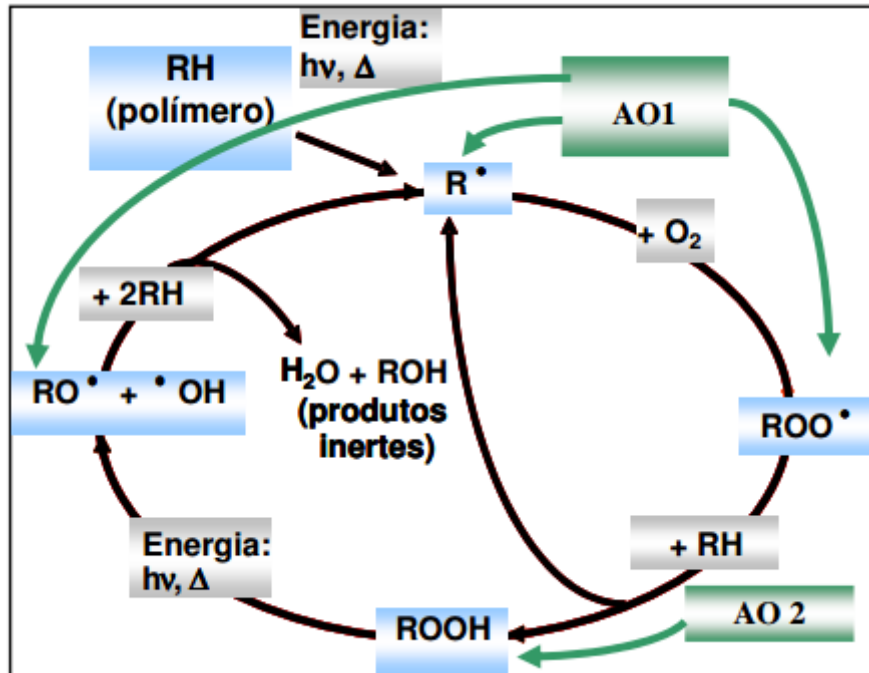


Figura 6 - Ciclo de oxidação com ação de antioxidantes primário e secundário  
 Fonte - JOHNSTON e MORRISON, 1998

No ciclo de oxidação da Figura 6, destaca-se as ações dos antioxidantes, o primário reagindo com as moléculas já degradadas impedindo a propagação delas e consequentemente da degradação; já o antioxidante secundário atua antes que ocorra formação dos radicais que irão iniciar o processo de degradação do polímero.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados são o PP (CP 442XP) fornecido pela Braskem S. A. Brasil na forma de pellets, e de acordo com a fornecedora é um copolímero heterofásico de propeno e eteno com média de índice de fluidez indicado para o processo de injeção. Possui excelente balanço de propriedades de rigidez/impacto, apresenta excelente acabamento superficial e boa processabilidade. As suas



principais aplicações são em peças automotivas, brinquedos engradados e baldes. A Tabela 2 apresenta as principais características do polímero.

**Tabela 2 - Propriedades do PP (CP 442XP)**

<b>Propriedades típicas</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de Fluidez (230°C/2,16Kg)	D 1238	g/10 min	6,0
Densidade	D 729	g/cm <sup>3</sup>	0,895
Resistencia à tração no escoamento	D 638	MPa	24
Alongamento no escoamento	D 638	%	7
Dureza Rockwell	D 789	-	79
Temperatura de Amolecimento VICAT	D1525	°C	145

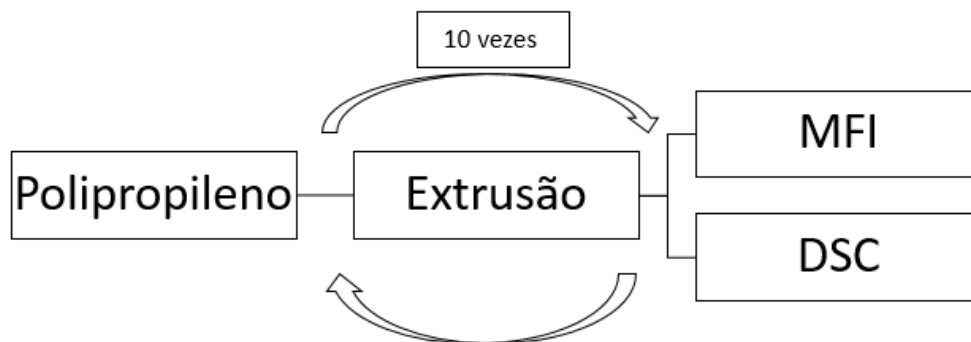
Fonte – Adaptado de Braskem Folha de Dados

Outro material utilizado é o antioxidante IRGANOX<sup>®</sup> B215, na forma de pó, utilizado para estabilização térmicas de processos a longo prazo e consiste em uma mistura de antioxidantes primários e secundários, 33% IRGANOX 1010 e 67% IRGAFOS, respectivamente.

