

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

Programa de pós-graduação em tecnologia e engenharia de materiais
PPGTEM

CASSIANO RODRIGO DALBERTO

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TÉRMICAS E BIOLÓGICAS DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO.**

FARROUPILHA - RS

2022

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TÉRMICAS E BIOLÓGICAS DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para qualificação no Mestrado Profissional ou para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Barbosa

CIP - Catalogação na Publicação

D137i Dalberto, Cassiano Rodrigo, 1994-
Influência do óxido de zinco nas propriedades mecânicas, térmicas
e biológicas de compostos de polipropileno. / Cassiano Rodrigo Dalberto
-- 2022.
96 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- (Mestrado profissional em Tecnologia e
Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência
e tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, 2022.
Orientador: Edson Luiz Francisquetti.
Coorientadora: Luiz Gustavo Barbosa.

1. Resistência de materiais. 2. Polímeros. 3. Polipropileno.
I. Francisquetti, Edson Luiz, orient. II. Barbosa, Luiz Gustavo,
coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

CASSIANO RODRIGO DALBERTO

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TÉRMICAS E BIOLÓGICAS DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ana Paula Bilck – IFRS

Prof. Dra. Fernanda Trindade Gonzales Dias - UFRGS

Prof. Dra. Mara Zeni Andrade

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Barbosa

Apresentado e aprovado em: 31, de outubro de 2022.

Local da defesa: IFRS-Campus Farroupilha-RS.

DEDICATÓRIA

A Deus que proporcionou a oportunidade e saúde para desenvolver este mestrado. A meus pais por me prepararem para a vida, ensinando-me a ser uma pessoa correta e nunca desistir dos objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e minha família, por todo o apoio e compreensão nesse período, em especial ao meu irmão mais velho Fabiano que sempre foi um grande exemplo para a minha pessoa e recentemente me ensinou a superar qualquer obstáculo.

Agradeço a minha namorada Suelen Regina Cominetti Baú pela paciência, pelo incentivo, por ter sido a pessoa que mais queria que eu fizesse o mestrado e por ter me ajudado tanto nesse tempo.

Agradeço à empresa Cavaletti S/A, pelo incentivo aos estudos, pela parceria firmada e pela confiança depositada na minha pessoa.

Agradeço aos orientadores Edson e Luiz Gustavo, por todo o apoio e auxílio prestados durante o mestrado.

Agradeço a central de análises – UTFPR Campus Pato Branco, pelo apoio na realização das análises de microscopia e disponibilidade.

Agradeço a URI – Campus Erechim pela disponibilidade em auxiliar nas análises biológicas, em especial ao professor Dr. Rogério Luis Cansian a Dr^a Bruna Puttone a Julia Lisboa Bernardi.

Agradeço ao IFRS-Erechim pelo auxílio na realização dos testes mecânicos de tração dos materiais.

Agradeço ao IFRS e seus colaboradores, pela infraestrutura disponibilizada e auxílio na realização dos ensaios de laboratório.

“Entrega teu caminho ao Senhor, confia
nele, e mais ele fará”

Salmos 37:5

RESUMO

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais consumidos no mundo, devido a sua grande capacidade produtiva alinhada ao seu baixo custo, o que possibilitou sua utilização em diversas aplicações. O PP tem características, que permitem sua utilização em processos de injeção, extrusão, termoformagem, rotomoldagem e sopro. A principal aplicação do polipropileno é no setor alimentício, representando 32% em produtos como: embalagens, tampas, tigelas, potes, garrafas e galões. No setor de bens de consumo o PP representa 17% do mercado e está presente em embalagens e caixas. A adição de cargas minerais a polímeros termoplásticos como o polipropileno (PP) esteve durante muito tempo relacionada à tentativa de redução de custos. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico da indústria e de novas aplicações, as cargas ganharam uma maior importância e passaram a atender mais que o objetivo econômico, por agregarem melhorias nas características físicas e químicas dos produtos. Estudos recentes mostram que o óxido de zinco pode ser adicionado as poliolefinas com intuito de melhorar propriedades mecânicas, resistência a radiação ultravioleta e propriedades antimicrobianas. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência da presença de óxido de zinco nas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas, resistência a radiação ultravioleta e ação antimicrobiana do composto formado por polipropileno e óxido de zinco. Foram preparados compostos de PP aditivados com óxido de zinco (ZnO) comercial de dois fornecedores diferentes ((ZnO B e ZnO D), com formatos de partícula esférico e lamelar e tamanho médio de partícula diferente, variando entre 120 nm e 1,70 µm, nas proporções 0%, 1%, 3% e 5% em massa. As amostras foram caracterizadas por meio das suas propriedades reológicas, físicas, mecânicas, térmicas, atividade bacteriana e submetidas ao teste de envelhecimento acelerado por degradação UV. Os resultados mostraram que o teor, o tamanho, a forma e o meio onde as partículas de ZnO estavam dispersas interferem nas propriedades avaliadas. A presença de óxido de zinco afetou as propriedades mecânicas dos compostos, aumentou consideravelmente a resistência a degradação UV do polímero e conferiu ao composto PP ZnO D a propriedade antibacteriana. Em geral, os compostos com o aditivo apresentaram melhores resultados tanto nas propriedades físico-mecânicas avaliadas quanto nas propriedades de biocida quando comparados ao material puro.

Palavras-chave: Polipropileno. Óxido de Zinco. Antibacteriana. Fotodegradação.

ABSTRACT

Polypropylene is one of the most consumed polymers in the world, due to its large production capacity in line with its low cost, which made it possible to use it in several applications. PP has characteristics that allow its use in injection, extrusion, thermoforming, rotational molding and blow molding processes. The main application of polypropylene is in the food sector, representing 32% in products such as: packaging, lids, bowls, pots, bottles and gallons. In the consumer goods sector, PP represents 17% of the market and is present in packaging and boxes. The addition of mineral fillers to thermoplastic polymers such as polypropylene (PP) has long been related to an attempt to reduce costs. Currently, with the technological development of the industry and new applications, the loads have gained greater importance and started to serve more than the economic objective, by adding improvements in the physical and chemical characteristics of the products. Recent studies show that zinc oxide can be added to polyolefins in order to improve mechanical properties, resistance to ultraviolet radiation and antimicrobial properties. The present work aims to evaluate the influence of the presence of zinc oxide on the mechanical, rheological, thermal properties, resistance to ultraviolet radiation and antimicrobial action of the compound formed by polypropylene and zinc oxide. PP compounds added with commercial zinc oxide (ZnO) from two different suppliers ((ZnO B and ZnO D) were prepared, with spherical and lamellar particle formats and different average particle size, ranging between 120 nm and 1.70 μm , in the proportions 0%, 1%, 3% and 5% by mass. The samples were characterized by means of their rheological, physical, mechanical, thermal properties, bacterial activity and submitted to the accelerated aging test by UV degradation.. The results showed that the content, size, shape and medium where the ZnO particles were dispersed interfere with the properties evaluated. The presence of zinc oxide affected the mechanical properties of the compounds, considerably increased the resistance to UV degradation of the polymer and gave the PP ZnO D compound the antibacterial property. In general, the compounds with the additive showed better results both in the physical-mechanical properties evaluated and in the biocide properties when compared to the pure material.

Keywords: Polypropylene. Zinc oxide. Antibacterial. Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do polipropileno e de seu monômero de partida (propeno).....	8
Figura 2. Principais polímeros consumidos no Brasil (%) no ano de 2019.....	9
Figura 3. Classificação de materiais compósitos.....	17
Figura 4. Classificação dos compósitos de acordo com a estrutura de sua matriz.	19
Figura 5. Imagem representativa do método de contagem das UFC.....	31
Figura 6. Imagens de MEV dos aditivos a) ZnO B e b) ZnO D com ampliação de 2000x.	32
Figura 7. Imagens obtidas por MEV dos compostos PP ZnO B e PP ZnO D, com aumento de 100x e 400x.	33
Figura 8. Resistência à tração na ruptura (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pré-degradação UV.	41
Figura 9. Resistência à tração na ruptura (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pós-degradação UV.....	43
Figura 10. Módulo de elasticidade (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pré-degradação UV.....	45
Figura 11. Módulo de elasticidade dos compostos aditivados com óxido de zinco pós-degradação UV.....	46
Figura 12. Valores obtidos no teste de impacto pré-degradação UV.....	47
Figura 13. Valores obtidos no teste de impacto pós-degradação UV.....	48
Figura 14. Comparativo visual entre o material 100% PP e os compostos PP ZnO pré e pós UV.	51
Figura 15. Imagem obtida no teste de resistência bacteriana a bactéria Gram-negativa Escherichia coli (ATCC 25922) para o composto PP ZnO D.....	56

Figura 16. Imagem obtida no teste de resistência bacteriana a bactéria gram-negativa <i>Salmonella enterica</i> sorovar <i>Choleraesuis</i> (ATCC 10708) para o composto PP ZnO D.....	57
Figura 17. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva <i>Listeria</i>	58
Figura 18. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) para o composto PP ZnO D.....	59
Figura 19. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria Gram-negativa <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922) para o composto PP ZnO B.....	60
Figura 20. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) para o composto PP ZnO B.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferenças e características dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.	18
Tabela 2. Características do polipropileno CP 401 HC da Braskem.	22
Tabela 3. Composição do Masterbatch contendo as proporções do polipropileno, óxido de zinco em diferentes tamanhos, e os dispersantes utilizados.	24
Tabela 4. Parâmetros de injeção utilizados na confecção dos corpos de prova.	25
Tabela 5. Composição dos compostos de PP contendo compostos funcionais de zinco em % de massa.	26
Tabela 6. Resultados obtidos no teste de Índice de Fluidéz (IF).	34
Tabela 7. Valores obtidos por análise de DSC dos compostos.	37
Tabela 8. Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos de PP ZnO.	39
Tabela 10. Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos de PP ZnO sem envelhecimento.	49
Tabela 11. Valores comparativos de cor obtidos nos compostos pós envelhecimento.	52
Tabela 12. Valores de UFC/mL.	53
Tabela 13. Valores de log.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

PP	–	Polipropileno.
ZnO	–	Óxido de zinco.
UV	–	Ultravioleta.
TiO ₂	–	Dióxido de titânio.
TiO ₂	–	Dióxido de titânio.
Zn ₂	–	Estearato de zinco.
DSC	–	Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial.
X _c	–	Percentual de cristalinidade
ΔH	–	Entalpia de fusão
TGA	–	Análise Termogravimétrica.
DTG	–	Derivada termogravimétrica.
FTIR	–	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
ATR	–	Acessório de refletância total atenuada.
UFC	–	Unidades formadoras de colônia.
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura.
μm	–	micrômetro.
nm	–	nanômetro.
T _c	–	Temperatura de cristalização
T _m	–	Temperatura de fusão.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Objetivo geral	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 POLÍMEROS	6
2.1.1 Polipropileno.....	7
2.2 CARGAS MINERAIS	10
2.2.1 Óxido de zinco.....	12
2.2 COMPOSTOS.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 MATERIAIS	22
3.2 MÉTODOS	23
3.2.1 Preparação do granulado (masterbatch)	23
3.2.2 Preparação dos corpos de Prova	25
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV	26
3.2.4 Índice de Fluidez (IF).....	27
3.2.5 Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	27
3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	28
3.2.7 Ensaio de tração	28
3.2.8 Teste de impacto.....	29
3.2.9 Envelhecimento acelerado por exposição à radiação UV	29
3.2.10 Teste de alteração de cor.....	29
3.2.11 Atividade Antimicrobiana	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV	32
4.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ	34
100 % PP	35
4.3 ANÁLISE TÉRMICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	36
4.4 TERMOGRAVIMETRÍA TGA	38
4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO	40
4.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	47
4.7 PROPRIEDADES DE COR	49
4.8 RESISTÊNCIA BACTERIANA.....	53
5 CONCLUSÕES	63
5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO	64
5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS	64
6. REFERÊNCIAS.....	65
ANEXO A – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial do PP.....	75
ANEXO B – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial PP ZnO B.....	76
ANEXO C – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial PP ZnO D.	77
ANEXO D – Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP.....	78
ANEXO E – Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP ZnO D.	79
79	
Anexo F: Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP ZnO B.	80

1 INTRODUÇÃO

No Brasil a indústria de transformação e reciclagem de polímeros vem se desenvolvendo a cinco décadas e atualmente é representada por 12 mil empresas e mais de 330 mil profissionais (PERFIL, 2020). Devido a pandemia do novo coronavírus o mercado de transformação de polímeros sofreu com a dificuldade de obtenção de matérias-primas competitivas, principalmente as poliolefinas em especial o polipropileno, e apesar das dificuldades enfrentadas no ano de 2020 o mercado apresentou um crescimento de 2% frente ao ano de 2019 (PERFIL, 2020).

O polipropileno (PP) é um *comodities* de alto consumo, devido a sua grande capacidade produtiva alinhada ao seu baixo custo, o que possibilitou sua utilização em diversas aplicações (BATALIOTTI, 2016). O poly (propene) ou PP, tem características, as quais permitem sua utilização em processos de injeção, extrusão, termoformagem, rotomoldagem e sopro. A principal aplicação do polipropileno é no setor alimentício, representando 32% em produtos como: embalagens, tampas, tigelas, potes, garrafas e galões. No setor de bens de consumo o PP representa 17% do mercado e está presente em embalagens e caixas. Na construção civil representa 3% do mercado e, entre outros, substitui o amianto na fabricação de telhas e tanques de água, também é utilizado como substituto parcial do concreto em lajes que fazem o uso do sistema *BubbleDeck*. Além disso, também é usado como matéria prima para a fabricação do *Pack Less*, uma espécie de pallet de plástico. No setor automotivo o PP representa em torno de 9% do mercado, sendo utilizado para a confecção de painéis, painéis de portas, para-choques e grades por exemplo (BARBOSA, PIAIA e CENI, 2017; PETRY, 2011; PARENTE, 2006; BARBOSA, DALBERTO e FRANCISQUETTI, 2020). O polipropileno é o polímero mais utilizado dentro da indústria automotiva, onde o mesmo recebe uma porcentagem significativa de aditivos e cargas minerais (IRINEU, 2022).

A adição de cargas minerais a polímeros termoplásticos como o polipropileno (PP) esteve durante muito tempo relacionada à tentativa de redução de custos. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico da indústria e de novas aplicações, as cargas ganharam uma maior importância e passaram a atender mais que o objetivo econômico, por agregarem melhorias nas características físicas e químicas dos produtos (SILVA, 2017; GORGAL, 2005; MIGUEL 2010; PAIVA 2019). Dentre as

cargas minerais utilizadas em larga escala destaca-se o óxido de zinco (ZnO) o qual é utilizado como catalisador e acelerador de reações, agente vulcanizante para borrachas, pigmento branco para cerâmica, plásticos e tintas, como matéria-prima na fabricação de soluções de fosfatos e cloretos de zinco, formação de micronutrientes para agricultura, nutrientes para ração animal, em cosméticos (cremes e pomadas), na odontologia para produção de amálgama, entre outras utilizações (MIGUEL, 2010).

Cerca de 50% do uso do óxido de zinco está na indústria da borracha, como agente vulcanizante e um dos principais ingredientes na sua fabricação, permitindo uma cura mais rápida e mais controlável (MIGUEL 2010; PORTER, 1991). Estudos recentes mostram que o óxido de zinco pode ser adicionado as poliolefinas com intuito de melhorar propriedades mecânicas, resistência a radiação ultravioleta e propriedades antifúngicas e antimicrobianas (MANIA 2020).

As partículas de ZnO se apresentam na literatura como agentes biocidas (substâncias ativas que exterminam, neutralizam, previnem e impedem a ação de micro-organismos vivos indesejados), devido a sua baixa toxicidade e biocompatibilidade; também apresentam absorção na faixa do UV e elevada fotoestabilidade, sendo utilizados na produção de protetores solares e cosméticos (DANTAS, 2019).

A adição do óxido de zinco ao polipropileno faz com que o material resultante seja considerado um compósito, que é definido como a incorporação de dois ou mais constituintes quimicamente diferentes, em um nível macroscópico e tendo uma interface distinta, sendo uma fase contínua e as demais descontínuas, que os separa. A fase descontínua, que é chamada de reforço, é geralmente mais dura e mais forte do que a fase contínua que é conhecida como matriz. Os compostos poliméricos são materiais de grande versatilidade e ótimo desempenho. A combinação desses componentes resulta em propriedades mecânicas, térmicas e outras propriedades únicas que são inviáveis de serem obtidas com um único material (CALLISTER, 2016).

Diante do contexto apresentado, este estudo tem como objetivo geral avaliar a influência da adição de óxido de zinco nas propriedades mecânicas, biológicas e térmicas do composto formado entre polipropileno e óxido de zinco. A fim de verificar a possibilidade de sua aplicação em materiais que ficarão expostos a os mais variados tipos de intempéries.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

É difícil imaginar uma atividade humana que não envolva o uso de polímeros (PAOLI, 2008), a facilidade de processamento e o baixo custo das matérias-primas tornaram os polímeros presentes em nossa vida cotidiana (PAOLI, 1993).

O polipropileno é um dos polímeros mais utilizados no mercado graças a sua ampla gama de aplicações, compatibilidade com diversos processamentos e pelo fato de possuir características interessantes como transparência, resistência mecânica, resistência química, flexibilidade entre outras. O custo benefício é um fator que contribuiu em larga escala para seu grande destaque, além de sua rigidez, o que fez com que o material fosse mais utilizado do que outros *commodities* (MAIER, CALAFUT, 1998).

O PP possui propriedades ligadas diretamente a sua massa molar, cristalinidade, taticidade entre outros parâmetros. A cadeia do PP o torna facilmente moldável em altas temperaturas. Oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas. O material apesar de utilizado em larga escala apresenta resistência moderada, e suas propriedades podem ser significativamente melhoradas através de reforços de cargas minerais (SILVA, 2020).

A adição de cargas minerais a polímeros termoplásticos como o polipropileno (PP) esteve durante muito tempo ligado apenas à tentativa de redução de custo. Nos últimos anos, entretanto, estes aditivos minerais, vêm ganhando espaço no estudo dos materiais compostos como materiais que, adicionados à matriz polimérica, possibilitam a otimização de algumas propriedades finais específicas, como, por exemplo, dureza e estabilidade dimensional, além de propriedades biológicas e de resistência à degradação UV (COELHO, 2005).

Essa mudança na aditivação e na utilização de materiais *commodities* está acontecendo porque indústria mundial demanda cada vez mais materiais inovadores, materiais que tenham características físicas, mecânicas, reológicas além da ação antimicrobiana e antifúngica e que sejam de baixo custo, disponibilizando para o mercado, um novo material que amplie a possibilidade de aplicação na indústria, alimentícia, automobilística, química, e de bens de consumo em geral.

Recentemente, as atividades fotocatalíticas e antibacterianas das partículas de ZnO têm despertado interesse da indústria de transformação e fabricação de plásticos para engenharia. Embora o dióxido de titânio (TiO₂) seja universalmente utilizado

como fotocatalisador comercializado, o ZnO surge como uma alternativa a ser empregada, pois demonstra alto poder em atividades fotocatalíticas e em alguns casos apresenta melhores desempenhos quando comparado ao TiO₂ para degradação de moléculas orgânicas. Além disso, apresenta um melhor custo benefício e é considerado amigo do ambiente. O ZnO também possui atividades antibacterianas e é classificado em um grupo de agentes antimicrobianos inorgânicos que são mais seguros e extremamente estáveis em comparação a agentes antimicrobianos orgânicos (AMORNPITOKSUK et al. 2011).

Tendências atuais sugerem o desenvolvimento de embalagens funcionais, cadeiras e mesas de restaurantes e hospitais contendo agentes antimicrobianos capazes de inibir ou até mesmo causar a morte de microrganismos deteriorantes e/ou patogênicos (SHARMA; DHIMAN; ROKANA; PANWAR, 2017).

Em virtude das informações citadas acima, este trabalho visa estudar a utilização de polipropileno com adição de dois tipos diferentes de óxido de zinco possibilitando transformar o PP em um polímero com propriedades antimicrobianas e antifúngicas, além de analisar algumas propriedades multifuncionais e características importantes que surgem devido a geração desse composto, como o efeito fotocatalítico, suas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas.

1.2 OBJETIVOS

Estudar a influência da adição da carga mineral de ZnO nas propriedades mecânicas, térmicas, fotocatalíticas e antimicrobianas nos compostos de polipropileno.

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência nas propriedades, mecânicas, térmicas, e biológicas de um composto de polipropileno aditivado com duas formas diferentes de óxido de zinco.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência dos diferentes percentuais de óxido de zinco adicionado ao polipropileno nas proporções de 1%,3% e 5%.
- Analisar a influência dos diferentes óxidos de zinco nos compostos, quanto às propriedades mecânicas, pré e pós envelhecimento acelerado.
- Analisar a influência dos diferentes óxidos de zinco nos compostos, quanto às propriedades térmicas e reológicas.

- Determinar o potencial dos compostos quanto a inibição do crescimento microbiano.
- Determinar o potencial do óxido de zinco ser utilizado como agente anti-UV.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Os povos egípcios e os romanos utilizavam compostos de resina para confecção de carimbos para registrar seus documentos e para lacrar suas vasilhas com alimentos e demais produtos, sendo um dos primeiros registros da utilização de materiais poliméricos da humanidade (CANEVAROLO, 2006). Na atualidade os polímeros e seus compostos começaram a ser utilizados em larga escala a partir do século XX, com o desenvolvimento da indústria petroquímica, e os materiais chamados de *comodities* ganharam grande parte do mercado devido a sua larga faixa utilização e principalmente pela facilidade de produção e baixo custo (TROMBETTA, 2019).

Mano (1994), define os polímeros como sendo macromoléculas formadas por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes. De acordo com Link (2006), os materiais poliméricos são um grupo importante dentre os materiais de engenharia devido a sua fácil produção e a sua grande gama de aplicações. Esse grupo inclui materiais como plásticos e as borrachas variando de líquidos de densidade baixa até sólidos rígidos. Muitos destes materiais são compostos orgânicos quimicamente baseados em carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos.

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura molecular, onde os que possuem apenas um monômero se chamam homopolímeros e quando há a presença de diferentes monômeros em um mesmo polímero, os mesmos são chamados de copolímeros. Os copolímeros podem ser formados por unidades que se repetem de maneira consecutiva, alternada, em sequências repetitivas, ou ainda possuir ramificações na cadeia principal (SIMÕES, 2016, apud, MANO, 1994).

Outra forma de classificação dos polímeros quanto ao seu tipo de estrutura é em relação à classe de cadeia formada após o processo de polimerização, pois os materiais poliméricos podem assumir estruturas diferentes: cadeias ramificadas, lineares ou reticuladas. Como consequência imediata, surgem propriedades

diferentes no polímero, decorrentes de cada tipo de cadeia, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade (MANO, 1994).

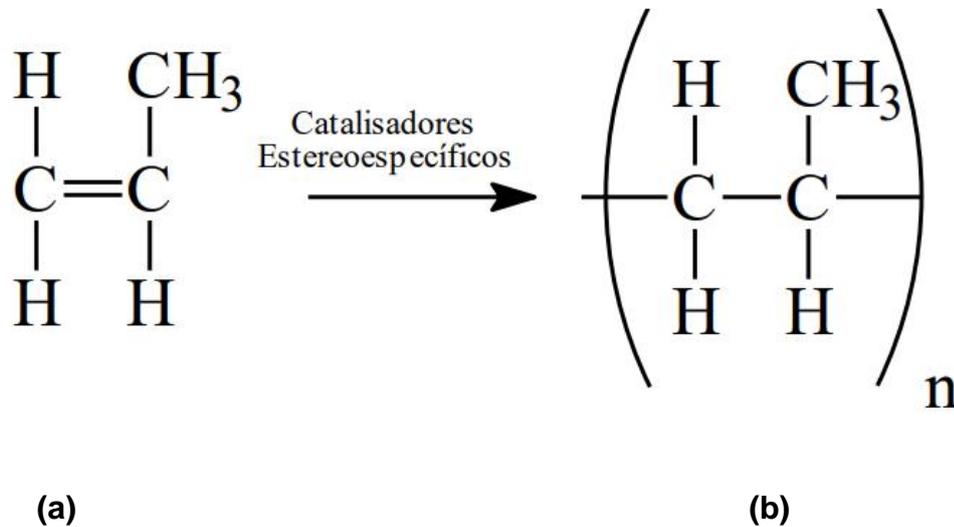
Os polímeros também podem ser classificados quanto ao seu comportamento frente a uma grande elevação na temperatura. Em virtude a esse comportamento os materiais poliméricos podem ser divididos em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos possuem a característica de ao serem aquecidos atingirem o estado de amolecimento, podendo assim serem moldados. Esta mudança de estágio não altera sua estrutura química, permitindo que ele possa ser reaproveitado após ser resfriado (CALLISTER JR; RETHWISH 2012). Já os termofixos dispõem das mesmas propriedades de amolecerem ao serem aquecidos, podendo ser moldados, entretanto eles passam por um processo de cura (uma transformação química irreversível) se tornando rígido, após essa cura esses polímeros ficam infusíveis e insolúveis (CANEVAROLO JR, 2002).

