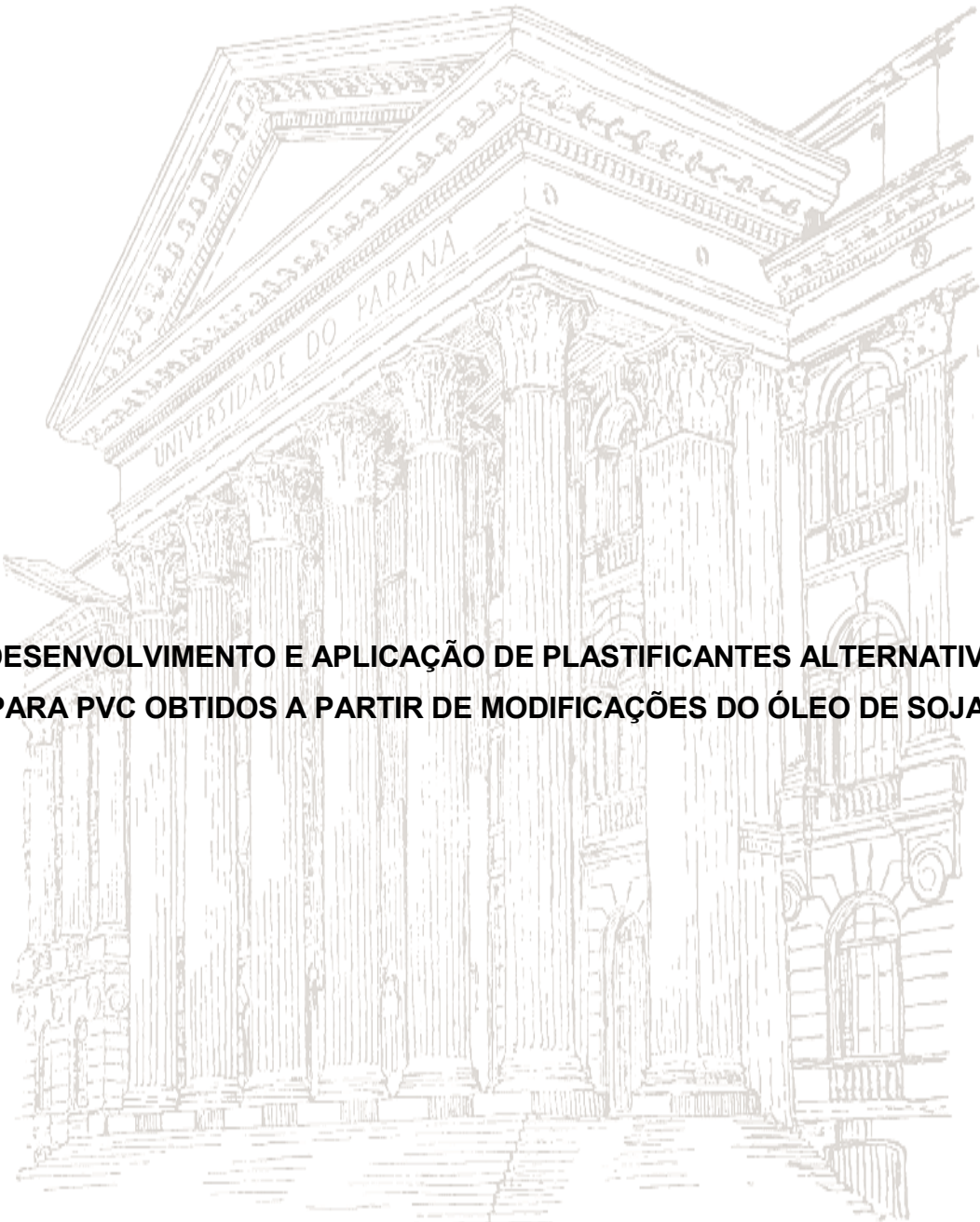


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**TIAGO HOMMERDING PEDROZO**

**“DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS  
PARA PVC OBTIDOS A PARTIR DE MODIFICAÇÕES DO ÓLEO DE SOJA ”**



**CURITIBA**

**2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**TIAGO HOMMERDING PEDROZO**

**“DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS  
PARA PVC OBTIDOS A PARTIR DE MODIFICAÇÕES DO ÓLEO DE SOJA”**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Período de Execução: Março de 2010 a Fevereiro de 2014.

**CURITIBA**

**2014**

À minha família

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela orientação, parceria e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

A todos os funcionários do Departamento de Química.

Ao LACTEC e ao LAMIR por terem disponibilizado alguns equipamentos para que ensaios deste trabalho pudessem ser realizados.

Aos colegas da Pós-Graduação, em especial, Thiago Alexandre, por contribuir com algumas análises.

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de estudos em parte do meu Doutorado.

E, principalmente, à minha família, minha esposa Danielle pelo eterno apoio incondicional em todos os momentos, minha mãe Ieda, minha irmã Patrícia e meu irmão Fabio, pelo apoio nos momentos difíceis, pelo amor e compreensão em todos os momentos da minha vida, o meu muito obrigado.

A coragem é a primeira das qualidades humanas porque garante todas as outras.

Aristóteles

## RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos plásticos mais consumidos em todo o mundo e aliado ao consumo deste polímero está o de seus aditivos, dentre os quais pode ser destacada a classe dos plastificantes. Por definição, plastificantes são materiais adicionados à matriz polimérica com o objetivo de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Para o PVC, a classe dos ftalatos é a mais utilizada sendo que, destes, o ftalato de dioctila (DOP) é considerado o plastificante padrão para o PVC. Apesar de todos os aspectos positivos que o DOP apresenta, esse e toda a classe dos ftalatos estão, nas últimas décadas, sendo alvo de muitos estudos científicos devido a sua toxicidade. Em alguns casos, foram confirmados dados sobre a retirada, por extração, do ftalato da matriz polimérica, inviabilizando a aplicação deste em algumas situações, principalmente quando em contato direto com alimentos. Outros estudos indicaram maior poder de toxicidade do DOP em diversas situações. Em vista desta problemática, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de alguns plastificantes a partir do óleo de soja. Neste estudo, primeiramente, o óleo foi epoxidado com perácido fórmico. Então ocorreu a abertura do anel do grupo epóxido pelo ácido fórmico e acético, obtendo assim dois plastificantes. Em paralelo o óleo de soja foi transesterificado na presença de NaOH (0,5 %), dando origem aos ésteres etílicos do óleo de soja. Após a etapa de purificação, este último foi submetido as mesmas reações descritas para o óleo de soja puro, sendo que nesse caso o grupo epóxido reagiu também com o ácido benzóico, obtendo três produtos. Por fim o óleo de soja foi transesterificado com o álcool alílico na presença de NaOH (0,5 %). Em seguida os ésteres alílicos foram epoxidados utilizando um perácido fórmico (*in situ*). Os produtos, bem como os intermediários de reação, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN) e cromatografia gasosa. Também foram medidos outros parâmetros como densidade, viscosidade (40 °C e 100 °C), índice de acidez e avaliação do comportamento térmico. Considerando a obtenção eficiente dos produtos de reação, estes foram empregados na composição com PVC. As primeiras composições foram produzidas por “*casting*” e com exceção de dois plastificantes os resultados visuais foram excelentes, pois os filmes se mostraram transparentes, com uma flexibilidade boa e não foi observado qualquer sinal de exsudação dos materiais, demonstrando sua boa compatibilidade com a matriz polimérica. Na seqüência, foram preparadas placas, por calandragem com o PVC e os plastificantes sintetizados. Para efeito comparativo, foi usado também o plastificante padrão DOP. Para conhecer o comportamento dos plastificantes na composição estes materiais foram testados em diferentes ensaios, como DSC e ensaio mecânico de tração. De maneira geral, os resultados obtidos foram bastante positivos, pois demonstraram ser possível substituir o DOP de forma total, ou mesmo parcial, com a utilização de alguns produtos sintetizados nesse trabalho.

**Palavras-chave:** Óleo de soja, modificação, plastificante, poli(cloreto de vinila).

## ABSTRACT

Poly (vinyl chloride) (PVC) is one of the most consumed types of plastics worldwide. PVC additives, such as plasticizers, are hence also used in high amounts. By definition, plasticizers are materials added to the polymer matrix in order to increase its flexibility, workability or elongation. The most common plasticizers used for PVC are phthalates. Dioctylphthalate (DOP) is considered the standard plasticizer for PVC. In the past decades, despite all the positive aspects that DOP presents, DOP itself, as well as all other phthalates, are being targets of lots of scientific studies owe to their toxicity. Some studies show that phthalates can be extracted from the polymeric matrix, what restricts their usage in some cases, especially in direct contact with food. Some other studies specifically indicate the high toxicity of DOP when used in various situations. In view of this problem, the aim of this work was the development of some plasticizers from soybean oil. The first step of this study was the epoxidation of soybean oil using formic peracid, followed by the addition of formic and acetic acids to open the peroxide ring. Two different plasticizers were thus obtained. In a second experiment, the soybean oil was transesterified using NaOH (0.5%), originating the ethyl esters of the oil. After purification, these esters were submitted to the same epoxidation reactions as described for the pure soybean oil, but benzoic acid was also used to open the peroxide ring. Three new different products were thus obtained. In the last experiment the soybean oil was transesterified with allyl alcohol in the presence of NaOH (0.5%). The allyl esters formed were epoxidized using formic peracid (in situ). The products obtained, as well as all reaction intermediates, were characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR ) and gas chromatography. Other parameters such as density, viscosity, acidic index and thermal behavior evaluation were also measure. The products obtained were used in the PVC compositions. The first compositions were produced by "casting", and with the exception of two plasticizers, excellent visual results were obtained, since the films were transparent, with good flexibility and with no sign of exudation of the materials synthesized, demonstrating good compatibility with the matrix polymer. Samples of de composites with PVC and the synthesized plasticizers were prepared by calendaring. For comparison, we also used the standard DOP plasticizer. To understand the behavior of these new plasticizers in the compositions with PVC, these materials were tested using different techniques, such as DSC and mechanical traction tests. In general, the results obtained were very positive, demonstrating the possibility of totally or at least partially substitution of DOP, for some of the new plasticizers synthesized in this work.

**Key-words:** Soybean oil, modification, plasticizers, poly(vinyl chloride).

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP). FONTE: SILVA (2009).....	21
FIGURA 2 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA DO TRIACILGLICEROL (GRUPOS ACIL REPRESENTADOS POR ÁCIDOS PALMÍTICO, OLÉICO E LINOLÊNICO). FONTE: CHEN – ADAPTADO (2002).....	23
FIGURA 3 - PRINCIPAIS SETORES CONSUMIDORES DE TRANSFORMADOS PLÁSTICOS. FONTE: ABIPLAST (2014).....	26
FIGURA 4 - POLIMERIZAÇÃO DO CLORETO DE VINILA. FONTE: RODOLFO (2006) .....	27
FIGURA 5 - ESTRUTURA DO PVC. FONTE: CANEVAROLO (2006).....	29
FIGURA 6 - DEMANDA DE PVC. FONTE: ABIPLAST (2014).....	30
FIGURA 7 - INTERAÇÕES PVC-PLASTIFICANTE. FONTE: RODOLFO – ADAPTADO (2006).....	33
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP). FONTE: SILVA (2009).....	33
FIGURA 9 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA DO TRIACILGLICEROL (GRUPOS ACIL REPRESENTADOS POR ÁCIDOS PALMÍTICO, OLÉICO E LINOLÊNICO). FONTE: CHEN – ADAPTADO (2002).....	38
FIGURA 10 - ETAPAS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO TRIACILGLICEROL. FONTE: SAAD (2005).....	39
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA ETANÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS USANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO (R', R'' E R''') CORRESPONDE A C15 OU C17, SATURADO E/OU INSATURADO). FONTES: SANLI (2008); DIAS (2008); MORIN (2007); SCHUCHARDT, (1998) – ADAPTADO.....	40



FIGURA 12 - MECANISMO DA ETANÓLISE DOS TRIACILGLICERÓIS EM MEIO BÁSICO. FONTE: SCHUCHARDT – ADAPTADO (1998).....	41
FIGURA 13 - ESTRUTURA DO EPÓXI OU GRUPO EPÓXIDO. FONTE: O AUTOR (2014).....	42
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO. FONTES: SMITH (2009); SHARMA (2008); CAPANELLA (2008); KLAAS (1999) – ADAPTADO.....	43
FIGURA 15 - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DAS LIGAÇÕES DUPLAS NA FASE ORGÂNICA, COM A GERAÇÃO DE PERÁCIDO FÓRMICO NA FASE AQUOSA. FONTE: CAMPANELLA - ADAPTADO (2008 e 2006).....	44
FIGURA 16 - PROPOSTA PARA O MECANISMO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO PERÁCIDO FÓRMICO. FONTE: RUBIO (2005).....	45
FIGURA 17 - PROVÁVEL MECANISMO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO. FONTE: SHI (2005); ROCHA (2004).....	45
FIGURA 18 - MECANISMO DE EPOXIDAÇÃO BASEADO NA PROTONAÇÃO DO PERÁCIDO FÓRMICO. FONTE: SHI (2005).....	46
FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DAS MODIFICAÇÕES DO ÓLEO DE SOJA PARA SINTETIZAR OS PRODUTOS. FONTE: O AUTOR (2014).....	48
FIGURA 20 - MECANISMOS PARA A SÍNTESE DO OSEF. FONTE: O AUTOR (2014).....	60
FIGURA 21 - MECANISMOS PARA A SÍNTESE DO OSEF. FONTE: O AUTOR (2014).....	61
FIGURA 22 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS TRIACILGLICERÓIS EM MEIO BÁSICO. FONTES: SAMIOS (2009); MARTYANOV (2008); MEHER (2006); DEMIRBAS (2005); SAAD (2005); SCHUCHARDT (1998).....	63
FIGURA 23 - ETAPAS PARA SÍNTESE DO EEOSEF. FONTE: O AUTOR (2014).....	64

FIGURA 24 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EEOSEA. FONTE: O AUTOR (2014).....	65
FIGURA 25 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EEOSEB. FONTE: O AUTOR (2014).....	66
FIGURA 26 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP) E DO EEOSEB. FONTE: O AUTOR (2014).....	67
FIGURA 27 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EAOSE. FONTE: O AUTOR (2014).....	68
FIGURA 28 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	69
FIGURA 29 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $4000\text{ cm}^{-1}$ A $2800$ $\text{cm}^{-1}$ ) DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	70
FIGURA 30 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $1600\text{ cm}^{-1}$ A $600$ $\text{cm}^{-1}$ ) DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	71
FIGURA 31 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).....	72

- FIGURA 32 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).....73
- FIGURA 33 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $4000\text{ CM}^{-1}$  A  $2800\text{ CM}^{-1}$ ) DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURO DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).....73
- FIGURA 34 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).....74
- FIGURA 35 - ESPECTRO DE RMN  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) COM ATRIBUIÇÕES ESTRUTURAIS.....76
- FIGURA 36 - ESPECTRO EXPANDIDO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE).....77
- FIGURA 37 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE).....78
- FIGURA 38 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF).....79
- FIGURA 39 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR

ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF).....	80
FIGURA 40 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) SEM PURIFICAÇÃO COMPLETA.....	81
FIGURA 41 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	82
FIGURA 42 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	83
FIGURA 43 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS).....	85
FIGURA 44 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DO SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) COM ATRIBUIÇÕES ESTRUTURAIIS.....	86
FIGURA 45 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).....	87
FIGURA 46 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).....	88
FIGURA 47 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).....	89
FIGURA 48. ESPECTROS DE RMN $^1\text{H}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO	

COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) OBTIDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE REAÇÃO, A,B,C E D.....	90
FIGURA 49 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA).....	92
FIGURA 50 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).....	93
FIGURA 51 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).....	94
FIGURA 52 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).....	96
FIGURA 53 - REPRESENTAÇÃO DA ÚLTIMA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA PARA O EAOSE INDICANDO ONDE OCORREU E ONDE NÃO OCORREU A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.....	97
FIGURA 54 - ESPECTROS DE RMN DE $^{13}\text{C}$ E DEPT 135 DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).....	98
FIGURA 55 - ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E OLEATO DE ETILA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).....	99
FIGURA 56 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E OLEATO DE ETILA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).....	100

FIGURA 57 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ E DEPT 135 DO OEEF.....	100
FIGURA 58 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE SOJA (OS).....	102
FIGURA 59 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).....	103
FIGURA 60 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EEOS E DO ÓLEO DE SOJA (OS).....	105
FIGURA 61 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).....	106
FIGURA 62 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).....	107
FIGURA 63 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).....	108
FIGURA 64 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).....	109
FIGURA 65 - CROMATOGRAMA DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E DO OLEATO DE ETILA COM O GRUPO EPÓXIDO ABERTO PELO ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).....	111
FIGURA 66 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E DO OLEATO DE ETILA COM O GRUPO EPÓXIDO ABERTO PELO ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).....	112

- FIGURA 67 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE)..... 113
- FIGURA 68 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE)..... 114
- FIGURA 69 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE)..... 115
- FIGURA 70 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE)..... 116
- FIGURA 71 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB)..... 117
- FIGURA 72 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE)..... 118
- FIGURA 73 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE)..... 119
- FIGURA 74 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS)..... 120

FIGURA 75 - GRÁFICO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.....	125
FIGURA 76 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA OS PLASTIFICANTES OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE, ALÉM DO MATERIA DE PARTIDA OS.....	127
FIGURA 77 - CURVAS DE TENSÃO VS DEFORMAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES DE PVC PLASTIFICADO COM DOP, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE NA PROPORÇÃO DE 50 PCR.....	134



**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 - DADOS QUÍMICOS E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM QUATRO TIPOS DE ÓLEOS VEGETAIS.....	37
TABELA 2 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO USANDO ÁCIDO FÓRMICO E ACÉTICO.....	84
TABELA 3 - PORCENTAGEM DE GRUPO EPÓXIDO NO EEOSEA PARA DIVERSAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	91
TABELA 4 - DENSIDADE DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.....	121
TABELA 5 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.....	123
TABELA 6 - ÍNDICE DE ACIDEZ DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.....	124
TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE PVC PLASTIFICADO COM OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE (50 PCR).....	129
TABELA 8 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS FILMES DE PVC PLASTIFICADO COM OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE (50 PCR).....	132
TABELA 9 - COMPORTAMENTO COMPARATIVO PARA A TENSÃO NA RUPTURA E O ALONGAMENTO NA RUPTURA PARA PLACAS COM DOP, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE NA PROPORÇÃO DE 50 PCR.....	135

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS - The American Oil Chemist's Society

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR – Attenuated total reflectance

B5 - Mistura de 5 % de Biodiesel no Petrodiesel

CG - Cromatografia Gasosa

C<sub>8</sub> - Cadeia com Oito Átomos de Carbono – hidrocarbônica

°C – Graus Celsius

DEHP - Ftalato di 2-etilhexila

DOP - Ftalato de dioctila

DSC – Caloria exploratória diferencial

EAOSE – Ésteres alílicos do óleo de soja epoxidados

EEOS – Ésteres etílicos do óleo de soja

EEOSE – Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados

EEOSEA - Ésteres etílico e do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido com ácido acético

EEOSEF – Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico

EEOSEB - Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico

EUA - Estados Unidos da América

FDA - Food and Drug Administration

IA - Índice de Acidez

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MA - Massa da Amostra

MCV - Monômero Cloreto de Vinila

min - Minutos

MPa – Megapascal

OE – Oleato de etila

OEE – Oleato de etila epoxidado

OEEF – Oleato de etila epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico

OS – Óleo de soja

OSE – Óleo de soja epoxidado

OSEA – Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético

OSEF – Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico

pcr - Partes por Cem Partes de Resina

PVC - Poli(cloreto de vinila)

ppm – parte por milhão

RJ - Rio de Janeiro

RPM – Rotação por minutos

RS – Rio Grande do Sul

RMN <sup>1</sup>H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN <sup>13</sup>C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

SP - São Paulo

Tg – Temperatura de transição vítrea

TMS – Tetrametilsilano

UV – Ultravioleta

µm - Micrometro

VIS - Visível

VT - Volume Titulado

V/V – Volume/volume

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivos específicos.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Materiais plásticos – Generalidades.....	25
3.1.1. Poli(cloreto de vinila) – PVC.....	27
3.1.2. Plastificantes.....	30
3.2. Óleos vegetais.....	36
3.2.1. Monoésteres de óleos vegetais.....	38
3.2.1.1. Reação de transesterificação via catálise básica.....	40
3.2.2. Óleo vegetal epoxidado.....	41
3.2.2.1. Reação de epoxidação via perácido orgânico e posterior abertura do grupo epóxido.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Materiais.....	47
4.2. Métodos.....	47
4.2.1. Óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico – OSEF.....	49
4.2.2. Óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético – OSEA.....	50
4.2.3. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico – EEOSEF.....	50
4.2.4. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo	

époxido com ácido acético – EEOSEA.....	51
4.2.5. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo époxido com ácido benzóico – EEOSEB.....	51
4.2.6. Éster alílico do óleo de soja epoxidado – EAOSE.....	52
4.2.7. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV/RTA).....	53
4.2.8. Ressonância magnética nuclear (RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ).....	53
4.2.9. Cromatografia gasosa (CG).....	53
4.2.10. Índice de acidez.....	54
4.2.11. Análise da densidade.....	54
4.2.12. Análise da viscosidade cinemática.....	55
4.2.13. Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.2.14. Preparação das placas de PVC por calandragem.....	55
4.2.15. Preparação dos filmes de PVC por “ <i>casting</i> ”.....	56
4.2.16. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	56
4.2.17. Ensaio mecânico de tração.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1. Síntese dos plastificantes.....	58
5.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV/RTA).....	68
5.3. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	76
5.4. Cromatografia gasosa (CG).....	102
5.5. Densidade.....	121
5.6. Viscosidade.....	123
5.7. Índice de acidez.....	125
5.8. Análise termogravimétrica (TGA).....	128

5.9. Filmes de PVC por “ <i>casting</i> ” .....	130
5.10. Placas de PVC por calandragem.....	131
5.11. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	132
5.12. Ensaio mecânico de tração.....	134
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	136
7. ETAPAS FUTURAS.....	137
8. BIBLIOGRAFIA.....	138



## 1. INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo polímero mais consumido no Brasil, com 17 % do mercado (ABIPLAST, 2014). Essa estatística deve-se principalmente ao fato desse polímero ser muito versátil, ou seja, pode-se produzir artefatos com características totalmente diferentes que vão desde os materiais rígidos aos extremamente flexíveis. Isso é possível porque se pode adicionar ao PVC vários tipos de aditivos, tais como: cargas, plastificantes, antioxidantes, lubrificantes, corantes, retardantes de chama, estabilizantes entre outros, que têm como função alterar as propriedades físicas e mecânicas deste polímero. (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000). As aplicações do PVC vão desde tubos e perfis rígidos para a construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma (DEMIR, 2008; RODOLFO, 2006).