É usado em poliolefinas e copolímeros de olefinas, tais como polietileno, polipropileno, polibuteno e copolímeros de etileno-acetato de vinila. A mistura também pode ser usada em outros polímeros tais como plásticos de engenharia, homo e copolímeros de estireno, poliuretanos, elastômeros, adesivos, e outros substratos orgânicos, promovendo a manutenção do fluxo de fusão inicial e melhoria da estabilidade térmica a longo prazo.

### 3.2 MÉTODOS

Na primeira parte do estudo o polipropileno (PP) foi processado assim como recebido, na forma de peletes, sem acréscimo de aditivos ou estabilizantes. Na Figura 7 encontra-se esquematizado a metodologia utilizada para essa primeira etapa do trabalho



**Figura 7 - Fluxograma da metodologia adotada**

O processamento do polipropileno foi realizado na extrusora monorosca, da AX Plastic modelo AX com  $L/D = 26$ , utilizando uma velocidade de rotação da rosca de 110 rpm e perfil de temperatura de 180°C, 185°C e 190°C, faixas de trabalho usualmente utilizadas para o polipropileno, buscando aproximar-se ao máximo de um processo de fabricação industrial.

Foram utilizados cerca de 0,600 Kg como material inicial de polipropileno para serem processados na extrusora, após cada processamento uma quantidade de aproximadamente de 0,050 Kg eram retiradas para serem utilizadas nas futuras análises, esse material retirado era armazenado em recipientes plásticos e anotado a quantidade de material e o número de processamento que o material foi submetido. Esse procedimento foi adotado para as dez extrusões que o material foi submetido.

Na Figura 8 já se observa a diferença de coloração entre a amostra processada, por exemplo notamos que a amostra processada uma vez e a amostra processada dez vezes apresentam respectivamente uma coloração branca e mais escura, indicando a degradação do material.



**Figura 8 - PP após múltiplos processamentos**

Em seguida as amostras foram levadas para a realização do índice de fluidez, no plastômetro da marca INSTRON CEAST MF10 – Basic Melt Flow Test

O procedimento para a determinação do MFI é descrito pela norma ASTM D1238. Diz respeito à medida da taxa de fluxo de um polímero através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré-estipuladas de carga, temperatura e posição de um pistão no plastômetro. O peso do polímero extrudado em dez minutos de experimento é o índice de fluidez do polímero. (CANEVAROLO JR, 2006)

A norma ASTM D1238 para o caso do PP, normaliza a temperatura de 230°C e carga de 2,16Kg e tempo de 1 minuto para retirada de amostra.

A identificação do tempo para retirada de amostra foi realizada da seguinte maneira, inseriu-se a matriz capilar no cilindro do plastômetro, ajustou-se a temperatura para o polímero estudado, 230°C para o PP, carregou-se o cilindro com a quantidade pré-determinada de material conforme a Tabela 3, compactou-se o material para a retirada de ar e em seguida foi colocada o peso sobre o pistão, de 2,16Kg para o PP, e iniciou-se a coleta do extrudado em intervalos de tempo seguindo a Tabela 3. Retirou-se 10 amostras do extrudado que foram pesados e assim calculados seu índice de fluidez em g/10min.

Através de uma regra de três simples obtivemos o valor do índice de fluidez para o PP puro, que possui a unidade de g/10 minutos

$$\begin{array}{r} 0,5768g \text{ --- } 60s \\ x \text{ --- } 600s \\ x = 5,768g/10min \end{array}$$

**Tabela 3 - Condições de corte do extrudado para determinação do MFI**

<b>Faixa de valores do MFI (g/10min)</b>	<b>Peso da amostra em cada carregamento (g)</b>	<b>Intervalo de tempo para a medida (min)</b>	<b>Fator de obtenção do índice de fluidez (multiplicar o peso por)</b>
0,15 a 1	2,5 a 3	6	1,67
1 a 3,5	3 a 5	3	3,33
3,5 a 10	5 a 8	1	10
10 a 25	4 a 8	0,50	20
25 a 50	4 a 8	0,25	40

Fonte – Adaptado de ASTM D-1238

Foram feitas triplicatas de cada amostragem para a determinação do índice de fluidez, e de cada amostragem foram determinadas suas médias obtendo assim os valores de índice de fluidez do PP após múltiplos processamento