Um dos polímeros mais utilizados atualmente é o polipropileno, o qual começou a ser produzido em escala industrial no ano de 1957 (HAGE, 1998). Devido sua versatilidade o PP possui diversos *grades* na forma de homopolímero e copolímero, tem sua utilização em diversos setores industriais, tais como: indústria automobilística, linha branca, eletrodomésticos, bens de consumo e embalagens para alimentos, devido sua versatilidade o PP possui diversos *grades* na forma de homopolímero e copolímero (TROMBETTA, 2019, apud, ALEXANDRE; TIMOTEO; RABELLO, 2013; NASCIMENTO et al., 2013).

2.1.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) (Figura 1 (b)), obtido do propeno (Figura 1 (a)) através da reação de polimerização por adição, com o uso de catalisadores estereoespecíficos é um polímero termoplástico apolar. A presença do grupo metil (CH_3) é o que confere as características deste polímero. Na Figura 1 está representada a estrutura química do PP e de seu monômero de partida (CANEVAROLO JR, 2006).

Figura 1. Estrutura química do polipropileno e de seu monômero de partida (propeno).



Fonte: Moraes, 2020.

O polipropileno é um polímero semicristalino, ou seja, possui as fases cristalina e amorfa. Com taxa de cristalinidade podendo variar de 30% e 65%, devido às diferentes possibilidades de ordenação molecular tais como: cinética de cristalização, massa molar e distribuição da massa molecular, homopolímero ou copolímero, presença de aditivos, entre outros (MANRICH, 2013).

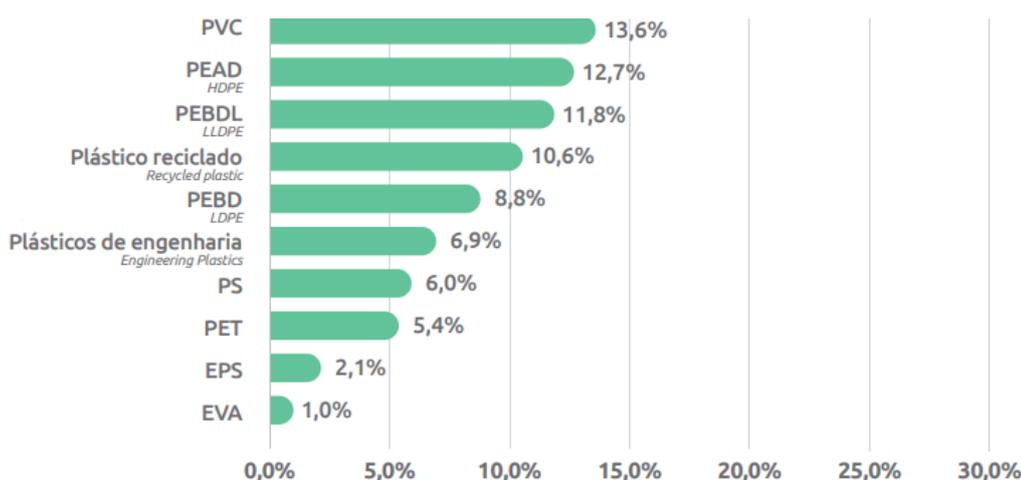
O polipropileno homopolímero tem como característica possuir apenas o monômero propeno na sua estrutura molecular com uma configuração isotática, sendo capaz de alcançar um grau de cristalinidade máximo de 60% (MARK, 1998), o qual é largamente utilizado na indústria automobilística devido ao fato de possuir baixo custo e boa processabilidade nos variados processos de transformação. (NASCIMENTO et al., 2013).

Já o polipropileno copolímero apresenta propriedades mecânicas diferenciadas em relação ao PP homopolímero devido a adição de um monômero diferente do propeno formando os copolímeros do tipo: etileno-propileno, butadieno – estireno, que possibilitam alterações de alguma propriedade específica como por exemplo propriedades de tração e resistência ao impacto (HONGJUN et al, 1999).

Atualmente existem diversos tipos de PP copolímero. O PP elastomérico que possui boas propriedades elásticas e excelente resistência a agentes químicos, com uma razoável densidade de massa (MARK, 1998). O PP atático que devido à sua baixa massa molecular, é utilizado em larga escala na fabricação de adesivos vedantes termo fusíveis (MARK, 1998). O PP randômico que é obtido com da adição aleatória de etileno na cadeia polimérica, o que lhe confere melhores propriedades mecânicas relacionadas ao impacto e adicionando propriedades óticas quando comparado com o PP homopolímero (WASCHBURGER, 2006). PP heterofásico, copolimerizado com etileno através de um processo que permite obter uma ótima relação entre rigidez, resistência ao impacto a uma gama de temperaturas de trabalho, desenvolvido para aplicações em que se exige alta rigidez e resistência ao impacto à baixas temperaturas, uma vez que o PP homopolímero pode tornar-se quebradiço a baixas temperaturas. (WASCHBURGER, 2006).

Dados da ABIPLAST demonstram que o PP foi o polímero mais produzido no Brasil em 2019, com cerca de 21% do mercado industrial brasileiro, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2. Principais polímeros consumidos no Brasil (%) no ano de 2019.



Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2019.

O alto consumo do PP se dá devido a algumas de suas características como a alta resistência química, baixa densidade, um bom balanço entre propriedades físicas

e mecânicas, fácil processamento, baixo custo e maior resistência ao calor que outros termoplásticos de custo semelhante (MAIER, CALAFUT,1998; PIGATTO, 2009).

Também possui uma rigidez específica superior a outras poliolefinas devido à sua alta relação resistência / densidade. Pode ser combinado com altos teores de carga, aditivos e outros materiais poliméricos, gerando diferentes materiais compostos com diferentes gamas de propriedades específicas. O que contribui para a crescente utilização deste polímero, representando um importante papel na indústria de transformação (MAIER, CALAFUT,1998; PIGATTO, 2009).

O polipropileno por ser um dos polímeros mais comercializados é também um dos materiais mais utilizados no estudo de compostos reforçados com diferentes cargas minerais e orgânicas (MASSON, 1998).

Os compósitos e compostos de polipropileno são desenvolvidos utilizando resinas diferenciadas, que permitem uma ampla gama de variações estruturais e morfológicas nos diferentes tipos de homopolímeros e copolímeros produzidos, buscando a obtenção de variadas combinações das propriedades do material, desde melhoria nas suas propriedades de resistência a fotodegradação, à melhoria de propriedades antifúngicas e antimicrobianas (MASSON, OLIVEIRA e MUNHOZ, 2021; MASSON, 1998). A maior versatilidade de processos de fabricação, possibilitando a adição de cargas faz com que o PP seja empregado cada vez mais em compósitos que necessitam de uma matriz polimérica com propriedades diferenciadas (CAVALCANTE, 2011).

2.2 CARGAS MINERAIS

As cargas minerais são substâncias adicionadas a outros materiais com a finalidade de reduzir o custo final de fabricação do produto e/ou melhorar suas propriedades, aperfeiçoando suas funções técnicas. A incorporação de cargas a matrizes poliméricas confere rigidez ou flexibilidade e leveza ao material, modificando-o de acordo com a necessidade do produto a ser desenvolvido (TROMBETTA, 2019).

Os principais tipos de cargas minerais são: carbonatos, silicatos, sulfatos e óxidos. A maior parte desses minerais ou rochas, são encontrados na natureza, tais como o calcário (calcita, dolomita), o filito, a mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita (bentonita, montmorilonita, hectorita, saponita) e ilita (LIMA, 2017).

As cargas são obtidas através da moagem de rochas ou por precipitação química e, após processadas, são refinadas e separadas por granulometria (BITTENCOURT et al, 2018). Estes materiais são produzidos por empresas que trabalham especificamente com mineração, as quais extraem as cargas de jazidas minerais, beneficiam as mesmas e adicionam em embalagens adequadas ao mercado consumidor. O mercado brasileiro exige que para uma adição em polímeros as cargas devem apresentar um tamanho de grão abaixo de 45 μm (LIMA, 2007).

A incorporação de cargas minerais aos materiais termoplásticos tem se tornado cada vez mais frequente na indústria de polímeros. As cargas minerais podem ser adicionadas aos materiais poliméricos por diferentes razões, as quais podem ser: para redução de custo, melhoria do processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações nas propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e susceptibilidade magnética, além de melhoria nas propriedades mecânicas como resistência à tração e impacto (LIMA, 2007; apud; CIMINELLI, 1988).

A necessidade de desenvolver materiais compostos de baixo custo e com boas propriedades para certas aplicações, acontece devido ao estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais. O custo da carga e seu efeito no preço final do compósito afeta fortemente a sua escolha (RAMOS, 1993).

Uma das principais cargas de reforço utilizada em polímeros é o talco, material muito utilizado como carga no polipropileno, devido a suas vantagens adicionais, tais como: boa qualidade de superfície no produto final; baixa contração após moldagem e fácil composição a outros materiais. Com o uso do talco é possível elevar a rigidez e a resistência à alta temperatura dos homopolímeros de PP. Quando comparado com uma quantidade similar de materiais reforçados com carbonato de cálcio ou em plásticos não carregados, os compósitos PP e talco oferecem melhores resistências

ao impacto, à tração e à dureza. Dentre as peças fabricadas de polipropileno carregado com talco para a indústria automobilística, destacam-se: as baterias, os batentes, os dutos, entre outros. O talco é também amplamente utilizado em vários tipos de polímeros termoplásticos, oferecendo alta dureza e estabilidade dimensional (MIGUEL, 2010).

O carbonato de cálcio - componente de rochas como os calcários – também é um mineral muito utilizado como carga em polímeros para aumentar a estabilidade térmica e dimensional, devido ao fato de conseguir diminuir o custo de matéria-prima para confecção de peças. Em resumo existem dois tipos de carbonato de cálcio disponíveis comercialmente, o natural, aquele que é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o precipitado, aquele em que um processo químico é utilizado para a fabricação do produto (WIEBECK & HARADA, 2005).

Outra carga mineral utilizada em larga escala nos polímeros é o óxido de zinco, o qual é industrialmente utilizado principalmente para a aditivação da borracha natural. O uso de óxido de zinco em quantidades elevadas tem, em comparação com outras cargas de reforço, a vantagem de provocar uma menor perda de elasticidade, fundamental por exemplo, para produção de elementos de borracha que funcionam como mola. O Óxido de Zinco também atua como carga semi-reforçante, tendo os vulcanizados obtido boas propriedades mecânicas como tensão de ruptura e resistência ao rasgamento, para além do já referido bom comportamento elástico (HOFMANN, 1989).

Estudos recentes mostram que o óxido de zinco pode ser adicionado às poliolefinas com intuito de melhorar propriedades mecânicas, resistência à radiação ultravioleta e propriedades antifúngicas e antimicrobianas, e garantindo uma boa relação entre propriedades desejadas e custo do material (MANIA, et al, 2020).

2.2.1 Óxido de zinco

Óxido de zinco (ZnO) é um produto sintético de constituição inorgânica, quimicamente inerte. Trata-se de um pó fino, branco, inodoro, solúvel em ácidos e álcalis e insolúvel em água, álcool e óleo (GONÇALVES, 2002). O ZnO é uma

substância muito utilizada devido ao fato de ser multifuncional, pois possui características químicas e físicas únicas, como por exemplo, alta estabilidade química, grande faixa de absorção de radiação e fotoestabilidade. Em ciência dos materiais é classificado como um semicondutor de caráter entre iônico e semicondutor covalente. Em função de possuir baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e biodegradabilidade o óxido de zinco se tornou um material de grande interesse para medicina e ecologia (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; SUN; YANK, 2012; MORKOC; ÖZGÜR, 2009).

O óxido de zinco possui diversas aplicações, em borrachas em geral como ativador de vulcanização (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007), na indústria farmacêutica em cremes, pós e filtro solar (LI et al., 2009) na indústria têxtil (RAJENDRAN *et al.*, 2010), como pigmento para cerâmicas, plásticos e tintas (LI et al., 2009) na indústria eletrônica e tecnológica como condutores, sensores, células solares entre outros (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014), como matéria-prima na fabricação de soluções de fosfatos e cloretos de zinco, formação de micronutrientes para agricultura, nutrientes para ração animal e na odontologia para produção de amálgama (MIGUEL, 2010).

Segundo Gudkova et al (2005) o óxido de zinco é utilizado em uma ampla variedade de indústrias, em particular na fabricação de cremes cosméticos e géis dos protetores solares e antibacterianos devido a possuir uma combinação de diversas propriedades físicas e químicas (alto ponto de fusão e condutividade térmica, capacidade de absorver eficazmente os raios ultravioleta de alta fotossensibilidade).

O ZnO também possui características de band-gap ideais para a fabricação de fotodetectores na faixa do comprimento de onda da radiação ultravioleta. Os fotodetectores são materiais que convertem a luz que incide sobre eles, dentro de uma faixa de comprimentos de onda, em uma corrente detectável, sendo essa faixa determinada pelo band-gap do material (SAWYER; QIN; SHING, 2011).

Goh, Xu e McCormick (2014) avaliaram em seu estudo os efeitos do tamanho da partícula de óxido de zinco na absorção de radiação ultravioleta e verificaram que com o aumento do tamanho da partícula, ocorreu também um aumento na absorção na faixa do comprimento de onda da radiação ultravioleta, até certo ponto, quando

esse valor começa a cair. Com isso os autores constataram que o tamanho da partícula é um fator a ser levado em consideração devido às aplicações envolvendo bloqueio da radiação ultravioleta estarem associadas à transparência do material, que se tornará opaco caso as partículas apresentem tamanhos excessivos.

Atualmente, o óxido de zinco vem sendo amplamente estudado por sua ação antimicrobiana e antifúngica. Uma hipótese que surgiu em estudos é de que a ação biocida do ZnO ocorre em pH entre 7 e 8 (YAMAMOTO *et al.*, 1998), geralmente quando há presença de água (YAMAMOTO, 2001), formando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em contato com a superfície da partícula (SAWAI *et al.*, 1998), mas ainda não existem estudos que demonstrem que a atividade antimicrobiana provém desta alteração na superfície (SIMÕES, 2010).

Óxidos de zinco apresentam características biocidas independentemente do tamanho da partícula, porém, os compostos nanométricos são apontados por diversos estudos como mais eficientes pelo fato de possuírem uma maior área de superfície interagindo com as paredes celulares dos microrganismos (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013; HONG *et al.*, 2002; MARQUIS; GUILLAUME; CHIVAS-JOLY, 2011). Padmavathy e Vijayaraghavan (2008) estudando dois processos de obtenção de nano partículas de zinco, a partir de nitrato de zinco e de acetato de zinco confirmaram a relevância do tamanho da partícula na ação antimicrobiana do material.

Ramani, Ponnusamy e Muthamizhchelvan (2013) constataram que maiores concentrações do óxido de zinco na formação do material composto, formaram uma maior zona de inibição de bactérias. Também confirmaram em seu estudo que partículas de menor tamanho de ZnO são mais eficientes. Apesar da melhor eficiência dos nanomateriais em relação aos materiais micrométricos, estudos toxicológicos mostraram que materiais nanométricos não atingem somente os microrganismos, mas também células humanas (ASHARANI *et al.*, 2009; PANYALA; PEÑA-MÉNDEZ; HAVEL, 2008) causando graves problemas para os pulmões (BRAYNER *et al.*, 2006), o fígado e outros órgãos (HUANG *et al.*, 2008).

No entanto, o estudo de AMORNPITOKSUK *et al.*, 2011 afirma que o tamanho da partícula não influencia tanto na eficácia do ZnO como antibacteriano, e que o ZnO

tem uma atividade antibacteriana mais forte em bactérias gram-positivos do que em bactérias gram-negativas. A diferença de atividade contra esses dois tipos de bactérias pode ser explicada pelas diferentes estruturas e composições químicas da superfície celular de ambas.

Segundo Yamamoto (2001) e Jones et al. (2008), o ZnO requer luz visível para estimulação. O contato direto do óxido com a parede celular microbiana pode resultar na destruição da integridade da célula bacteriana, na liberação de íons antimicrobianos, ou seja, íons Zn^{+2} na e geração de ROS - espécies reativas de oxigênio (Sirelkhatim et al., 2015). Sawai (2003) observou que o ZnO foi o agente antibacteriano mais eficiente na inibição da evolução de *S. aureus* quando comparado ao óxido de magnésio e ao carbonato de cálcio. Sevinc e Hanley (2010) exploraram que o ZnO atenua em quase 80% o desenvolvimento de biofilmes bacterianos (*Streptococcus sobrinus*) odontológicos.

Simões (2016), demonstra em seu estudo que o óxido de zinco, por ser uma carga mineral, mantém a estabilidade térmica do material, preservando a temperatura de degradação máxima. Estudo que vem ao encontro da pesquisa de Tiggemann *et al.* (2013) onde os autores constatam que a adição de partículas inorgânicas à matriz polimérica funciona como agente promotor de estabilidade térmica por reduzir a difusão do oxigênio no material.

Além do fato de manter a temperatura de degradação máxima constante o óxido de zinco não interfere na estrutura cristalina dos compostos onde o mesmo é utilizado (SIMÕES, 2016).

2.2 COMPOSTOS

Com o propósito de melhorar as propriedades de um material, são produzidos os compostos. A partir de uma matriz termofixa ou termoplástica com um reforço não miscível ligado à matriz. A vantagem destes tipos de materiais é o fato de que os mesmos podem obter uma combinação desejável das melhores propriedades de suas

fases constituintes que são superiores às da matriz sozinha (SIMÕES, 2016; CALLISTER JR, 2007). A combinação desses componentes fornece um produto com propriedades superiores (rigidez, resistência mecânica, desempenho em altas temperaturas, resistência à corrosão, dureza, condutividades, entre outras) a qualquer um deles isoladamente. (SANTOS, 2019).

Geralmente um material composto é formado por duas partes distintas, uma matriz (fase contínua que envolve completamente a fase dispersa) que pode ser dúctil ou frágil e uma fase dispersa (descontínua sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas) gerando compósitos de diferentes estruturas e propriedades. Exemplos destes materiais são: madeira (matriz de lignina e fibra de celulose), osso (mineral cerâmico imerso em colágeno) e concreto (brita e areia submersa em aluminossilicato de cálcio) (SANTOS, 2019).

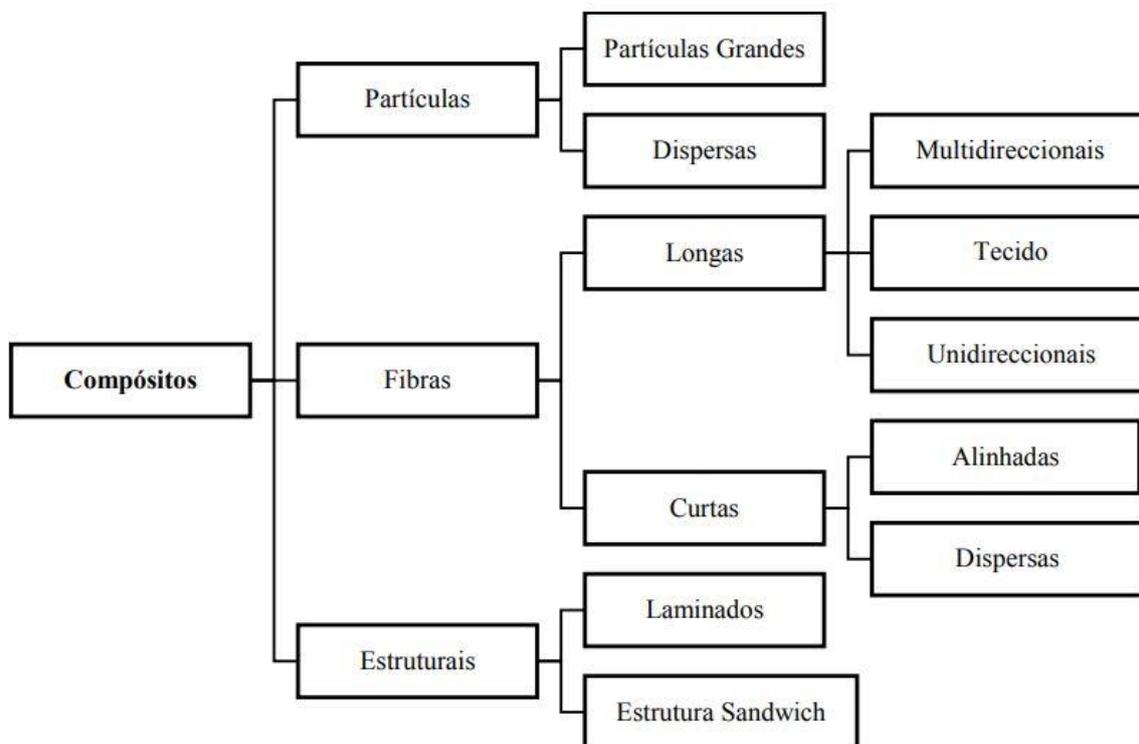
A aplicação do material assim como o processo de fabricação a ser utilizado, são fatores que pesam na escolha de um material compósito. As características da matriz e do reforço são igualmente fatores que devem ser considerados, visto que afetam de maneira considerável uma grande gama de propriedades dos materiais (FERREIRA, 2015).

As propriedades dos compostos são função das propriedades das fases constituintes, de sua quantidade relativa e da geometria da fase dispersa. Estas subentendem-se por geometria da fase dispersa, a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas (CALLISTER, 2016).

Propriedades como a resistência à corrosão, a degradação UV, e a degradação biológica dos materiais, rigidez, resistência ao choque e ao desgaste por abrasão, melhoria da processabilidade, entre outras, são características que chamam a atenção nos compostos, tornando-os mais adequados que outros tipos de materiais para certas aplicações. As vantagens dos materiais compostos, em relação às propriedades mecânicas, devem-se à excelente relação entre o módulo de elasticidade, resistência à tração e a densidade dos materiais, obtendo materiais com excelente relação resistência/massa ou rigidez/massa (FERREIRA, 2015).

Na Figura 3 podemos observar a classificação dos materiais compósitos, segundo a divisão citada anteriormente, onde os materiais são divididos em três grupos: os de partículas, os de fibras e os estruturais.

Figura 3. Classificação de materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de Silva (2014).

Os materiais compostos também são geralmente classificados de acordo com a natureza química e física de sua matriz, e são divididos em: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são do tipo inorgânicos e possuem características como, elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade; os materiais metálicos apresentam como características gerais, ductilidade e excelente condutividade térmica e elétrica, porém os materiais metálicos possuem uma grande limitação de uso em compostos devido a sua elevada densidade e alto custo do processo de fabricação. Os materiais poliméricos, por sua vez, destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica (SHACKELFORD, 2008).

As matrizes poliméricas são utilizadas em larga escala devido à sua versatilidade de formulação e facilidade de processamento. O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve, obrigatoriamente, elevadas pressões e não requer altas temperaturas, sendo muito mais simples e de baixo custo quando comparado aos de matrizes cerâmicas e metálicas (RAMIRES, 2010).

Os compostos que utilizam matrizes poliméricas são classificados geralmente em duas formas: termoplásticos ou termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento de ambos quando aquecidos. Os polímeros termoplásticos possuem a capacidade de serem moldados múltiplas vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura. Já os termorrígidos não podem se tornar fluídos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (MENDES, 2019).

A Tabela 1 mostra as principais características e diferenças entre as matrizes de polímeros termoplástico e termorrígidos.

Tabela 1. Diferenças e características dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.