Nos últimos anos houve um avanço na produção do PVC, surgindo assim uma nova possibilidade de obtenção deste material. Este novo processo utiliza como matéria-prima produtos que são provenientes exclusivamente de fontes renováveis, não sendo mais dependentes do petróleo. Esse novo método de produção do PVC tem como matéria-prima o etanol de cana de açúcar e já é dominado e produzido pela Braskem e Solvay-Indupa (BRASKEM, 2013; INSTITUTO DO PVC, 2013).

De forma geral, plastificantes são substâncias com baixa massa molar que são adicionados antes do processamento do material polimérico, conferindo ao produto final uma diminuição da dureza e aumento da flexibilidade. Essa flexibilidade está diretamente relacionada à quantidade de plastificante adicionado: Via de regra, quanto mais plastificante, mais flexível será o produto final. Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes para PVC, cada qual com suas características e propriedades particulares. Dentre os mais utilizados, podem ser citados os fosfatados, os trimelitados, os diésteres alifáticos, os benzoatos, os poliméricos à base de poliésteres e os ftalatos, com destaque para estes últimos, os ftalatos, que são os mais utilizados na matriz de PVC (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

## Os produtos de PV

C flexíveis contêm em sua formulação plastificantes em concentrações variando de 30 a 70 pcr (pcr é parte por 100 partes, no caso de PVC) (DEMIR, 2008; RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000). Para exemplificar, um material contendo 30 pcr de plastificante, corresponde a dizer que foi adicionado 30 g do plastificante em 100 g de PVC.

A maioria dos ftalatos é do tipo  $C_8$ , possuindo, em média, oito átomos de carbono em cada cadeia carbônica presente na molécula. Nesta classe destaca-se o DOP ou DHEP (ftalato de dioctila, FIGURA 1), que é considerado o plastificante padrão da indústria de plásticos como o PVC. Entretanto, recentemente várias pesquisas indicaram uma possível toxicidade desse material. Devido a esse fato, nos últimos tempos o mercado consumidor passou a ter sérias restrições para o uso do DOP e até mesmo proibições na sua utilização em determinados produtos (HERREROS, 2013; CALDWELL, 2012; CHOI, 2012; MARCILLA, 2008; ZYGOURA, 2007; FANKHAUSER-NOTI, 2006; RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000; WICKSON, 1993).

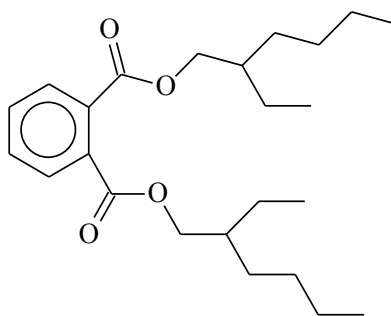


FIGURA 1 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP). FONTE: SILVA (2009)

Frente ao que foi dito, ao PVC de fonte renovável e à problemática do uso do DOP, pode-se destacar a procura por novas alternativas provenientes de fontes renováveis para substituir o uso desse plastificante (CHIELLINE, 2013). Assim, seria possível produzir materiais flexíveis exclusivamente de fontes renováveis, já que tanto o PVC quanto o plastificante teriam essa origem. Entre os materiais derivados de fontes renováveis pode-se destacar os óleos vegetais, que são matérias-primas conhecidas

para a indústria em diversos segmentos (WASKITTOAJI, 2013; WONGTSCHOWSKI, 2011).

Os óleos vegetais podem ser modificados por inúmeras rotas sintéticas, gerando assim produtos com diferentes características. Dentro deste contexto vislumbra-se a possibilidade de algum derivado dos óleos vegetais ser compatível com a matriz de PVC e, com isso, que possa servir como plastificante, sendo atóxico e conferindo flexibilidade ao material final (PATIL, 2009; DIAS, 2008; RASHID, 2008; CARVALHO, 2003).

Os óleos vegetais são compostos por ácidos graxos que são encontrados na forma associada. Neste caso, são ligados covalentemente para formar a classe de compostos orgânicos denominados de acilglicerídeos. Os acilglicerídeos representam uma das principais fontes de ésteres de ácidos graxos na natureza. São compostos químicos formados pela condensação entre diferentes tipos de ácidos graxos e o glicerol. Estes compostos podem ser classificados em mono-, di- ou triacilgliceróis, dependendo do número de moléculas de ácido graxo que se associam ao glicerol. É importante salientar que os triacilgliceróis podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (FIGURA 2) (WASKITTOAJI, 2013; GUERRA, 2010; CARVALHO, 2003).

Os óleos vegetais também contêm outros componentes lipídicos que não são classificados como acilglicerídeos (ou componentes não-glicerídicos), como, por exemplo, os fosfatídeos. A presença destes componentes não-glicerídicos está associada ao tipo de matéria-prima e às condições nas quais o material lipídico foi produzido ou processado. De modo geral, os óleos vegetais brutos contêm cerca de 5 % de componentes não-glicerídicos, enquanto que óleos refinados apresentam menos de 2 % desta classe de componentes lipídicos (MORETTO, 1989).

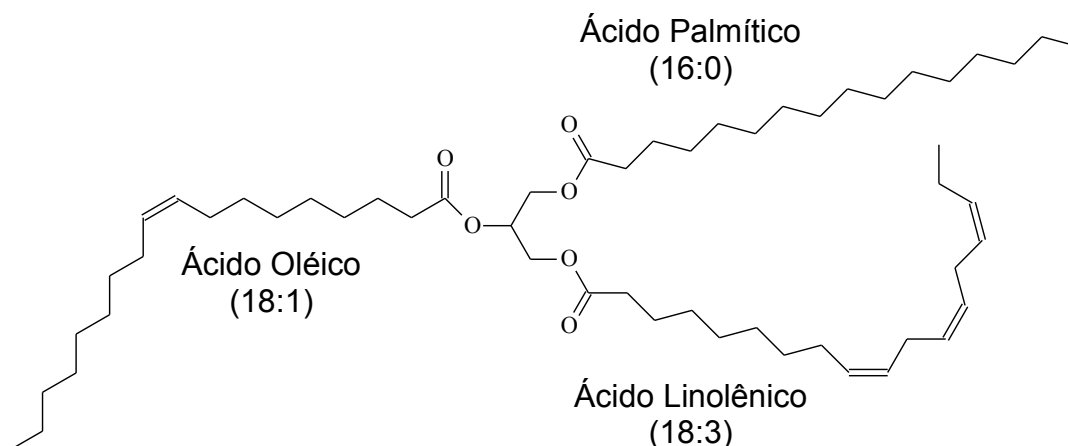


FIGURA 2 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA DO TRIACILGLICEROL (GRUPOS ACIL REPRESENTADOS POR ÁCIDOS PALMÍTICO, OLÉICO E LINOLÊNICO). FONTE: CHEN – ADAPTADO (2002)

A motivação para nosso trabalho realizado nos últimos anos foi de produzir plastificantes para o PVC de origem vegetal e que possam ser atóxicos. Isso nos possibilitaria produzir artefatos de PVC flexíveis que sejam 100 % de origem renovável, ou seja, tanto o PVC quanto o plastificante de origem vegetal. É importante citar que 57 % da constituição do PVC é obtida a partir de insumos provenientes do sal marinho ou sal da terra (salgema), fontes praticamente inesgotáveis de matéria-prima, mas que não são vegetais (TACIDELLI, 2009; YONG-ZHONG, 2008; RODOLFO, 2006).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é produzir novos plastificantes pelas modificações nas ligações duplas presentes nas moléculas de triacilgliceróis do óleo de soja e seus ésteres etílicos e alílicos. Essas modificações podem alterar a polaridade da molécula,

o que pode contribuir com a compatibilização desses materiais com a matriz de PVC e causar um efeito plastificante.

## 2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar ésteres etílicos e alílicos via catálise alcalina homogênea, a partir do óleo de soja.
- Promover a epoxidação dos ésteres etílicos, alílicos e do óleo de soja com perácido orgânico, empregando diversas condições de reação.
- Promover a abertura do grupo epóxido usando os ácidos fórmico, acético e benzóico, empregando diversas condições de reação.
- Caracterizar os produtos das reações por técnicas analíticas convencionais.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos produtos das reações.
- Obter filmes e placas de PVC puro e/ou plastificado com os produtos das reações por “*casting*” e/ou por calandragem.
- Caracterizar as composições (filmes e placas) por meio de análise mecânica e análise térmica.
- Comparar os resultados obtidos com as composições utilizando o plastificante convencional (DOP - ftalato de dioctila).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Materiais plásticos - Generalidades

Nas últimas décadas, avanços tecnológicos extraordinários na área de química de polímeros têm levado ao aparecimento de inúmeros materiais plásticos com excelente desempenho e baixo custo de produção. No entanto, estes materiais ainda são majoritariamente de origem petroquímica, o que tem permitido a manutenção de uma produção contínua e crescente a preços competitivos. Mais recentemente, várias pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de substituir os materiais petroquímicos por outros de caráter renovável, com o intuito de atribuir uma maior sustentabilidade ambiental aos processos de produção (BRASKEM, 2013; WONGTSCHOWSKI, 2011; INSTITUTO DO PVC, 2013).

No Brasil, a indústria de polímeros já adquiriu importante status em termos de produção e expressão internacional em alguns setores, estando, atualmente, presente nos setores de calçados, resinas, tintas, embalagens, têxteis, tubos para conexões, entre outros. Desde o desenvolvimento das primeiras aplicações nestes diferentes nichos de mercado, os polímeros vêm sendo utilizados com inúmeras vantagens na fabricação de uma grande variedade de artefatos, conferindo-lhes propriedades mecânicas e físico-químicas muito superiores. Assim, os polímeros mantêm e garantem a atual supremacia que detêm perante outros tipos de materiais ditos convencionais (ABIPLAST, 2014; RODOLFO, 2006).

Na segmentação do mercado brasileiro de plásticos, a grande maioria, pois juntos detêm 47 %, é voltada para os setores da construção civil, alimentos e bebidas e automotivos. Outros setores importantes que juntos correspondem mais 33 % desta segmentação e, portanto, possuem uma parcela significativa do mercado são: de plásticos e borrachas, de papel, celulose e impressão, da agricultura, de máquinas e equipamentos e de móveis. Já os setores de eletrodomésticos, têxtil, químico e de

calçados correspondem, juntos, a apenas 4 % deste mercado, sendo que cada um tem apenas 1 % do segmento (FIGURA 3) (ABIPLAST, 2014).

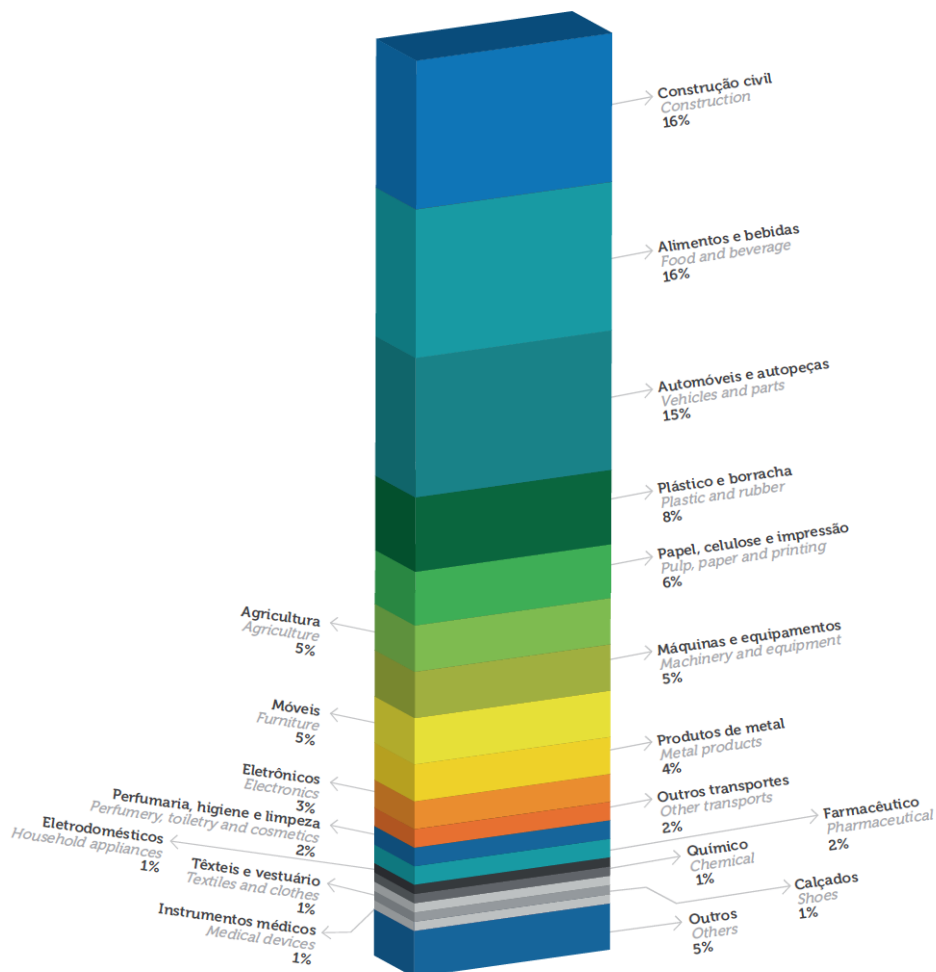


FIGURA 3 - PRINCIPAIS SETORES CONSUMIDORES DE TRANSFORMADOS PLÁSTICOS. FONTE: ABIPLAST (2014)

Aliado ao crescente mercado dos plásticos e de outros materiais poliméricos de aplicação na engenharia está o mercado de seus aditivos. A justificativa deve-se ao fato da grande maioria dos materiais poliméricos necessitarem de aditivos para a melhoria de suas propriedades. Os tipos e as respectivas quantidades dos aditivos

dependem da natureza do material polimérico, do processo de transformação e das propriedades finais desejadas (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

### 3.1.1. Poli(cloreto de vinila) - PVC

O desenvolvimento do PVC teve início em 1835, quando Justus Von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MCV), um gás de propriedades interessantes cujo ponto de ebulição foi determinado como sendo igual a  $-13,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O primeiro registro da polimerização do MCV e da obtenção do PVC ocorreu em 1872, quando E. Baumann detalhou a mudança do aspecto do gás MCV induzido pela luz para um produto sólido branco, que imaginou ser um isômero do monômero de origem (SUMMERS, 1996; DONATO, 1972). O esquema para a obtenção do PVC a partir de seu monômero é mostrado na FIGURA 4 (RODOLFO, 2006).

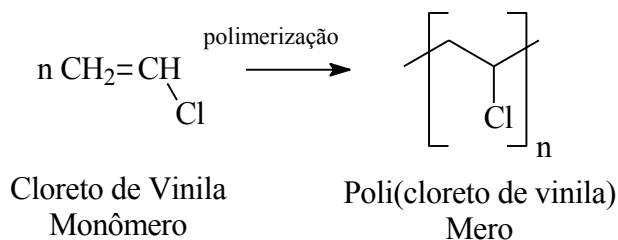


FIGURA 4 - POLIMERIZAÇÃO DO CLORETO DE VINILA. FONTE: RODOLFO (2006)

A produção comercial do PVC teve início nos Estados Unidos nos anos 20. Os alemães conseguiram produzi-lo nos anos 30, enquanto que a produção britânica teve início apenas nos anos 40. No Brasil, a produção comercial iniciou em 1954 em uma planta construída mediante a associação da B. F. Goodrich (EUA) e das indústrias Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia desenvolvida pela primeira (RODOLFO, 2006; SUMMERS, 1996).



Analisando a estrutura molecular do PVC, 57 % de sua composição é obtida a partir de insumos provenientes do sal marinho ou sal da terra (salgema), fontes praticamente inesgotáveis de matéria-prima, e somente 43 % de insumos são provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural (TACIDELLI, 2009; YONG-ZHONG, 2008; RODOLFO, 2006).

Várias técnicas de polimerização têm sido empregadas para a obtenção do PVC e, dentre elas, as mais comumente utilizadas são as baseadas na polimerização em emulsão, em micro-emulsão e em suspensão. A polimerização em suspensão é atualmente responsável por aproximadamente 80 % da produção mundial do PVC. Neste processo, o MCV é disperso em uma fase aquosa contínua sob agitação vigorosa, na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150  $\mu\text{m}$ , na presença de um colóide protetor também chamado de dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado para que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo via radicais livres, obtendo assim o PVC (RODOLFO, 2006; WICKSON, 1993).

Recentemente, uma alternativa inovadora foi proposta para a substituição do petróleo no processo de obtenção do PVC. A Solvay-Indupa está implementando uma tecnologia de produção baseada em etanol de cana-de-açúcar para a produção deste polímero. Atualmente a Braskem já produz em escala industrial, com a instalação da fábrica em Triunfo (RS), o PVC de origem vegetal. Com isso, colocou no mercado o primeiro plástico (commodities) 100 % derivado de recursos renováveis (do sal marinho e da cana-de-açúcar), consistindo sem dúvida, em uma importante etapa na direção da sustentabilidade ambiental da cadeia de produção deste polímero (MAGNABOSCO, 2014; INSTITUTO DO PVC, 2013).

O PVC é caracterizado como um material de aplicação de ciclo de vida longo, ou seja, aplicações nas quais o tempo de vida útil do produto, antes de seu descarte, é maior que 20 anos (RODOLFO, 2006). O PVC também é um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, o que permite a sua utilização em situações onde esta característica é desejada, como por exemplo, em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros e/ou revestimentos residenciais. Além disso, devido à sua estereoquímica e ao grande momento dipolar da ligação entre o cloro e o carbono, a

macromolécula de PVC é relativamente polar (FIGURA 5), o que permite a sua mistura com uma gama maior de aditivos do que qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas às diferentes aplicações (CANEVAROLO, 2006; RODOLFO, 2006; SUMMERS, 1996).

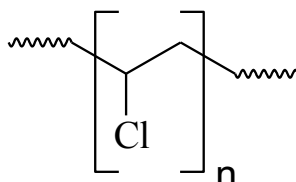


FIGURA 5 - ESTRUTURA DO PVC. FONTE: CANEVAROLO (2006)

O PVC também é considerado como o mais versátil dentre os plásticos. Devido à sua necessidade de ser formulado mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido até o extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para a construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma (DEMIR, 2008; RODOLFO, 2006).

Dadas as suas propriedades, é natural que o PVC seja um dos polímeros mais consumidos em todo o mundo e o segundo mais consumido no Brasil, com 17 % do mercado de termoplásticos (ABIPLAST, 2014; PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING, 2014; VINHAS, 2005). Como já foi dito o PVC está disposto em vários segmentos do mercado, desde a aplicação na construção civil passando por bens de consumo e infra-estrutura até o setor de alimentos. Uma representação esquemática da demanda de PVC está representada na FIGURA 6.

Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com estas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos em acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres (RODOLFO, 2006).