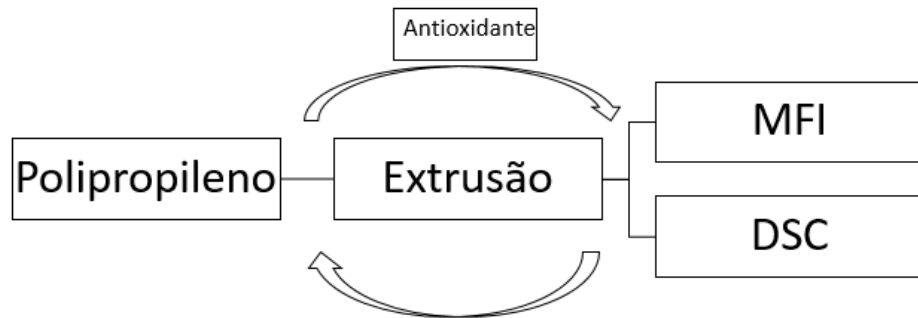
Após essa etapa o restante de cada amostra que não foi utilizada para a determinação do índice de fluidez foi moído e dessa maneira obtido o pó utilizado para a realização das análises térmicas de DSC.

Por se tratar de ensaios demorados, selecionou-se amostras processadas uma, cinco e dez vezes, com o intuito de melhor visualização, no caso dessa etapa do estudo, da degradação do material.

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas no equipamento DSC 60 da Shimadzu, foram realizadas com as amostras processadas uma e dez vezes com e sem antioxidante com o intuito de se investigar o aumento ou diminuição da cristalinidade e ponto de fusão.

As amostras em formas de pó, foram pesadas em um porta amostra de alumínio, perfazendo um total de 3,5 mg de amostra, esse cadinho foi lacrado em uma prensa, e então inseridas no equipamento para a realização das análises, todas as análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio varrendo da temperatura de 20°C até 400°C com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto e resfriada de 400°C até 20°C com uma taxa de 20°C/min.

Na segunda etapa do estudo, o polipropileno (PP) foi processado com o acréscimo de um antioxidante, cerca de 0,2% de antioxidante após cada processamento, e utilizou-se a mesma metodologia da primeira etapa do estudo, como pode ser visto na Figura 9.



**Figura 9 - Fluxograma da metodologia adotada com acréscimo de antioxidante**

O processamento da segunda etapa do estudo seguiu-se os mesmos parâmetros de extrusão da primeira etapa, temperaturas de 180°C, 185°C e 190°C e velocidade da rosca de 110 rpm e cerca de 600 gramas de material. A principal diferença nessa etapa foi o acréscimo de 0,2% na massa das amostras de antioxidante após cada processamento. Após cada processamento se retirava cerca de 40 gramas do material para ser usado nas análises posteriores, e se recalculava a quantidade de antioxidante que seria acrescentado.

Na Tabela 4 temos a quantidade de antioxidante utilizado em cada processamento.

**Tabela 4 - Relação entre número de extrusão e quantidade de antioxidante acrescentado**

<b>Vezes processadas</b>	<b>Quantidade de antioxidante acrescentado (g)</b>
1	1,202(0,2%)
2	1,120(0,2%)
3	1,038(0,2%)
4	0,9594(0,2%)
5	0,8760(0,2%)
6	0,7998(0,2%)
7	0,7187(0,2%)
8	0,5750(0,2%)
9	0,4938(0,2%)
10	0,4137(0,2%)

Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na primeira etapa do estudo para a determinação do índice de fluidez e foram analisadas duas por DSC para essas novas amostras com antioxidante.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

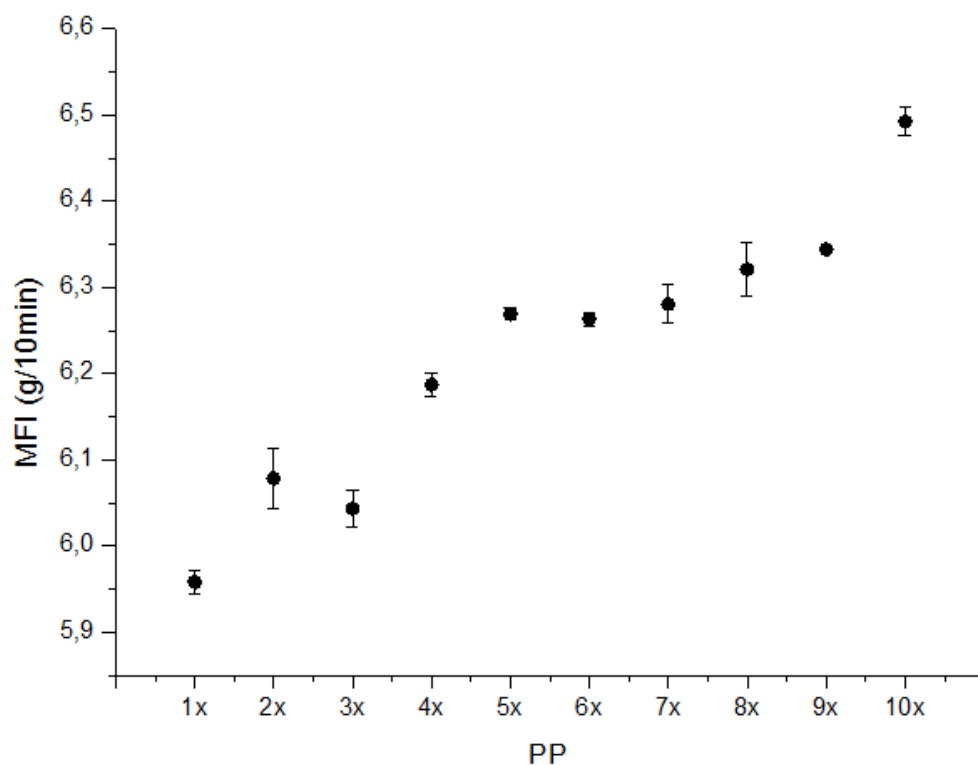
O acompanhamento do índice de fluidez serviu como parâmetro para o se inferir acerca da degradação do PP após múltiplas extrusões, como pode ser visto na Tabela 5.