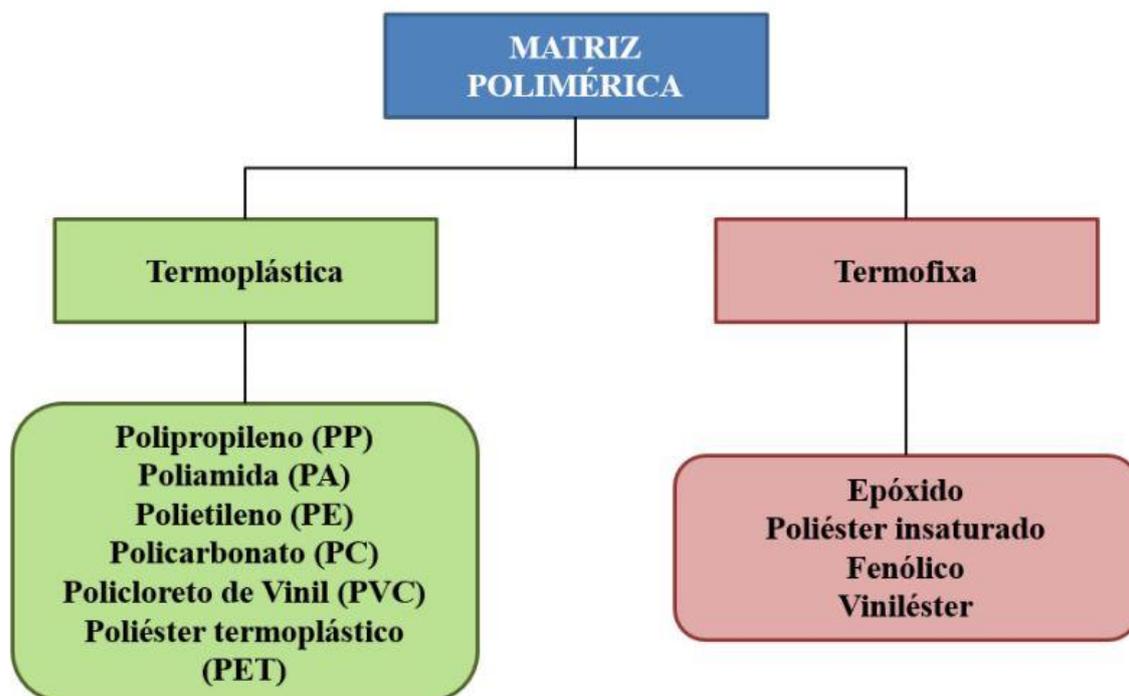
Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à T_g e T_m	-
Baixa estabilidade térmica dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

Fonte: Adaptado de Mendes (2019).

A escolha do tipo de matriz polimérica a ser utilizada depende dos requisitos exigidos aos componentes que se pretende fabricar. Os principais fatores que influenciam na escolha do tipo de matriz são o custo, o desempenho térmico e o desempenho mecânico.

A Figura 4 ilustra alguns tipos de materiais poliméricos de acordo com a estrutura de sua matriz.

Figura 4. Classificação dos compósitos de acordo com a estrutura de sua matriz.



Fonte: Santos (2019).

As matrizes termoplásticas são amplamente utilizadas devido ao seu custo moderado, facilidade de processamento, boa resistência química e baixa densidade (Agarwal et al., 2006). Como já citado anteriormente, a escolha da matriz polimérica se dá de acordo com sua aplicação final, avaliando propriedades térmicas e físicas, bem como o processo e estrutura de fabricação (MULLINARI, 2009).

Considerando o processo para obtenção do compósito, as propriedades mecânicas, a disponibilidade e o custo, o polipropileno se apresenta como um material de grande aceitação do mercado (MENDES, 2019). O seu pequeno custo aliado à sua versatilidade são aspectos importantes que propiciam o emprego deste polímero e o conseqüente interesse por desenvolvimento de pesquisas com este material (MACHADO, 2002).

Dentro dos compostos formados com matrizes poliméricas, um que vem tomando destaque devido a sua grande combinação na melhoria de propriedades são

os compostos entre um polímero e uma carga mineral de óxido de zinco, sendo aplicada em diferentes tamanhos e formatos de sua partícula.

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas em relação a utilização de compostos poliméricos aditivados com diferentes tamanhos, proporções e formatos de partícula de ZnO pela possibilidade de melhoria quanto a resistência à degradação do material, seja essa degradação abiótica (uma degradação gerada através de agentes naturais, que causa perda de propriedades do polímero) ou uma degradação biótica (causada por microrganismos, principalmente por bactérias, fungos e algas) (SIMÕES, 2016).

Dantas (2016), comprovou que compostos poliméricos com ZnO possuem uma maior estabilidade térmica quando comparados ao polímero puro, além dos compostos apresentarem uma melhoria nas propriedades mecânicas. O que demonstra que o fato de utilizar ZnO em materiais poliméricos melhora a capacidade de resistência à degradação abiótica, mais especificamente às degradações mecânicas e térmicas.

Além disso estudos anteriores já demonstraram a melhoria das propriedades Anti-UV como a capacidade de absorver eficazmente os raios ultravioleta e de alta fotossensibilidade dos materiais aditivados com ZnO, visto a utilização desse aditivo na indústria farmacêutica, mais especificamente em cremes de proteção solar, evidenciando a melhoria na resistência à degradação UV (GUDKOVA et al, 2005).

Além das atividades fotocatalíticas, e melhoria de propriedades mecânicas, as propriedades antibacterianas e antifúngicas das partículas de ZnO também têm despertado interesse da indústria, visto a possibilidade de obtenção de um composto capaz de resistir de maneira mais efetiva à degradação biótica (SIMÕES, 2016).

Miguel (2010) em seu estudo verificou que o composto de óxido de zinco quando adicionado ao polipropileno proporciona certo aumento na rigidez sem ter um aumento significativo na fragilidade do composto, o mesmo ainda verificou em seu estudo que a adição da carga mineral no PP elevou a resistência ao impacto Izod, que foi proporcional a porcentagem de material adicionado.

Simões (2016) também observou um pequeno aumento na resistência à tração na ruptura dos compostos de acordo com o aumento do teor de ZnO, quando comparados a amostra sem aditivo. Segundo o autor, a resistência à tração aumenta

com a presença de ZnO devido a dureza das partículas inorgânicas, onde mesmo em pequena quantidade pode causar efeito de reforço em matriz de PP.

Miguel (2010) também constatou em seu estudo que a adição o óxido de zinco ao PP, apresentou um aumento no índice de fluidez (IF) proporcional a quantidade desta carga na mistura, verificando um aumento de 14,3% no valor do IF em um material composto de 90% de polipropileno e 10% de ZnO, 57,1% no índice de fluidez em um material composto de 80% de PP e 20% de ZnO e 85,7% no material composto de 70% PP e 30% ZnO. Constatando que o material possui um comportamento diferente das cargas minerais mais tradicionalmente utilizadas (carbonato de cálcio e talco).

Em relação a mudanças nas propriedades térmicas dos compostos poliméricos, a adição de óxido de zinco não altera a estabilidade térmica do material, mantendo a temperatura de degradação máxima constante. O autor verificou que o teor de cinzas é alto devido à carga inorgânica presente no composto e que o percentual de cinzas aumenta conforme o teor de ZnO (SIMÕES, 2016). Estudos sugerem que a adição de partículas inorgânicas à matriz polimérica promove estabilidade térmica por reduzir a difusão do oxigênio no material (TIGGEMANN *et al.*, 2013). Outros estudos também indicam que a adição de óxido de zinco não altera a temperatura de fusão do PP, sendo assim, não interfere na estrutura cristalina deste componente nos compostos. Portanto a adição de partículas inorgânicas na matriz do polipropileno promove estabilidade térmica que permite aos compostos manter suas características físicas intactas, mantendo as propriedades de resistência ao calor do polímero (SIMÕES, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

ZnO B - Óxido de zinco, fornecido pela empresa Brasóxidos Indústria Química LTDA. Identificação pela empresa: BR500, com as seguintes características: ZnO (%) = 99,5815%, Umidade (%) = 0,1524% e retenção em peneira de mesh 325 = 0,0081 %. Formato de partícula lamelar com tamanho médio de partícula entre 300 e 700 nm.

ZnO D - Óxido de Zinco, fornecido pela empresa Dikka Coatings Technology. Identificação da empresa: DPL30.003, com as seguintes características: produto disperso em 2% de óleo mineral e com tamanho de partícula variando entre 1 e 2 µm, de formato esférico.

Polipropileno copolímero CP 401 HC CP fornecido pela Braskem S.A (Brasil) com características Tabela 2.

Tabela 2. Características do polipropileno CP 401 HC da Braskem.

Características	Método	Unidades	Valores
Índice de Fluidez	D 1238	g/10min	6,0
Densidade	D 792	g/cm ³	0,900
Módulo de flexão secante a 1%	D 790	Mpa	1700
Resistência a tração no escoamento	D 638	Mpa	34
Alongamento no escoamento	D 638	%	6
Dureza Rockwell (escala R)	D 785	-	99

Resistência ao impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	55
Resistência ao impacto Izod a -20°C	D 256	J/m	20
Temperatura de deflexão térmica a 0,455Mpa	D 648	°C	125
Temperatura de deflexão térmica a 1,820Mpa	D 648	°C	64
Temperatura de amolecimento Vicat a 10N	D 1525	°C	156

Fonte: Braskem (2017).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do granulado (masterbatch)

Para se obter melhor dispersão do óxido de zinco na matriz polimérica foram preparados dois *masterbatch* um com ZnO B in natura e outro ZnO D disperso em óleo, materiais de diferentes tamanhos de partícula do óxido. Ambos concentrados têm a proporção de ZnO/PP de 50/50 em massa.

Para a dispersão do óxido de zinco B na matriz polimérica na proporção de 50/50 em massa, foi utilizado como dispersante o estearato de zinco Zn ($C_{18}H_{35}O_2$)₂ (Zn_2), que possui larga escala de utilização na indústria pela sua função de estabilização, emulsificação e deslizamento (MANIA, et al 2020). Não foi necessária a adição do dispersante no ZnO D pois o mesmo foi fornecido disperso na concentração de 2% de óleo mineral, conforme Tabela 3.

Os concentrados inicialmente foram homogeneizados em um misturador intensivo da marca HMM, o qual atua de forma a homogeneizar e fundir o material por cisalhamento, após a completa homogeneização das amostras, os compostos obtidos foram passados por uma calandra da marca HMM, obtendo-se filmes, os quais foram moídos em um moinho de facas da marca SEIBET e o moído foi extrusado em uma extrusora mono rosca SEIBET 30 com três zonas de aquecimento mais a matriz com as temperaturas de 80°C, 180°C e 220°C nas zonas 1,2 e 3 respectivamente e temperatura da matriz de 250°C. Picotados em um picotador marca SEIBT para se obter grãos de tamanho uniforme e melhora na homogeneização durante a injeção dos corpos de prova.

A Tabela 3, informa as proporções utilizadas de cada material no desenvolvimento dos compostos.

Tabela 3. Composição do Masterbatch contendo as proporções do polipropileno, óxido de zinco em diferentes tamanhos, e os dispersantes utilizados.

AMOSTRA	PP (%)	ZnO (%)	DISPERSANTE (%)
BRANCO (B)	100	0	0
PP ZnO B	50	48	2 (Estearato de Zinco, Zn_2)

PP ZnO D	50	52	2 (Óleo mineral utilizado na moagem do ZnO)
-----------------	----	----	---

Fonte: O Autor (2022).

3.2.2 Preparação dos corpos de Prova

Os corpos de foram preparados segundo a norma ASTM D638 através do processo de injeção conforme Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de injeção utilizados na confecção dos corpos de prova.

Parâmetros de Injeção	Valor
Pressão de recalque máxima (MPa)	35
Pressão de injeção máxima (MPa)	50
Contrapressão máxima (MPa)	8
Pressão de descompressão (MPa)	55
Tempo de descompressão (s)	1
Tempo de injeção (s)	5
Temperatura das zonas 1 a 3 (°C)	190
Temperatura das zona 4 (°C)	185
Temperatura da zona 5 (injeção) (°C)	180

Fonte: O Autor (2022).

As concentrações de óxido de zinco utilizado em cada uma das amostras estão na Tabela 5. Sempre ao final de cada injeção dos corpos de prova, foi realizada a limpeza do canhão da máquina injetora com PP puro, para prosseguir com a injeção de um novo compósito a fim de evitar distorções nos testes realizados.

Tabela 5. Composição dos compostos de PP contendo compostos funcionais de zinco em % de massa.

Amostra	% PP em massa	% de ZnO em massa
Branco	100	0
PP ZnO B	99	1
PP ZnO B	97	3
PP ZnO B	95	5
PP ZnO D	99	1
PP ZnO D	97	3
PP ZnO D	95	5

Fonte: O autor (2022).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para que fossem verificados os tamanhos e formatos das partículas assim como a dispersão da carga na matriz polimérica.

As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de varredura - MEV TM3000, Hitachi, operando a uma tensão de aceleração de 15KV. As amostras foram depositadas em um suporte de 70 mm de diâmetro e 50 mm de altura, sendo

preparadas com uma fita de carbono e cobre. As imagens foram coletadas em uma ampliação de 400, 800, 2000 e 2500x, e em seguida foram feitas correções de foco, brilho e contraste.

3.2.4 Índice de Fluidez (IF)

A execução do ensaio de índice de fluidez foi realizada em um plastômetro ITW Instron CEAST 7023, com parâmetros de carga de 2.160 kg, temperatura de 230 °C e 420 segundos de estabilização, de acordo com a norma ASTM D1238. Os dados foram coletados a cada 60 segundos, o processo foi repetido para todas as amostras desenvolvidas e foram coletadas 10 amostras de cada composição avaliada.

3.2.5 Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC se dará através do fluxo de calor das amostras obtido a partir da quantidade de massa locada em uma pequena panela de alumínio que é aquecida ou arrefecida com tempo e temperatura rigorosamente controlada. Esta técnica permite identificar também a temperatura de fusão, temperatura de cristianização, calor de fusão, e outros parâmetros térmicos necessários nas reações químicas dos materiais, (GORDON et al., 2016).

A análise de DSC foi executada através de um analisador térmico DSC 6000, da Perkin Elmer Precisely. A análise foi realizada conforme norma ASTM D 3418 na qual se utilizou uma vazão de gás nitrogênio de 20 ml.min⁻¹, o programa consistiu em um aquecimento de 20 °C até 190 °C e manutenção da temperatura em 190 °C por 2 minutos, afim de se apagar a história térmica das amostras, em seguida as amostras foram resfriadas até uma temperatura de -50 °C para determinar a temperatura de cristalização. Um segundo aquecimento foi realizado até a temperatura de 190 °C para avaliação das temperaturas de transição vítrea e fusão dos compostos.

A determinação do percentual de cristalinidade foi realizada após análise em DSC utilizando a equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot \Phi_m} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

X_c = percentual de cristalinidade das amostras

ΔH_f = Entalpia de fusão obtida por DSC

ΔH_f^0 = Entalpia do polímero 100% cristalino (209 J/g, Hansen et al (2019)) .

Φ_m = Fração mássica do PP.

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas em um equipamento PerkinElmer TGA4000, conforme a norma ASTM D 6370, em atmosfera inerte de N_2 com uma taxa de fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para evitar a oxidação. As amostras possuíam em torno de 8 mg de massa e foram aquecidas de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para que pudesse ser obtido o pico de decomposição máxima em função da temperatura, assim como a degradação térmica em função da temperatura.

3.2.7 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 - 14, que estabelece os corpos de prova no formato de gravata com as dimensões de $63,5 \text{ mm} \times 12,7 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$, com uma velocidade de operação de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob condições ambiente. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios modelo WD WV100E, da fabricante Time Group, a qual está localizada no laboratório de ensaios do IFRS – *campus* Erechim, possui uma célula de carga de 100 kN, um extensômetro, e é controlada pelo software WinWDW. Foram ensaiadas 5 amostras de cada formulação, atendendo aos requisitos mínimos da norma.

3.2.8 Teste de impacto

O teste de impacto izod foi realizado em um equipamento ZWICK (Modelo D-7900) de acordo com a norma ASTM D256-10. As amostras foram preparadas com dimensões de 10cm e entalhe com 45° conforme a norma. O ensaio foi realizado utilizando um pêndulo de 1J a temperatura ambiente (+-23°C), sendo analisadas 5 amostras de cada formulação, atendendo aos requisitos mínimos da norma.

3.2.9 Envelhecimento acelerado por exposição à radiação UV

As amostras foram expostas à degradação UV por período de 144 horas, o ciclo de exposição foi estabelecido de acordo com a norma ASTM G154, e o teste aconteceu no equipamento *Comexim C-UV ASTM G 154*.

O ensaio foi realizado com 8 lâmpadas UVA-340, executando a rotatividade de posições dos corpos de prova e das lâmpadas, a fim de minimizar discrepâncias de exposição, foram submetidos a esse ensaio um total de 12 corpos de prova, para cada composto desenvolvido.

3.2.10 Teste de alteração de cor

A degradação superficial dos compostos pré e pós envelhecimento acelerado foi analisada com um espectrofotômetro da marca Gretagmacbeth modelo Color i-5., sendo adotado o sistema de cores Cielab. As cores foram definidas pela luminosidade (L^*), sendo a variação entre os valores numéricos de 0 (preto) a 100 (branco); coordenada a^* sendo a variação do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$); coordenada b^* variando de azul ($-a^*$) para amarelo ($+b^*$); e a diferença de cor calculada entre o padrão branco do equipamento e a amostra analisada (ΔE).

3.2.11 Atividade Antimicrobiana

A metodologia foi desenvolvida no Laboratório de Biotecnologia Vegetal sob a coordenação do Professor Dr. Rogério Luis Cansian, da URI Campus de Erechim.

Os ensaios foram realizados com quatro micro-organismos, duas bactérias Gram-positivas, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e duas bactérias Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Salmonella enterica* sorovar *Choleraesuis* (ATCC 10708), obtidas da American Type Culture Collection. As cepas foram crescidas previamente em meio Luria Bertani (LB) (10 g/L de triptona (acumedia), 5 g/L de extrato de levedura (Himedia) e 5 g/L de NaCl (Dinâmica) durante 24 h a 36 ± 1 °C em estufa bacteriológica (J.PROLAB JP 101). Após esse período, a suspensão bacteriana correspondeu a aproximadamente 108 células/mL.

O material polimérico PP ZnO B e PP ZnO D (Controle, PPZnO 1%, PPZnO 3% e PPZnO 5%) foi estilizado na câmara de fluxo laminar sob luz UV por 30 min de cada lado. Em seguida, verteu-se sobre o polímero o meio de cultura LBA (10 g/L de triptona, 5 g/L de extrato de levedura, 5 g/L de NaCl marca e 15 g/L de ágar bacteriológico (Vetec) no estado líquido e removeu-se o excesso com o auxílio de uma pinça, deixando apenas uma pequena quantidade de meio, que permitisse o contato do material com a bactéria.

Após a remoção do excesso de meio e solidificação do meio de cultura, o material polimérico foi depositado sobre uma placa de Petri, dentro de outra placa de Petri de maior diâmetro, na qual foram depositados 25 mL de água destilada estéril. Em seguida, sobre a superfície do material polimérico foram inoculados 10 µL de cultura de bactéria previamente crescida em meio LB (108 UFC/mL). Para garantir a umidade e a inocuidade a placa de Petri foi tampada.

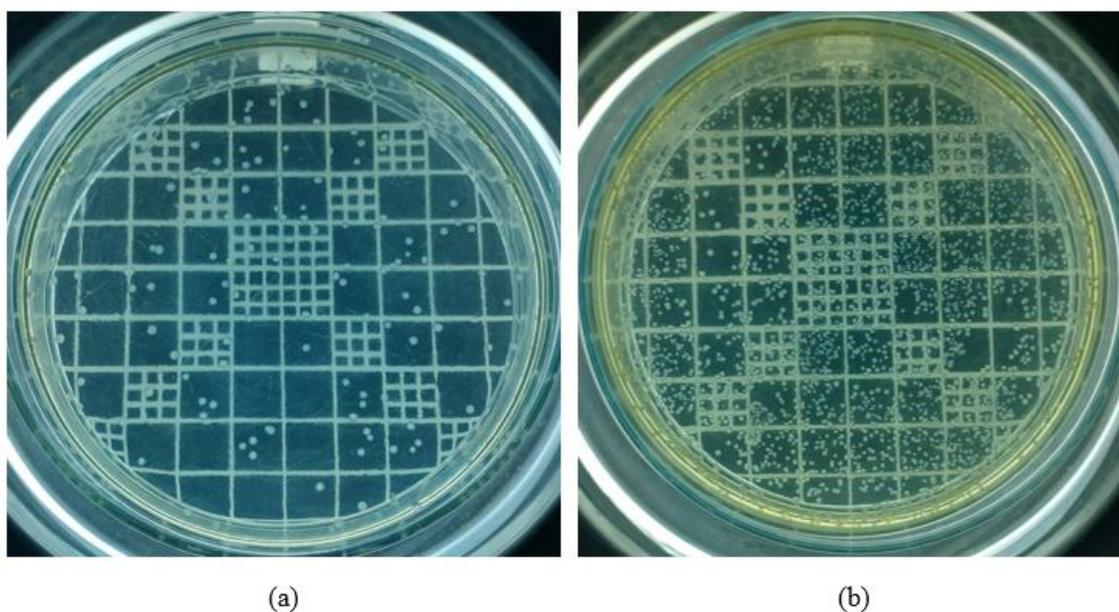
O sistema foi incubado em estufa bacteriológica por 24 h a 36 ± 1 °C. Após este período, os materiais poliméricos foram retirados individualmente, em ambiente estéril, e acondicionados em béqueres estéreis de 100 mL, nos quais foram adicionados 10 mL de solução 0,1% de água peptonada (Himedia).

O béquer foi conduzido a uma agitação em banho de ultrassom durante 5 min, para garantir que a bactéria migrasse da superfície do material para a solução de água peptonada. Em seguida, realizou-se as diluições seriadas até a diluição 10³, da qual

retirou-se 0,1 mL, que foram inoculados em uma placa de Petri contendo meio de cultura LBA. A placa foi incubada em estufa bacteriológica por 24 h a 36 ± 1 °C, sendo após este período realizada a contagem das unidades formadoras de colônia (UFC), com o auxílio de um contador de colônias (Phoenix, CP 608).

A Figura 5 apresenta como foi realizada a contagem no ensaio da variação bacteriana para as duas bactérias Gram-positivas, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e as duas bactérias Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Salmonella enterica* sorovar Choleraesuis (ATCC 10708).

Figura 5. Imagem representativa do método de contagem das UFC.



Fonte: O Autor (2022).

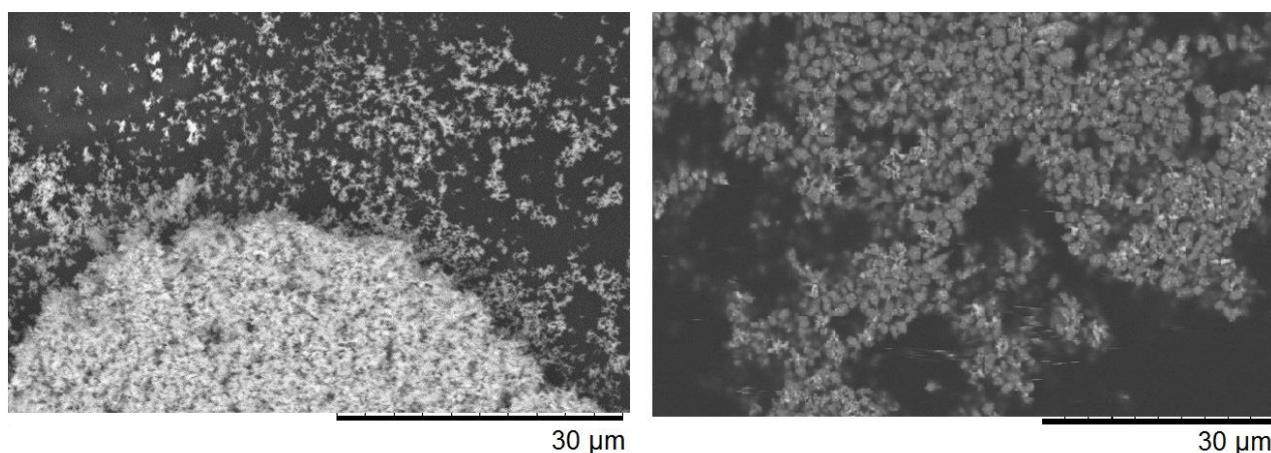
Na Figura 5 (a) foi possível contar todas as UFC, então só foi feita a multiplicação pelo fator de diluição, neste caso 1.000 (correspondente a 10^3), valor em UFC/mL. Quando não foi possível contar todas as UFC da placa (Figura 5b), contou-se, em média, 6 quadrantes de 1 cm^2 , os seus valores foram multiplicados por 65 (área da placa de Petri) e pelo fator de diluição ($1.000 = 10^3$). Com estes valores foi possível calcular média e desvio padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV

A Figura 6 apresenta as micrografias dos aditivos utilizados nos compostos.

Figura 6. Imagens de MEV dos aditivos a) ZnO B e b) ZnO D com ampliação de 2000x.