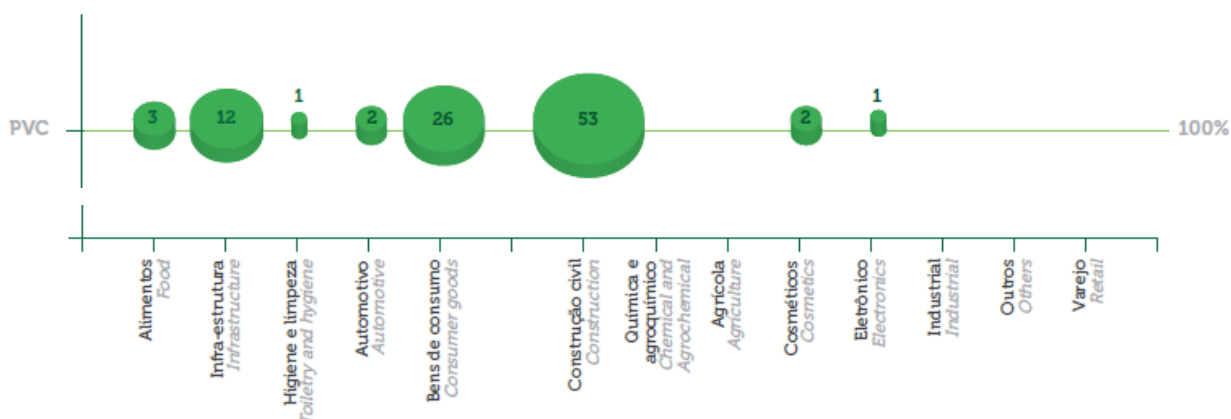


FIGURA 6 - DEMANDA DE PVC. FONTE: ABIPLAST (2014)

### 3.1.2. Plastificantes

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define os plastificantes como “substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. A ação de um plastificante modifica importantes propriedades do material base podendo reduzir a viscosidade, a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade no estado fundido.” Para fins práticos, os plastificantes podem ser definidos como toda substância que, incorporada a um polímero, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade (RODOLFO, 2006).

Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. Por meio do controle de algumas variáveis, tais como a escolha adequada do plastificante e a sua concentração, é possível desenvolver materiais desde os totalmente rígidos até os flexíveis. Estes fenômenos são decorrentes da adição de um plastificante e de sua afinidade com o polímero (RABELLO,

2000). Logo, para que um plastificante seja adequadamente aplicado, é extremamente importante que este seja compatível com o polímero-base e que seja estabelecida uma proporção entre os componentes para adequar a composição final a uma determinada aplicação. Essa compatibilidade pode ser definida como sendo uma função da atração relativa entre o polímero e o plastificante, pois, quando se adiciona um plastificante líquido a um polímero e existe afinidade entre ambos, ocorre uma dispersão molecular, isto é, o polímero incha no plastificante e, em seguida, como qualquer processo de solubilização, forma-se uma “solução verdadeira” (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000; MIDIO, 2000). Portanto, uma das características mais importantes de um plastificante é sua compatibilidade com a matriz, o que leva à proposta de classificação destes materiais como sendo primários ou secundários. Os plastificantes primários são os que possuem alta compatibilidade com o polímero, promovendo sua rápida gelificação, mostrando um excelente poder plastificante. Não há necessidade de misturá-los com outros plastificantes e podem ser usados em grandes quantidades (geralmente até acima de 150 partes por cem partes de resina), sem a ocorrência de problemas de separação de fases. Já os plastificantes secundários possuem uma boa compatibilidade com a matriz e exercem menor influência em sua gelificação. São geralmente utilizados em misturas com os plastificantes primários, visando à obtenção de propriedades específicas ou a substituição de parte do plastificante primário, reduzindo o custo da formulação (RODOLFO, 2006).

Quanto à estrutura química, os plastificantes podem ser classificados como monoméricos ou poliméricos. A utilização do termo monomérico pode ser controversa, uma vez que nem todas as substâncias pertencentes a esse grupo são monômeros no sentido usual (que geram a unidade de repetição de um polímero). Esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com massa molar de até 500 g/mol. Já os plastificantes poliméricos mais utilizados são os da classe dos poliésteres, sendo que estes são polímeros por ter unidade de repetição. Entretanto, alguns ésteres complexos, óleos epoxidados e macromoléculas que não possuem uma unidade de repetição definida também são classificados nesta categoria (RABELLO, 2000).

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve possuir algumas propriedades que podem ser classificadas, de maneira geral, como essenciais e desejáveis. Dentro da classe das características essenciais encontra-se a permanência, que está relacionada com (a) a volatilidade, (b) a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros, e (c) a resistência à exsudação, ou seja, à migração para a superfície. Ainda dentro das características essenciais, tem-se a compatibilidade, que é dependente da polaridade da molécula do plastificante (FIGURA 7) e de sua configuração molecular, e a eficiência, que está relacionada ao poder de solvatação do mesmo. Quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero, ou seja, para se alcançar determinada dureza, a quantidade de plastificante necessária será tanto menor quanto maior a sua eficiência ou poder de solvatação (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

Já dentro das características desejáveis dos plastificantes, podem ser citadas a baixa volatilidade, a baixa toxicidade, a ausência de odor e cor, a alta resistência térmica e aos raios UV e o baixo custo de processamento. Algumas características aqui classificadas como desejáveis podem ser essenciais, dependendo da aplicação. Por exemplo, na produção de embalagens para alimentos, é essencial que o aditivo seja atóxico e não possua odor (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

A FIGURA 7 representa esquematicamente a interação das moléculas de PVC entre si e com a presença de um plastificante à base de ftalato. Nesta ilustração, pode ser observado o efeito de atenuação das interações dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas, devido à presença da molécula de plastificante que, por sua vez, também interage com o polímero. Como consequência da incorporação do plastificante ocorre um aumento na distância entre as cadeias, dando ao material um caráter flexível cuja intensidade depende da quantidade de plastificante incorporado (MELO, 2007).

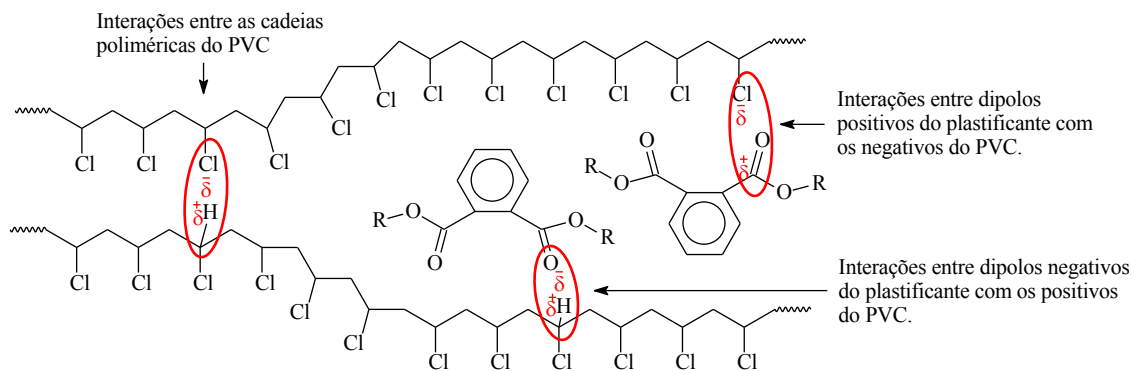


FIGURA 7 - INTERAÇÕES PVC-PLASTIFICANTE. FONTE: RODOLFO – ADAPTADO (2006)

Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes para PVC, cada qual com suas características e propriedades particulares. Dentre os mais utilizados, podem ser citados os fosfatados, os trimelitatos, os diésteres alifáticos, os benzoatos, os poliméricos à base de poliésteres e, novamente, os ftalatos. A maioria dos ftalatos é de uso geral e do tipo C<sub>8</sub>, possuindo, em média, oito átomos de carbono em cada cadeia carbônica presente na molécula. Nesta classe destaca-se o DOP (ftalato de dioctila, FIGURA 8), que é considerado o plastificante padrão da indústria de plásticos como o PVC (MELO, 2007; RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

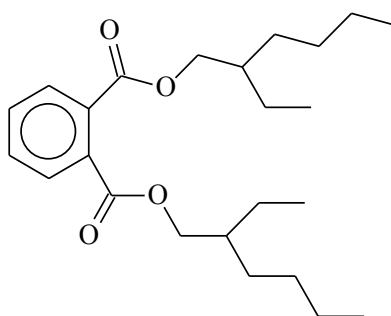


FIGURA 8 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP). FONTE: SILVA (2009)

Em face das propriedades que conferem ao produto, a produção e consumo dos plastificantes usuais também deve ser considerada quando da análise da produção e consumo anuais do PVC. Dados revelam que o consumo industrial de plastificantes está avaliado em torno de 6 milhões de toneladas/ano (PLÁSTICO MODERNO, 2014),

sendo que, destes, os ftalatos figuram entre os mais empregados. Estes produtos são utilizados em diferentes proporções, proporcionando boas características ao produto e podendo ser empregados em vários processos de transformação, incluindo extrusão, injeção, moldagem rotacional e calandragem, entre outros (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000; MIDIO, 2000).

Apesar das grandes vantagens associadas ao seu uso, várias controvérsias têm surgido nos últimos anos sobre a possível toxicidade dos ftalatos, destacando-se, nesta análise, o ftalato de dioctila (DOP). Tal fato foi agravado pela evidência de que o DOP pode sofrer migração para o meio de contato a partir da matriz de PVC, o que inviabiliza a sua utilização em embalagens que mantêm contato direto com alimentos. Neste sentido, é importante salientar que, justamente por não estarem ligados quimicamente ao polímero, mas inseridos na matriz por meio de interações favoráveis, a extração de plastificantes como o DOP é favorecida sempre que o material extrator (ou o produto em contato com o material plastificado) apresentar alguma afinidade pela estrutura química do plastificante (MARCILLA, 2008; ZYGOURA, 2007; FANKHAUSER-NOTI, 2006; WICKSON, 1993).

Dentro desse contexto, muitos estudos realizados demonstraram que o DOP pode migrar para alimentos, ou mesmo para medicamentos em contato com materiais hospitalares feitos com PVC plastificado (MELLO, 2010; MARCILLA, 2008). Foi comprovado que o DOP possui um potencial carcinogênico e histogênico mais acentuado que outros plastificantes, além de estar relacionado a outras disfunções hormonais provocada pela sua presença no organismo humano (FONG, 2014; KELLER, 2009; HU, 2009; EVEILLARD, 2009; WAHL, 2004; LAU, 2000; WAHL, 1999). Outros estudos disponíveis na literatura também relatam essa possível toxicidade dos plastificantes, principalmente o DOP (SEO, 2004; BERNAL, 2002; GRAY, 2000; DEISINGER, 1998).

Vale ressaltar que o contato direto dos consumidores com os produtos à base de PVC plastificado com DOP não está apenas restrito aos produtos domiciliares, mas também aos artefatos presentes no ambiente de trabalho, como hospitais, laboratórios de manipulação, postos de saúde, estabelecimentos comerciais e escolas, dentre

outros. Atualmente, o PVC plastificado vem fazendo parte de formulações para o acondicionamento de cosméticos, de pesticidas, de insumos para a construção civil e para a confecção de brinquedos, além de aplicações na preparação de lubrificantes, adesivos, filmes e outros itens relevantes (ABIPLAST, 2014; FRANKHAUSER-NOTI, 2006; WAHL, 1999).

Pacientes hemofílicos, que se submetem a sucessivas sessões de hemodiálise, compõem um dos principais grupos de risco quanto à possível intoxicação por DOP. Estes pacientes têm seu sangue exposto por longos períodos às tubulações de PVC que apresentam em torno de 40 % de plastificante. Wahl (1999) demonstrou a presença de DOP no plasma de pacientes de hemodiálise, juntamente com um de seus principais metabólitos, a 4-heptanona. A concentração média encontrada por Wahl (2004) deste metabólito no plasma destes pacientes foi de  $95,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ , valor este muito superior ao encontrado no plasma de pacientes utilizados como controle, que foi de  $10,4 \mu\text{g.L}^{-1}$  (WAHL, 2004).

Diante das consequências eventualmente associadas ao uso indiscriminado do DOP, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determinou, pela da Resolução No. 105 de 19/05/1999, o uso de, no máximo 3 %, deste plastificante em filmes para embalagens que mantenham contato direto com alimentos cuja concentração de gordura seja superior a 5 % (ANVISA, 1999).

Apesar de ainda não haver uma interpretação consensual sobre as consequências do uso indiscriminado do DOP, vários usuários e produtores de PVC vêm demonstrando uma preocupação crescente com as perspectivas de expansão do uso do PVC plastificado. Assim, substâncias de outra natureza ou composição química têm sido propostas para a substituição do DOP. Um exemplo disso foi publicado na revista online *Plastics Additives & Compounding* (2013), dando conta de que a indústria norte-americana “Sylvin Technologies” introduziu no mercado uma série de produtos livres de ftalatos, atendendo, assim, aos padrões exigidos pela FDA. Portanto, isso demonstra um novo segmento de pesquisa que vem ganhando força, ou seja, a procura de novos e eficientes plastificantes de caráter renovável, de alta biodegradabilidade e que sejam atóxicos para o uso seguro em composições com



PVC.

### 3.2. Óleos vegetais

Os óleos vegetais têm um papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como as vitaminas A, D, E e K (CLAUSS, 1996). Também são fontes de ácidos graxos essenciais como o linolênico, o linoléico e o araquidônico e contribuem para a palatabilidade dos alimentos. São substâncias hidrofóbicas que pertencem à classe química dos lipídeos, cujas estruturas químicas permitem a realização de inúmeras modificações, como é o caso da transesterificação (CASTRO, 2004).

Os óleos vegetais contêm ácidos graxos lineares que diferem entre si pelo número de carbonos e também pela presença de ligações duplas em sua cadeia hidrofóbica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de monoinsaturados ou poli-insaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Essas duplas podem, ainda, gerar isômeros *cis* ou *trans*. É interessante destacar que, na natureza, dificilmente são encontrados ácidos graxos ou seus derivados em isomeria *trans* (GUERRA, 2010). De fato, estes compostos, largamente conhecidos como prejudiciais à saúde, são produzidos naturalmente durante o processamento dos óleos, como na hidrogenação de óleos e gorduras para a fabricação de margarinas. Além disso, os ácidos graxos mono- ou poli-insaturados podem diferir entre si pela posição da(s) dupla(s) ligação(ões) (CLAUSS, 1996; MORETTO, 1989). A porcentagem dos principais ácidos graxos de quatro diferentes tipos de óleos vegetais está exemplificada na TABELA 1, na qual os números referentes à estrutura correspondem ao número total de carbonos e ao número total de ligações duplas presentes na molécula, respectivamente.

TABELA 1 - DADOS QUÍMICOS E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM QUATRO TIPOS DE ÓLEOS VEGETAIS.

Ácido Graxo			Óleo Vegetal			
Nome	Estrutura*	Fórmula	Soja	Girassol	Canola	Milho
Mirístico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	0,1 %	0%	0%	0%
Palmítico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	10,5 %	7,0%	5,1%	11,5%
Estearico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	3,2%	3,3%	2,2%	2,2%
Oléico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	22,3%	14,3%	57,7%	26,6%
Linoléico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	54,5%	75,4%	22,5%	58,7%
Linolênico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	8,3%	0%	6,9%	0,8%
Araquídico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	0,2%	0%	0%	0,2%
Gadolênico	20:1	$C_{20}H_{38}O_2$	0,9%	0%	0%	0%

FONTE: SONNTAG (1979)

\* (Número de carbonos na cadeia):(número de ligações duplas)

Os ácidos graxos são encontrados na natureza nas formas não associada (ácidos graxos livres) e associada. Neste último caso, são ligados covalentemente para formar outras classes de compostos orgânicos. Neste sentido, os acilglicerídeos representam uma das principais fontes de ésteres de ácidos graxos na natureza. São compostos químicos formados pela condensação entre diferentes tipos de ácidos graxos e o glicerol. Estes compostos podem ser classificados em mono-, di- ou triacilgliceróis (FIGURA 9), dependendo do número de moléculas de ácido graxo que se associam ao glicerol. É importante salientar que os triacilgliceróis podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (GUERRA, 2010; SHASHIDHARA, 2010; CARVALHO, 2003).

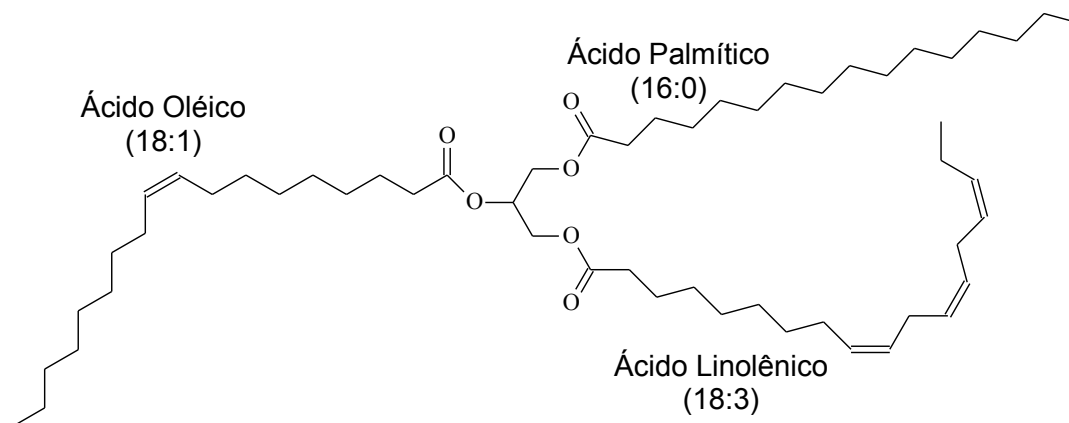


FIGURA 9 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA DO TRIACILGLICEROL (GRUPOS ACIL REPRESENTADOS POR ÁCIDOS PALMÍTICO, OLÉICO E LINOLÊNICO). FONTE: CHEN – ADAPTADO (2002)

Os óleos vegetais também contêm outros componentes lipídicos que não são classificados como acilglicerídeos (ou componentes não-glicerídicos), como, por exemplo, os fosfatídeos. A presença destes componentes não-glicerídicos está associada ao tipo de matéria-prima e às condições nas quais o material lipídico foi produzido ou processado. De modo geral, os óleos vegetais brutos contêm cerca de 5 % de componentes não-glicerídicos, enquanto que óleos refinados apresentam menos de 2 % desta classe de componentes lipídicos (MORETTO, 1989).

### 3.2.1. Monoésteres de óleos vegetais

A estrutura majoritária que compõe os óleos vegetais pode ser modificada, ou seja, os triacilgliceróis podem sofrer alcoólise, geralmente na presença de um álcool monohidroxilado, por três reações consecutivas e reversíveis, formando os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários além dos monoésteres e a glicerina como produtos finais e principais (FIGURA 10) (ZHANG, 2003). A estequiometria requer 1 mol de triacilglicerol para 3 mols de álcool, mas, devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para promover um aumento no

rendimento na produção dos monoésteres. Assim, os triésteres de ácidos graxos (triacilgliceróis) que compõem os óleos vegetais são convertidos em monoésteres (DIMIRBAS, 2008; RASHID, 2008; DIAS, 2008; SAAD, 2005).

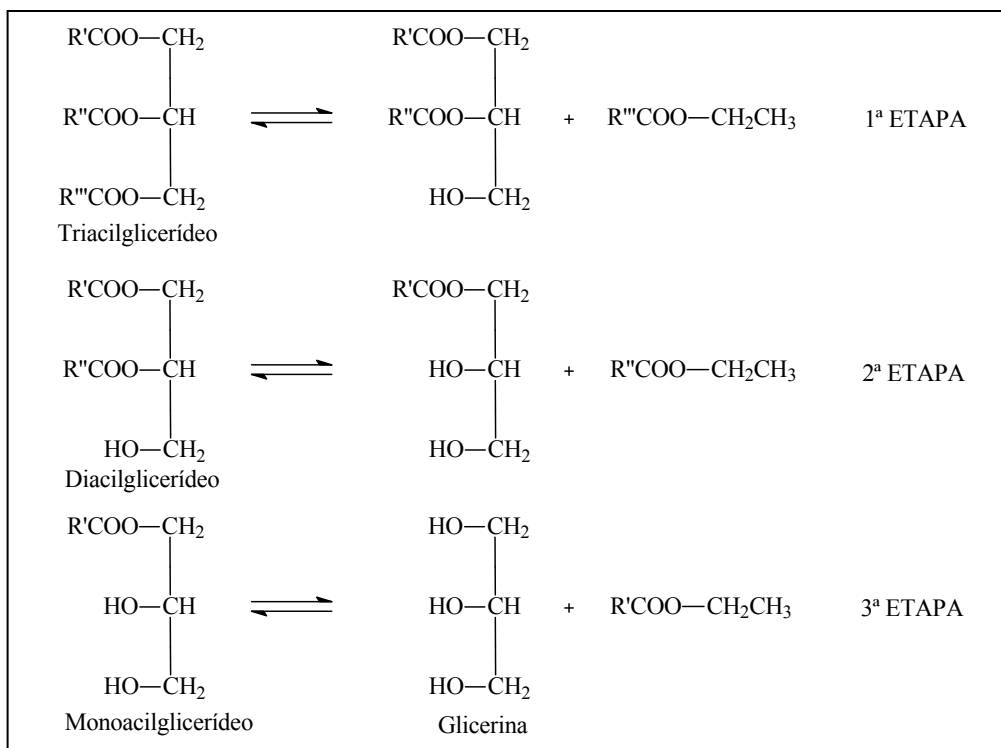


FIGURA 10 - ETAPAS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO TRIACILGLICEROL. FONTE: SAAD (2005)

Dependendo das especificações finais o produto desta alcoólise pode ser denominado como biodiesel, pois, segundo a definição da “American Society for Testing and Materials” (ASTM D 6751) biodiesel é a mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos oriundos de fontes renováveis como o óleo vegetal ou gordura animal (LOIS, 2007; ZHANG, 2003). Portanto, os monoésteres podem ser usados em substituição parcial ou total ao diesel do petróleo.