**Tabela 5 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões**

<b>Vezes processadas</b>	<b>Valor de MFI obtido (g/10min)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
1	5,95767	0,013229
2	6,07433	0,034465
3	6,043	0,021208
4	6,187	0,013748
5	6,269	0,00711
6	6,25283	0,007711
7	6,2805	0,022571
8	6,32117	0,031189
9	6,344	0,00238
10	6,4925	0,016118

De acordo com a Tabela 5, nota-se que há um aumento do valor do índice de fluidez a medida que se aumenta a quantidade de extrusões que o material sofreu, esse comportamento é devido a diminuição da massa molecular do material, ou seja, indicando a cisão das macromoléculas diminuindo a massa molar e consequentemente aumentando o índice de fluidez do polipropileno, essas moléculas menores podem ser associadas ao processo de degradação, por exemplo com a formação de moléculas do grupo carbonila (ésteres e ácidos carboxílicos) e até mesmo instauração nas cadeias principais

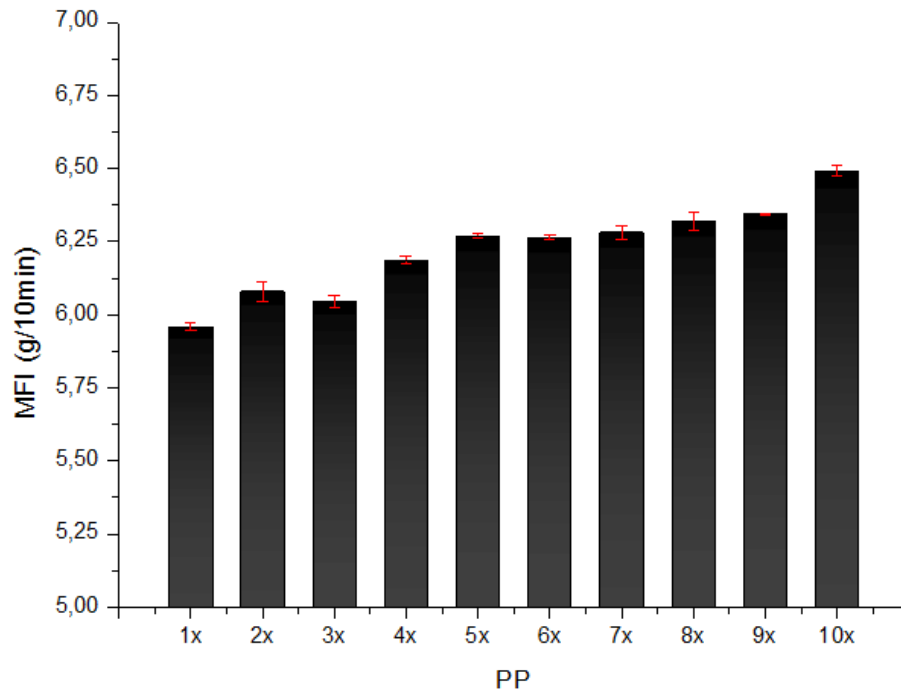
Na Figura 10 temos o aumento do índice de fluidez pelo número de processamentos realizados no polipropileno.



**Figura 10 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões sem antioxidante**



Na Figura 11 temos a melhor visualização do aumento gradativo do índice de fluidez em consequência do aumento de processamento do polipropileno.



**Figura 11 - Gráfico de barras para o aumento do índice de fluidez**

Já no caso do polipropileno com o acréscimo de antioxidante, os valores apresentados na Tabela 6, nota-se a manutenção do fluxo do polímero, resultado do antioxidante acrescentado após cada extrusão realizada.