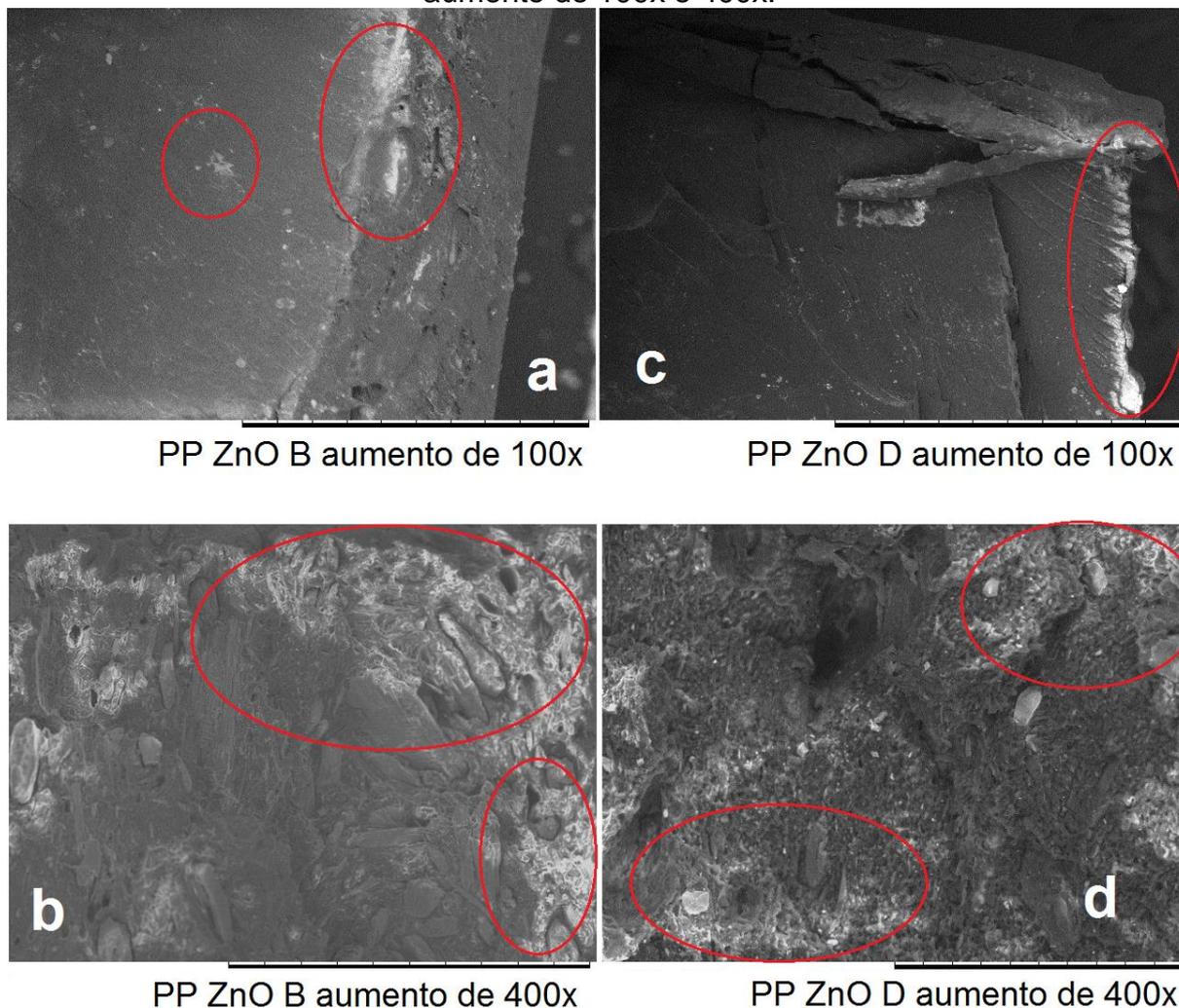


Fonte: O Autor (2022).

É possível visualizar que a amostra de ZnO D apresenta uma característica granular, com aparência esférica confirmando a informação citada pelo boletim técnico da empresa fornecedora do material. Também pode ser observado que a amostra ZnO B apresenta um formato de lamelas ratificando as informações apresentadas no boletim gerado pela empresa fabricante. Ambas as amostras apresentaram uma heterogeneidade nos tamanhos, sendo que o o ZnO D apresentou tamanhos de partículas entre 775 nm e 1,70 µm já o ZnO B apresentou tamanhos entre 127 nm até 750 nm, dados fornecidos pela central de análises da UTFPR de Pato Branco.

A Figura 7 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície dos compostos.

Figura 7. Imagens obtidas por MEV dos compostos PP ZnO B e PP ZnO D, com aumento de 100x e 400x.



Fonte: Autor (2022).

Através das micrografias das amostras com os diferentes tipos de ZnO pode-se observar a presença de alguns aglomerados de partículas distribuídos aleatoriamente na superfície do revestimento (pontos mais brancos nas micrografias, e em destaque), é possível observar que o no composto PP ZnO B (Figura 7a e 7b) a carga está distribuída na superfície como um todo, apresentando algumas regiões vazias com concentração reduzida de zinco, e regiões de aglomeração da partícula. Nas micrografias c e d da Figura 7, é possível observar aglomeração da carga de ZnO D no composto e uma migração aditivo para as extremidades.

O ZnO B apresentou uma melhor distribuição da carga por toda a matriz, apesar dos pontos de aglomeração do óxido de zinco, em virtude de ser possuir um tamanho

menor de partícula quando comparado com o ZnO D, o qual se concentrou e se aglomerou nas extremidades dos composto possivelmente carregado pelo óleo onde a partícula estava imersa.

Sabe-se que a dispersão da carga no polímero matriz pode ter um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas dos compostos, fato que pode ser visualizado nos itens 4.4 e 4.5 do presente trabalho. A dispersão de carga inorgânica em um termoplástico não é um processo fácil. O problema é ainda mais grave, quando se utiliza micropartículas como carga, pois elas apresentam forte tendência a aglomerar-se. Consequentemente, dispersão homogênea das micropartículas em a matriz termoplástica é um processo difícil (ZAMAN et. al, 2012).

4.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ

O índice de fluidez é definido por muitos autores como sendo o índice de processabilidade do material, seu valor é muito importante para a definição do processo de transformação ao qual será submetido o polipropileno e também em relação a qualidade das peças que serão produzidas com esse material. Sendo os polipropilenos de maior IF os mais adequados aos processos de injeção (MIGUEL, 2010). O IF dá uma ideia sobre as características de fluxo dos termoplásticos. Ele depende das propriedades moleculares do material, como sua massa molar e estrutura (ESTHAPPAN, 2015).

A Tabela 6 apresenta os valores médios do índice de fluidez de cada amostra em análise. Todos os compostos PP ZnO apresentaram um IF maior que o composto 100% PP. O valor medido de IF do material puro apresentou uma diferença de 14% em relação ao fornecido pela empresa Braskem.

Tabela 6. Resultados obtidos no teste de Índice de Fluidez (IF).

Amostra	Índice de fluidez médio (g/10min)	Diferença entre o índice de fluidez (%)	Desvio Padrão
----------------	--	--	----------------------

100 % PP		5,16	0%	$\pm 0,13$
99% PP ZnO B	1%	7,42	43,80%	$\pm 0,70$
97% PP ZnO B	3%	8,06	56,20%	$\pm 0,67$
95% PP ZnO B	5%	8,14	57,75%	$\pm 0,88$
99% PP ZnO D	1%	5,87	13,76%	$\pm 0,27$
97% PP ZnO D	3%	6,81	31,98%	$\pm 0,48$
95% PP ZnO D	5%	7,70	49,22%	$\pm 0,24$

Fonte: O autor (2022).

Na Tabela 6, é possível observar que tanto para os compostos aditivados com ZnO B quanto para os compostos com ZnO D, nos teores de 1 a 5% a, o valor do índice de fluidez é maior quando comparado ao valor do material sem aditivo, resultado que corrobora com o estudo de Esthappan (2015), onde o autor constatou que a adição de pequenas percentuais de óxido de zinco pode melhorar a propriedade de IF do polímero, devido ao fato de que a adição de uma pequena concentração de partículas desta carga mineral pode gerar um favorecimento de fluxo e orientação.

O mesmo comportamento foi observado por Simões (2016), o qual relata que quando adicionado óxido de zinco no polímero em baixos teores, as partículas são

capazes de deslizar na matriz polimérica, aumentando assim o índice de fluidez do material.

O aumento dessa propriedade quando adicionado o ZnO, também é explicado por Rahim *et al.* (2011), onde os autores constataram que em baixos teores, as partículas são capazes de deslizar no polímero auxiliando a fluidez do material, mas quando se aumenta a quantidade das partículas sólidas, há uma forte interação partícula-partícula que dificulta o escoamento.

Observou-se que quando adicionado 5% de PP ZnO B o material apresentou o maior aumento do IF, o que pode ser explicado pelo fato de que esse aditivo possui uma menor área superficial, em consequência faz com que tenha menor interação com a matriz e outras partículas e uma melhor distribuição da carga. O aumento do percentual dessa carga, elevou o IF, corroborando com Rahim *et al.* (2011), Esthappan (2015) e Simões (2016).

É possível observar que quanto maior a porcentagem de ZnO D no composto, maior seu índice de fluidez conforme observado no ZnO B e relatado por Rahim *et al.* (2011), Esthappan (2015) e Simões (2016), segundo Nascimento, Timóteo e Rabello, (2013) esperava-se que a presença do óleo mineral proporcionasse uma elevação do IF maior do que a observada em ZnO B, o que não ocorreu, possivelmente devido a presença de Zn₂ que como relatado por Rabello (2009), o estearato de zinco é muito utilizado como um aditivo de lubrificação interna e mais eficiente que os óleos minerais na mesma função.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Tabela 7 observa-se que a amostra 100% PP CP401HC apresentou temperatura de fusão (T_m) de 166,92 °C, temperatura de cristalização (T_c) de 128,94 °C e percentual de cristalização (x_c) de 50,27%. Pires *et al.* (2017, p.3) encontraram resultados similares aos observados na análise do polipropileno puro. A temperatura de fusão, não apresentou diferenças significativas com a adição do ZnO. Para o PP

ZnO B a entalpia de fusão (ΔH) apresentou um decréscimo médio de 7,75% e o grau de cristalinidade um decréscimo médio de 12,70% o que indica que a presença do óxido inibiu a formação dos cristais.

Já o composto PP ZnO D apresentou um decréscimo médio de 2,60% no valor da sua entalpia de fusão e um decréscimo médio de 9,61% no valor do seu grau de cristalinidade, também indicando que a presença dessa partícula de óxido de zinco incibiu a formação dos cristais.

A Tabela 7 apresenta os resultados de temperaturas de transição e calor de reação (ΔH) obtida em cada amostra.

Tabela 7. Valores obtidos por análise de DSC dos compostos.

Descrição da amostra	Temperatura de fusão (T_m) (°C)	Temperatura de cristalização (T_c) (°C)	Entalpia (ΔH) Fusão (J/g)	Fração de cristalinidade (X_c) (%)
100% PP	166,92	128,94	105,07	50,27
99% PP 1% ZnO B	167,14	120,11	99,89	48,27
97% PP 3% ZnO B	167,18	118,42	86,11	42,47
95% PP 5% ZnO B	167,95	118,34	81,37	40,98
99% PP 1% ZnO D	166,27	127,18	92,41	44,66
97% PP 3% ZnO D	166,17	125,76	93,76	46,25

95% PP	165,20	124,04	90,17	45,41
5% ZnO D				

Fonte: O Autor (2022).

Pela análise da cristalização verifica-se que possivelmente o óleo está atuando como um aglomerante uma vez que a cristalinidade do composto PP ZnO D se manteve e o aumento do IF no material se deu pela presença do óleo e não pela diminuição do X_c .

Quando observados os valores de cristalinidade e índices de fluidez obtidos para os compostos de PP ZnO B, é possível verificar a correlação entre essas duas propriedades. Os resultados obtidos corroboram com os encontrados por Rojas, Marconcini e Mattoso (2013), onde os autores constataram que quanto menor o valor de cristalinidade, maior é o índice de fluidez do polímero. Esse aumento ocorre por causa do decréscimo dos entrelaçamentos entre as regiões cristalinas do polímero (SANTOS, 2011).

Através das análises verificou-se que a adição de partículas inorgânicas de ZnO ao polipropileno promoveu estabilidade térmica que permitiu aos compostos manter suas características físicas intactas mesmo nas temperaturas de ensaio, mantendo assim inalterados os parâmetros de processamento do material.

Os gráficos obtidos nos testes do material puro e dos materiais aditivados estão nos Anexo A, Anexo B e Anexo C.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA TGA

Os valores obtidos das curvas TG/DTG estão listados na Tabela 8, e os gráficos dos testes realizados tanto para o material puro, quanto para os compostos produzidos encontram-se nos anexos D, E F. Na tabela é possível verificar as temperaturas de início e término dos eventos térmicos, além das temperaturas de maior variação de massa e os percentuais de perda de massa em cada evento térmico.

Na Tabela 8 é possível ver somente uma perda de massa do material 100% polipropileno, a qual está atribuída à decomposição da cadeia principal do polipropileno que acontece entre 420 °C e 470 °C resultado que corrobora com o encontrado por Grisa e Zeni (2008). Nos compostos aditivados com ZnO D (gráficos no Anexo E), pode-se verificar 2 estágios de perda de massa, correspondentes a decomposição dos componentes do composto, tais como, o óleo mineral, e o PP respectivamente (TIGGEMANN, 2012). A primeira queda entre 150 e 300°C pode ser atribuída à evaporação do óleo no qual estavam imersas a partículas de ZnO D, segunda etapa de perda de massa observada entre 400-450 °C que pode ser atribuída à decomposição da cadeia principal do polipropileno.

Tabela 8. Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos de PP ZnO.

Composto	Tonset (°C)	Tp1	I (%)	Tend (°C)	Tonset (°C)	Tp2	II(%)	Tend (°C)	Tonset (°C)	Tp3	III(%)	Tend (°C)
100% PP	-	-	-	-	428,7	456,5	97,96	467,6	-	-	-	-
99% PP – 1% ZnO B	-	-	-	-	442,8	469,5	97,20	482,8	-	-	-	-
97% PP – 3% ZnO B	-	-	-	-	439,5	467,4	96,34	481,8	-	-	-	-
95% PP – 5% ZnO B	238,1	239,8	2,64	241,6	442,5	472,8	92,41	485,7	-	-	-	-
99% PP – 1% ZnO D	177,7	257,5	2,18	290,7	446,32	473,9	97,37	490,4	-	-	-	-
97% PP – 3% ZnO D	205,8	290,1	2,34	292,6	426,5	461,3	96,10	477,6	-	-	-	-
95% PP – 1% ZnO D	215,9	236,3	2,22	265,0	443,5	472,8	90,26	485,8	611,3	652,7	1,59	652,7

Tonset - Temperatura de início do evento térmico;

I - Perda de massa no primeiro evento térmico;

II – Perda de massa no segundo evento térmico;

III – Perda de massa no terceiro evento térmico;

Tend - Temperatura do final do evento térmico.

Tp1 - Temperatura de maior variação de massa no evento I;

Tp2 - Temperatura de maior variação de massa no evento II;

Tp3 – Temperatura de maior variação de massa no evento III.

Fonte: O Autor (2022).

Nos compostos aditivados com ZnO D (gráficos no Anexo E), consegue-se verificar 2 estágios de perda de massa, correspondentes a decomposição dos componentes do composto, tais como, o óleo mineral e o PP respectivamente (TIGGEMANN, 2012). A primeira queda entre 150 °C e 300 °C pode ser atribuída à evaporação do óleo no qual estavam imersas as partículas de ZnO D, segunda etapa de perda de massa observada entre 400 °C e 450 °C que pode ser atribuída à decomposição da cadeia principal do polipropileno.

Já nos compostos aditivados com o ZnO B (gráficos no Anexo F) consegue-se verificar basicamente apenas 1 estágio de perda de massa, entre 440 °C e 480 °C que pode ser atribuída a decomposição da cadeia do polipropileno. No composto PP ZnO B 5% se observa uma queda entre 238 °C e 241 °C, possivelmente devido ao excesso de Zn₂, o qual deixou de ser um lubrificante interno e os 2% observados apresentaram função de lubrificante externo (RABELLO, 2009).

A adição de óxido de zinco aumentou a estabilidade térmica do material, pois a temperatura de degradação máxima elevou-se em média em 5% para ambos os óxidos utilizados, quando comparados os resultados dos compostos e do material puro, resultados semelhantes aos encontrados por Hezma, Rajeh e Manna (2019).

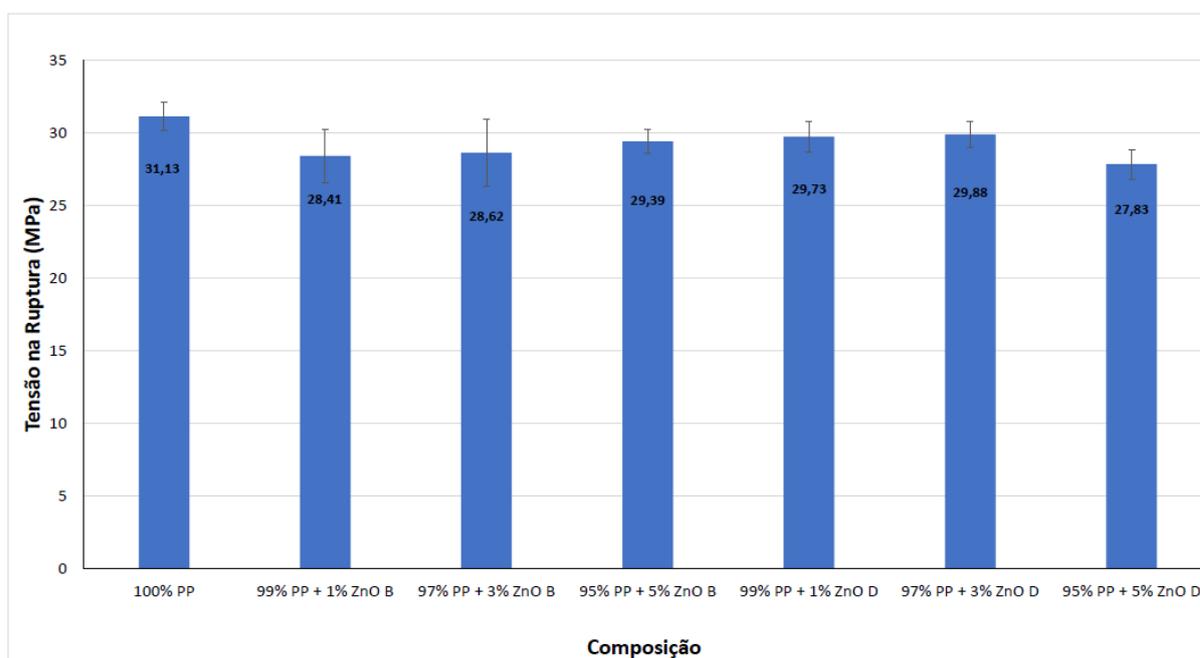
Verifica-se que o teor de cinzas aumentou devido à carga inorgânica presente no composto. É possível verificar que o percentual de cinzas aumenta conforme o teor de ZnO. Não ocorreram diferenças significativas no perfil de temperatura de degradação dos compostos com e sem aditivo, ou seja, as baixas quantidades de ZnO alteraram levemente a estabilidade térmica do composto. Além disso, a adição de partículas inorgânicas à matriz polimérica tem sido relatada como agente promotor de estabilidade térmica por reduzir a difusão do oxigênio no material (SIMÕES, 2016).

4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na resistência à tração na ruptura das amostras antes da realização do teste de degradação UV. Na figura observa-se uma redução na tensão na ruptura do PP com a utilização de óxido de zinco como

carga de reforço, quando comparados a amostra sem aditivo, apresentando uma queda máxima de 10,6% no composto com 5% de PP ZnO D, e uma queda mínima de 4,01% no composto com 1% de PP ZnO D, o composto com PP ZnO B apresentou queda média de 7,5%, considerando os valores de desvio padrão, o único composto que apresentou uma queda significativa foi o 5% PP ZnO D, os demais mantiveram a propriedade. Resultados que contradizem os autores Emamifar e Mohammadzadeh (2015), os quais observaram que uso do masterbatch de óxido de zinco como aditivo polimérico influenciou significativamente as propriedades mecânicas de filmes de polietileno. No seu estudo os autores constataram que independentemente da concentração do aditivo, o valor da resistência à tração aumentou em aproximadamente 23%. Segundo os mesmos este fenômeno é atribuído à ação da molécula de óxido de zinco como um compatibilizador melhorando o parâmetro de tensão na ruptura devido à adesão interfacial significativa e interação entre a matriz do polímero e as partículas de ZnO.

Figura 8. Resistência à tração na ruptura (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pré-degradação UV.



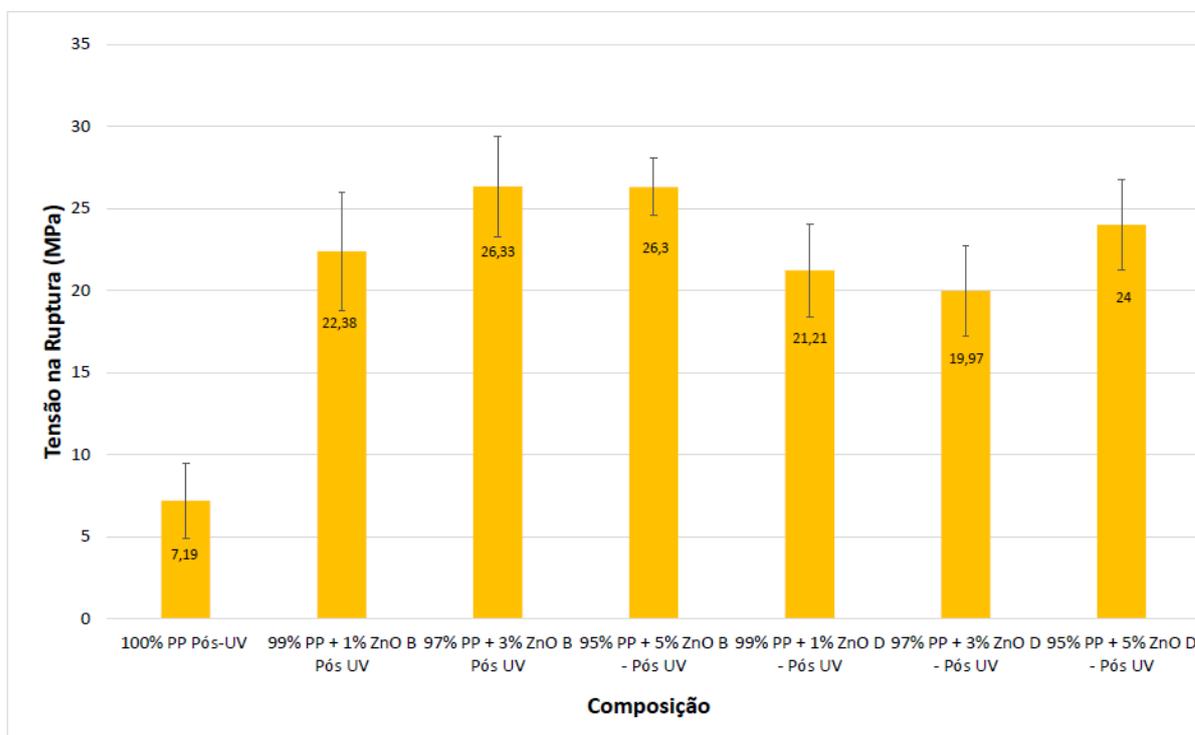
Fonte: O Autor (2022).

Ainda na Figura 8 se observa que para ambos os ZnO utilizados houve uma diminuição na resistência a tração, onde o PP ZnO B para todas as composições apresentou uma diminuição média de 4%, já para compostos PP ZnO D se observou que nas composições de 1 e 3% de carga houve uma queda aproximadamente 4% e a composição de 5% apresentou uma queda de 10% dessa propriedade. Segundo os autores Emamifar e Mohammadzadeh (2015), independentemente da concentração do aditivo, o valor de resistência a tração deve aumentar uma vez que as moléculas de óxido de zinco atuam como um compatibilizador provocando adesão interfacial entre a matriz do polímero e as partículas de ZnO, já, Venkatesan (2018) constatou que a melhoria na resistência à tração acontece apenas até se atingir uma porcentagem de 7% de aditivo em relação a massa do polímero, acima desse valor a propriedade acaba sendo reduzida, devido a uma aglomeração das partículas de enchimento e conseqüentemente produzindo uma interface mais fraca entre o enchimento-matriz, diminuindo a resistência, o que pode ter ocorrido neste caso, mesmo com concentrações inferiores a 7%, devido a possível aglomeração de ZnO como observado nas micrografias, da Figura 7.

A má dispersão da carga e os pontos de aglomeração, vistos na Figura 7, podem ser atribuídos a extrusão em uma monorosca e ter contribuído para a diminuição da eficácia de transferência de tensão entre a matriz e o enchimento, o que também foi observado por Prasert et al, (2020) e também por Venkatesan (2018).