### 3.2.1.1. Reação de transesterificação via catálise básica

O processo mais comumente utilizado para a produção de monoésteres graxos (biodiesel) a partir de óleos e gorduras é a transesterificação metílica (ou metanolise) em meio alcalino, no qual se utilizam os hidróxidos de sódio ou de potássio como catalisadores. Esse tipo de reação é preferido por seu baixo custo e alto nível de conversão dos triacilgliceróis em monoésteres (DEMIRBAS, 2008; MORIN, 2007; SCHUCHARDT, 1998). No entanto, é importante salientar que a transesterificação etílica (ou etanolise) também pode ser utilizada na produção de biodiesel, mas o processo de produção exige, como desvantagem, um maior controle das condições de reação (RINALDI, 2007; KUCEK, 2007). A reação genérica de transesterificação em meio alcalino está representada na FIGURA 11.

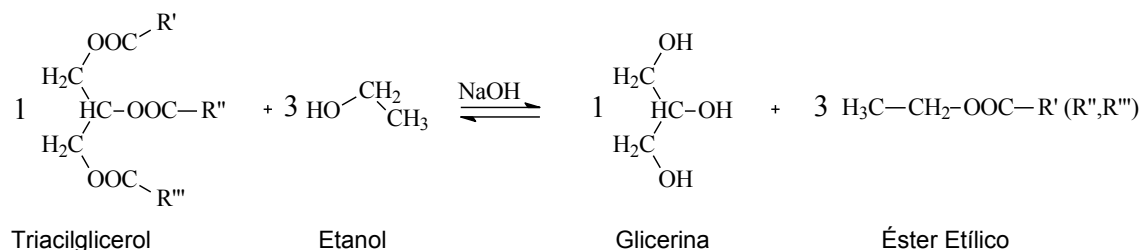


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA ETANÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS USANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO (R', R'' E R''' CORRESPONDEM A C15 OU C17, SATURADO E/OU INSATURADO). FONTES: SANLI (2008); DIAS (2008); MORIN (2007); SCHUCHARDT, (1998) - ADAPTADO

O mecanismo da etanolise em meio alcalino de óleos e gorduras está representado na FIGURA 12. Inicialmente, o NaOH (B<sup>-</sup>) é adicionado ao etanol para produzir o ânion etóxido e a base protonada (1). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do etóxido ao carbono da carbonila do triacilglicerol (2). Com isso, o par de elétrons da ligação dupla é deslocado para o oxigênio carbonílico que, em seguida, desloca-se para formar a ligação insaturada e simultaneamente há uma cisão heterolítica entre a ligação do carbono carbonílico e o oxigênio glicerídico,

transformando o restante da molécula do triacilglicerol em um grupo abandonador. Os resultados deste mecanismo são a formação de uma molécula de éster etílico (2) e uma molécula de diacilglicerídeo (3). Por fim, ocorre a desprotonação do BH, regenerando a espécie ativa que, por sua vez, pode reagir com outra molécula de etanol, iniciando outro ciclo do mecanismo catalítico. Os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura de ésteres etílicos e glicerina (SAMIOS, 2009; MARTYANOV, 2008; SAAD, 2005; SCHUCHARDT, 1998).

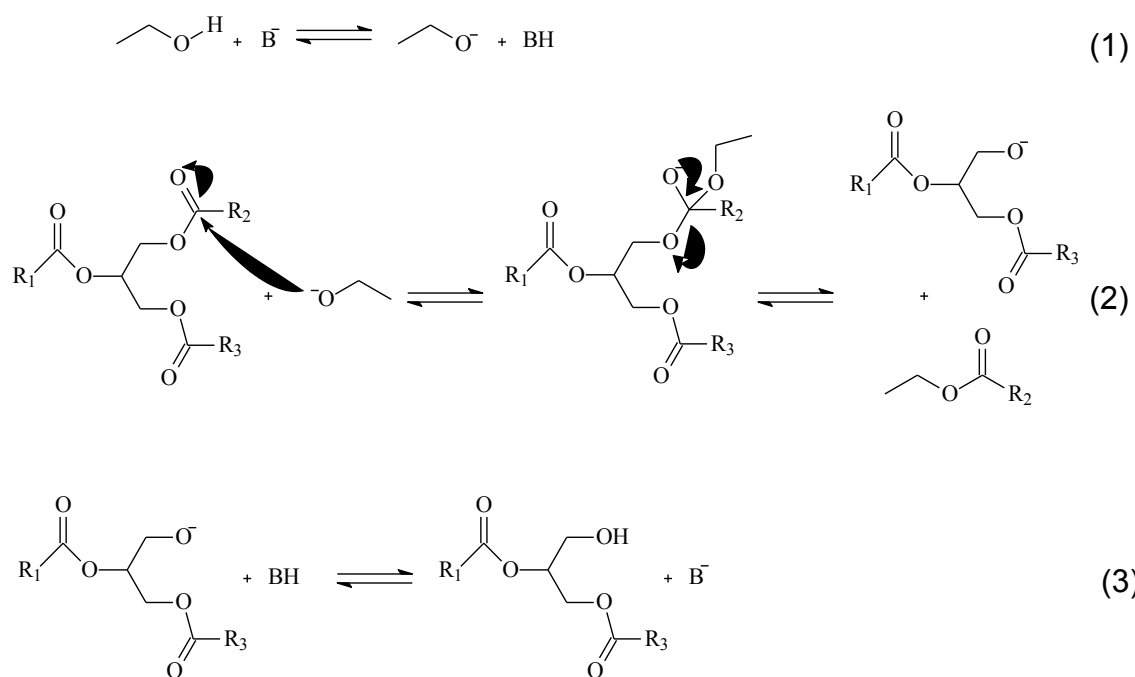


FIGURA 12 - MECANISMO DA ETANÓLISE DOS TRIACILGLICERÓIS EM MEIO BÁSICO. FONTE: SCHUCHARDT – ADAPTADO (1998)

### 3.2.2. Óleo vegetal epoxidado

Óleos vegetais epoxidados são produzidos a partir da reação de perácidos orgânicos com triacilgliceróis insaturados, tais como os presentes nos óleos de soja, de

girassol e de linhaça, formando um grupamento epóxi, ou grupo epóxido, na estrutura do material graxo. Por se tratar de um produto derivado de uma mistura de substâncias de ocorrência natural, não é possível definir uma estrutura química precisa para os óleos vegetais epoxidados, cujas propriedades permitem sua aplicação direta como plastificantes para o PVC. Neste sentido, suas características de resistência à extração e de migração para o meio (exsudação) são comparáveis às exibidas por plastificantes primários de menor massa molar (RODOLFO, 2006). A estrutura do grupo epóxi pode ser observada na FIGURA 13, na qual, R e R' podem ser considerados como sendo cadeias carbônicas.

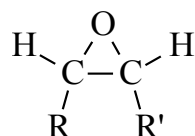


FIGURA 13 - ESTRUTURA DO EPÓXI OU GRUPO EPÓXIDO. FONTE: O AUTOR (2014)

Um dos aspectos mais importantes a ser considerado na determinação da qualidade dos óleos vegetais epoxidados é o teor de grupamentos epoxídicos pois, a princípio; quanto maior este teor, maior a compatibilidade e melhor a permanência do produto na resina de PVC. Estes plastificantes também são de interesse especial para a indústria de PVC, pois podem atuar como estabilizantes térmicos e/ou foto-estabilizantes (RABELLO, 2000).

### 3.2.2.1. Reação de epoxidação via perácido orgânico e posterior abertura do grupo epóxido

A reação de epoxidação via perácido orgânico vem sendo estudada há muito tempo, e esta promove a adição de um oxigênio às ligações duplas (ligações duplas, C=C) de determinado substrato. Assim, o produto da reação de epoxidação apresenta um grupo epóxido como resultado da adição do oxigênio às ligações duplas, conforme

mostrado na FIGURA 14 (SMITH, 2009; SHARMA, 2008; CAPANELLA, 2008; KLAAS, 1999).

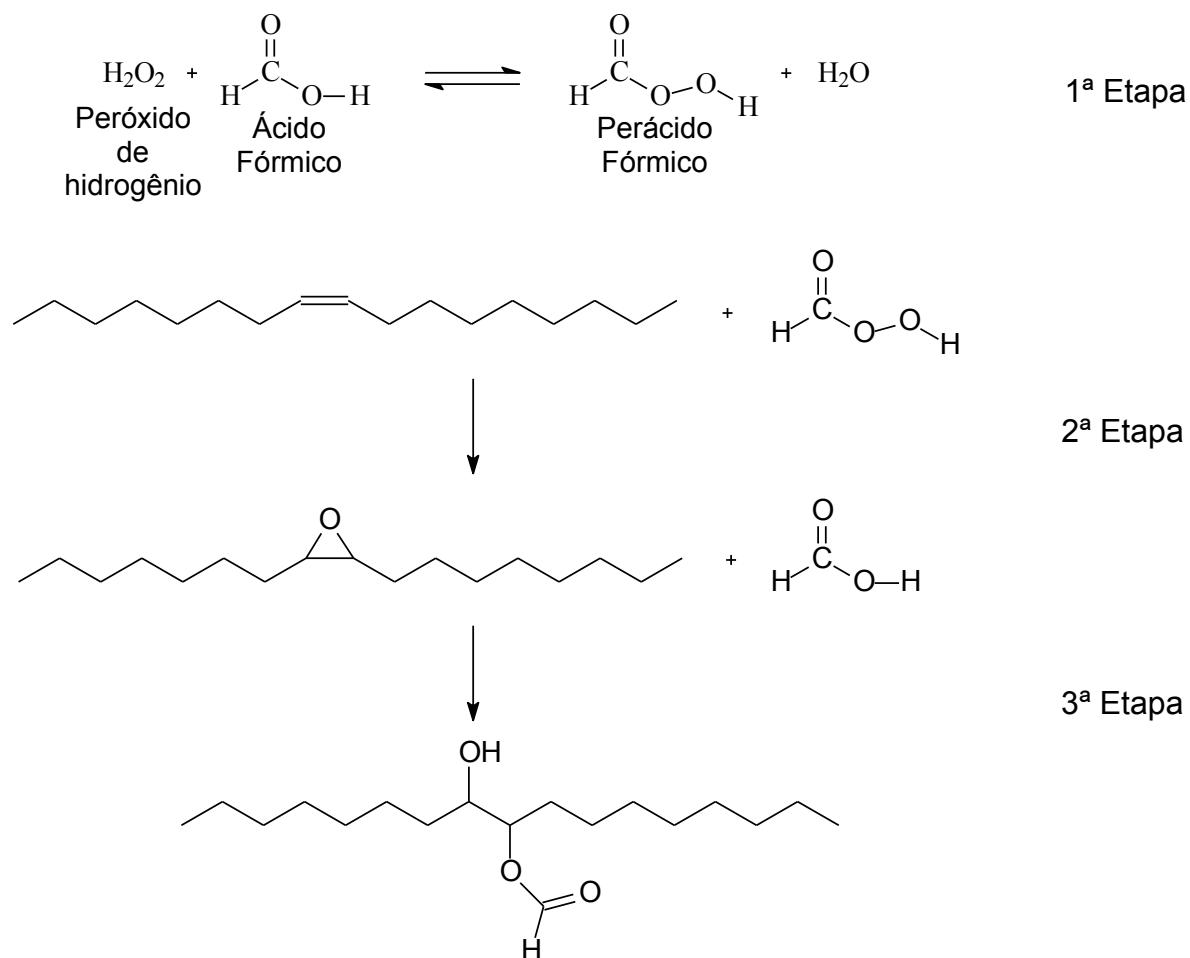


FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO. FONTES: SMITH (2009); SHARMA (2008); CAPANELLA (2008); KLAAS (1999) – ADAPTADO.

Para a terceira etapa proposta na FIGURA 14, Klass (1999) sugere que, dependendo das condições de reação, pode ocorrer a abertura do grupo epóxi formando um “OH” e um éster formiato ligados aos carbonos anteriormente insaturados. Segundo Campanella (2006), existe uma forma de minimizar ou até mesmo evitar essa abertura do grupo epóxido, utilizando de um solvente orgânico no meio reacional. Com a introdução deste efeito de solvatação, há uma maior dificuldade no encontro do ácido regenerado com o grupo epóxi, isso porque, com a presença do



solvente orgânico, há formação de 2 fases, sendo que o ácido tem a tendência de permanecer na fase aquosa, enquanto que o produto epoxidado fica na fase orgânica (FIGURA 15) (CAMPANELLA, 2006; KLASS, 1999).

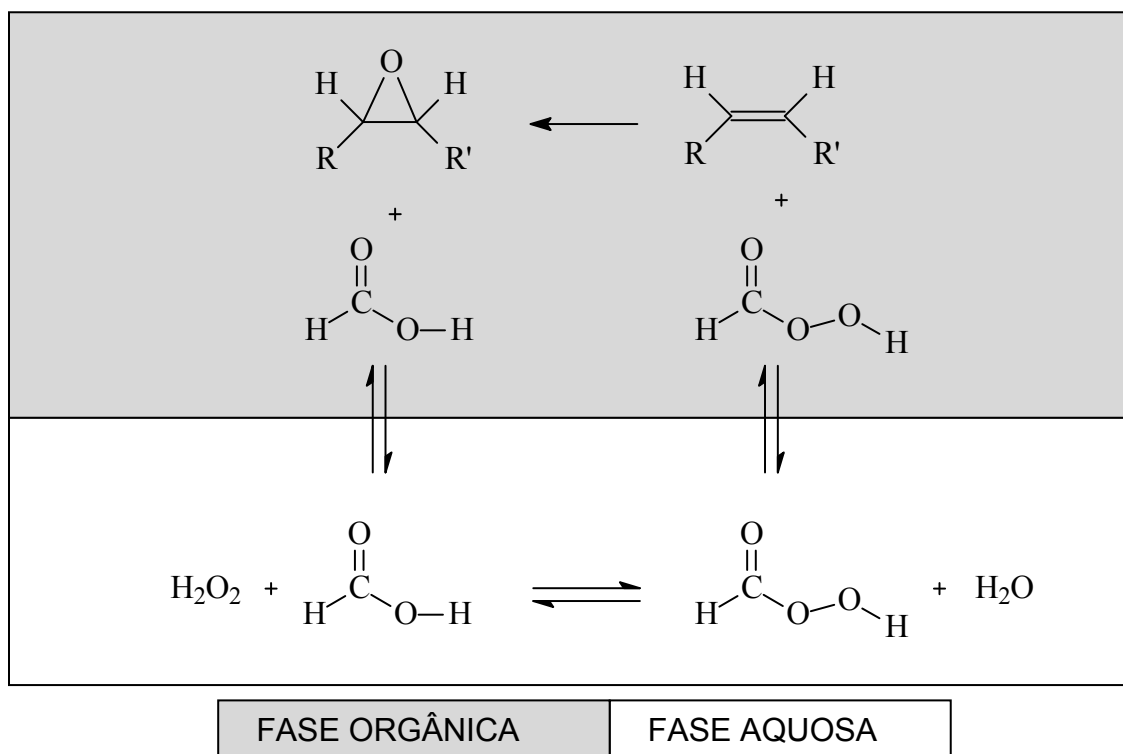


FIGURA 15 - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DAS LIGAÇÕES DUPLAS NA FASE ORGÂNICA, COM A GERAÇÃO DE PERÁCIDO FÓRMICO NA FASE AQUOSA. FONTE: CAMPANELLA - ADAPTADO (2008 e 2006)

Segundo Rubio (2005), a formação do perácido, que corresponde à primeira etapa de reação, pode ser explicada por dois mecanismos, um não catalítico (rota A) e outro catalisado pelo próprio ácido fórmico (rota B) (FIGURA 16). A rota A consiste na adição do peróxido de hidrogênio ao carbono da carbonila num ataque nucleofílico, formando um estado de transição tetraédrico com a subsequente perda de uma molécula de água. Já na rota B, ocorre primeiro a protonação do oxigênio da carbonila, ativando assim o carbono deste grupo funcional para que venha a sofrer o ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio. Em seguida, ocorre a perda de uma molécula

de água e o oxigênio carbonílico é desprotonado, formando um mol de perácido fórmico (RUBIO, 2005).

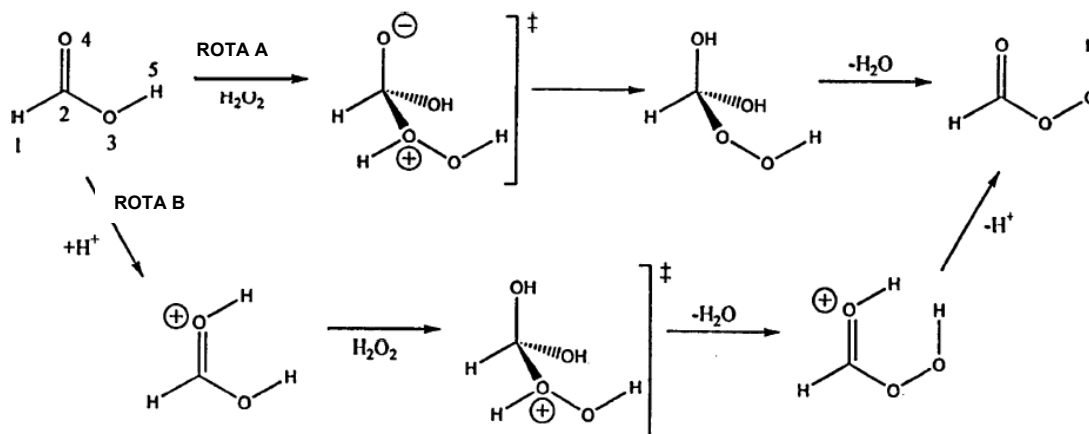


FIGURA 16 - PROPOSTA PARA O MECANISMO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO PERÁCIDO FÓRMICO. FONTE: RUBIO (2005)

Segundo a literatura, vários mecanismos já foram propostos para a reação de epoxidação, que corresponde à segunda etapa do processo (FIGURA 17). Dentre estes, pode-se destacar o mecanismo proposto por Bratlett nos anos 50, cuja teoria é aceita até os dias de hoje. Neste mecanismo, a formação do anel epóxi envolve um processo cíclico polar, mediante o qual o próton do perácido é transferido intramolecularmente para o oxigênio carbonílico ao mesmo tempo em que o oxigênio do perácido promove um ataque sobre a ligação  $\pi$  da ligação dupla. Este mecanismo é conhecido como “butterfly” e está representado na FIGURA 17 (SHI, 2005; ROCHA, 2004).

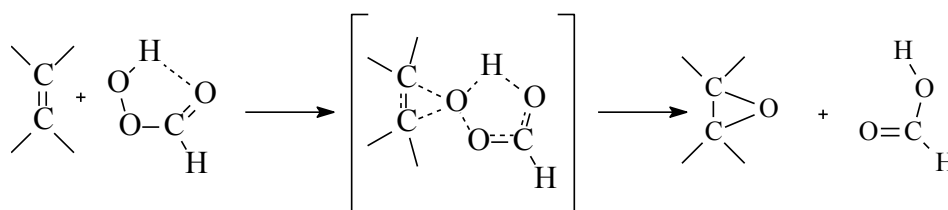


FIGURA 17 - PROVÁVEL MECANISMO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO. FONTE: SHI (2005); ROCHA (2004)

Em outro estudo, fundamentado em cálculos quânticos, Shi (2005) propôs um mecanismo baseado na protonação do oxigênio carbonílico por um hidrogênio proveniente de outra molécula de perácido ou do próprio ácido fórmico (FIGURA 18).

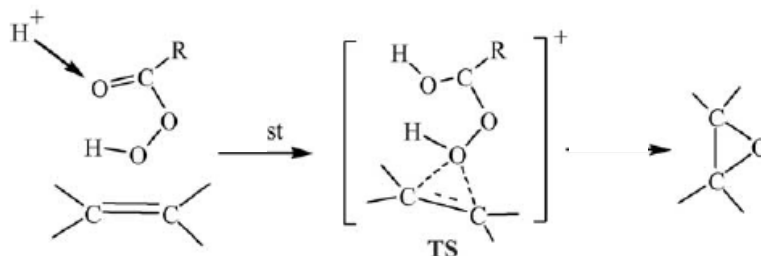


FIGURA 18 - MECANISMO DE EPOXIDAÇÃO BASEADO NA PROTONAÇÃO DO PERÁCIDO FÓRMICO. FONTE: SHI (2005)

Segundo este último estudo, Shi (2005) propõe que a protonação do perácido fórmico com conseqüente formação de uma espécie positiva, envolve energias de ativação mais baixas para a formação da espécie de transição (TS) do que as envolvidas para o perácido neutro. Logo, a barreira de ativação para a formação da espécie de transição é menor e seu mecanismo deve ser prioritário.