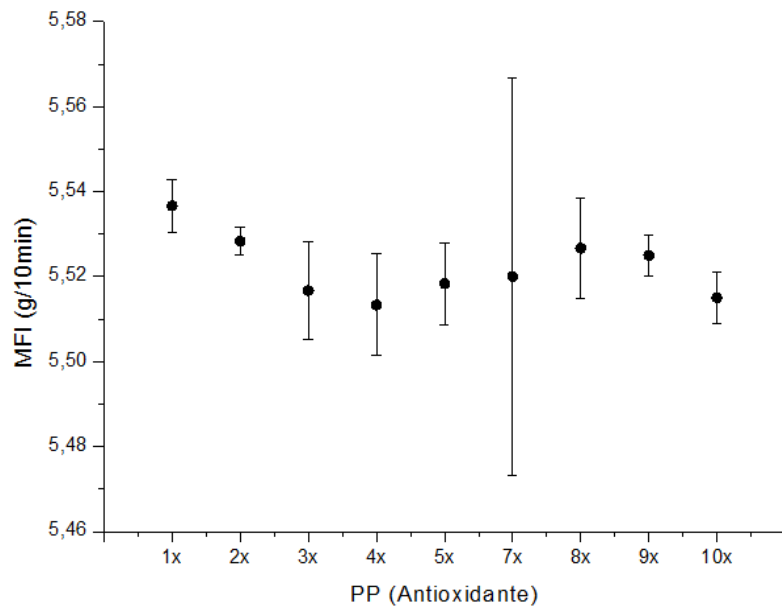
**Tabela 6 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões com acréscimo de antioxidante**

<b>Vezes processadas com acréscimo de antioxidante</b>	<b>Valor de MFI obtido (g/10min)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
1	5,5337	0,006154
2	5,5278	0,003251
3	5,51167	0,011378
4	5,51333	0,011961
5	5,51833	0,009663
7	5,552	0,046755
8	5,526	0,011894
9	5,525	0,004889
10	5,515	0,006025

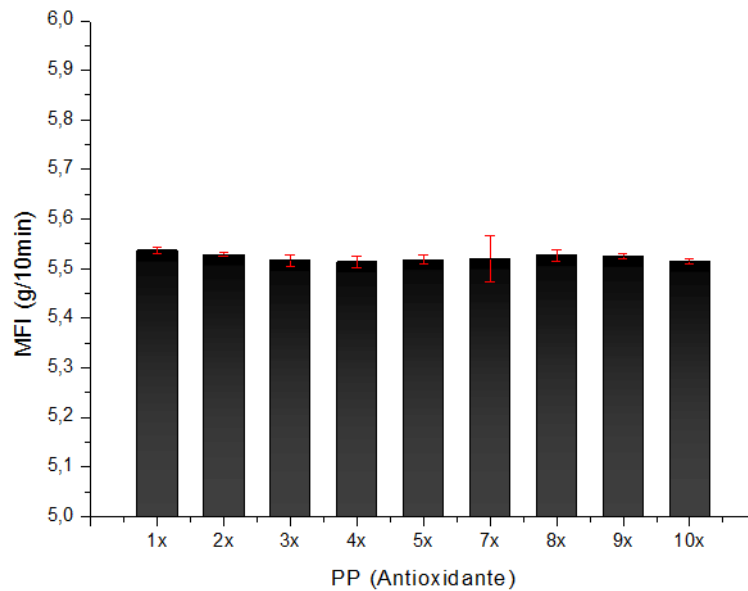
O antioxidante usado nesse estudo é tanto primário como secundário, portanto tendo como principais atribuições impedir a formação de moléculas de baixa massa molar e a propagação da reação de degradação.

A Figura 12 apresenta os valores graficamente do índice de fluidez do PP com o acréscimo do antioxidante, nota-se que os valores permaneceram em um faixa pequena de intervalo, entre 5,51 e 5,53 g/10min, esses valores comprovam a

eficiência do antioxidante para o controle da degradação e manutenção do fluxo do polímero.



**Figura 12 - Índice de fluidez do PP sob múltiplas extrusões com acréscimo de antioxidante**



**Figura 13 - Gráfico de barras do índice de fluidez para o PP com antioxidante**

A Figura 13 apresenta uma melhor visualização da manutenção da média do índice de fluidez.

## 4.2 DSC

As análises de DSC tiveram como objetivo determinar a temperatura de cristalização e o grau de cristalização do PP comparando entre o PP processado com e sem acréscimo do antioxidante.

Na Figura 14 e 15 temos as histereses do PP processado uma vez e dez vezes sem o acréscimo de antioxidante.