Na Figura 9, é possível observar os valores obtidos no teste de resistência à tração na ruptura das amostras após a realização do teste de degradação acelerada. Através dos valores obtidos se verifica que o óxido de zinco conservou a resistência à tração na ruptura dos compostos pós teste de degradação UV, sendo possível afirmar que a carga mineral agiu como agente de proteção a degradação. Segundo Duarte (2014) essa conservação das propriedades mecânicas acontece, pois, o óxido de zinco é um filtro UV de largo espectro, abrange predominantemente o espectro do UVA, nomeadamente o UVA-I, mas também é eficaz na série dos UVB.

Figura 9. Resistência à tração na ruptura (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pós-degradação UV.



Fonte: O Autor (2022).

Os resultados encontrados corroboram com o trabalho de Prasert (2020), onde o autor constatou alterações nas ligações C-C, ligações C-H e ligações O-H que poderiam representar uma degradação do polipropileno por processos fotocatalíticos, constatando também que a quebra de ligações ocasionada pela exposição solar pode alterar o comportamento mecânico dos compostos, devido a radiação UV, o autor em seu estudo observou que o óxido de zinco foi quem apresentou uma degradação fotocatalítica no composto e funcionando como uma espécie de tela de proteção para o polipropileno, mantendo assim as propriedades mecânicas do polímero.

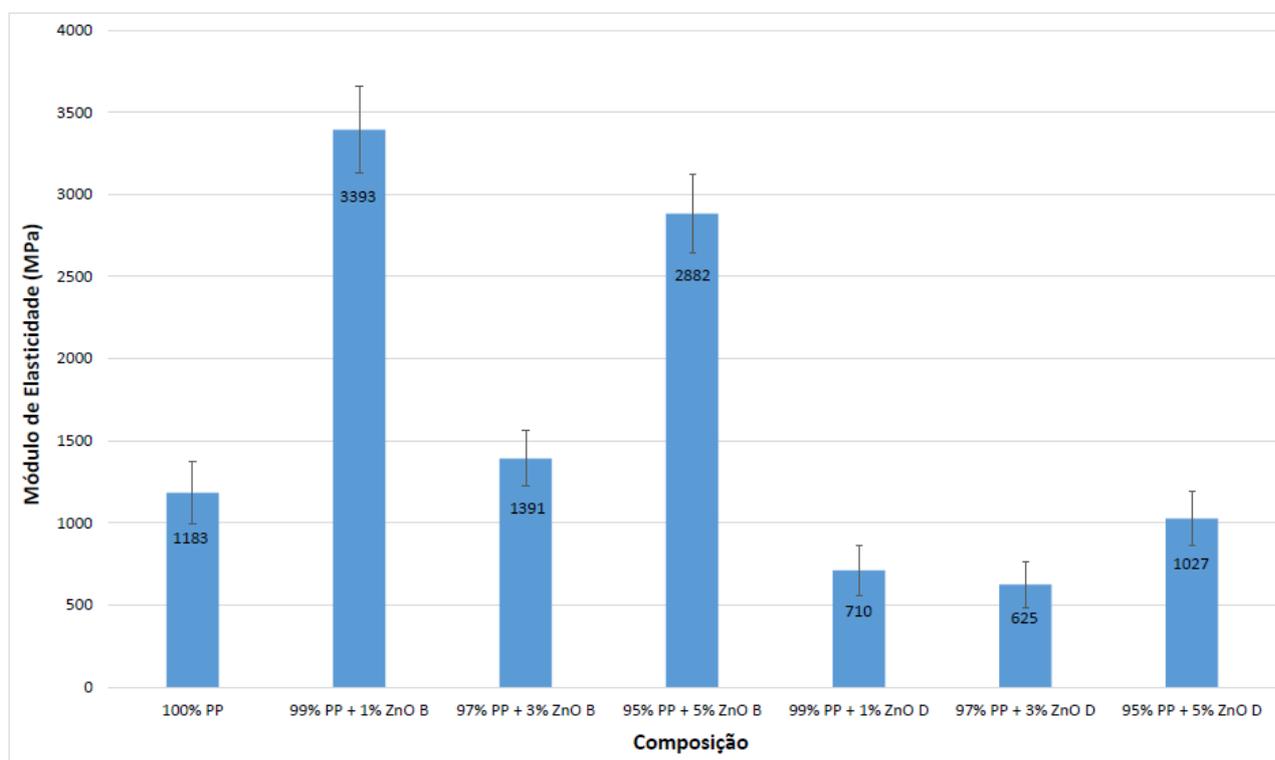
Quando comparados os valores pré e pós-degradação, Figuras 8 e 9 respectivamente, encontra-se uma queda de 77% no valor de resistência à tração na ruptura do PP puro. O composto PP ZnO B apresentou uma queda média de 12,91% quando comparados os valores de tensão na ruptura pré e pós-degradação, e o composto PP ZnO D apresentou uma queda média de 25,22%. Resultados que demonstram que o óxido de zinco agiu como proteção na degradação UV do material,

visto que quando comparados com o material puro pós UV, os materiais aditivados apresentaram uma melhoria média de 325% dessa propriedade (aumento mínimo de 278% para o PP ZnO D 3% e aumento máximo de 366% para o PP ZnO B 3%) dessa propriedade, conforme observado por Mena et al (2020) que relatam que as partículas de ZnO podem ter preenchido os defeitos de síntese e modificações causadas por degradação devido a processamentos, que geram estruturas como grupos carbonila e insaturações no polipropileno. Também se observa no composto PP ZnO B que 3% do aditivo é o valor ideal, corroborando com os resultados obtidos no TGA, Tabela 8, onde verifica-se que o composto PP ZnOB 5%, apresentou uma primeira queda de 2% a qual foi atribuída ao excesso de Zn₂.

Os compostos com 1 e 3% de ZnO D apresentaram valores de resistência a tração na ruptura pós degradação UV, similares ao do ZnO B 1%, já o composto PP ZnO D 5% apresentou valores similares ao ZnO B 3%, indicando que possivelmente o óleo mineral teve um efeito de recobrimento das partículas de óxido de zinco interferindo na sua capacidade de preenchimento dos defeitos de síntese e reduziu a capacidade de proteção UV.

Quando analisados os resultados do módulo de elasticidade, Figura 10, verifica-se que os compostos PP ZnO B apresentaram aumento no módulo de elasticidade e os compostos PP ZnO D apresentaram queda, segundo Xanthos (2010) quando as interações entre a partícula e o polímero são fortes, o módulo aumenta e ele diminui quando essas interações são fracas, o que pôde ser observado. Possivelmente o estearato de zinco contribuiu para a melhora da interação entre óxido/PP, devido a presença das ramificações C₁₇ que conferem caráter apolar a molécula melhorando a interação. Já a presença do óleo mineral nos compostos PP ZnO D provocou uma fraca interação entre o polímero e o ZnO, pois o óleo teve uma função lubrificante, que pode ser comprovada pelos valores obtidos no teste do índice de fluidez, apresentados na Tabela 6. O comportamento esperado era de que a adesão entre a matriz polimérica e o aditivo fosse fraca devido o óxido ser polar e o polímero apolar (ALTAN; YILDIRIM, 2012).

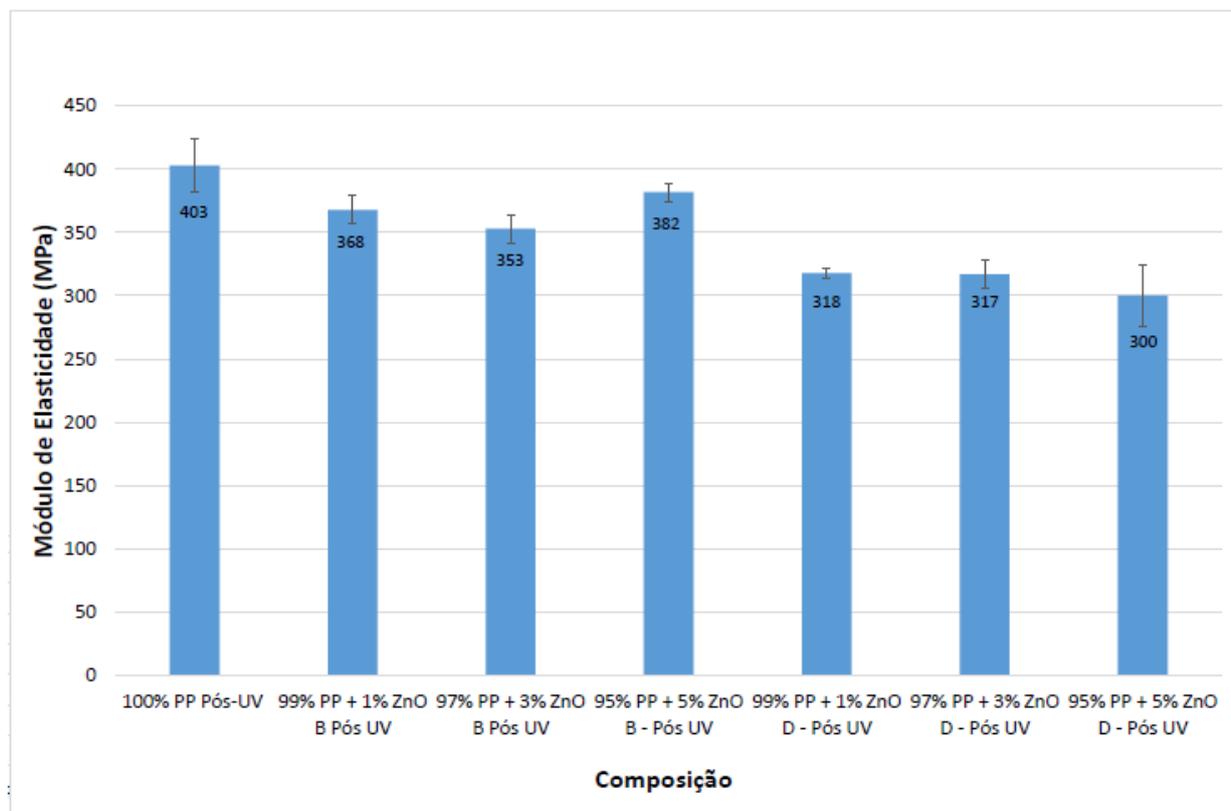
Figura 10. Módulo de elasticidade (MPa) dos compostos aditivados com óxido de zinco pré-degradação UV.



Fonte: O Autor (2022).

Xanthos (2010), observou que o tamanho, a geometria, a forma e a distribuição da partícula também podem influenciar o valor do módulo, isso também contribui para os valores obtidos em ambos os compostos, pois o ZnO B (formato lamelar) apresentou um módulo mais elevado que os compostos aditivados com ZnO D (formato esférico), e também ZnO B possui um menor tamanho médio de partícula gerando mais interação entre a matriz do polímero e o ZnO, elevando assim a rigidez do material.

Figura 11. Módulo de elasticidade dos compostos aditivados com óxido de zinco pós-degradação UV.



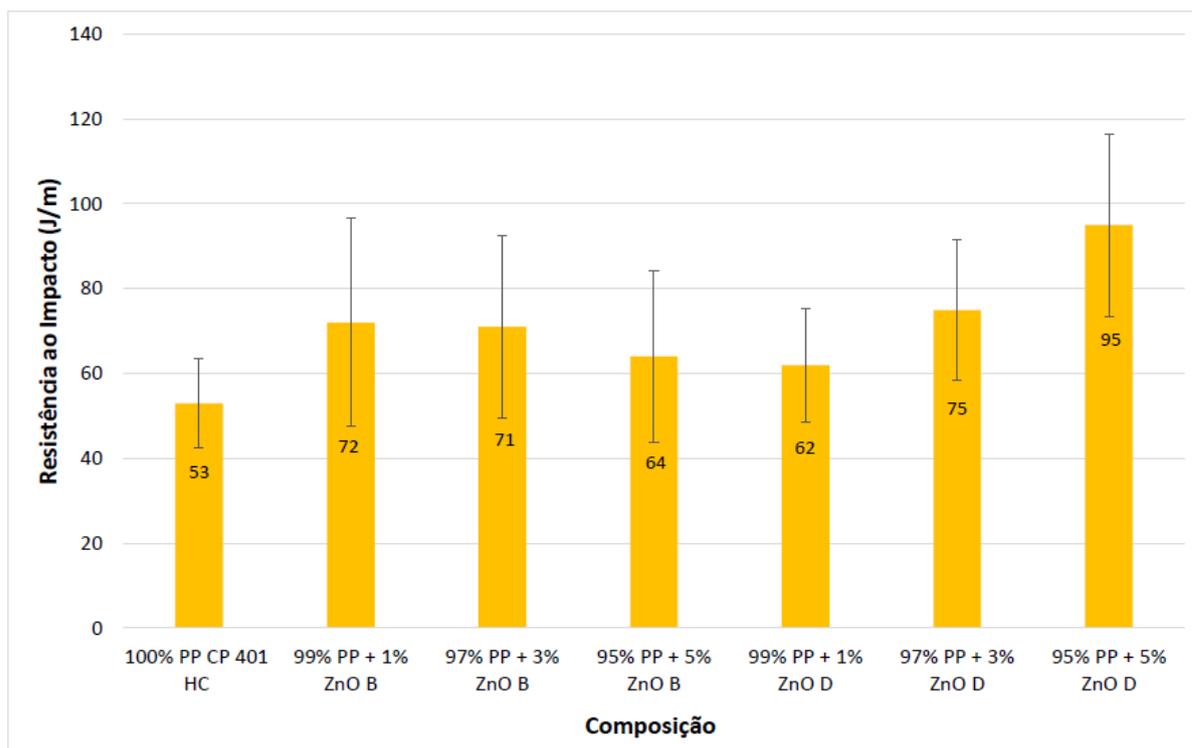
Fonte: O autor (2022).

Os resultados da Figura 11 apontam para uma degradação do polímero, pois todos os módulos diminuíram em relação ao valor pré degradação UV, o que era esperado pois a ruptura de cadeia provoca uma diminuição no módulo de elasticidade, corroborando com o trabalho de Xanthos (2010). Também se observa que o óleo mineral atuou como lubrificante, conforme observado na Figura 6. Além disso, como visualizado na Figura 7, houve aglomeração das partículas de ZnO, que podem ter contribuído para a queda do módulo de elasticidade pós degradação UV.

4.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A Figura 12 traz os resultados obtidos no teste de impacto realizado nos compostos pré-degradação UV.

Figura 12. Valores obtidos no teste de impacto pré-degradação UV.



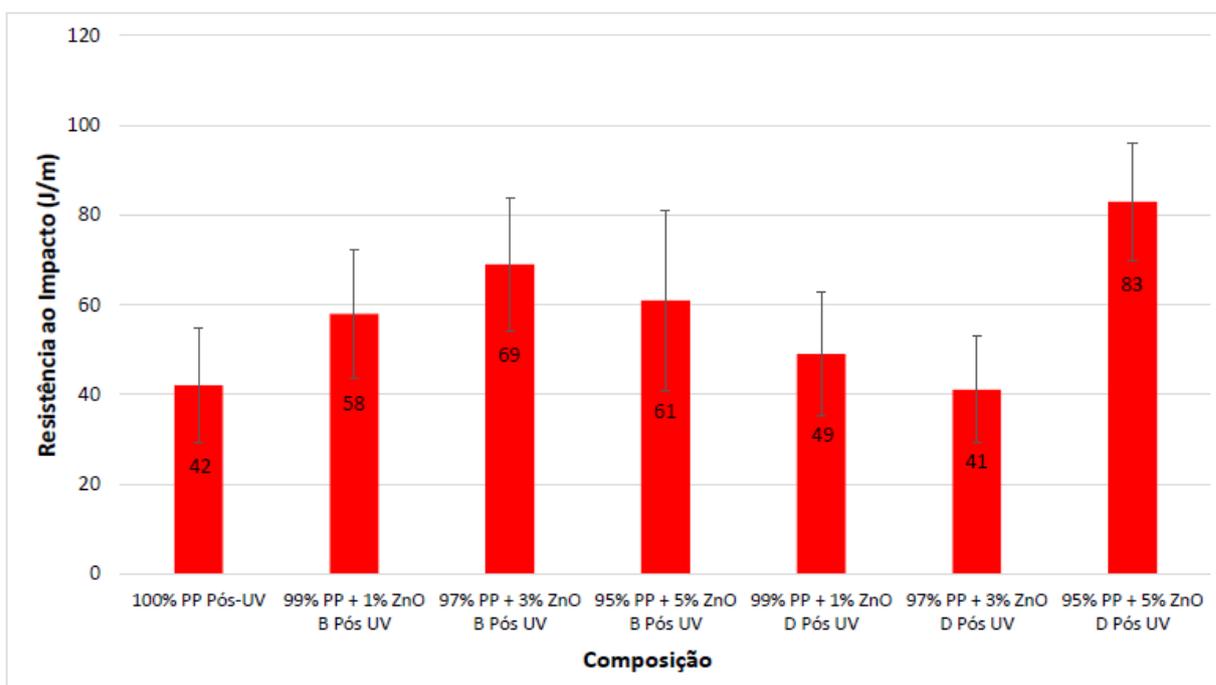
Fonte: O Autor (2022).

Analisando os resultados obtidos observa-se um aumento médio de 31% na resistência ao impacto no composto PP ZnO B em relação ao material puro, sendo o composto aditivado com 1% de ZnO o que apresentou um maior acréscimo dessa propriedade, em torno de 37%. O composto PP ZnO D apresentou um aumento médio na resistência ao impacto de 47%, em relação ao material puro, sendo o composto aditivado com 5% de ZnO D o que apresentou maior acréscimo dessa propriedade, em torno de 80%, resultados que corroboram com Miguel (2010), onde o autor constatou que os compostos de polipropileno e óxido de zinco apresentaram um aumento nos valores da propriedade em questão para o polipropileno. Porém, se observa que ocorreu uma diferença entre os valores obtidos para ZnO B e ZnO D, o

que não era esperado, tal diferença pode ser devido a presença do Zn₂ e do óleo mineral, conforme relatado anteriormente.

Também se verificou uma proteção contra a perda da propriedade de resistência ao impacto pós-UV, Figura 13, quando comparados os materiais aditivados com o material puro.

Figura 13. Valores obtidos no teste de impacto pós-degradação UV.



Fonte: O Autor (2022).

Essa maior resistência ao impacto pós degradação UV aconteceu devido a carga mineral manter as ligações C-C, ligações C-H e ligações O-H, do polímero e pelo fato do óxido de zinco apresentar uma degradação fotocatalítica no compósito, funcionando como uma espécie de tela de proteção para o polipropileno, como já visto anteriormente (PRASET, 2020).

4.7 PROPRIEDADES DE COR

As poliolefinas, como polipropileno (PP), que são saturadas e não possuem grupos funcionais intrínsecos à sua estrutura química, que absorvem a radiação UV, em teoria seriam imunes à fotodegradação. Entretanto, é importante considerar que a estrutura de qualquer polímero tem defeitos de síntese e modificações causadas por degradação devido a processamentos, que geram estruturas como grupos carbonila e insaturações. Estes grupos podem absorver radiação UV e acelerar as reações de fotodegradação (MENA et al, 2020).

Tendo em vista que a percepção das cores é subjetiva, deve-se adotar métodos instrumentais para avaliação desta propriedade dos materiais. Adotou-se o método CIELab e também o método qualitativo caracterizado visualmente pelo amarelamento do polímero. A Tabela 10 apresenta a média dos valores de cor encontrados no comparativo entre as amostras com e sem envelhecimento.

Sabendo que L^* será igual a zero para denotar o preto, enquanto o branco total tem um valor de L^* igual a 100. O eixo a^* é medido do avermelhado (a^* positivo) ao esverdeado (a^* negativo). O eixo b^* é medido de amarelado (b^* positivo) ao azulado (b^* negativo). As coordenadas a^* e b^* se aproximam do zero Introdução 21 para as cores neutras (branco, cinza) e aumentam em magnitude para cores mais saturadas (TAKATSUI, 2011).

Tabela 9. Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos de PP ZnO sem envelhecimento.

Amostra	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
100%PP Cp401HC	66,68	-2,62	1,33	2,94	153,08
99% PP CP401HC + 1% ZnO B	85,58	0,18	3,23	3,24	86,77

97% PP CP401HC + 3% ZnO B	98,91	0,98	4,03	4,15	76,41
95% PP CP401HC + 5% ZnO B	92,06	0,94	3,70	3,82	75,72
99% PP CP401HC + 1% ZnO D	73,96	1,64	7,90	8,07	78,28
97% PP CP401HC + 3% ZnO D	84,56	0,48	4,50	4,52	83,91
95% PP CP401HC + 5% ZnO D	87,12	-0,01	3,39	3,39	90,19

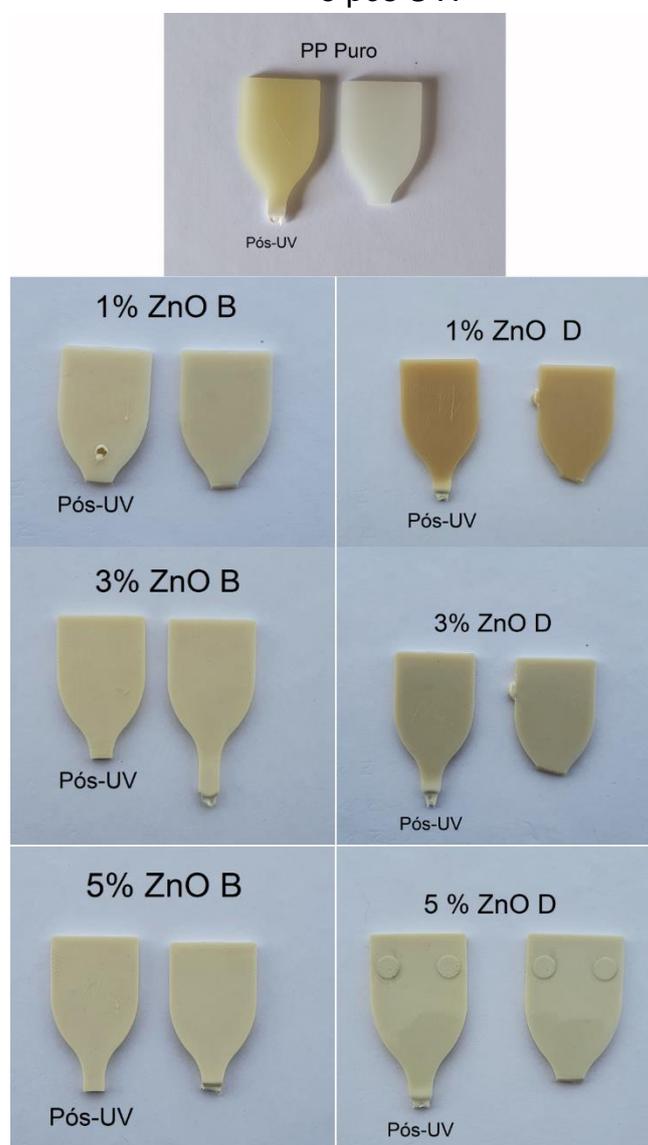
Fonte: O Autor (2022).

De acordo com o aumento do teor de óxido de zinco nas composições, os valores de L^* foram aumentando, ou seja, os compostos ficaram mais claros. A amostra sem aditivo tende para cor verde ($a^* = -2,62 \pm 0,70$) e amarela ($b^* = 1,33 \pm 0,09$), já os compostos com aditivo ZnO B e ZnO D apresentaram uma tendência à uma coloração levemente vermelha ($a^* < 0$), e ao amarelo de maneira mais intensa ($b^* > 0$).

A adição do óxido de zinco ao polímero aumentou o valor de saturação ($C^* > 0$) das amostras e em contrapartida reduziu o valor do ângulo de tonalidade (h°) das mesmas, quando comparadas ao PP puro, conforme pode ser observado nas Figura 14. Os compostos aditivados com ZnO apresentam b^* positivo indicando tendência para cor amarela e comparado com o composto base, a presença de ZnO aumentou tendência de o composto ser amarelo, além de aumentar a tonalidade vermelha no composto (a^*).

O envelhecimento das amostras por UV na câmara também foi caracterizado visualmente pelo amarelamento do polímero. Através das imagens da Figura 14 consegue verificar que o material sem aditivos sofreu uma maior fotodegradação e consequentemente apresentou um maior amarelamento quando comparado com os materiais aditivados. Na Figura 14 consegue observar que o material aditivado não apresentou uma grande diferença de tonalidade quando comparado o pré e o pós degradação, independentemente da quantidade de aditivo utilizada.

Figura 14. Comparativo visual entre o material 100% PP e os compostos PP ZnO pré e pós UV.



Fonte: O autor (2022).

Na tabela 11, pode-se observar que os compostos envelhecidos obtiveram mudança de cor quase imperceptível sendo a amostra com 1% de ZnO D com maior diferença ($\Delta E = 3,05 \pm 0,10$).

Tabela 10. Valores comparativos de cor obtidos nos compostos pós envelhecimento.

Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
100%PP Cp401HC	-1.37 E	-0.62 V	10.15 A	10.15
99% PP CP401HC + 1% ZnO B	-0,30E	0,18V	0,79A	0,87
97% PP CP401HC + 3% ZnO B	1,58C	0,025V	0,086A	1,80
95% PP CP401HC + 5% ZnO B	-0.50 E	0,02V	0,98A	1,1
99% PP CP401HC + 1% ZnO D	-1,54E	0,53V	2,57A	3,05
97% PP CP401HC + 3% ZnO D	-0,29E	0,045V	1,52A	1,54
95% PP CP401HC + 5% ZnO D	-0,33E	-0,20V	1,78A	1,83

Fonte: O Autor (2022).

Pode-se observar que os compostos envelhecidos obtiveram mudança de cor quase imperceptível sendo a amostra com 1% de ZnO D com maior diferença ($\Delta E = 3,05 \pm 0,10$).

Os compostos envelhecidos em obtiveram L^* superior ao composto sem aditivo, exceto pelo material com 1% de ZnO D. Não houve diferenças significativas no valor de a^* , o composto sem aditivo e o composto com 5% de ZnO D apresentaram uma tendência a cor verde já os demais compostos com ZnO apresentaram uma leve tendência à cor vermelha ($a^* > 0$). Os compostos com ZnO mostraram uma tendência a diminuir o amarelamento ($b^* > 0$) conforme maior teor de aditivo no composto, sendo que os compostos com ZnO B apresentaram uma maior resistência do que os com o ZnO D, que pode ser explicado devido ao fato do material estar em emulsão de óleo, e o óleo tem a tendência ao amarelamento. É evidente o maior amarelamento ($b^* > 0$) no composto sem aditivo em relação aos compostos com ZnO. Quanto maior o teor de aditivo, menor é o valor de b^* .

Todos os compostos aditivados com ZnO apresentaram um valor de ΔE (diferença total de cor) inferior quando comparados ao composto sem aditivo, o que demonstra a melhora do material em resistir ao processo de foto oxidação.

4.8 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

O teste de resistência bacteriana foi realizado para as duas bactérias Gram-positivas, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e as duas bactérias Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Salmonella enterica* sorovar Choleraesuis (ATCC 10708). Para o composto PP ZnO B o teste foi realizado com apenas 1 bactéria gram-positiva e 1 gram-negativa. Os resultados obtidos de unidades formadoras de colônia por mL encontram-se na Tabela 12, juntamente com sua média e desvio padrão.

Tabela 11. Valores de UFC/mL.

UFC/mL					
ZnO D					
Gram positivas	ATCC*	Puro	PPZnO 1%	PPZnO 3%	PPZnO 5%

<i>S. aureus</i>	25923	3,71x10 ⁶	1,44x10 ⁶	1,02x10 ⁶	1,05x10 ⁶
			±393.773	±248.931	±294.778
<i>L. monocytogenes</i>	7644	2,18x10 ⁶	3,12x10 ⁵	1,06x10 ⁶	1,17x10 ⁶
		±268.789	±15,55634919	±329.394	±347.998
Gram negativas ATCC					
<i>S. enterica</i>	10708	3,85x10 ⁶	2,37x10 ⁶	2,38x10 ⁶	1,92x10 ⁶
		±778.063	±597.926	±1.129.491	±597.926
<i>E. coli</i>	25922	2,66x10 ⁶	2,18x10 ⁶	2,24x10 ⁶	2,04x10 ⁶
		±827.315	±503.068	±459.006	±527.529

UFC/mL

ZnO B					
Gram positivas	ATCC*	Puro	PPZnO 1%	PPZnO 3%	PPZnO 5%
<i>S. aureus</i>	25923	2,76x10 ⁶	2,93x10 ⁶	2,59x10 ⁶	2,93x10 ⁶
		±592.008	±845.916	±550.649	±852.467
Gram negativas	ATCC				
<i>E. coli</i>	25922	3,01x10 ⁶	2,33x10 ⁶	2,74x10 ⁶	3,08x10 ⁶
		±830.591	±505.860	±446.565	±527.662

*ATCC: American Type Culture Collection (USA).

Fonte: O Autor (2022).

A Tabela 13 apresenta o mesmo resultado que a Tabela 11, porém apresentado em log.

Tabela 12. Valores de log.

Log					
ZnO D					
Gram positivas	ATCC*	Puro	PPZnO 1%	PPZnO 3%	PPZnO 5%
<i>S. aureus</i>	25923	6,57±0,06	6,15±0,12	6,00±0,11	6,01±0,12

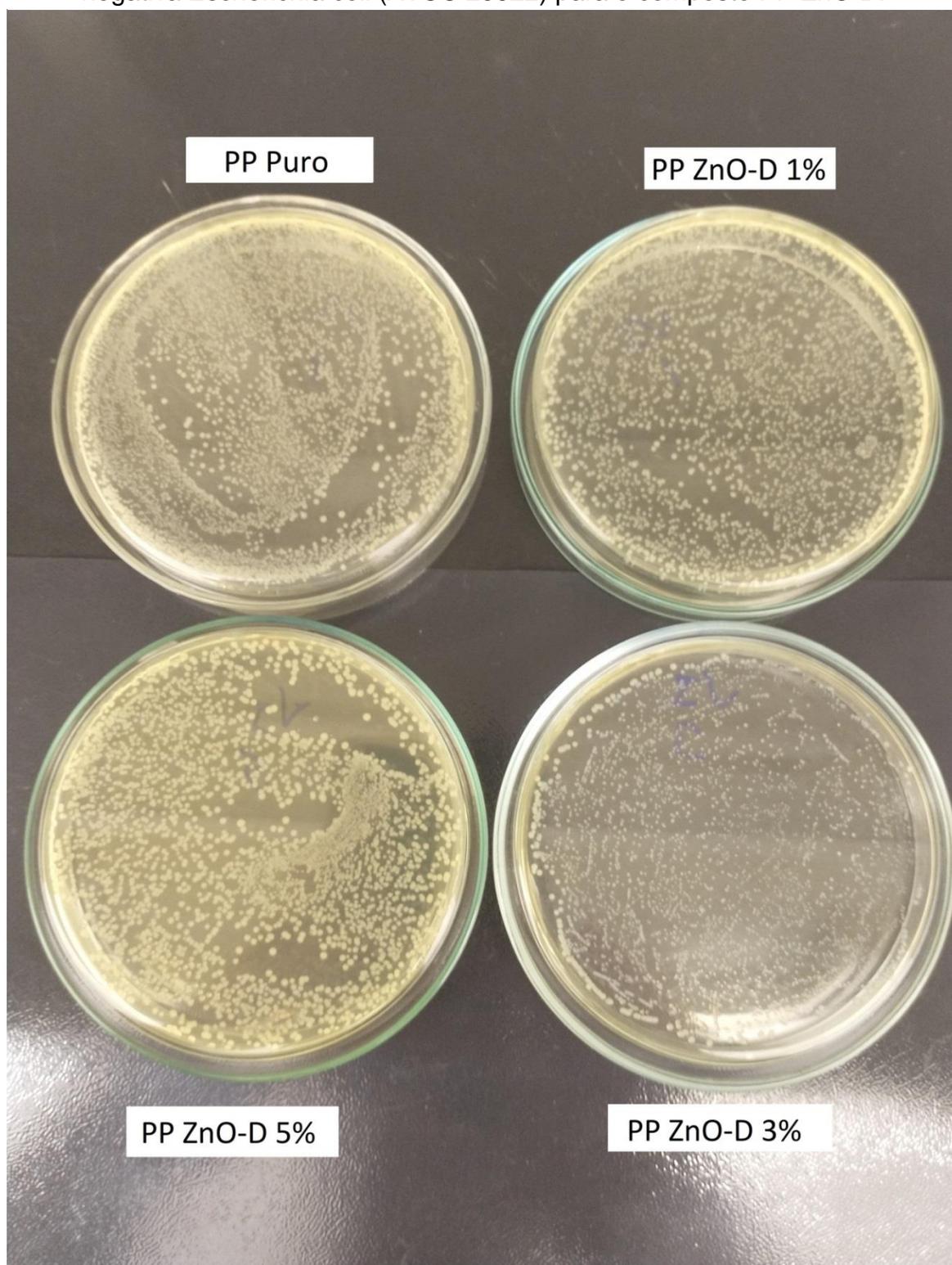
<i>L. monocytogenes</i>	7644	6,34±0,05	5,49±0,02	5,86±0,25	5,95±0,14
Gram negativas	ATCC				
<i>S. enterica</i>	10708	6,58±0,10	6,37±0,12	6,33±0,21	6,26±0,15
<i>E. coli</i>	25922	6,41±0,14	6,33±0,11	6,31±0,13	6,30±0,11
Log					
ZnO B					
Gram positivas	ATCC*	Puro	PPZnO 1%	PPZnO 3%	PPZnO 5%
<i>S. aureus</i>	25923	6,43±0,10	6,45±0,14	6,41±0,08	6,45±0,13
Gram negativas	ATCC				
<i>E. coli</i>	25922	6,46±0,13	6,36±0,11	6,43±0,08	6,48±0,09

Fonte: O Autor (2022).

O composto PPZnO B não apresentou atividade antimicrobiana sobre as bactérias testadas, quando comparado com os valores de UFC/mL do controle (polímero puro).

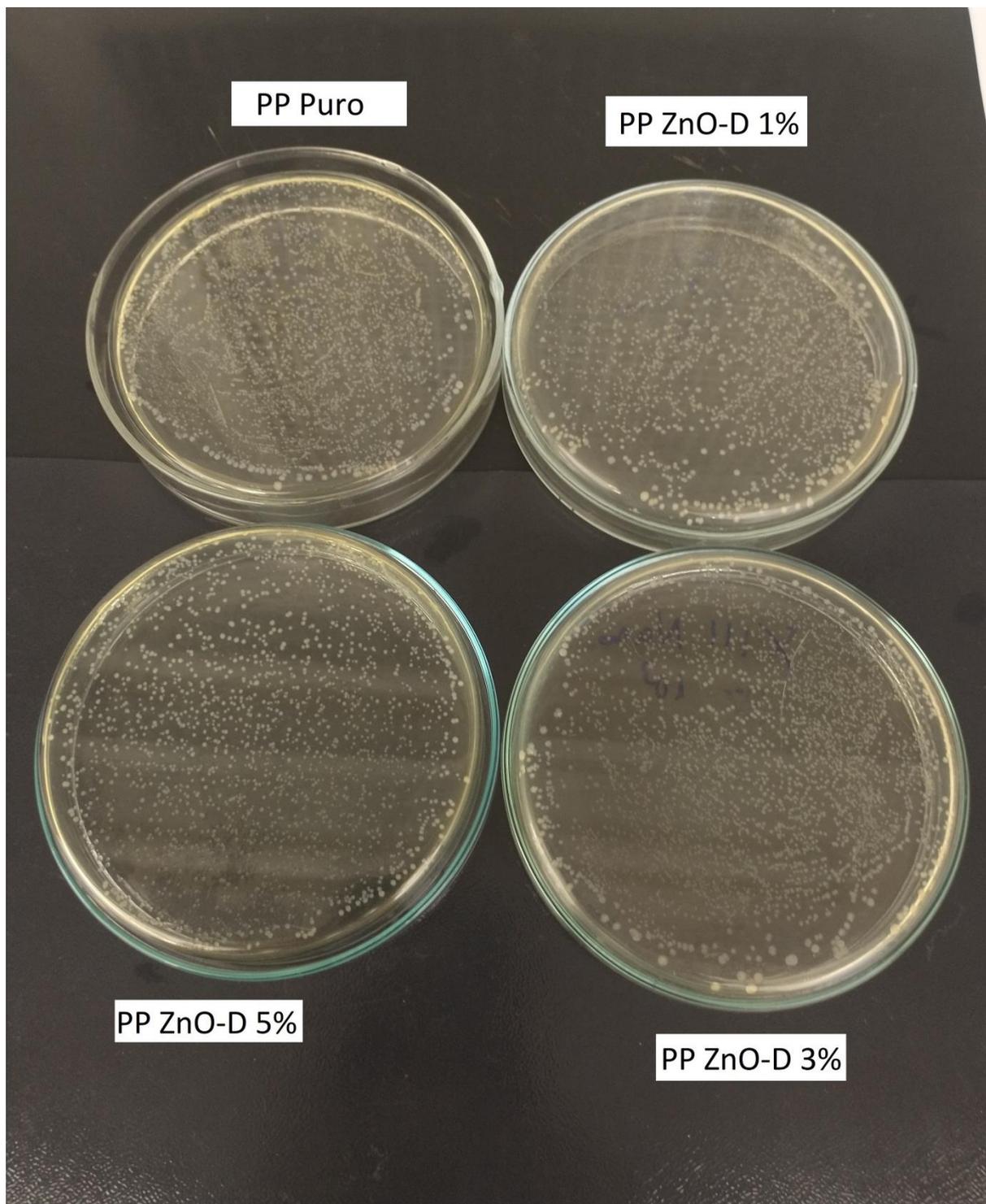
Conforme pode ser visto na Tabela 12 a bactéria *E. coli* não sofreu redução, e *S. enterica* sofreu uma pequena redução de UFC/mL e log, quando os materiais com ZnO são comparados ao material puro. As Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20 mostram os resultados obtidos para os testes de resistência bacteriana dos compostos.

Figura 15. Imagem obtida no teste de resistência bacteriana a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922) para o composto PP ZnO D.



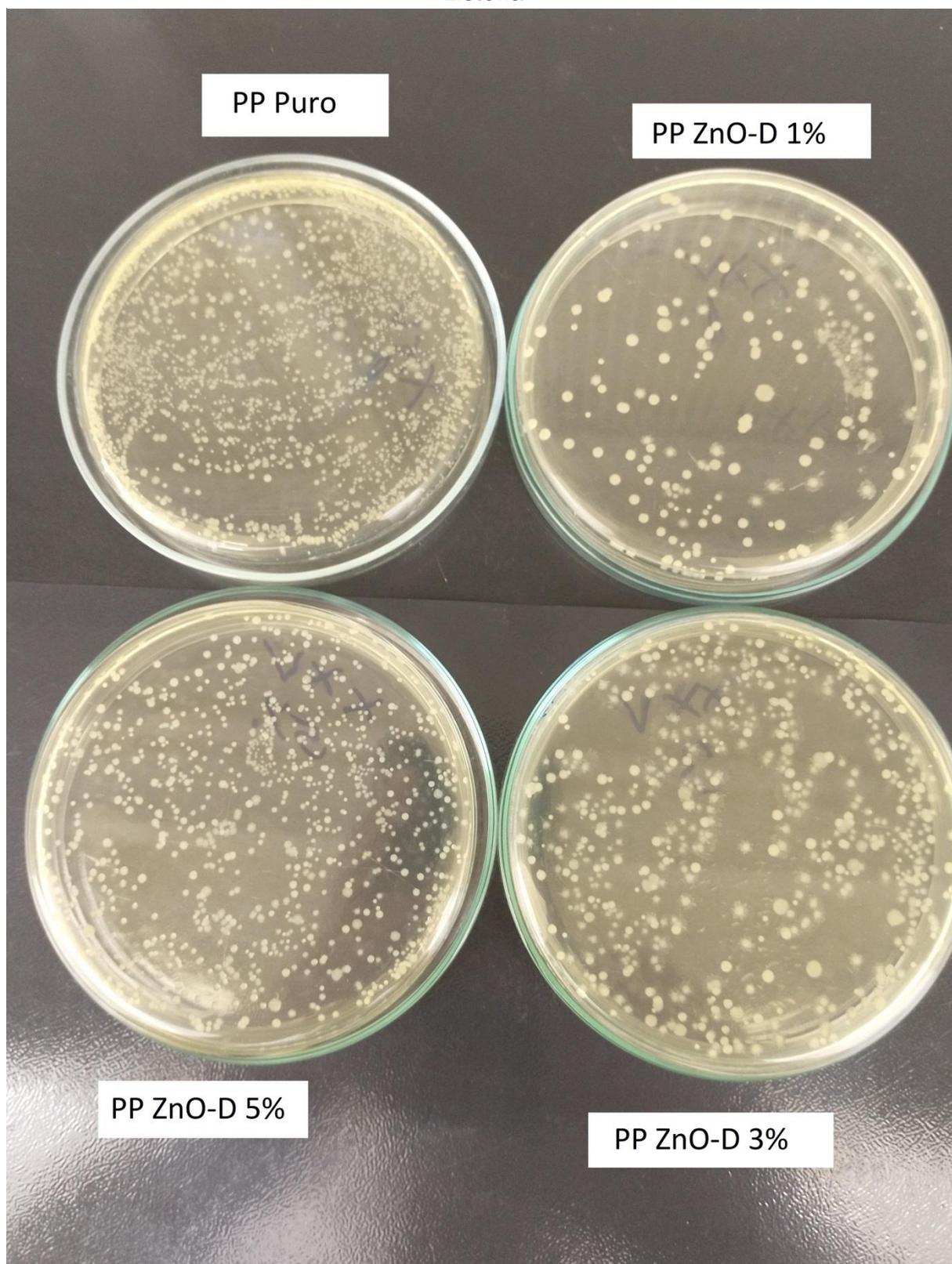
Fonte: O autor (2022).

Figura 16. Imagem obtida no teste de resistência bacteriana a bactéria gram-negativa *Salmonella enterica* sorovar *Choleraesuis* (ATCC 10708) para o composto



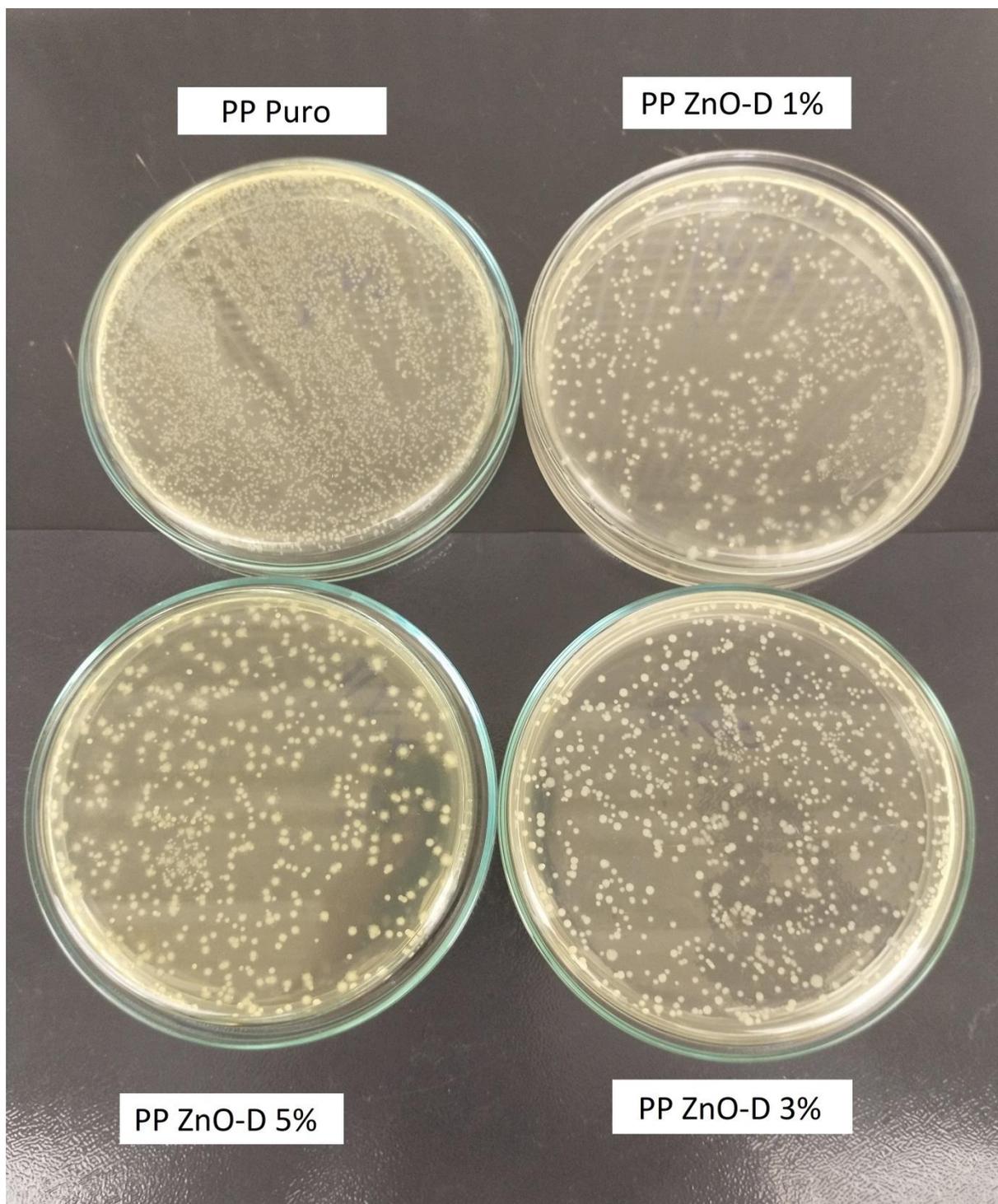
Fonte: O Autor (2022).

Figura 17. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva
Listeria



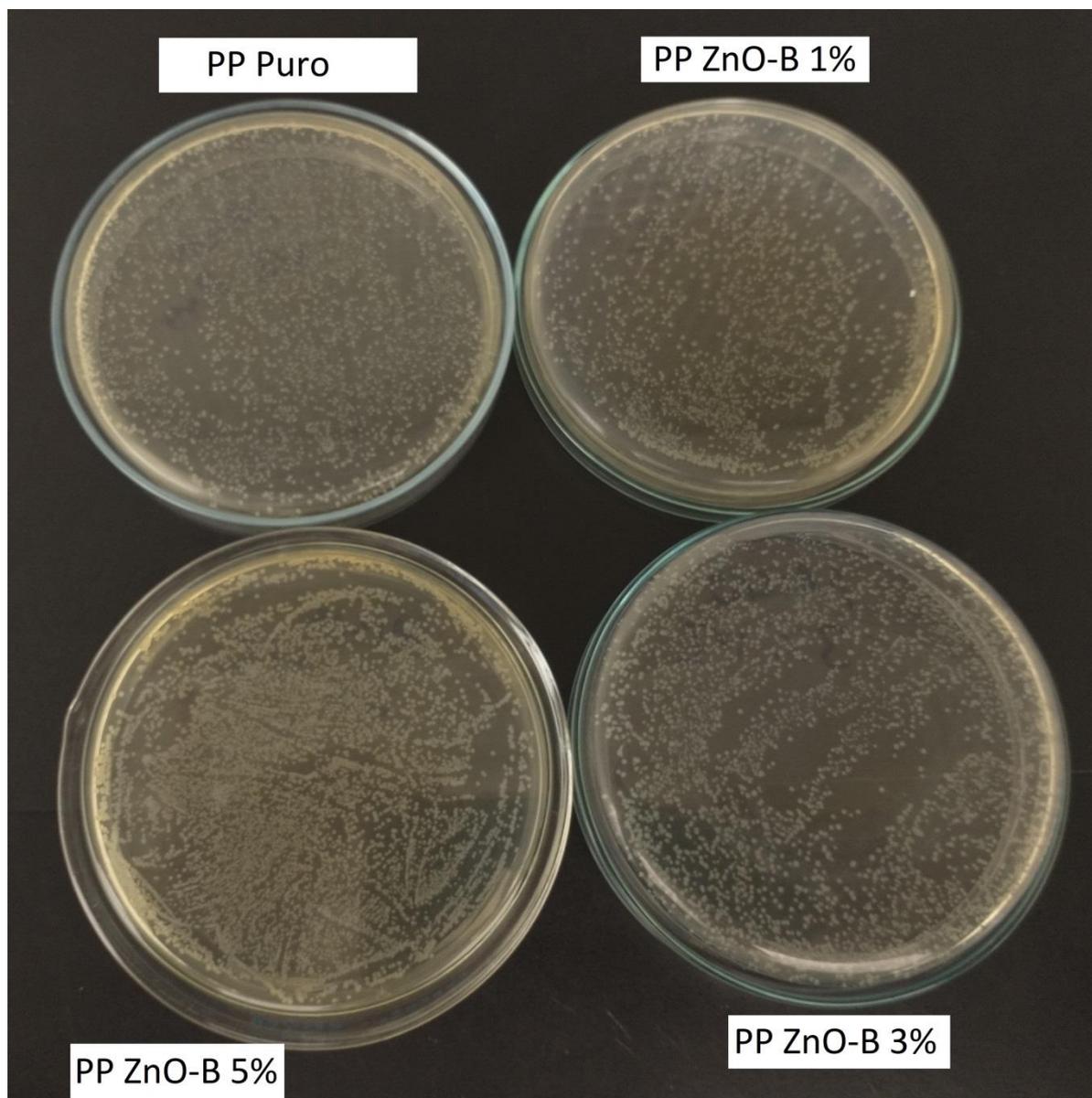
Fonte: O Autor (2022).