As reações de epoxidação utilizando perácidos orgânicos, em geral, são relativamente rápidas e fáceis de ser conduzidas. Assim, esta modificação química pode ser aplicada de maneira fácil e rápida para a obtenção de derivados epoxidados. A modificação estrutural proporcionada por meio da epoxidação pode conduzir a produtos que sejam aplicados ao fim que se pretende: plastificantes alternativos para o PVC, objetivo principal do presente trabalho.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Óleo de soja comercial da marca Liza;
- Ácido fórmico 98-100 % (V/V) da marca Vetec;
- Ácido acético glacial da marca Vetec;
- Ácido benzóico;
- Peróxido de hidrogênio 30 % (V/V) da marca Vetec;
- Etanol anidro da marca Vetec;
- Álcool alílico da marca Sigma Aldrich;
- Oleato de etila 99,7 % da marca Sigma Aldrich;
- Ciclohexanona da marca Synth;
- Clorofórmio deuterado com 1 % (V/V) de TMS da marca Sigma Aldrich;
- Dicloroetano 99,8 % da marca Sigma Aldrich;
- PVC em pó das marcas Braskem e Solvay.
- Brometo de potássio da marca Vetec.

### 4.2. Métodos

Foram desenvolvidos seis (6) plastificantes diferentes derivados do óleo de soja cujas rotas sintéticas estão exemplificadas no fluxograma da FIGURA 19.

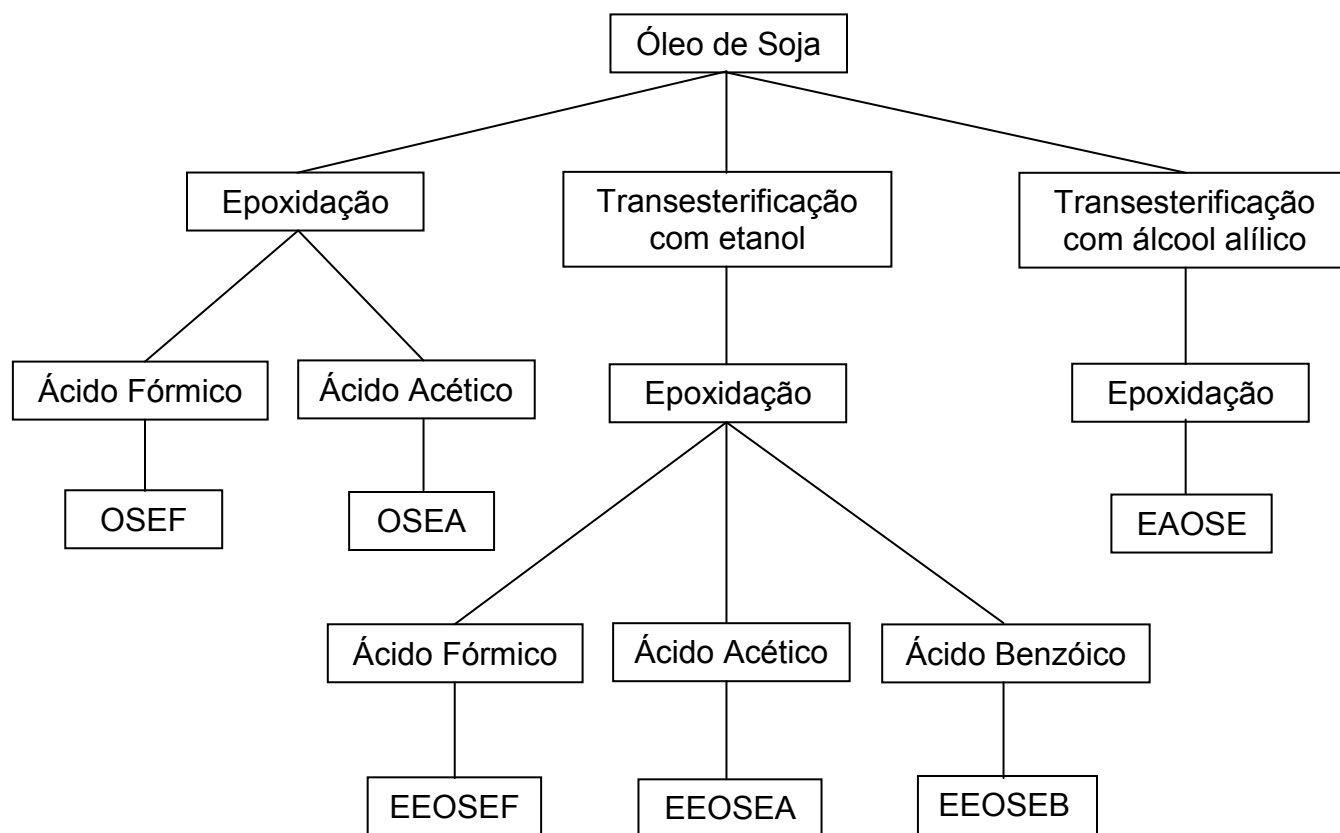


FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DAS MODIFICAÇÕES DO ÓLEO DE SOJA PARA SINTETIZAR OS PLASTIFICANTES. FONTE: O AUTOR (2014)

- ❖ OSEF – Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico.
- ❖ OSEA – Óleo de soja epoxidado com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético.
- ❖ EEOSEF – Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico.
- ❖ EEOSEA - Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido pelo ácido acético.
- ❖ EEOSEB - Ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados com abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico.
- ❖ EAOSE – Ésteres alílicos do óleo de soja epoxidados.

Para os itens a seguir, o número de ligações duplas presentes no óleo de soja foi calculado fazendo-se a média ponderada das ligações duplas presentes nos grupamentos linolênico, linoléico e oléico. Para isso foi usada a porcentagem de cada um desses grupamentos, segundo a TABELA 1.

#### **4.2.1. Óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico - OSEF**

O óleo de soja foi epoxidado empregando-se perácido fórmico, o qual foi preparado “*in situ*” a partir da mistura de ácido fórmico (99 % V/V) e peróxido de hidrogênio (30 % V/V), na estequiometria molar de 1:1:4 entre o número de ligações duplas presente no óleo, ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, respectivamente. A reação durou 2 horas a 65 °C sob agitação vigorosa. Após cessar a agitação, a emulsão formada se desfez e duas fases foram obtidas. O óleo de soja epoxidado (fase superior) foi separado.

Para a abertura do grupo epóxido do óleo de soja epoxidado foi utilizado ácido fórmico (99 % V/V) sob agitação vigorosa a 65 °C por 3 horas, na estequiometria 1:2 entre número de mols teórico de grupo epóxido e ácido, respectivamente. O produto foi lavado diversas vezes com água destilada para eliminar o excesso de ácido fórmico até um pH entre 5 e 7. Essa lavagem forma uma emulsão que só é desfeita totalmente centrifugando o produto a 37 °C e 7000 RPM.

#### **4.2.2. Óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético - OSEA**

Para a epoxidação foi usada a mesma metodologia do item 4.2.1.. Já a abertura do grupo epóxido do óleo de soja epoxidado foi utilizado ácido acético glacial sob agitação vigorosa a 80 °C por 6 horas, na estequiometria 1:3 entre número de mols teórico de grupo epóxido e ácido, respectivamente. O produto foi lavado conforme item 4.2.1..

#### **4.2.3. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico - EEOSEF**

Para a transesterificação do óleo de soja, foi utilizado etanol anidro e hidróxido de sódio como catalisador. Inicialmente misturou-se esses dois reagentes sob agitação até que o hidróxido de sódio fosse solubilizado. O etanol foi usado em excesso estequiométrico em relação ao óleo de soja na proporção molar de 1:12 (óleo:etanol), enquanto que o NaOH foi utilizado 0,5 % (m/m) em relação à massa do óleo de soja. Os materiais foram misturados em balão reacional e a reação foi realizada durante 1 h a 40 °C. Após este período, o etanol remanescente foi evaporado sob pressão reduzida para induzir à separação das fases. Os ésteres etílicos foram separados da glicerina utilizando um funil de separação e foram lavados com água destilada. Nessa lavagem foi importante não agitar muito o funil de separação para não formar um emulsão.

Os ésteres etílicos do óleo de soja foram epoxidados empregando perácido fórmico, o qual foi preparado "*in situ*" a partir da mistura de ácido fórmico (99 % V/V) e peróxido de hidrogênio (30 % V/V), na estequiometria molar de 1:1:4 entre o número de ligações duplas presente no éster, ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, respectivamente. A reação durou 2 horas a 65 °C sob agitação vigorosa. Após cessar a agitação, a emulsão formada se desfez e duas fases foram obtidas. Os ésteres etílicos do óleo de soja epoxidados (fase superior) foram separados.

Para a abertura do grupo epóxido foi utilizado ácido fórmico (99 % V/V) sob agitação vigorosa a 65 °C por 3 horas, na estequiometria 1:2 entre número de mols de grupo epóxido e ácido respectivamente. O produto foi lavado conforme item 4.2.1..

#### **4.2.4. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético - EEOSEA**

A transesterificação do óleo de soja, bem como a epoxidação, foram realizadas conforme o item 4.2.3..

Para a abertura do grupo epóxido foi utilizado ácido acético glacial sob agitação vigorosa a 80 °C por 8 horas, na estequiometria 1:3 entre número de mols de grupo epóxido e ácido, respectivamente. O produto foi lavado conforme item 4.2.1..

#### **4.2.5. Éster etílico do óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido benzóico - EEOSEB**

A transesterificação do óleo de soja, bem como a epoxidação, foram realizadas conforme o item 4.2.3..

Para a abertura do grupo epóxido foi utilizado ácido benzóico sólido. O ácido benzóico foi adicionado ao éster etílico epoxidado aquecido a 125 °C, temperatura essa suficiente para solubilizar todo o ácido que era sólido. Reação sob agitação vigorosa por 4 horas, na estequiometria 1:2 entre número de mols de grupo epóxido e ácido benzóico, respectivamente. O produto de reação foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, pois conforme perdia temperatura o ácido benzóico que não reagiu começou a precipitar. Com isso a mistura reacional foi filtrada a vácuo até observar que o EEOSEB, que era líquido, não mais passasse pelo filtro, ocorrendo assim a separação entre o ácido benzóico que não reagiu e o EEOSEB.



#### 4.2.6. Éster alílico do óleo de soja epoxidado - EAOSE

Para a transesterificação do óleo de soja, foi utilizado álcool alílico e hidróxido de sódio como catalisador. O álcool alílico foi usado em excesso estequiométrico em relação ao óleo de soja na proporção molar de 1:12 (óleo:álcool alílico), enquanto que o NaOH foi utilizado 0,5 % (m/m) em relação à massa do óleo de soja. Os materiais foram misturados em balão reacional e a reação foi realizada durante 2 h a 60 °C. Após este período, o álcool alílico remanescente foi evaporado sob pressão reduzida a 60 °C para induzir à separação das fases. Os ésteres alílicos foram separados da glicerina utilizando um funil de separação.

Os ésteres alílicos do óleo de soja foram epoxidados empregando perácido fórmico, o qual foi preparado "*in situ*" a partir da mistura de ácido fórmico (99 % V/V) e peróxido de hidrogênio (30 % V/V), na estequiometria molar de 1:1:4 entre o número de ligações duplas presente no éster, ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, respectivamente. A reação durou 3 horas a 85 °C sob agitação vigorosa. Após cessar a agitação, a emulsão formada se desfez e duas fases foram obtidas. Os ésteres alílicos do óleo de soja epoxidados (fase superior) foram separados.

#### 4.2.7. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV/RTA)

A caracterização da matéria-prima (óleo de soja), dos intermediários de reação e dos produtos finais por espectroscopia na região do infravermelho foi realizado em um aparelho Vertex 70 da marca Bruker. A técnica de reflectância total atenuada (ATR) foi usada para analisar as amostras diretamente em contato com o cristal de seleneto de zinco. O software usado foi o OPUS 6.5 e as análises foram realizadas em absorbância

na região do infravermelho médio, no comprimento de onda de  $7000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . A resolução foi de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.2.8. Ressonância magnética nuclear (RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de RMN dos produtos de reação e dos materiais de partida foram obtidos em espectrômetro de RMN Bruker AVANCE<sup>®</sup> 200, operado a 50 MHz para RMN<sup>13</sup>C, 50 MHz para DEPT 135 e 200 MHz para RMN<sup>1</sup>H. Foram utilizados tubos de vidro de 5 mm de diâmetro e clorofórmio deuterado (padrão TMS) como solvente, em temperatura ambiente. As amostras foram preparadas em uma concentração aproximada de 0,25 mg/mL.

#### **4.2.9. Cromatografia gasosa (CG)**

A análise cromatográfica dos produtos foi realizada em equipamento Shimadzu GC-2010 Plus. Os componentes das amostras foram detectados por detector FID a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Foi empregada coluna CP9078 (Varian)  $15\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.10$  micrometros com injetor a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Gás de arraste utilizado foi o Hélio a  $2,53\text{ mL/min}$ . A rampa empregada foi; temperatura inicial de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aquecimento a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , aquecimento a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $7\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , aquecimento a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , aquecimento a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  e mantido por 6 min, com tempo total de 45 minutos. As soluções das amostras foram preparadas em balões volumétricos de 5 mL em concentrações próximas a  $2\text{ mg/mL}$ , utilizando dicloroetano como solvente.

#### 4.2.10. Índice de acidez

Para esta etapa, uma solução de KOH 0,1 mol/L foi padronizada com biftalato de potássio e usada para titular os produtos de reação. Neste ensaio, a fenolftaleína (1 %) foi utilizada como indicador. Usando o volume da solução de KOH da titulação (VT), foi então calculado o índice de acidez (expresso em mg de KOH por g de amostra) das amostras, mediante emprego da equação 1:

$$IA = \frac{VT \times N \times f \times 56,105}{MA} \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo que, N é a normalidade da solução de KOH, f é o fator de correção e MA é a massa da amostra.

#### 4.2.11. Análise da densidade

A análise da densidade foi realizada no LACTEC em equipamento Anton Paar, DMA 48. Para a análise foi seguida a norma ABNT NBR 7148 a 20 °C.

#### 4.2.12. Análise da viscosidade cinemática

A análise da viscosidade foi realizada no LACTEC em banho precilabo Haake DL30. Os testes foram realizados em um capilar de vidro tipo Cannon-Fenske Routine para líquidos transparentes conforme a ABNT NBR 10441. O capilar foi preenchido com a amostra e tampado em uma das extremidades, sendo posteriormente preso a

um suporte no qual permaneceu por aproximadamente 30 minutos para que o capilar e o material atingissem o equilíbrio na temperatura do ensaio (40 e 100 °C). Posteriormente, foi retirada a tampa da extremidade do capilar e marcado o tempo de escoamento entre dois pontos definidos. Este tempo (em segundos) foi multiplicado por um fator, que é obtido pela calibração do capilar, na temperatura do ensaio, com um óleo mineral de viscosidade já conhecida.

#### **4.2.13. Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das amostras (~80 mg) foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> (da temperatura ambiente até 600°C). Essa medida foi realizada em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851 no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR – Lamir.

#### **4.2.14. Preparação das placas de PVC por calandragem**

Para a produção das placas por calandragem, foram utilizados 50 g de PVC em pó Norvil SP 1300 HP (Braskem<sup>®</sup>, São Paulo/SP, Lote ALCB3H032E) aos quais foram adicionados 25 g de um dos plastificantes desenvolvidos (50 pcr). O DOP (Elekeiroz S.A., São Paulo/SP) também foi utilizado para produzir placas com PVC, que foram preparadas para estudo comparativo. Após a pesagem, os componentes foram colocados em um misturador da marca Mecanoplast<sup>®</sup>. No momento inicial da mistura, a temperatura aumenta em função do cisalhamento. Isso faz com que ocorra aumento do torque, que pode ser monitorado no painel do equipamento. Quando o dispositivo mostrou o aumento rápido do torque a agitação foi desligada para que o material não fundisse dentro do misturador, ficando na forma de pó. Para a produção das placas, foi

utilizada uma calandra, modelo C 400 da marca Mecanoplast® (Rio Claro/SP), com velocidade dos rolos de ~25 rpm e temperatura de 160 °C.

#### **4.2.15. Preparação dos filmes de PVC por “casting”**

Os filmes de PVC plastificados pelos produtos desenvolvidos nesse trabalho (separadamente) foram obtidos por “casting” a partir de uma solução contendo 1,0 g de PVC (Solvay®) em 10,0 mL de ciclohexanona a temperatura ambiente, na qual foi adicionada o plastificante sob constante agitação. A mistura foi vazada em molde de vidro horizontal (10 x 10 x 0,2 cm) e foi levada à estufa convencional para evaporação do solvente ( $70 \pm 1$  °C por 48 h).

#### **4.2.16. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A análise térmica do PVC puro, bem como dos materiais plastificados com os plastificantes, nas concentrações de 50 pcr, foi realizada por calorimetria exploratória diferencial para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais. Neste ensaio, foi utilizado um equipamento DSC 200 F3 MAIA Netzsch® disponibilizado no laboratório CEPESQ, no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná. O equipamento foi calibrado com índio (temperatura de fusão = 156 °C) e as amostras, sob a forma de filmes, foram pesadas (~10,0 mg) e colocadas dentro de cápsulas de alumínio circulares que, em seguida, foram seladas. Cada amostra encapsulada foi introduzida, separadamente, na célula calorimétrica e aquecida a uma velocidade constante de  $10$  °C.min<sup>-1</sup>, desde 20 °C até 90 °C sob atmosfera de nitrogênio (50,0 mL/min) e usando como referência uma cápsula vazia. Após isoterma de 2 minutos, as

amostras foram resfriadas sob fluxo de nitrogênio líquido até a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, novamente aquecidas até  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando as mesmas condições. O ciclo aquecimento/resfriamento foi repetido uma vez, com a finalidade de eliminar a história térmica do material polimérico. Com as curvas de DSC, a  $T_g$  do material pôde ser determinada.

#### **4.2.17. Ensaio mecânico de tração**

Este ensaio foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaio utilizando 6 corpos de prova para cada composição do tipo 4 (halteres), com espessura previamente medida. Neste experimento, foram utilizados corpos de provas extraídos das placas calandradas que foram acondicionados por 24 h a  $\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A distância entre as garras foi de  $60 \pm 5\text{ mm}$  (extensômetro 50 mm), a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min e a carga máxima da célula foi de 5 KN, seguindo a norma ASTM D 638. Para este ensaio foi utilizado o equipamento que se encontra no LACTEC. Mediante esta técnica, é possível determinar a resistência à tração, o módulo de elasticidade e o alongamento no momento da ruptura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Síntese dos plastificantes

Para a demonstração da síntese dos plastificantes nos itens a seguir, será mostrada uma estrutura representativa, composta pela fração oleato do grupo acil proveniente do óleo de soja. É importante ressaltar que as composições finais dos plastificantes são misturas das frações acil do óleo de soja. Logo, existem em um mesmo plastificante misturas de compostos provenientes (além do oleato) do linolenato e linoleato que contêm três e duas ligações duplas, respectivamente. Também estão presentes nessas misturas produtos insaturados da fração esteárica e palmítica provenientes do óleo de soja.

#### 5.1.1. Óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (OSEF)

A primeira etapa para a síntese do OSEF é a epoxidação do óleo de soja. O óleo de soja epoxidado é um importante precursor que possibilita diversas modificações que podem ser muito interessantes para atingir o objetivo do projeto.

Para essa etapa alguns cuidados são importantes, já que a reação de epoxidação é extremamente exotérmica e pode ser explosiva se entrar em contato com metais. Observamos que, para o início da reação de epoxidação, temos que fornecer calor para o meio reacional, aproximadamente 65 °C, isso para obter um rendimento de epoxidação satisfatório no final das 2 horas de reação. A esta temperatura foi observado que nos primeiros minutos da reação a temperatura do meio reacional pode chegar a 120 °C, que permanece por um tempo de 10 a 20 minutos. A temperatura

começa a diminuir gradativamente após essa isoterma. Durante a temperatura elevada foi observada a formação de bolhas, que pode ser atribuída à ebulição da água e do ácido fórmico. Foi medido o pH do líquido que ficou retido no condensador e observou-se um pH 2. Isso reforça o que foi dito, que ocorre a evaporação da água e do ácido, já que o pH encontrado foi baixo.

Após a obtenção do óleo de soja epoxidado, os grupos epóxidos foram abertos com ácido fórmico. Nessa etapa também foi observado que a reação era exotérmica nos primeiros minutos. O esquema das reações proposto para a síntese do OSEF está representado na FIGURA 20.

A primeira etapa da rota sintética adiciona um oxigênio à ligação dupla do óleo de soja. O mecanismo descrito para essa etapa ainda não foi bem elucidado, mas é semelhante ao relatado por Shi (2005), onde um processo cíclico de transferência intramolecular de um próton do perácido ocorre para a regeneração do ácido fórmico. Também para a epoxidação das frações linolênica e linoléica, que contêm mais de uma ligação dupla, a primeira epoxidação poderia deixar a ligação dupla próxima menos suscetível à segunda epoxidação. Isso porque com a primeira adição de um oxigênio, elemento eletronegativo, haveria uma retirada de densidade eletrônica da ligação dupla próxima, e isso disponibilizaria menos o par de elétrons para participar do mecanismo da segunda epoxidação.