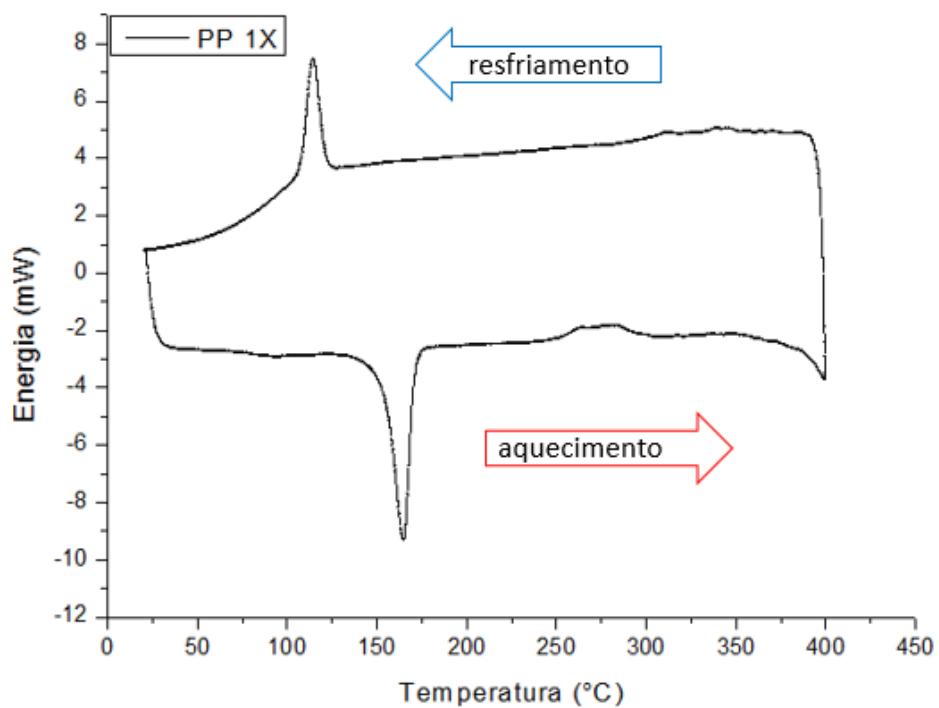


Figura 14 - DSC das amostras processadas uma vez sem antioxidante

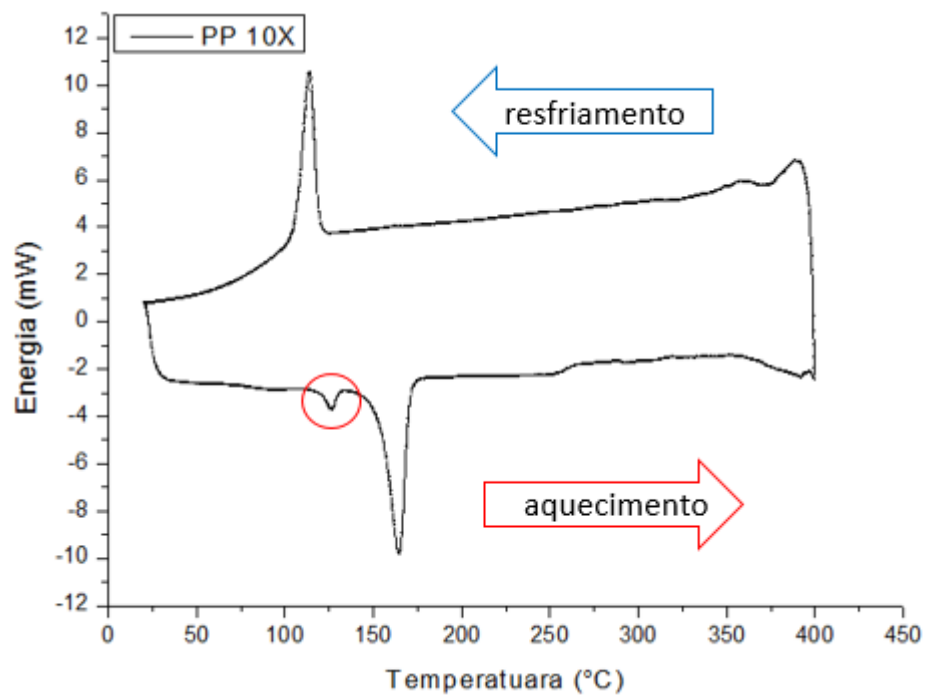


Figura 15 - DSC da amostra processada dez vezes sem antioxidante.

Na Figura 16 e 17 apresenta-se as histereses dos PP processados uma e dez vezes com o acréscimo de antioxidante.