Figura 18. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) para o composto PP ZnO D.



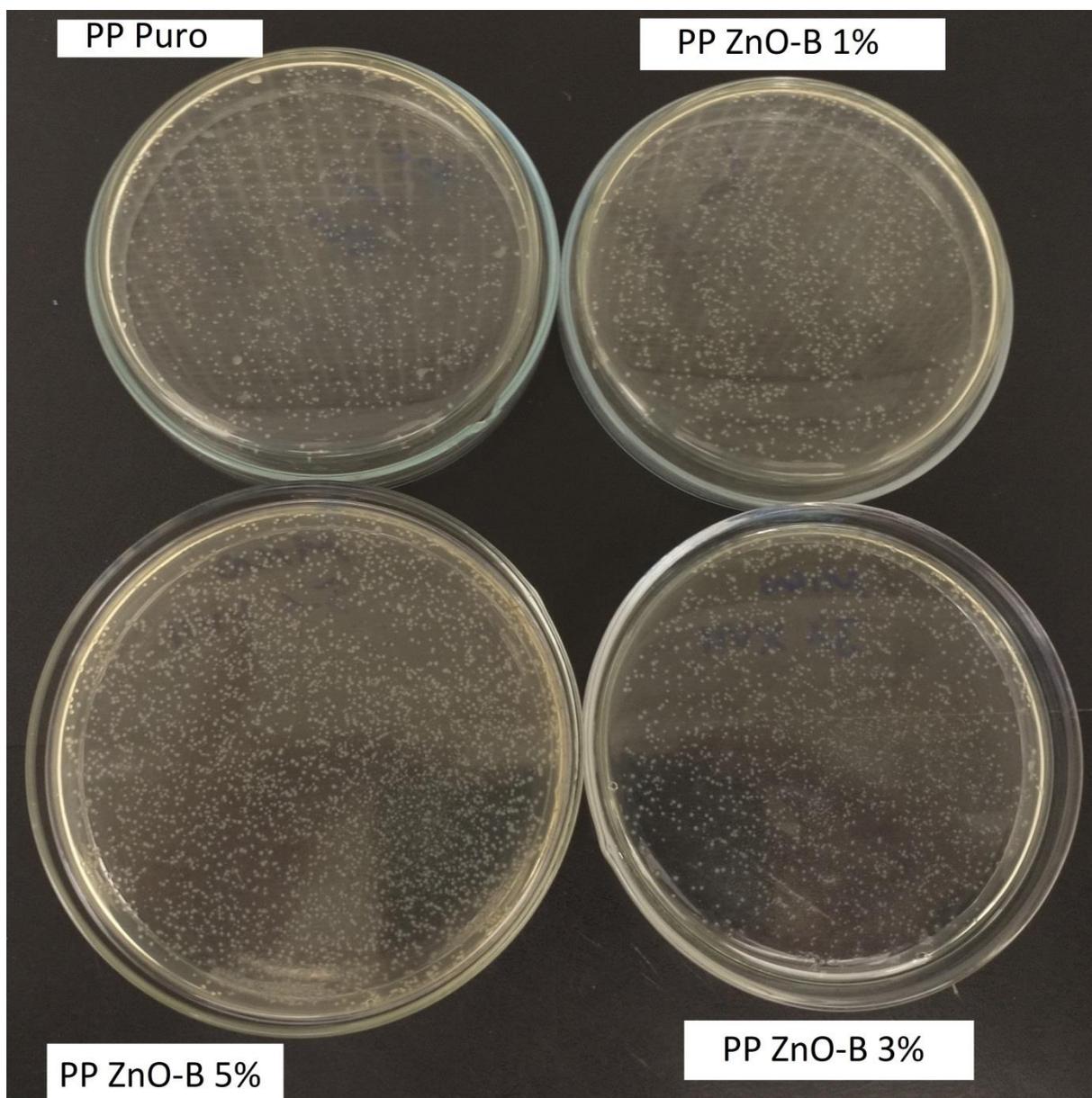
Fonte: O Autor (2022).

Figura 19. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922) para o composto PP ZnO B



Fonte: O Autor (2022).

Figura 20. Imagem obtida no de resistência bacteriana a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) para o composto PP ZnO B.



Fonte: O Autor (2022).

Os resultados obtidos de unidades formadoras de colônia por mL encontram-se nas Tabelas 12 e 13 e as Figuras 15 a 20 mostram a quantidade de colônias dos microrganismos nas placas de petri , onde se pode perceber que não ocorreu uma inibição significativa dos microrganismos analisados , possivelmente devido ao polímero ter proporcionado uma barreira entre os microrganismos e o óxido de zinco,

hipótese esta que pode ser levantada uma vez que o ZnO B que estava com uma distribuição mais uniforme em todo o polímero, como pode ser observado nas Figuras 7 a e c, não apresentou inibição do crescimento. Já o composto ZnO D, Figuras 7 b e d, se concentrou mais na superfície do corpo de prova, provavelmente deve ter sido carregado com a migração do óleo mineral para a superfície do polímero facilitando o contato do ZnO com os microrganismos provocando uma pequena redução do crescimento dos mesmos. No composto PP ZnO D observa-se uma tendência de redução dos valores de UFC/mL para as bactérias Gram-positivas, corroborando com os estudos de LI e al (2009), Sawai (2003) e Amornpitoksuk et al (2011) que demonstram que o ZnO é mais eficiente contra bactérias gram-positivas (*S. aureus*) do que contra gram-negativas (*E. coli*).

5 CONCLUSÕES

Visando a avaliação de propriedades reológicas, térmicas, mecânica e antimicrobianas em compostos a base de PP foram adicionados dois tipos de óxidos de zinco (ZnO B in natura usando como dispersante estearato de Zn e ZnO D disperso em óleo mineal) à composição dos materiais. O estudo resultou nas seguintes conclusões:

O teor de óxido de zinco adicionado ao composto interfere diretamente no índice de fluidez dos compostos provocando um aumento na propriedade, também foi possível ver que os agentes lubrificantes adicionados aos compostos interferem na fluidez, sendo que o estearato de zinco inibiu a cristalização do PP aumentando o IF, já o óleo mineral não interferiu na cristalização mas atuou como um plastificante aumentando o IF.

Através das micrografias foi possível observar que não houve uma boa dispersão do ZnO na matriz polimérica, interferindo diretamente nos resultados dos ensaios mecânicos.

O ZnO atuou como um absorvedor de radiação UV o que foi confirmado nos ensaios mecânicos onde os compostos apresentaram melhoras nas propriedades estudadas após exposição à radiação UV quando comparados com o controle.

Em relação as propriedades antimicrobianas, observou-se que somente o composto disperso em óleo mineral, provocou a inibição das bactérias gram-positivas, devido a migração do ZnO D para superfície do polímero. Já o ZnO B teve uma melhor dispersão no interior do corpo de prova ficando este inativo devido estar envolvido pelo polímero que evitou o contato entre o ZnO e os microrganismos

Os resultados apresentaram evidências de que o ZnO quando adicionado à matriz polimérica pode melhorar as propriedades mecânicas, resistência a degradação UV, propriedades reológicas, além de promover estabilidade térmica, quanto aos resultados de inibição microbiana foi possível constatar que se não houver um contato efetivo entre o ZnO e os microrganismos este não terá a função de agente antimicrobiano.

5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho promoveu uma compreensão sobre a utilização de óxido de zinco como carga de reforço em materiais que ficarão expostos a intempéries como degradação UV e degradações abióticas.

5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Estudo do comportamento e características físicas, químicas e biológicas dos compostos perante o envelhecimento natural;
- Utilização de uma extrusora dupla rosca para melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica;
- Realização de microscopia utilizando o método de microscopia eletrônica de transmissão, ou metodologia que permita uma melhor avaliação da morfologia do óxido;
- Aprofundamento nos estudos sobre o mecanismo de ação do óxido de zinco sobre fungos;
- Estudo de óxidos de zinco em escala dimensional inferior (nanométrica).

6. REFERÊNCIAS

AMORNPITOKSUK, P.; SUWANBOON, S.; SANGKANU, S.; SUKHOM, A.; WUDTIPAN, J.; SRIJAN, K.; KAEWTARO, S.. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. **Powder Technology**, [S.L.], v. 212, n. 3, p. 432-438, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.06.028>.

ASTM D 1238 - **Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.**

ASTM D256-10 **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.**

ASTM D638-14 **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**

ASTM G 154: **Standard practice for operating fluorescent light apparatus for uv exposure of nonmetallic materials**

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.

BARBOSA, Luiz Gustavo; DALBERTO, Cassiano Rodrigo; FRANCESQUETTI, Edson Luiz. Obtaining an Empirical Equation for Correcting the Melt Flow Index of Virgin and Recycled Polypropylene Mixtures and Analysis of Mechanical Properties of the Blends. **Global Journal of Researches in Engineering**, [S.L.], p. 27-34, 14 out. 2020. Global Journals. <http://dx.doi.org/10.34257/gjirejvol20is5pg27>.

BARBOSA, L. G., PIAIA, M., and CENI, G. H.; Analysis of impact and tensile properties of recycled polypropylene. **International Journal of Materials Engineering**, 117–20, 2017.

CALLISTER, W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. São Paulo: LTC, 2016

COELHO, Ana Carolina Rios; SILVA, Ana Lúcia Nazareth da; SILVA, Antonio Henrique M. F. T. da; COUTINHO, Fernanda Margarida Barbosa; MOREIRA, Gisele da Fonseca. Preparação e avaliação de novos materiais para a indústria automobilística. In: **Engenharia de materiais e metalúrgica, 14ª Semana de Iniciação Científica**. UERJ – 2005.

DANTAS, Ana Paula Silva. **Estudo da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco e pentóxido de nióbio em polietileno linear de baixa densidade**. 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sao Carlos, 2019.

DODD, A.C.; MCKINLEY, A.J.; SAUNDERS, M.; TSUZUKI, T. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide. **Journal of Nanoparticle Research**. 2006, 8, 43–51.

DUARTE, Luciana Nogueira. **Caracterização de BCP associado ao TiO₂ para uso em filtros solares**. 2014. 52 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

EMAMIFAR, A.; MOHAMMADIZADEH, M. Preparation and Application of LDPE/ZnO Nanocomposites for Extending Shelf Life of Fresh Strawberries. **Food Technol. Biotechnol.** 2015, 53, 488–495.

ESTHAPPAN, Saisy K.; NAIR, Ajalesh B.; JOSEPH, Rani. Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 69, p. 145-153, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.010>

FAN, Wei; SUN, Qing; LI, Yanyun; TAY, Franklin R.; FAN, Bing. Synergistic mechanism of Ag⁺–Zn²⁺ in anti-bacterial activity against *Enterococcus faecalis* and its application against dentin infection. **Journal Of Nanobiotechnology**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 1-16, 31 jan. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s12951-018-0336-3>.

GOH, E.G.; XU, X.; MCCORMICK, P.G. Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 78-79, p. 49-52, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.033>.

GORGAL, C. J. P; SCNEIDER, C. G; BARBOSA, R. V; NETO, R. B. Comparação de uso de Carbonato de Cálcio em compósitos utilizando uma matriz de Polipropileno com diferentes IFs. **Anais 8º Congresso Brasileiro de Polimeros**, p. 220-22, São Paulo, 2005.

GRISA, Ana M. C.; ZENI, Mára. Análise termogravimétrica de polímero commodity polipropileno (pp) em aterro sanitário. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, , ISSN 0121-6651, v. 9, n. 1, p. 19-24, jan. 2008.

GUO, J., LIU, G., GUO, Y. *et al.* Enhanced flame retardancy and smoke suppression of polypropylene by incorporating zinc oxide nanowires. **Journal of Polymer Research** **26**, 19 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1680-6>

HADACECK, F.; GREGER, H. Testing of Antifungal Natural Products: methodologies, comparability of results and assay choice. **Phytochemistry Anal**, v. 11, p. 137-147, 2000.

HANSEN, Betina *et al.* Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. **Industrial crops and products**, v. 140, p. 111696, 2019

HEZMA, A.M.; RAJEH, A.; MANNAA, Mohammed A. An insight into the effect of zinc oxide nanoparticles on the structural, thermal, mechanical properties and antimicrobial activity of Cs/PVA composite. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 581, p. 123821-123829, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123821>.

HONGJUN, C. *et al.* Structure and Properties of Impact Copolymer Polypropylene. II. Phase Structure and Crystalline Morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 71, p103–113. 1999.

IRINEU, Clistian de Paiva. **Influência da carga mineral de talco na degradação térmica e nas propriedades dos compósitos de polipropileno para**

aplicação na indústria automotiva. 2022. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **Antibacterial products - Test for antibacterial activity and efficacy.** *JIS Z 2801 : 2010 (E)*, Tokyo, Japan, 2011.

JIANG, Wei; MASHAYEKHI, Hamid; XING, Baoshan. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 157, n. 5, p. 1619-1625, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.025>.

JONES, Nicole; RAY, Binata; RANJIT, Koodali T.; MANNA, Adhar C.. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. **Fems Microbiology Letters**, [S.L.], v. 279, n. 1, p. 71-76, fev. 2008. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>.

K. Kavitha, N. Vijaya, A. Krishnaveni, M. Arthanareeswari, Susai Rajendran, Abdulhameed Al-Hashem, A. Subramania, Chapter 19 - *Nanomaterials for antifungal applications*, Editor(s): Susai Rajendran, Anita Mukherjee, Tuan Anh Nguyen, Chandraiah Godugu, Ritesh K. Shukla, In *Micro and Nano Technologies, Nanotoxicity*, Elsevier, 2020, Pages 385-398, ISBN 9780128199435, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819943-5.00019-1>.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128199435000191>)

KHAN, M. A. I. et al. CIELAB color variables as indicators of compost stability. **Waste Management**, 29, 24 Sept 2009. 2969-2975. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.021.

LAUXEN, F.R. **Estudo do efeito repelente, inseticida e antifúngico do óleo essencial de *Baccharis trimera* (Less.) DC e *Baccharis articulata* (Lam.) Pers. no controle de insetos e fungos em grãos armazenados.** 2012. p.64. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2012.

MANIA, Szymon; CIEŚLIK, Mateusz; Konzorski, Marcin; Świącikowski, Paweł; NELSON, Andrzej; Banach, Adrianna; Tylingo, Robert. The Synergistic Microbiological

Effects of Industrial Produced Packaging Polyethylene Films Incorporated with Zinc Nanoparticles. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 1198-1213, 25 maio 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12051198>.

MAIER, Clive; CALAFUT, Teresa. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998. 452 p.

MASSON, Terezinha Jocelen; OLIVEIRA, Fabio de; J, Antonio Hortêncio Munhoz. Características e Propriedades de Compósitos de Polipropileno-fibra de buriti com adição de octadecilamina / Characteristics and properties of buriti polypropylene fiber composites with octadecylamine addition. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 42582-42601, 28 abr. 2021. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n4-631>.

MASSON, T.J., **Reciclagem e Desenvolvimento de Compósitos Híbridos de Polipropileno-Talco-Pó de Madeira**. Tese de Doutorado apresentado a Universidade Presbiteriana Mackenzie, 1998.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. University OF Cincinnati: 1998.

MENA, Rodrigo L.; CACURO, Thiago A.; FREITAS, Amanda S. M. de; RANGEL, Elidiane C.; WALDMAN, Walter R.. Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 1-10, jul. 2020.

MESQUITA, Fábio Agnelli. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Doi: 10.11606/D.3.2010.tde-10012011-103025. Acesso em: 2020-11-15.

MIGUEL, José Jorge Pimentel. **Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 2010.

NASCIMENTO, Uédson Alexandre do; TIMÓTEO, Gustavo Arante V.; RABELLO, Marcelo S.. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 257-261, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.081>.

PAIVA, Fernanda Miranda Torres; ARAUJO, Daniel Vianna Goes; CESAR, Lucas de Carvalho; ANDRADE, Marina Reis de; FIGLIUOLO, Saulo Queiroz; VIANA, Josiane Dantas; AZEVEDO, Joyce Batista. Evaluation of the influence of the addition of calcium carbonate on mechanical properties of polypropylene. In: SIINTEC - international symposium on innovation and technology, 5., 2019, salvador. **V - SIINTEC simpósio internacional de inovação e tecnologia**. Salvador: Senai Cimatec, 2019. p. 1-8.

PAOLI, Marco – A de., ZOPPI, Rita Aparecida. Aplicações Técnicas de Polímeros Intricadamente Condutores: Perspectivas Atuais, **Química Nova**, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas 1993.

PAOLI, Marco Aurelio de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009. 286 p.

PARENTE, R. A. **Elementos Estruturais de Plástico Reciclado**. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., et al, **Introdução à Espectroscopia**, Tradução da 4 ed., São Paulo, Cengage Learning, 2010.

PERFIL 2020. São Paulo: Abiplast • Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2020.

PETRY, A. **Mercado Brasileiro de Polipropileno com Ênfase no Setor Automobilístico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PORTER, F. (1991). **Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design**. CRC Press. ISBN 0824783409

PRASERT, Ampawan; SONTIKAEW, Somchoke; SRIPRAPAI, Dilok; CHUANGCHOTE, Surawut. Polypropylene/ZnO Nanocomposites: mechanical properties, photocatalytic dye degradation, and antibacterial property. **Materials**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 914, 19 fev. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13040914>.

RABELLO, M. S. Aditivos de Polímeros, ed. A. **Artliber, São Paulo**, 2009.

RAMANI, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures. **J Nanopart Res**, n. 15, 2013. 1557-1568.

RAHIM, N. A. A. et al. Study on Effect of Filler Loading on the Flow and Swelling Behaviors of Polypropylene-Kaolin Composites Using Single-Screw Extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, 119, 2011. 73-83.

ROJAS, Karina; CANALES, Daniel; AMIGO, Nicolas; MONTOILLE, Lissette; CAMENT, Alejandro; RIVAS, Lina M.; GIL-CASTELL, O.; REYES, Pablo; ULLOA, Maria Teresa; Ribes-Greus, A.. Effective antimicrobial materials based on low-density polyethylene (LDPE) with zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 172, n. 1, p. 173-178, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.054>.

ROJAS, Galia; MARCONCINI, José Manoel; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **Influência do índice de fluidez nas propriedades de elastômeros termoplásticos (tpv) de borracha natural (nr) e polipropileno (PP)**. In: Congresso brasileiro de polímeros, 12., 2013, Florianópolis. Artigo. Florianópolis: Cbpol, 2013. p. 1-4.

ROY, T., SHAMIM, S., RAHMAN, M., AHMED, F. e GAFUR, M. (2020) The Development of ZnO Nanoparticle Coated Cotton Fabrics for Antifungal and Antibacterial Applications. **Materials Sciences and Applications**, 11, 601-610. doi: [10.4236 / msa.2020.119040](https://doi.org/10.4236/msa.2020.119040) .

SANTOS, Alessandra Fernandes. **Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno**. 2011.

238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. **Journal Of Microbiological Methods**, S.I, v. 54, n. 2, p. 177-182, ago. 2003.

SAWYER, Shayla; QIN, Liqiao; SHING, Christopher. Zinc oxide nanoparticles for ultraviolet photodetection. **International Journal Of High Speed Electronics And Systems**, [S.L.], v. 20, n. 01, p. 183-194, mar. 2011. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/s0129156411006519>.

SENAI Couro e Meio Ambiente. *LM 3598/15 - Determinação de atividade antibacteriana em material polimérico*. Instituto Senai de Tecnologia em Couro e Meio Ambiente. Estância Velha. 2015a.

SEVINÇ, Berdan Aydin; HANLEY, Luke. Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. **Journal Of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, [S.L.], v. 94, n. 1, p. 22-31, 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.31620>.

SHARMA, Chetan; DHIMAN, Romika; ROKANA, Namita; PANWAR, Harsh. Nanotechnology: an untapped resource for food packaging. **Frontiers In Microbiology**, [S.L.], v. 8, 12 set. 2017. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2017.01735>.

SIMÕES, Douglas Naue. **Influência do óxido de zinco como aditivo antimicrobiano nas propriedades de compostos termoplásticos a base de SEBS/PP**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SIMÕES, Douglas N.; PITTOL, Michele; RIBEIRO, Vanda F.; TOMACHESKI, Daiane; SANTANA, Ruth Mc. Antimicrobial Properties of SEBS Compounds with Zinc Oxide and Zinc Ions. **World Academy Of Science, Engineering And Technology**

International Journal Of Biomedical And Biological Engineering, S.I, v. 10, n. 6, p. 365-368, out. 2016.

SIRELKHATIM, Amna; MAHMUD, Shahrom; SEENI, Azman; KAUS, Noor Haida Mohamad; ANN, Ling Chuo; BAKHORI, Siti Khadijah Mohd; HASAN, Habsah; MOHAMAD, Dasmawati. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 219-242, 19 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.

SILVA, E. A. **Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio (PP/CaCO₃) para possível utilização na indústria automobilística**. Dissertação de Mestrado. Volta Redonda: UniFOA, 2017.

SILVA, Orélio Luiz da. **Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HSMPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida**. 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 2020.

SILVER, Simon. Bacterial resistances to toxic metal ions - a review. **Gene**, [S.L.], v. 179, n. 1, p. 9-19, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-1119\(96\)00323-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-1119(96)00323-x).

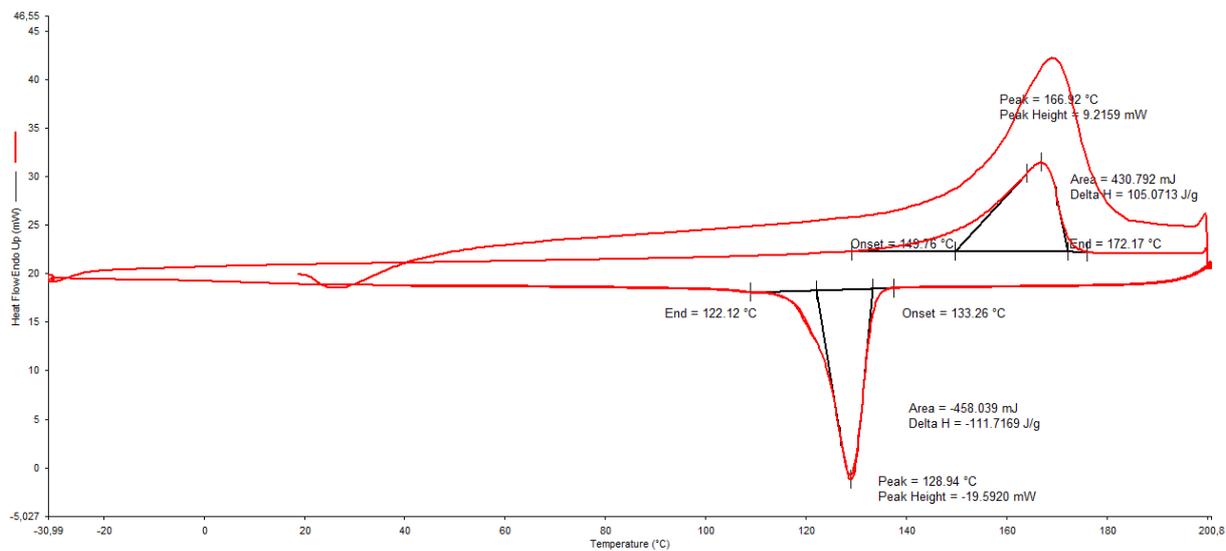
SILVERSTEIN, R. and F. WEBSTER, **Spectroscopic Identification of Organic Compounds**. 1997. John Wiley & Sons, New York.

VENKATESAN, R.; THIYAGU, T.T.; RAJESWARI, N. Zinc Composite Materials and Food Packaging. In **Composites Materials for Food Packaging**, 1st ed.; Cirillo, G., Kozlowski, M.A., Spizzirri, U.G., Eds.; Scrivener Publishing LLC: Beverly, CA, USA, 2018; pp. 153–172.

WASCHBURGER, M. R. **Compósito de Polipropileno com Nanocarga** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2006.