A abertura do grupo epóxido pode ocorrer por dois mecanismos: no primeiro, como descrito na FIGURA 20, ocorre o ataque nucleofílico em um dos carbonos do grupo epóxido por um par de elétrons desemparelhado do oxigênio do ácido fórmico. Os dois carbonos do grupo epóxido possuem um dipolo positivo permanente, o que possibilita o ataque sem regioseletividade, ou seja, o ataque pode ocorrer sem preferência por qualquer um desses carbonos. Já no segundo mecanismo pode ocorrer a protonação do oxigênio do grupo epóxido pelo ácido fórmico. Isso facilitaria o ataque do formiato ou mesmo de um ácido fórmico. Isso porque o grupo abandonador, uma hidroxila, é melhor abandonador quando o ataque nucleofílico ocorre do que um alcóxido (base mais forte). Também considerando que o ácido fórmico não é um ácido muito forte, a ponto de se afirmar que sempre ocorra a protonação do oxigênio do



grupo epóxido, entende-se nesse trabalho que os dois mecanismos ocorrem simultaneamente.

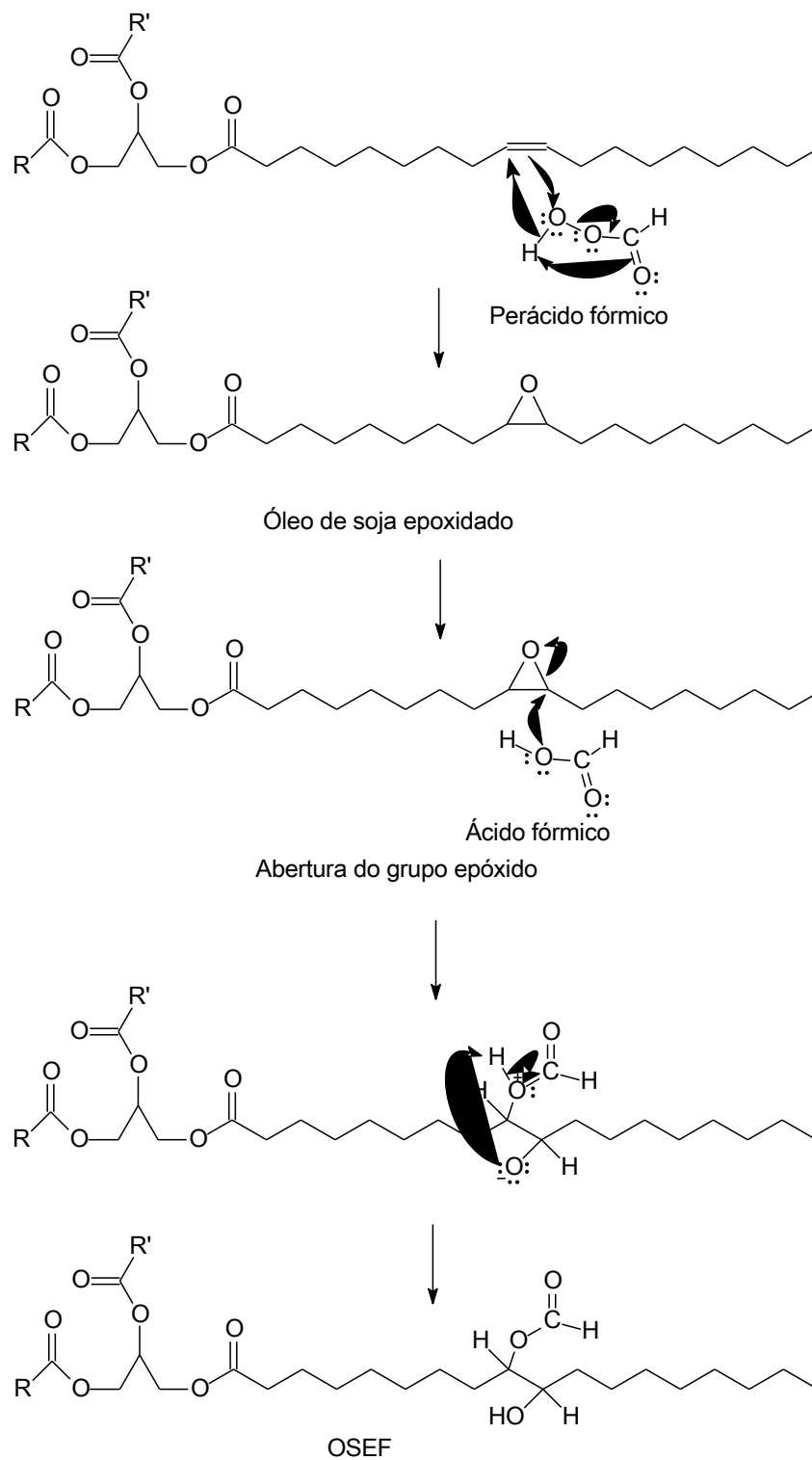


FIGURA 20 - MECANISMOS PARA A SÍNTESE DO OSEF. FONTE: O AUTOR (2014)

### 5.1.2. Óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético (OSEA)

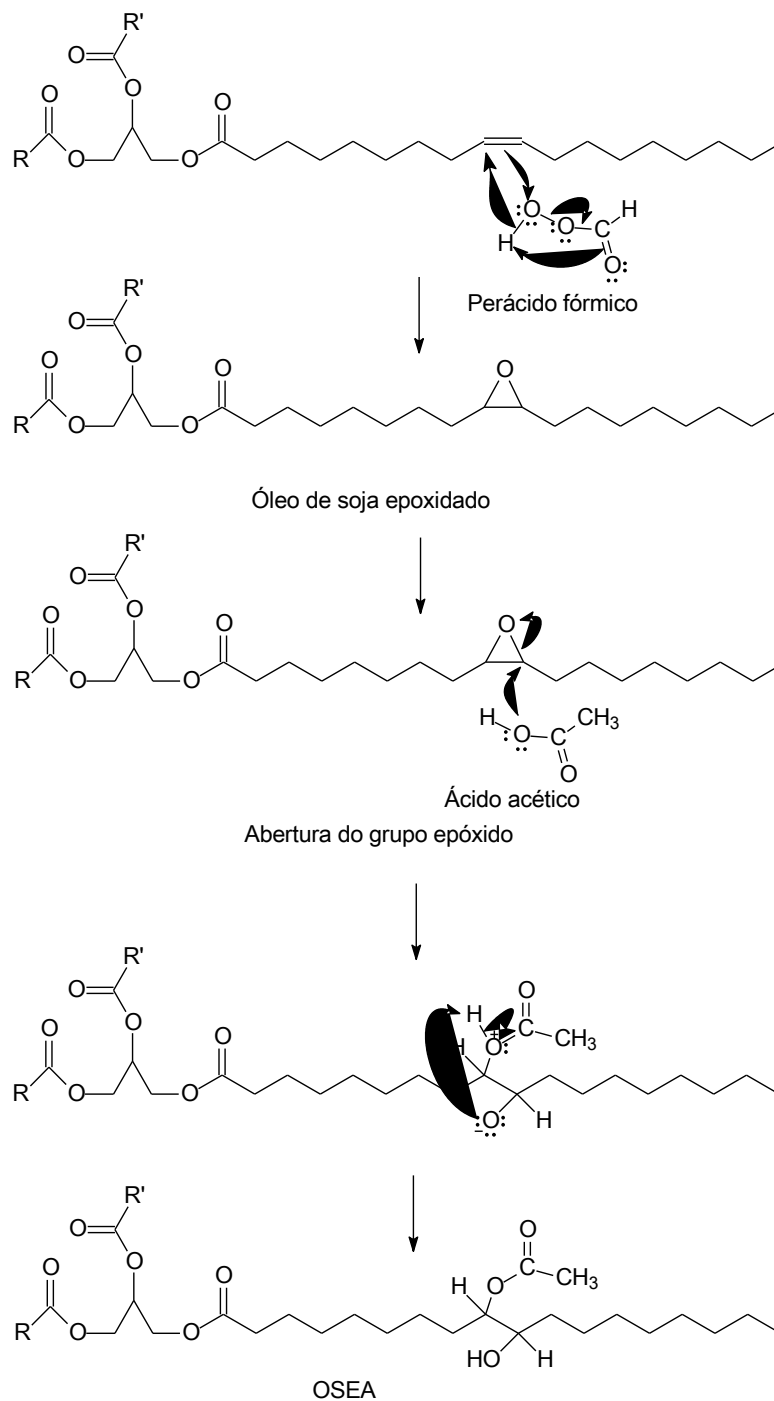


FIGURA 21 - MECANISMOS PARA A SÍNTESE DO OSEA. FONTE: O AUTOR (2014)

Todas as etapas para a síntese do OSEA estão expostas na FIGURA 21 e na descrição da síntese do OSEF (5.1.1.). Pode-se citar, no entanto, que não foi observado aumento da temperatura do meio reacional na etapa de abertura do grupo epóxido pelo ácido acético. Esse fato pode ter ocorrido porque o ácido acético possui um pKa mais alto que o fórmico, portanto é um ácido mais fraco, e protonaria o oxigênio do grupo epóxido mais lentamente que o ácido fórmico, justificando essa observação.

### **5.1.3. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (EEOSEF)**

A primeira etapa sintética para a formação do EEOSEF é a transesterificação do óleo de soja usando etanol em meio básico (NaOH). O mecanismo proposto pela literatura, da transesterificação em meio alcalino de óleos e gorduras, está representado na FIGURA 22. Segundo a literatura, o mecanismo inicia-se com a adição de NaOH ( $B^-$ ) ao álcool para produzir o ânion alcóxido e a base protonada (1). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono da carbonila do triacilglicerol (2). Com isso, o par de elétrons da ligação dupla é deslocado para o oxigênio carbonílico que, em seguida, desloca-se para formar a ligação insaturada e, simultaneamente, há uma cisão heterolítica entre a ligação do carbono carbonílico e o oxigênio glicerídico, transformando o restante da molécula do triacilglicerol em um grupo abandonador. O resultado deste mecanismo é a formação de uma molécula de éster (2) e uma molécula de diacilglicerídeo (3). Por fim, ocorre a desprotonação do BH, regenerando a espécie ativa que, por sua vez, pode reagir com outra molécula de álcool, iniciando outro ciclo do mecanismo catalítico. Os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura

de ésteres e glicerina (FIGURA 22) (SAMIOS, 2009; MARTYANOV, 2008; MEHER, 2006; DEMIRBAS, 2005; SAAD, 2005; SCHUCHARDT, 1998).

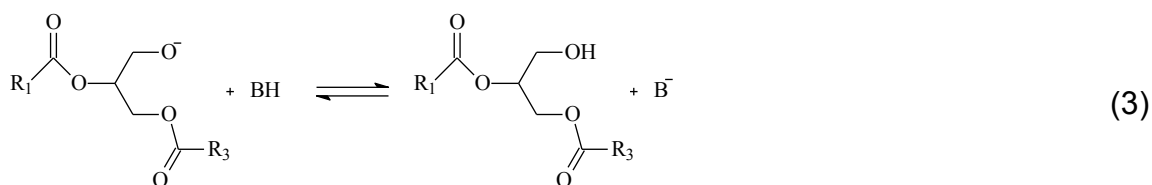
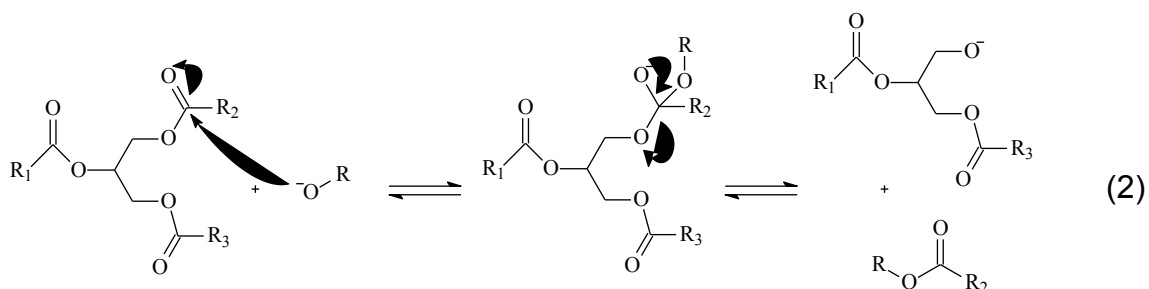


FIGURA 22 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS TRIACILGLICERÓIS EM MEIO BÁSICO. FONTES: SAMIOS (2009); MARTYANOV (2008); MEHER (2006); DEMIRBAS (2005); SAAD (2005); SCHUCHARDT (1998).

Exposta a primeira etapa para a síntese do EEOSEF, o próximo passo foi epoxidar os ésteres etílicos. Nessa etapa as observações feitas anteriormente para o OSEF (seção 5.1.1.) foram as mesmas para os ésteres etílicos e não serão mostradas novamente.

A terceira etapa, e última, na síntese do EEOSEF foi a abertura do grupo epóxido do éster etílico com ácido fórmico. Novamente, o comportamento e observações foram as mesmas que para o OSEF (seção 5.1.1.). Na FIGURA 23 estão todas as etapas para síntese do EEOSEF sem os mecanismos que, por serem os mesmos já mostrados anteriormente, foram suprimidos.

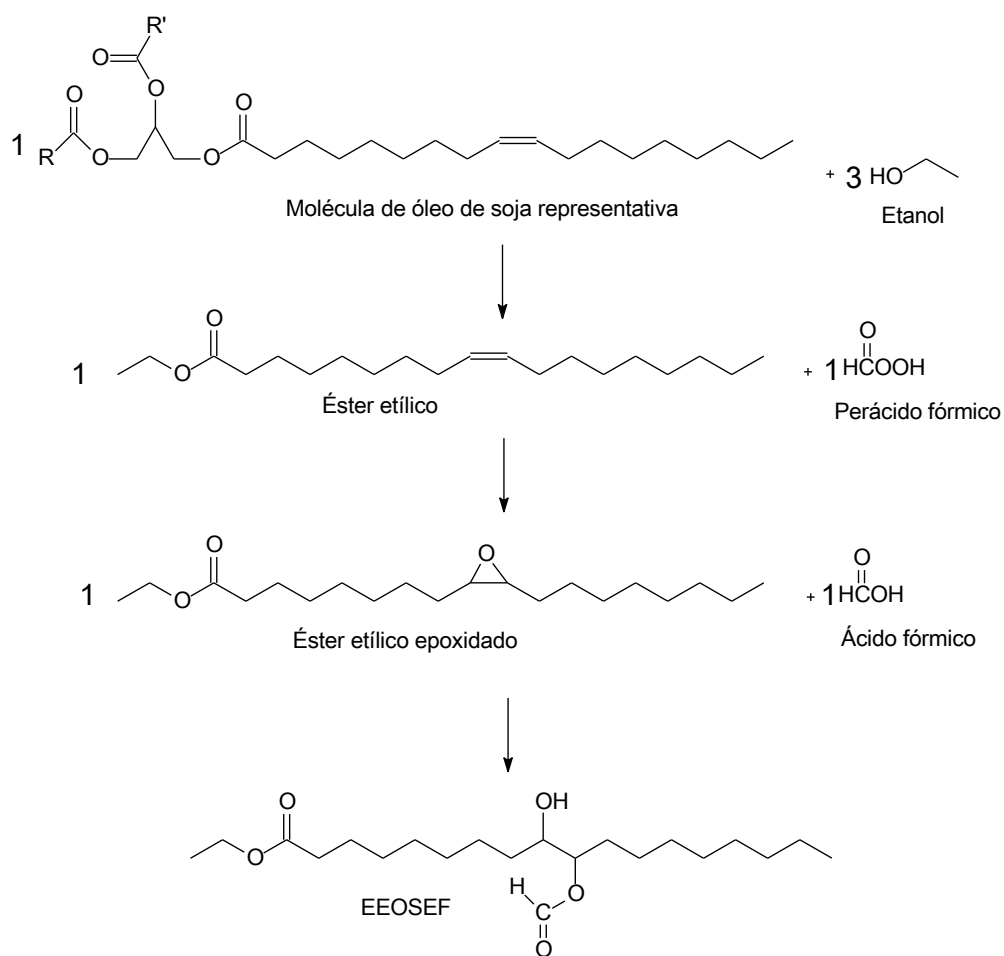


FIGURA 23 - ETAPAS PARA SÍNTESE DO EEOSEF. FONTE: O AUTOR (2014)

Nesta fase do trabalho pode-se fazer algumas observações que achamos pertinentes: A primeira delas é que usamos, como já foi dito, uma estrutura representativa para o óleo de soja e para o éster etílico. Essa estrutura é representada pelo grupo acil oléico, que possui apenas uma insaturação. Portanto, a composição final do EEOSEF é uma mistura modificada a partir da composição dos ésteres oleato, linoleato, linolenato, estearato e palmitato. Essa observação também é pertinente para o EEOSEA, EEOSEB e EAOSE.

### 5.1.4. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético (EEOSEA)

As etapas reacionais da síntese do EEOSEA estão representadas na FIGURA 24. Todos os comentários e observações feitas para o EEOSEF são os mesmos observados para a síntese deste EEOSEA e não serão comentados novamente.

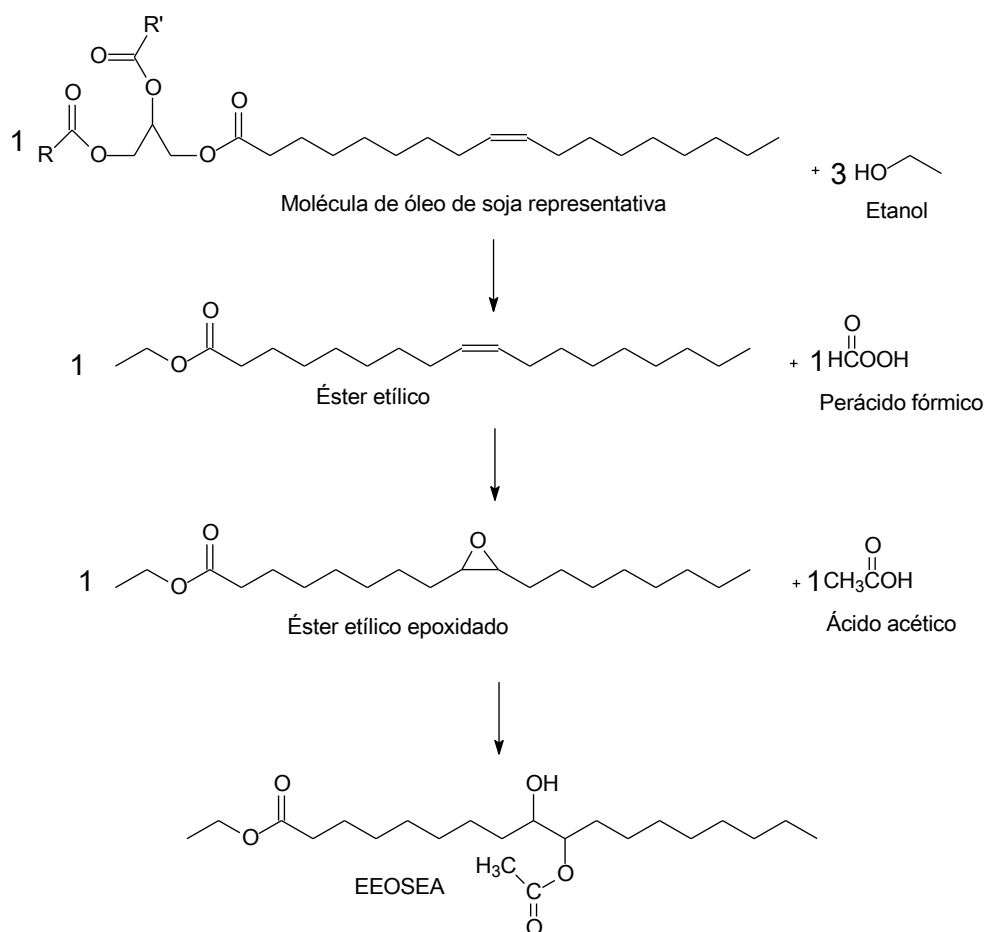


FIGURA 24 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EEOSEA. FONTE: O AUTOR (2014)

### 5.1.5. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido benzóico (EEOSEB)

A rota reacional foi a mesma para a síntese do EEOSEB (FIGURA 25). A última etapa para a síntese do EEOSEB é a abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico. Pode-se ressaltar que a escolha do ácido benzóico foi para produzirmos um éster de estrutura semelhante ao DOP, plastificante mais utilizado para o PVC.