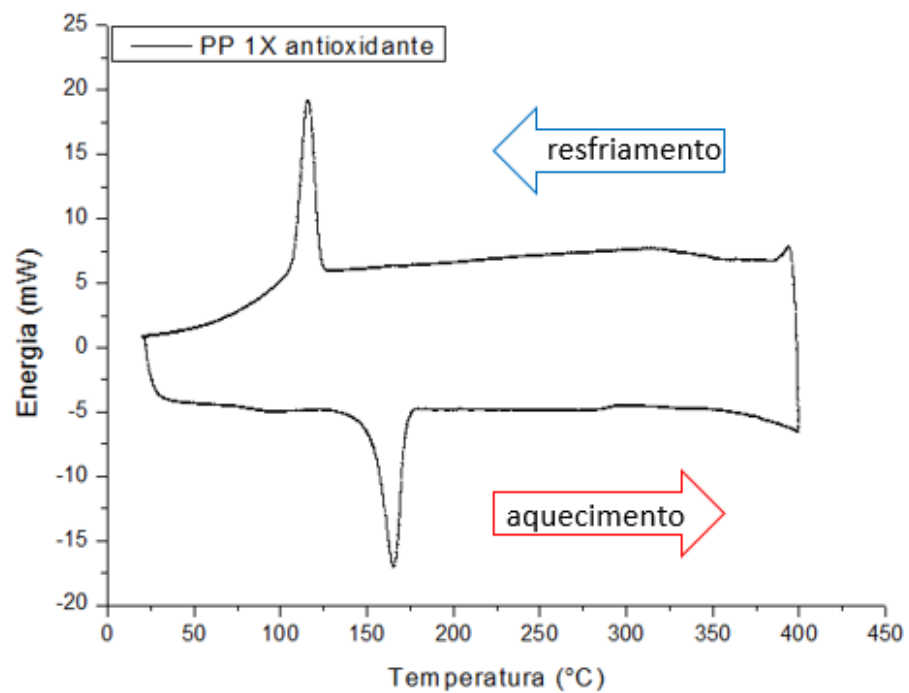
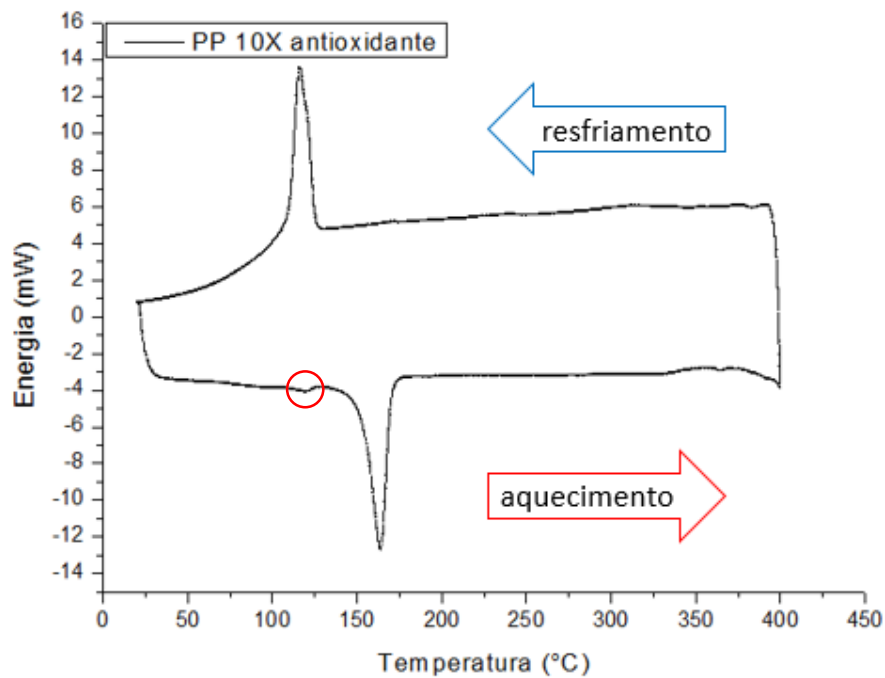


Figura 16 - DSC da amostra processada uma vez com antioxidante.



**Figura 17 - DSC da amostra processada dez vezes com antioxidante**

As curvas serviram de base para os cálculos das temperaturas de fusão, cristalização e grau de cristalização, os gráficos apresentam também os sentidos de aquecimento e resfriamento que as amostras foram submetidas.

Os valores da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) estão apresentados na Tabela 7.

Os valores encontrados no gráfico e apresentados na Tabela 7, foram obtidos pelo software Origin<sup>®</sup> e o foi usado como valor de  $\Delta m^0$  padrão do PP de 209 J/g para o cálculo da cristalinidade utilizando a formula  $X_c(\%) = \Delta H_m / \Delta m^0$ .