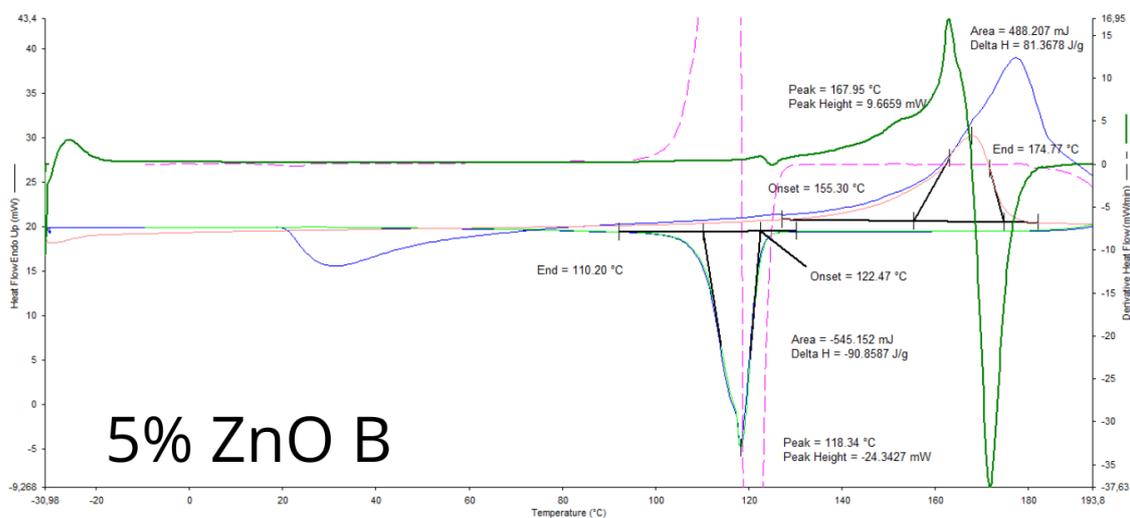
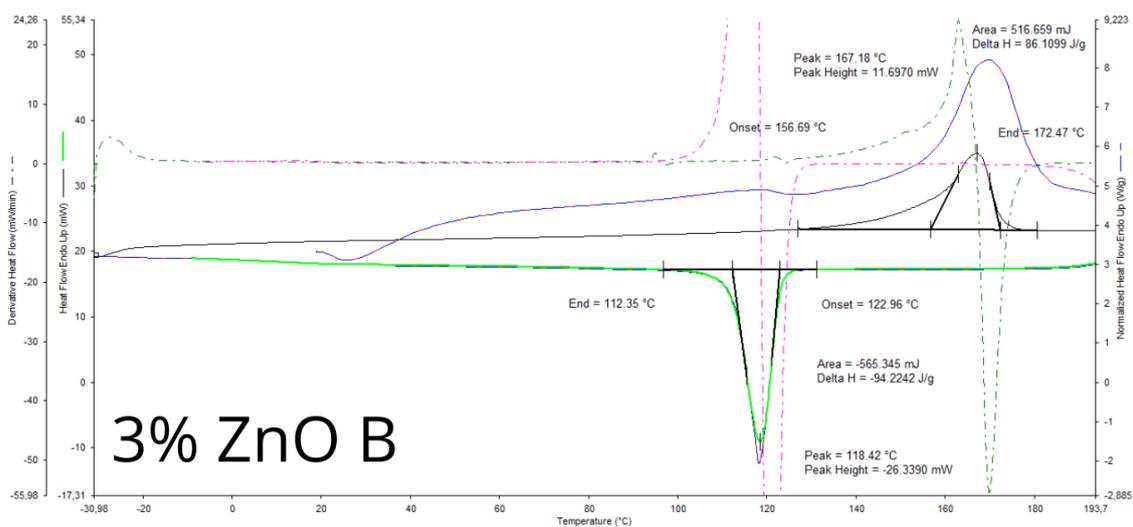
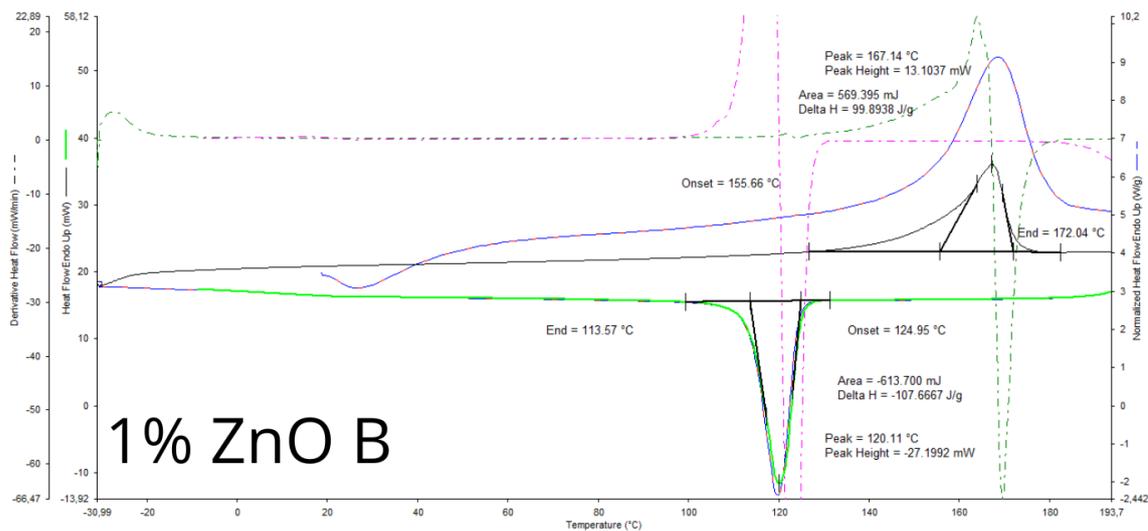
YAMAMOTO, Osamu. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **International Journal Of Inorganic Materials**, [S.L.], v. 3, n. 7, p. 643-646, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1466-6049\(01\)00197-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1466-6049(01)00197-0).

ZAMAN, Haydar U.; HUN, Park Deuk; KHAN, Ruhul A.; YOON, Keun-Byoung. Morphology, mechanical, and crystallization behaviors of micro- and nano-ZnO filled polypropylene composites. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, [S.L.], v. 31, n. 5, p. 323-329, mar. 2012. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684411436126>.

ANEXO A – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial do PP.

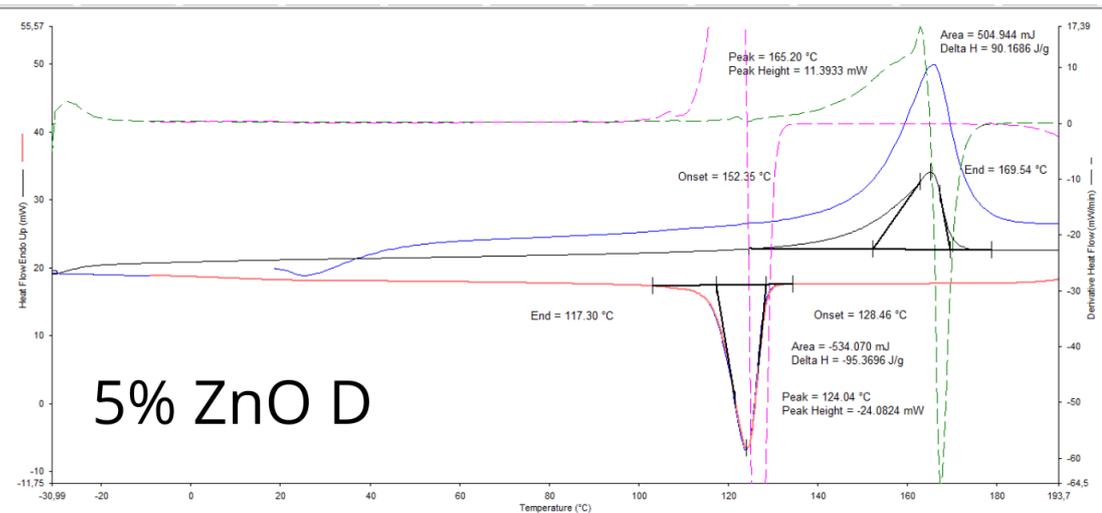
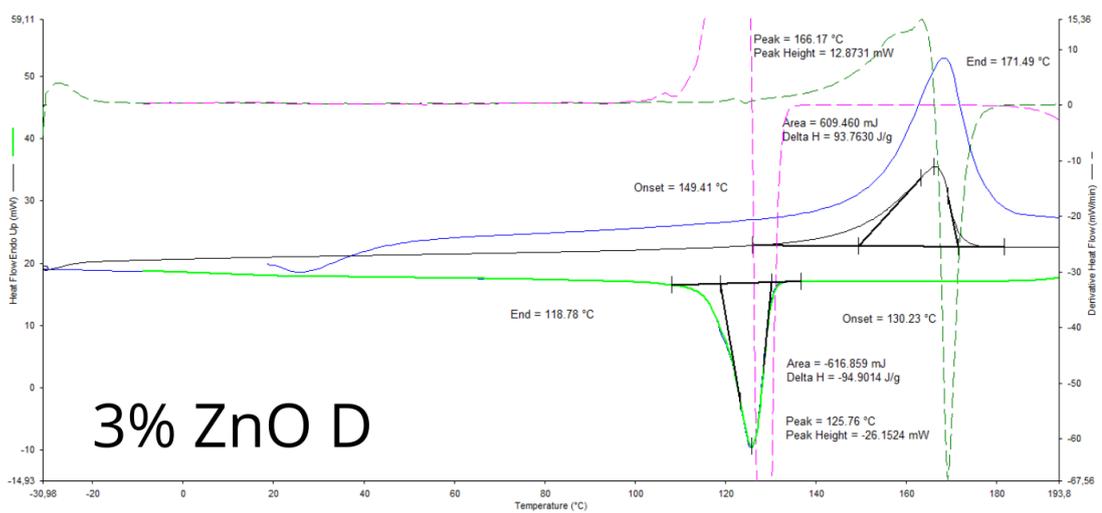
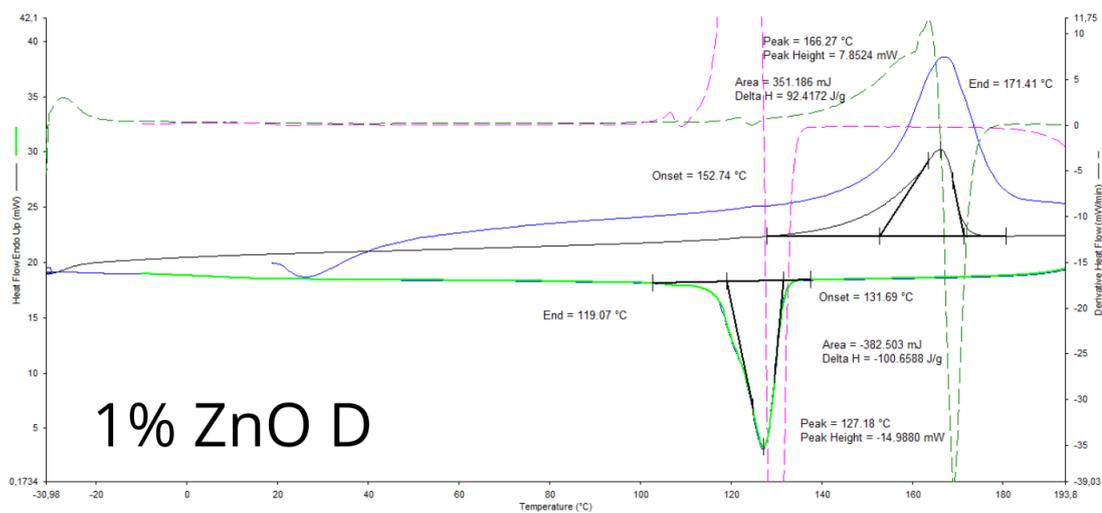
Fonte: O Autor (2022).

ANEXO B – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial PP ZnO B.



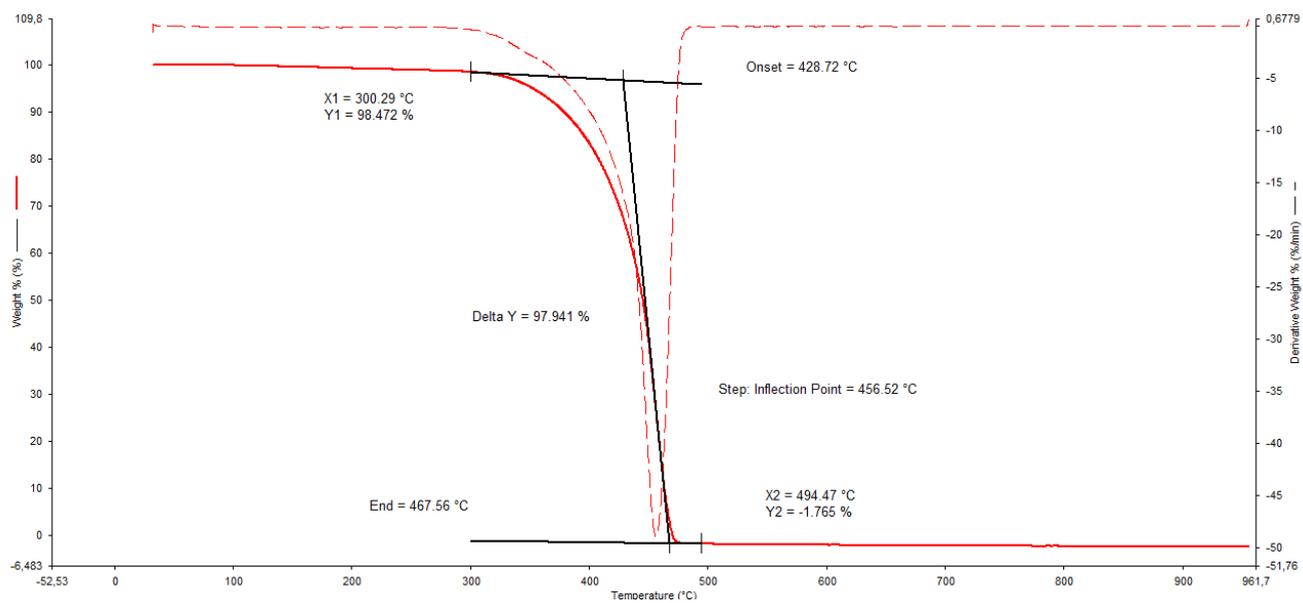
Fonte: O Autor (2022).

ANEXO C – Análise térmica de calorimetria exploratória diferencial PP ZnO D.



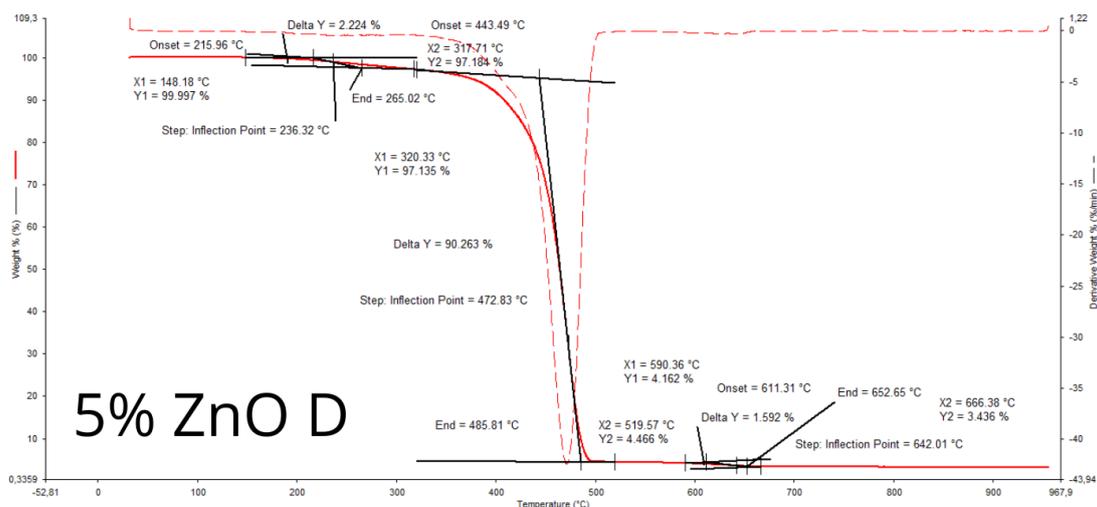
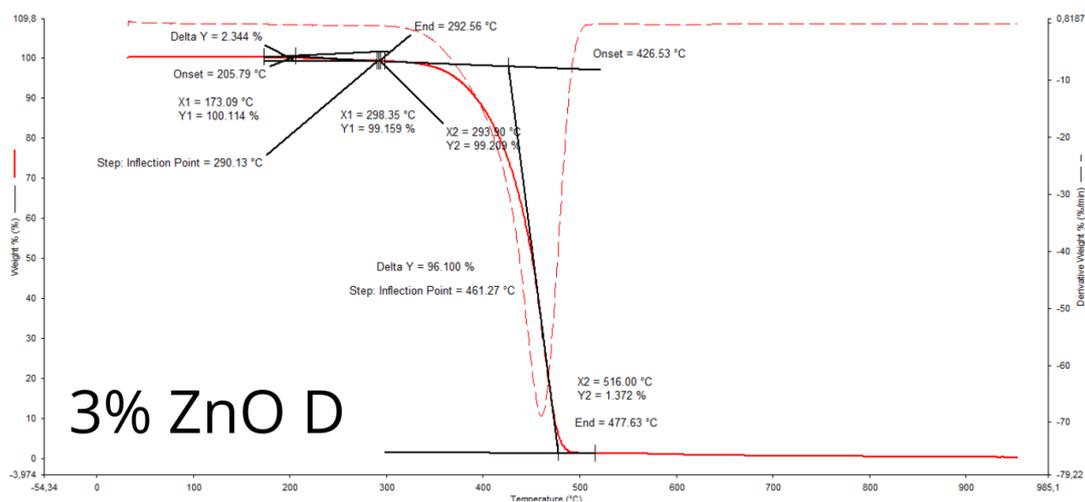
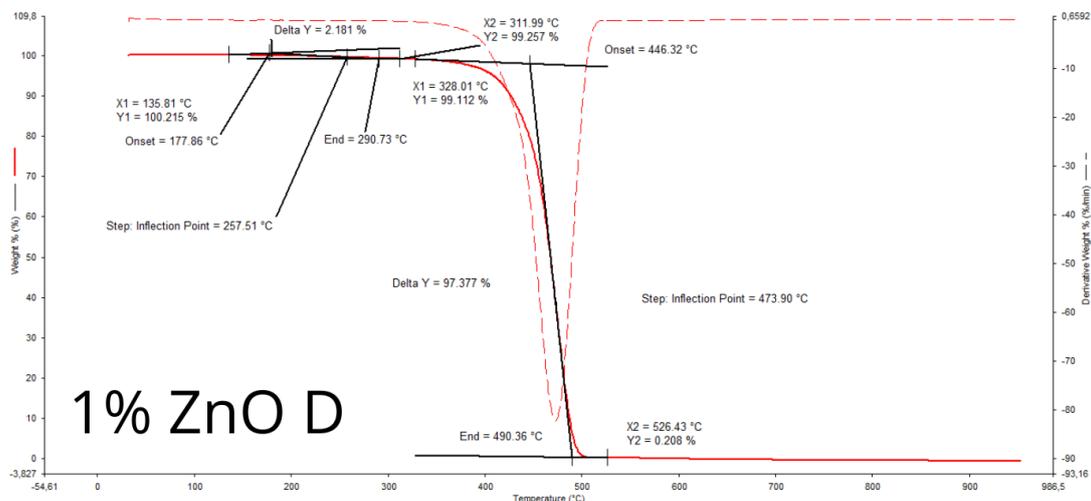
Fonte: O Autor (2022).

ANEXO D – Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP.



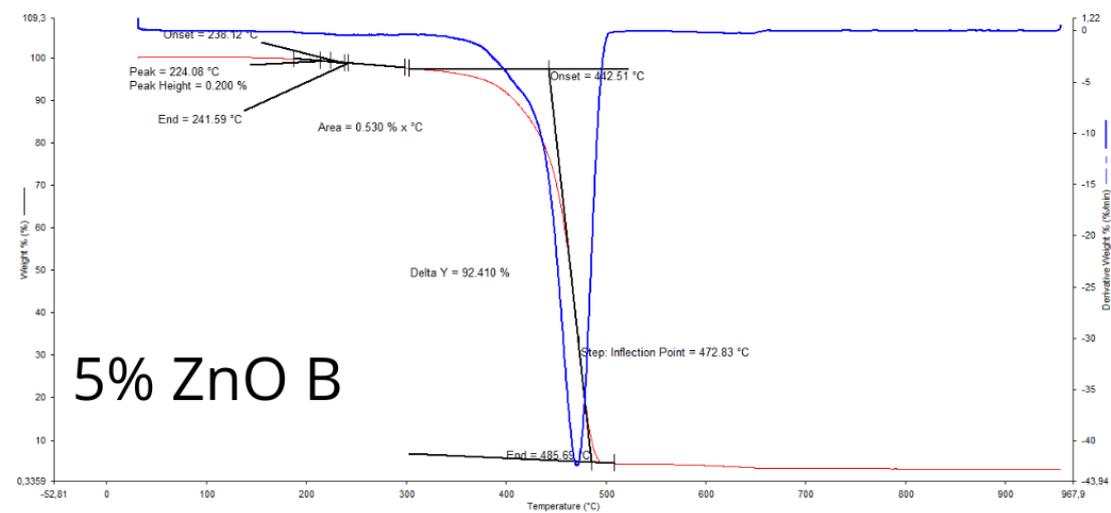
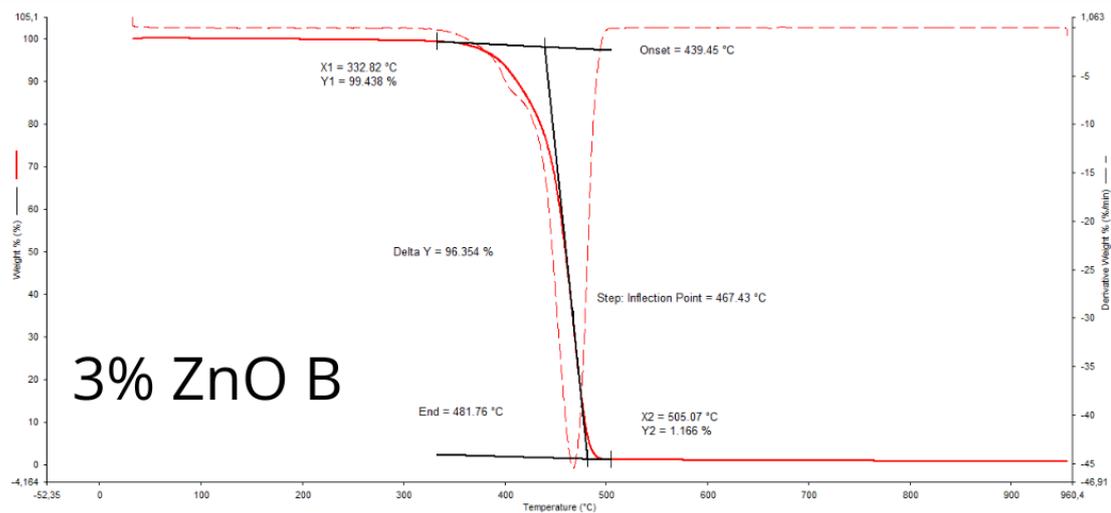
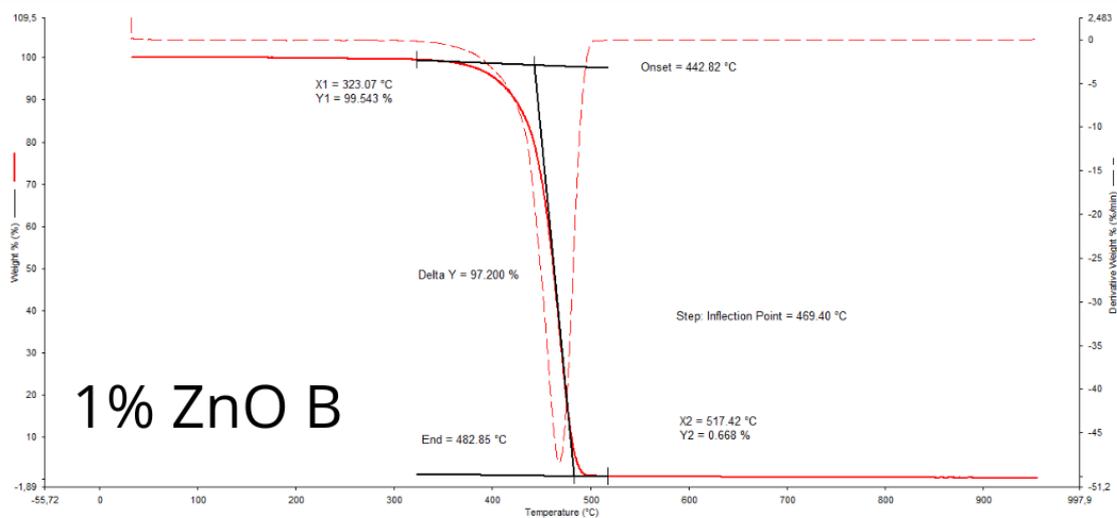
Fonte: O Autor (2022).

ANEXO E – Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP ZnO D.



Fonte: O Autor (2022).

Anexo F: Análise de termogravimetria (TGA) realizada no PP ZnO B.



Fonte: O Autor (2022).