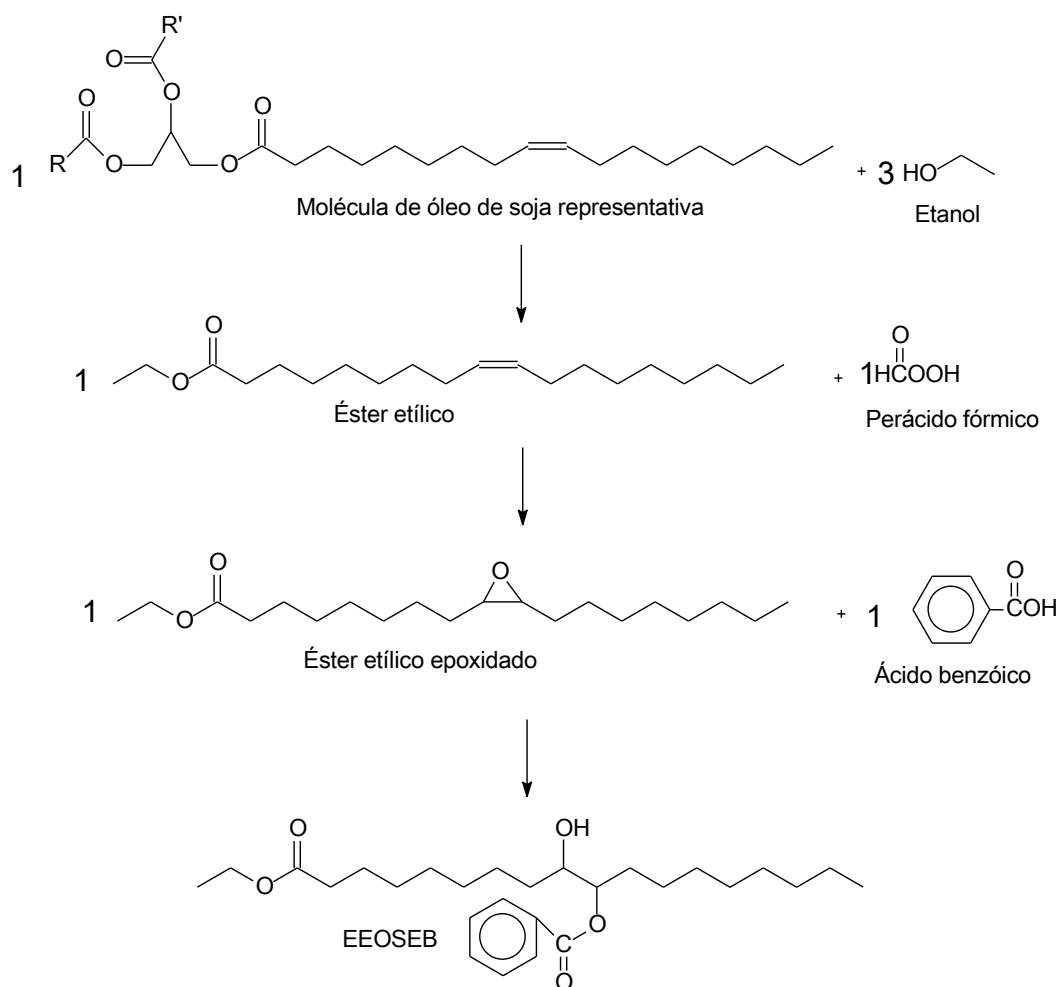


FIGURA 25 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EEOSEB. FONTE: O AUTOR (2014)

A seguir estão representadas as estruturas de ambos os compostos, e foi possível observar a semelhança do EEOSEB com o DOP (FIGURA 26). Com isso, o esperado seria que as propriedades do plastificante EEOSEB na matriz de PVC pudessem ser parecidas com as conferidas pelo DOP.

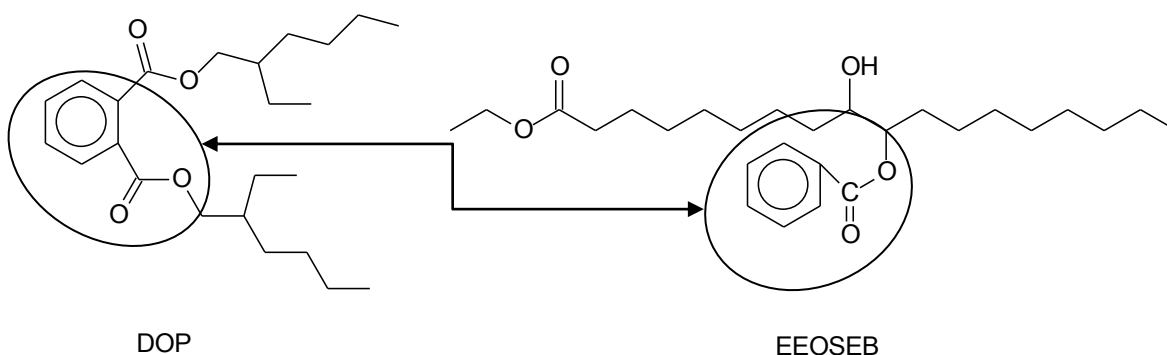


FIGURA 26 - ESTRUTURA DO FTALATO DE DIOCTILA (DOP) E DO EEOSEB. FONTE: O AUTOR (2014)

#### 5.1.6. Éster alílico do óleo de soja epoxidado (EAOSE)

A escolha o álcool alílico para a transesterificação do óleo de soja foi feita pelo fato desse álcool possuir uma ligação dupla em sua estrutura. Com isso pode-se adicionar, pela reação de transesterificação, mais uma ligação dupla no éster que, em uma segunda etapa, foi epoxidado (FIGURA 27). Com isso, foi possível aumentar o número de grupos epóxido quando comparado aos produtos anteriores. Esse novo produto é inédito na literatura, e pode ser usado como plastificante ou mesmo como matéria-prima para a abertura de seus grupos epóxidos por ácidos, como mostrado anteriormente. Assim, teríamos mais pontos de interação entre o EAOSE e a matriz de PVC.



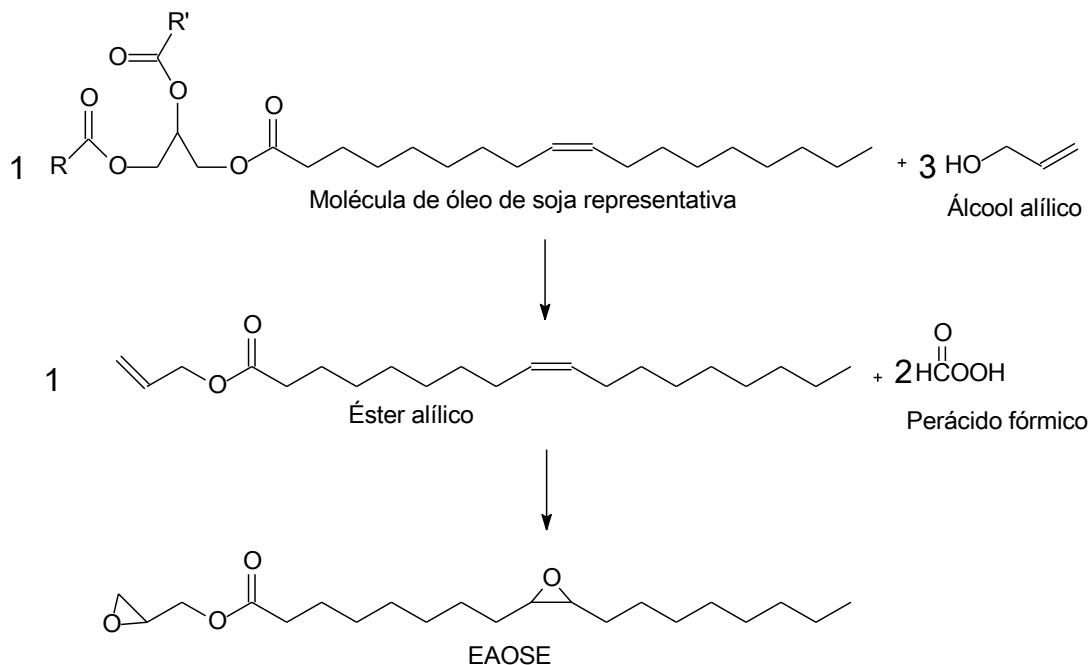


FIGURA 27 - ETAPAS PARA A SÍNTESE DO EAOSE. FONTE: O AUTOR (2014)

Outro fator importante para essa escolha foi tentar suprir a falta de ligações duplas dos ésteres esteárico e palmítico que compõem aproximadamente 15 % dos ésteres formados a partir do óleo de soja (SONNTAG,1979).

## 5.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV/RTA)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de  $7000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  e a técnica usada foi de reflectância total atenuada (ATR). Foi observado para todos os espectros que na região de  $7000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  não houve diferenciação e, portanto, essa região não será mostrada. Na FIGURA 28 estão apresentados os espectros do OS, OSE, OSEF e OSEA.

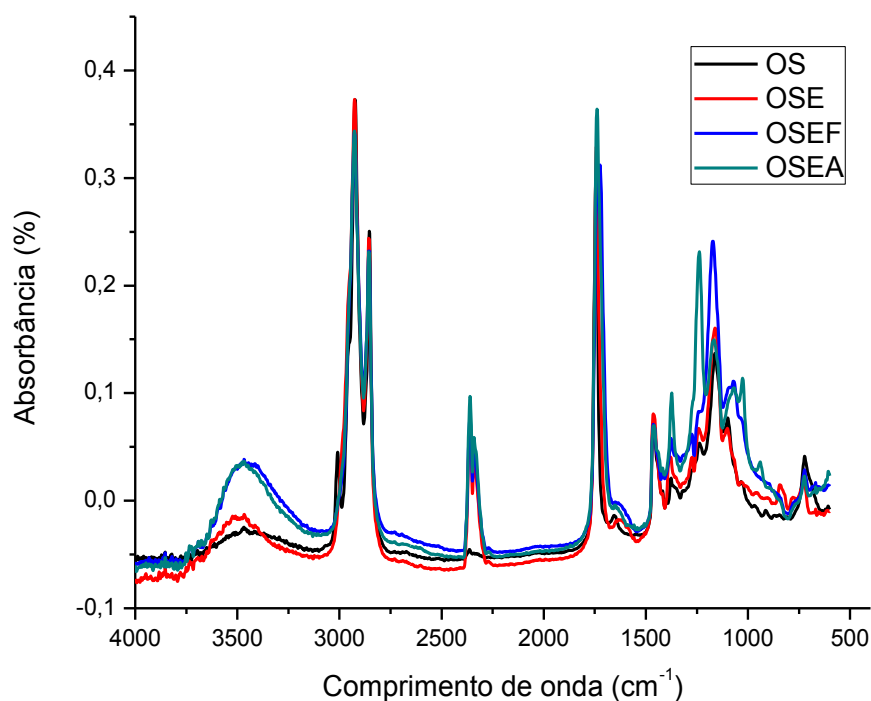


FIGURA 28 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

Pode-se observar uma semelhança no perfil de todos os espectros (FIGURA 28). As bandas presentes para todos os produtos com maior intensidade, em 2925 e 2856  $\text{cm}^{-1}$ , foram atribuídas às bandas de vibração de estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . A banda em 1740  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  e, em 1161  $\text{cm}^{-1}$ , ao estiramento  $\text{C}-\text{O}$  de éster. Entretanto, as regiões de aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas pequenas diferenças, as quais serão analisadas com maior cuidado a seguir (SILVERSTEIN, 2010; ADHVARYU, 2002; SOLOMONS, 2001; BLAYO, 2001).

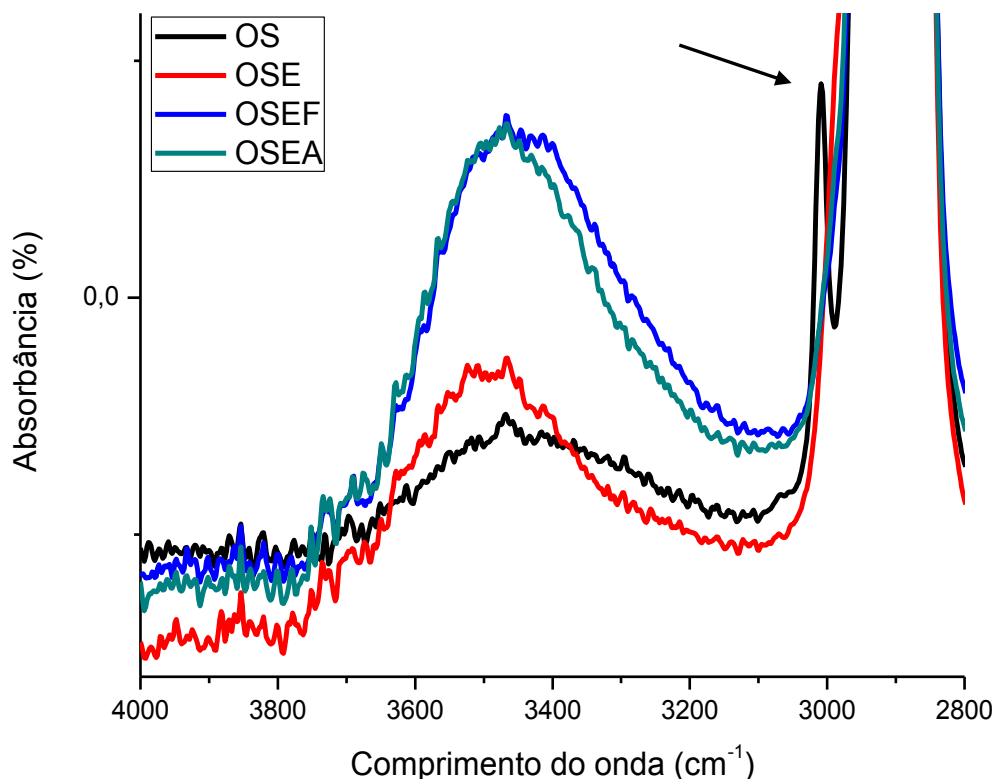


FIGURA 29 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  A  $2800 \text{ cm}^{-1}$ ) DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

Observando os espectros de infravermelho expandidos (FIGURA 29), pode-se sugerir o aumento da banda de absorção referente à região associada à vibração de estiramento O-H, para OSEF e OSEA entre  $3600$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Isso pode ser atribuído ao aumento da quantidade de hidroxilas com a abertura o grupo epóxido. Em contrapartida pode-se observar o desaparecimento, para o OSE, OSEF e OSEA, da banda de menor intensidade em  $\sim 3010 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do OS, referente à vibração de estiramento C-H de alceno (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001; BLAYO, 2001).

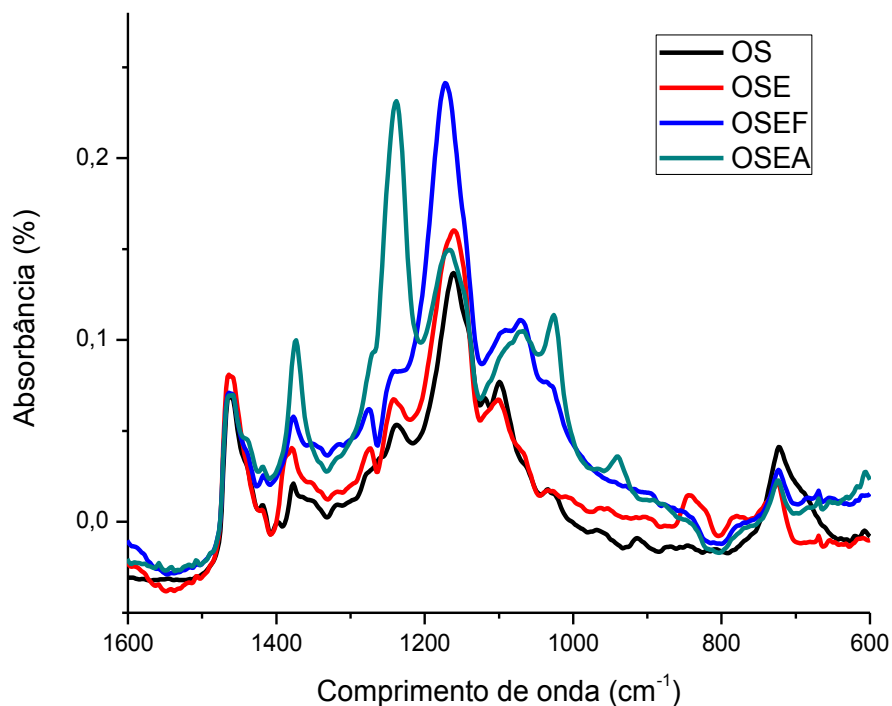


FIGURA 30 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $1600\text{ cm}^{-1}$  A  $600\text{ cm}^{-1}$ ) DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

Na FIGURA 30 foi observado que os espectros do OSEF e do OSEA apresentaram duas bandas com maior intensidade em  $1175\text{ cm}^{-1}$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Essas bandas foram atribuídas às estiramento axial e angular da ligação C-O do novo éster formado para esses produtos (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001). Também foi observado o surgimento de uma banda em  $825\text{ cm}^{-1}$  no espectro do OSE, que não estava presente no do OS. Segundo Bastürk (2013) essa é a banda de absorção do grupo epóxido. Após a abertura do grupo epóxido, não foi mais observado essa banda, para o OSEF e OSEA, como era esperado.

As sínteses dos outros produtos foram iniciadas com a transesterificação do óleo vegetal e, posteriormente, esse material foi epoxidado. Os espectros desses dois produtos estão na FIGURA 31.

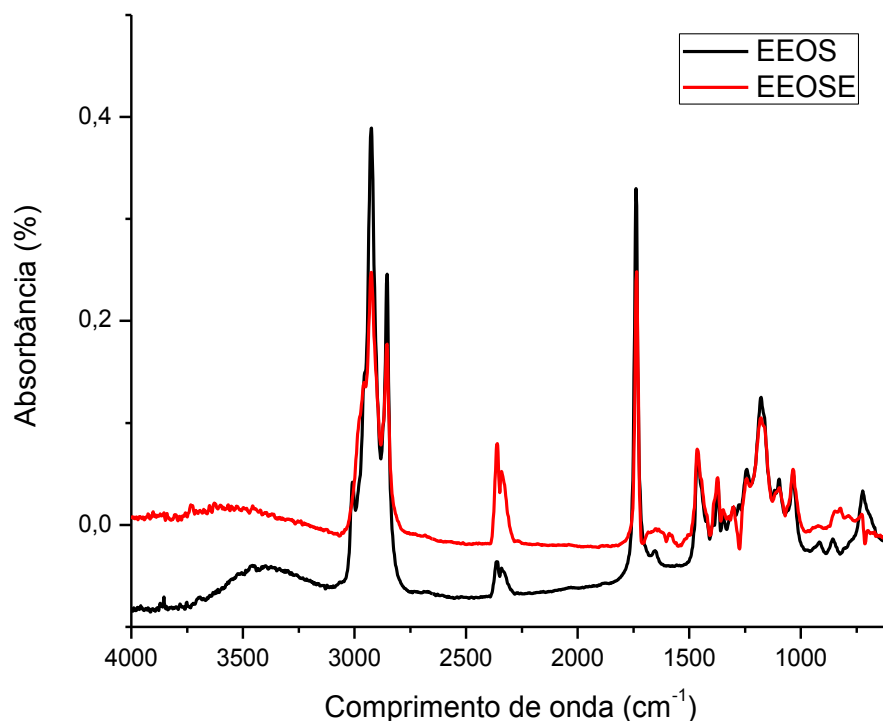


FIGURA 31 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

Pode-se observar na FIGURA 31 que os espectros apresentaram um perfil muito semelhante. Mas, como nos casos anteriores, foi observado novamente o desaparecimento da banda em  $\sim 3010 \text{ cm}^{-1}$  no EEOSE referente à vibração de estiramento de C-H de alceno do EEOS (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001).

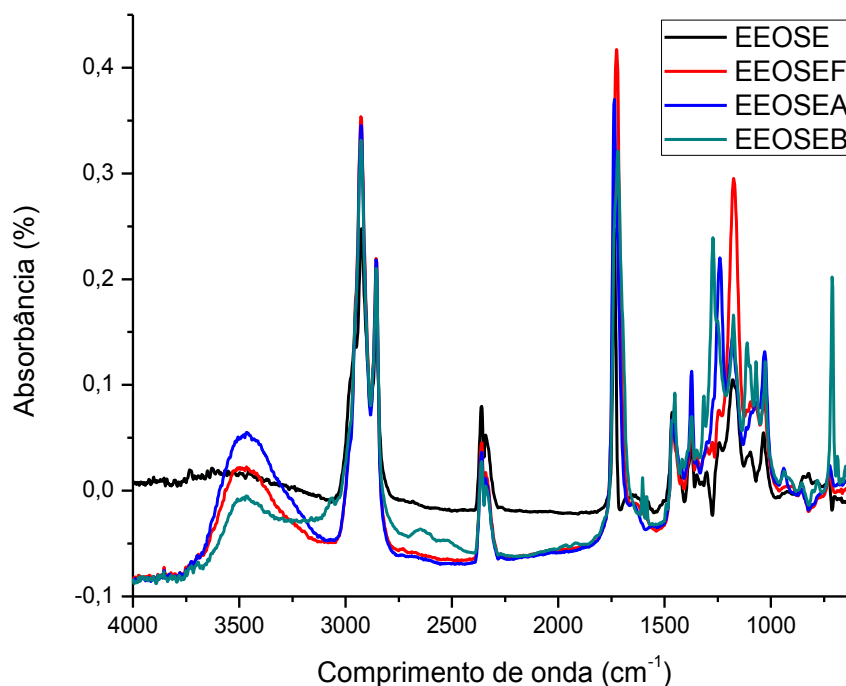


FIGURA 32 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).