**Tabela 7 - Propriedades térmicas do polímero PP determinada via análise DSC**

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
1x	164,51	114,44	74,91	35,84
<sup>(1)</sup> 10x	164,35	-	95,18	-
<sup>(2)</sup> 10x	126,15	-	4,96	-
<sup>(3)</sup> 10x	164,35	113,58	100,14	47,91
1x antioxidante	165,31	115,94	153,57	73,47
<sup>(1)</sup> 10x antioxidante	163,77	-	90,42	-
<sup>(2)</sup> 10x antioxidante	118,57	-	1,65	-
<sup>(3)</sup> 10x antioxidante	163,77	115,92	92,07	44,05

<sup>(1)</sup> Maior poço; <sup>(2)</sup> Menor poço; <sup>(3)</sup> Curva DSC completa da amostra 10x.

O número de processamento e o acréscimo de antioxidante não influenciaram na mudança do valor da temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) e na temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), respectivamente 164,50 e 115 °C.

Importante notar que nas duas amostras que foram processadas dez vezes com e sem o acréscimo de antioxidante ocorreu o surgimento de pequenos picos indicando degradação do polímero, associado a presença de moléculas com baixas massas molares.

Usando os valores do grau de cristalinidade, podemos fazer uma associação com a degradação do polímero. A cristalinidade do polímero está diretamente associada a vários fatores dentre eles temos a massa molecular e tamanho das moléculas, portanto quanto menor o tamanho da cadeia e menor a massa molecular temos um aumento da cristalinidade do polímero como nota-se comparando o PP processado uma vez com 35,84% de cristalinidade e o PP processado dez vezes com 47,91% indicando a presença de moléculas de menor peso molecular e cisão na cadeia principal, diminuindo o tamanho da mesma, pois quando a degradação do

material por esse ter moléculas menores estas aumentam a cristalinidade, diminuindo a fase amorfa.

O acréscimo do antioxidante no processamento do polímero aumentou sua cristalinidade, como pode ser visto no valor do PP processado uma vez com o acréscimo de antioxidante 73,47%, esse aumento pode ser explicado em função do antioxidante ter funcionado como um agente nucleante aumentando a cristalinidade em relação com a amostra processada uma vez sem antioxidante. Já na amostra processada dez vezes temos um acúmulo de antioxidante que pode não ter sido consumido durante os processamentos anteriores e com isso funcionando como barreiras diminuindo a cristalinidade do material para 44,05%.



## 5 CONCLUSÃO

O aumento do número de processamento influenciou diretamente no aumento do valor do índice de fluidez, já com o acréscimo do antioxidante ocorreu a manutenção do valor do índice de fluidez.

O aumento do grau de cristalinidade do polímero comprovado pelas curvas de DSC também deram indício da degradação do material, pois o aumento da cristalinidade é relacionado com a diminuição da massa molar e diminuição da cadeia principal, fenômenos associados a degradação do polímero.

O antioxidante utilizado comprovou-se sua eficiência, através das medidas do índice de fluidez e DSC, onde pode ser visto que retardou o processo de degradação do polímero após múltiplas extrusões.

Portanto o conhecimento da degradação do polipropileno durante a extrusão e eficiência da utilização do antioxidante podem ser utilizados para melhorar o processamento do polímero

A eficiência do controle da degradação no processamento incentiva a reciclagem destes materiais, pois melhoram as propriedades visuais e morfológicas do reciclado e favorece o meio ambiente (ecologicamente correto).

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/os-plasticos>>. Acesso em: 1 Maio 2016.

BRASKEM. **Braskem S. A. Brasil**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=92>>. Acesso em: 3 Maio 2016.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

COAQUIRA, C. A. C. **Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 145. 2004.

COAQUIRA, C. A. C. **Nível de degradação termomecânica e colea de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 183. 2008.

CORRÊA, A. X. **Avaliação da influência da degradação com peróxidos nas propriedades de polipropileno randômico com eteno ou buteno**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 89. 2007.

D-1238, A. **Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**. American Society for Testing and Materials. New York, p. 13. 2004.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber editora, 2008.

DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

EBEWELE, R. O. **Polymer science and technology**. Benin City: CRC Press LLC, 2000.

FERMINO, D. M. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nancómpósitos de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma betonita brasileira**. Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares - IPEN. São Paulo, p. 119. 2011.

FONSECA, F. M. C.; ORÉFICE, R. L.; PATRCIO, P. S. O. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, p. 257-261, Maio 2014.

JOHNSTON, R. T.; MORRISON, E. J. **Polymer Durability: Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction**. Oxford: American Chemical Society Publications, 1998.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

NASCIMENTO, U. A.; TIMÓTEO, G. A.; RABELLO, M. S. Efeito de plastificante à base de Poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do Polipropileno. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, p. 257 - 261, Abril 2013.

RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RODOLFO JR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Brasken, 2006.