Na comparação dos espectros do EEOSEF, EEOSEA e EEOSEB com o do EEOSE foi observado o aparecimento de bandas em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de estiramento de hidroxila (O-H) (FIGURA 32). Isso pode ser atribuído a abertura do grupo epóxido, que forma novos grupamentos éster e hidroxila (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001).

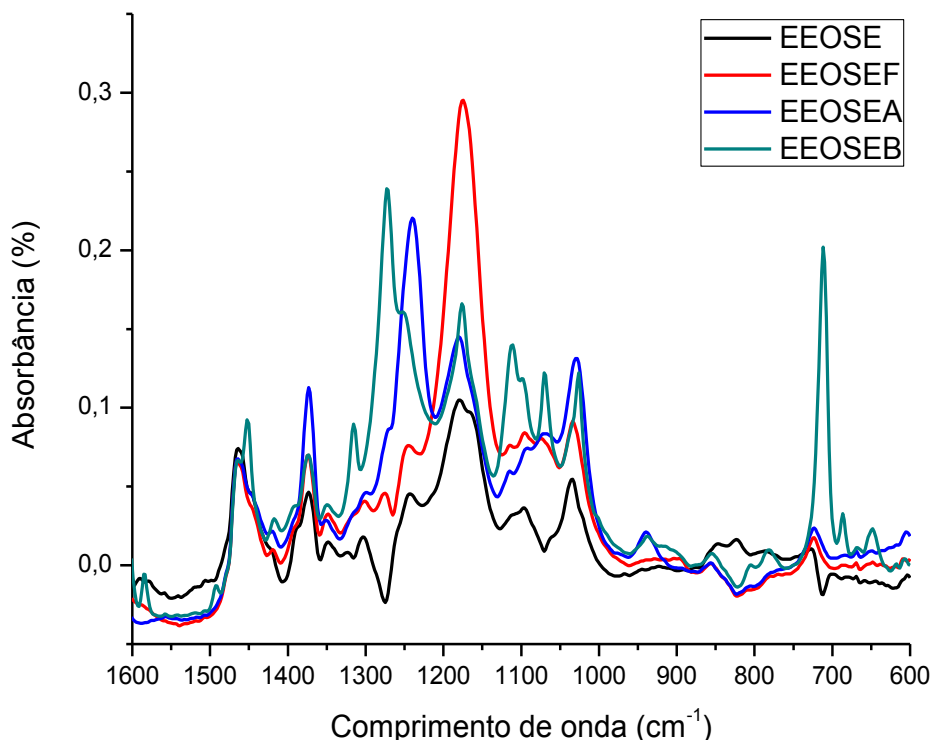


FIGURA 33 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EXPANDIDO ( $4000\text{ cm}^{-1}$  A  $2800\text{ cm}^{-1}$ ) DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO PELO ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).

Nos espectros expandidos do EEOSEF, EEOSEA e EEOSEB (FIGURA 33), pode-se observar novas bandas, que não estavam presentes no espectro do EEOSE (material de partida), entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à vibração de deformações axial e angular da ligação de C-O de éster. Já a banda de intensidade moderada que se destaca em  $\sim 710\text{ cm}^{-1}$  no espectro do EEOSEB pode ser atribuída à deformação de C-H de anel aromático monossustituído (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001).

Por fim, na comparação dos espectros do EAOS com o do EAOSE (FIGURA 34), pode-se sugerir que o EAOS ainda continha como contaminante o álcool alílico, pois foi observada banda referente à vibração de estiramento de hidroxila, que não deveria estar presente na estrutura final do EAOS. Também foi observada a mesma banda, com menor intensidade, no espectro do EAOSE. Isso foi atribuído ainda à contaminação por álcool alílico. Mas não foi descartada a formação de hidroxilas na estrutura desse produto, pois as condições reacionais foram mais enérgicas, e isso poderia favorecer a abertura do grupo epóxido. Outra observação foi o desaparecimento da banda em  $\sim 3010\text{ cm}^{-1}$  no EAOSE referente à vibração de estiramento de C-H de alceno (EAOS), como esperado (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001).

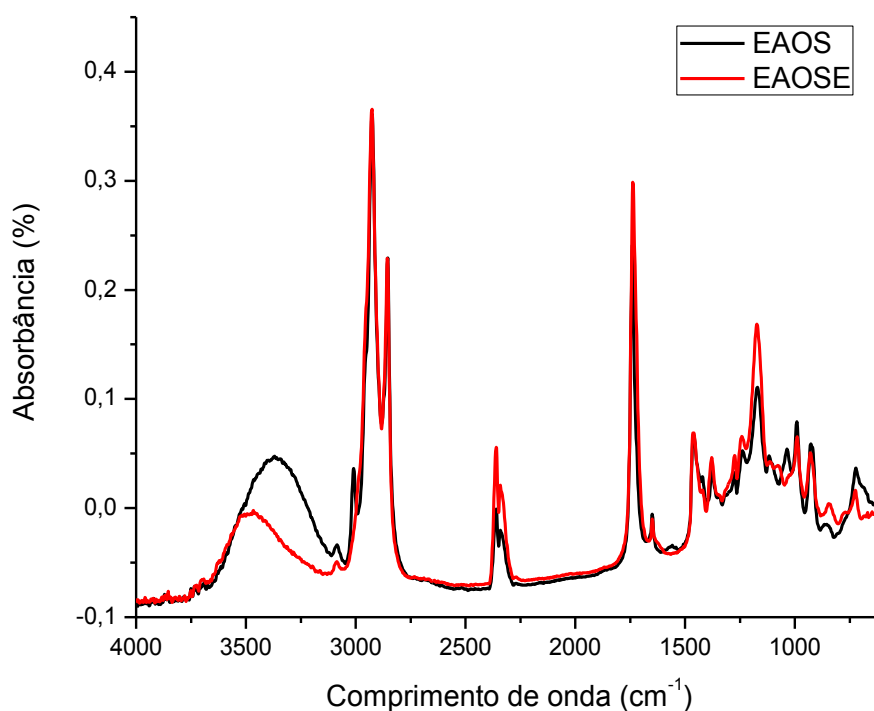


FIGURA 34 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).



### 5.3. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Para caracterização dos produtos e dos intermediários das rotas sintéticas foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e em alguns casos DEPT 135.

#### 5.3.1. Óleo de soja epoxidado e posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (OSEF)

A primeira etapa para a síntese do OSEF foi a epoxidação do óleo de soja. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja e do epoxidado estão apresentados na FIGURA 35.

A observação dos espectros permite destacar a diminuição da intensidade do sinal em  $\sim 5,36$  ppm no espectro do óleo de soja (FIGURA 35), sinal referente aos hidrogênios ligados aos carbonos  $\text{sp}^2$ ,  $\text{C}=\text{C}$ . Por outro lado, houve o aparecimento de sinais entre 2,77 a 3,24 ppm para o óleo de soja epoxidado, que podem ser atribuídos aos mesmos hidrogênios, que agora estão ligados aos carbonos do grupo epóxido, gerando um deslocamento do sinal para os valores mencionados. Também foi possível observar que os hidrogênios ligados aos carbonos vicinais aos carbonos  $\text{sp}^2$  sofreram um deslocamento de  $\sim 2,76$  ppm e  $\sim 2,04$  ppm para  $\sim 1,51$  ppm e 1,34 ppm no espectro do óleo de soja epoxidado, respectivamente. Já o sinal em 2,33 ppm, referente aos hidrogênios ligados a carbonos vicinais à carbonila do éster, não mudou seu deslocamento, como era de se esperar já que está a muitas ligações de distância dos carbonos que sofreram modificação (GUILLÉN, 2012; SILVERSTEIN, 2010; ADHVARYU, 2002; SOLOMONS, 2001; SACCHI, 1997).

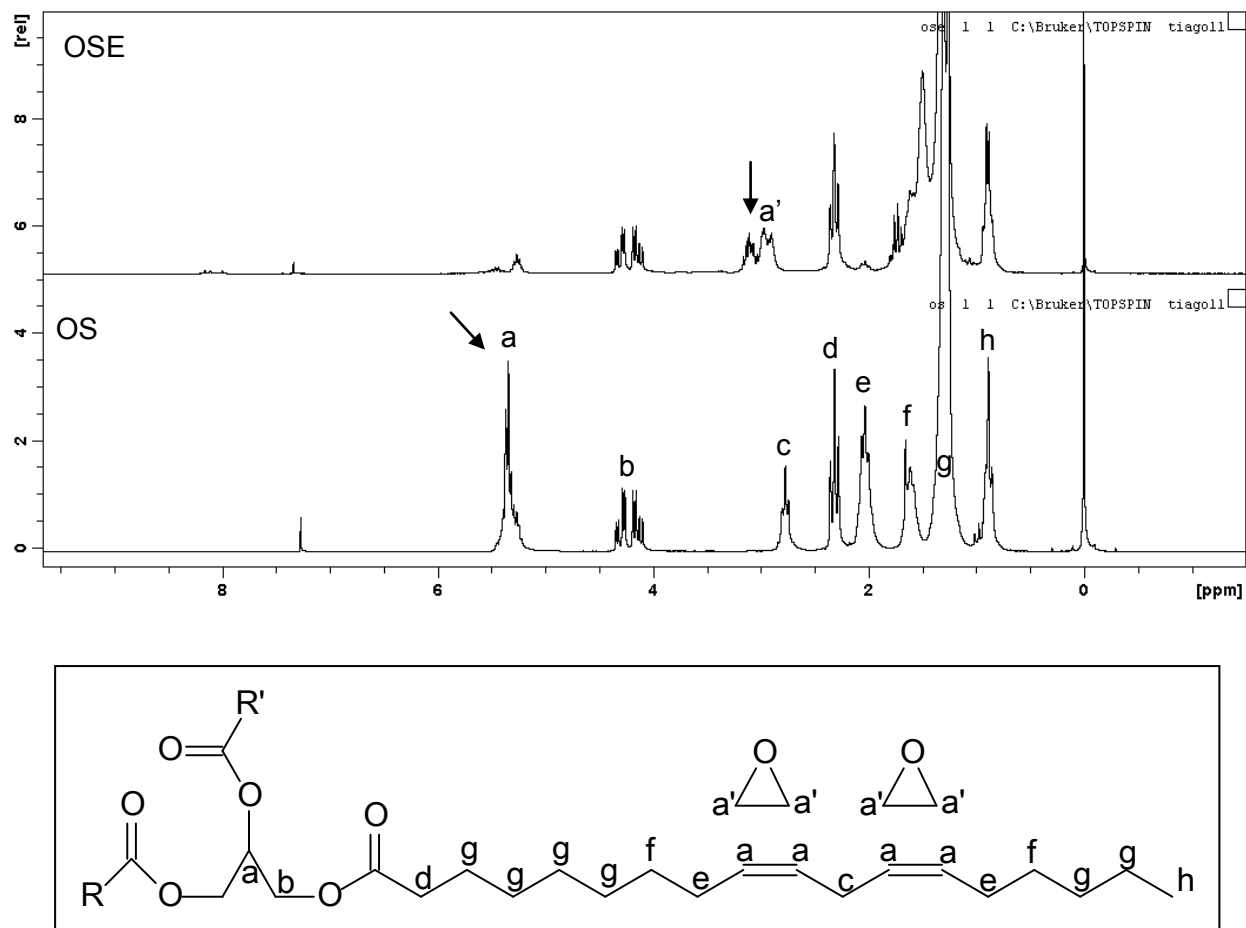


FIGURA 35 - ESPECTRO DE RMN  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) COM ATRIBUIÇÕES ESTRUTURAIS.

Com a formação do grupo epóxido e conseqüente desaparecimento dos sinais de hidrogênios ligados aos carbonos das duplas ligações, pode-se observar a resolução do sinal, antes sobreposto, do hidrogênio ligado ao carbono central da parte glicerídica do triacilglicerol. Esse sinal é um quinteto que está em 5,26 ppm (FIGURA 36).

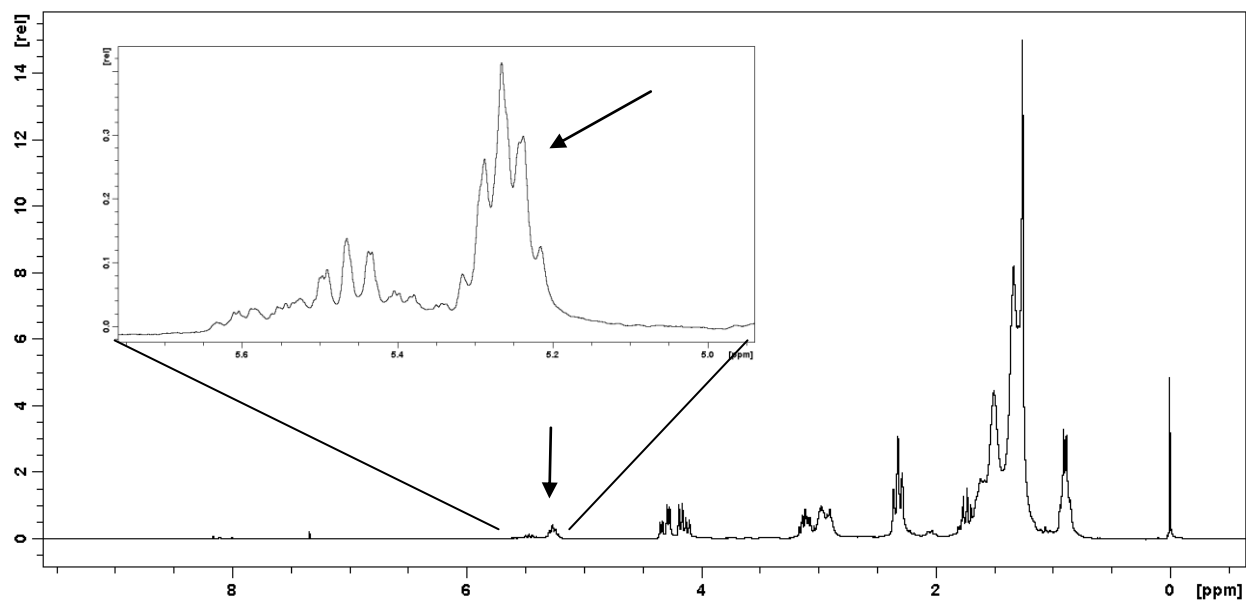


FIGURA 36 - ESPECTRO EXPANDIDO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE).

Também foi possível sugerir que quase todas as ligações duplas foram convertidas para grupos epóxido, pois foi observado apenas um sinal muito discreto dos hidrogênios ligados a carbono  $\text{sp}^2$ .

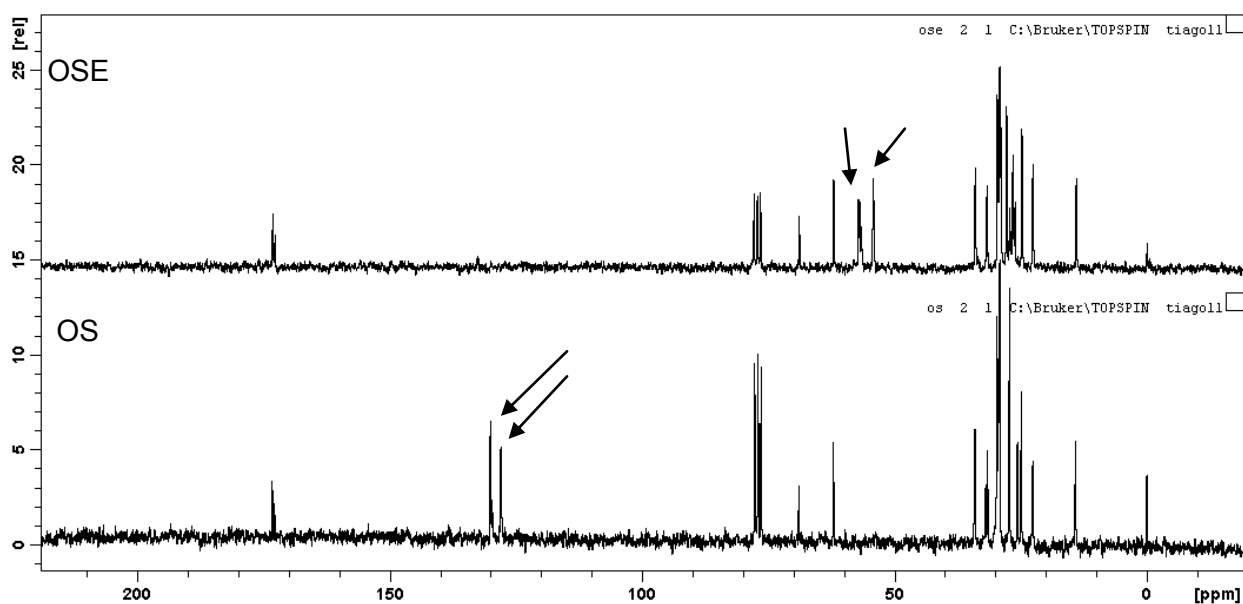


FIGURA 37 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE).

Na análise de  $^{13}\text{C}$ -RMN, (FIGURA 37), os sinais próximos a 130 ppm relativos aos carbonos  $\text{sp}^2$  foram, após a reação de epoxidação, deslocados para uma faixa entre 50 e 60 ppm por influência do oxigênio do grupo epóxido gerado, sendo este sinal visualizado no espectro referente ao óleo de soja epoxidado. Tal constatação também reforça que a reação de epoxidação ocorreu e que as outras estruturas do óleo foram preservadas (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001; SACCHI, 1997).

A segunda e última etapa para a síntese do OSEF foi a abertura do grupo epóxido com o ácido fórmico. Segue abaixo o espectro de hidrogênio do OSEF, agora comparando com o espectro do óleo de soja epoxidado (FIGURA 38).

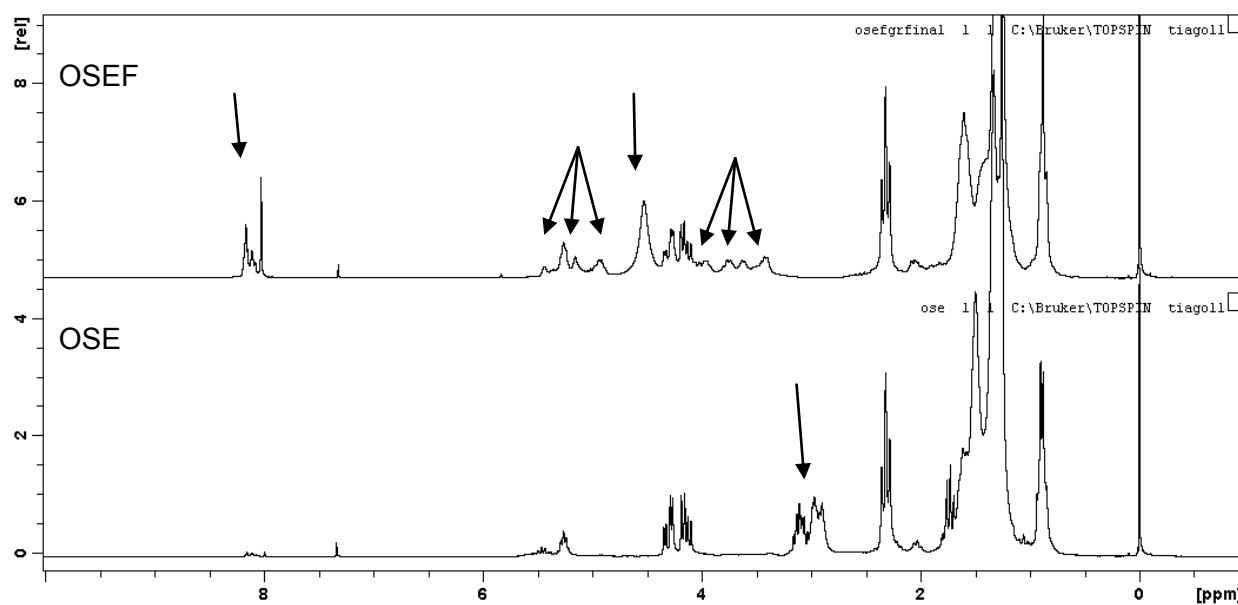


FIGURA 38 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF).

Na comparação dos dois espectros, pode-se observar que os sinais dos hidrogênios do grupo epóxido entre 2,77 a 3,24 ppm não estão mais presentes no OSEF (FIGURA 38). Assim, pode-se sugerir que a abertura do grupo epóxido foi promovida com eficiência pelo ácido fórmico. Já os sinais entre 8,24 ppm a 7,98 ppm foram atribuídos

ao hidrogênio ligado ao carbono da carbonila de éster formado pela ligação do ácido fórmico. O sinal em 4,54 ppm é atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono que, por sua vez, está ligado a oxigênio do ácido fórmico agora formando uma nova ligação éster. Pode-se sugerir que os sinais de menor intensidade entre 3,32 ppm a 4,04 ppm são dos hidrogênios das hidroxilas formadas. Essa variação de sinais pode ser atribuída às diversas possibilidades de ligação que o ácido fórmico pode ter promovido durante a formação do produto. Com isso pode-se sugerir que ocorreram algumas modificações no deslocamento dos sinais, conforme foi observado. Lembrando ainda que temos uma mistura de ésteres, e isso pode influenciar também nessa disposição não uniforme dos sinais.

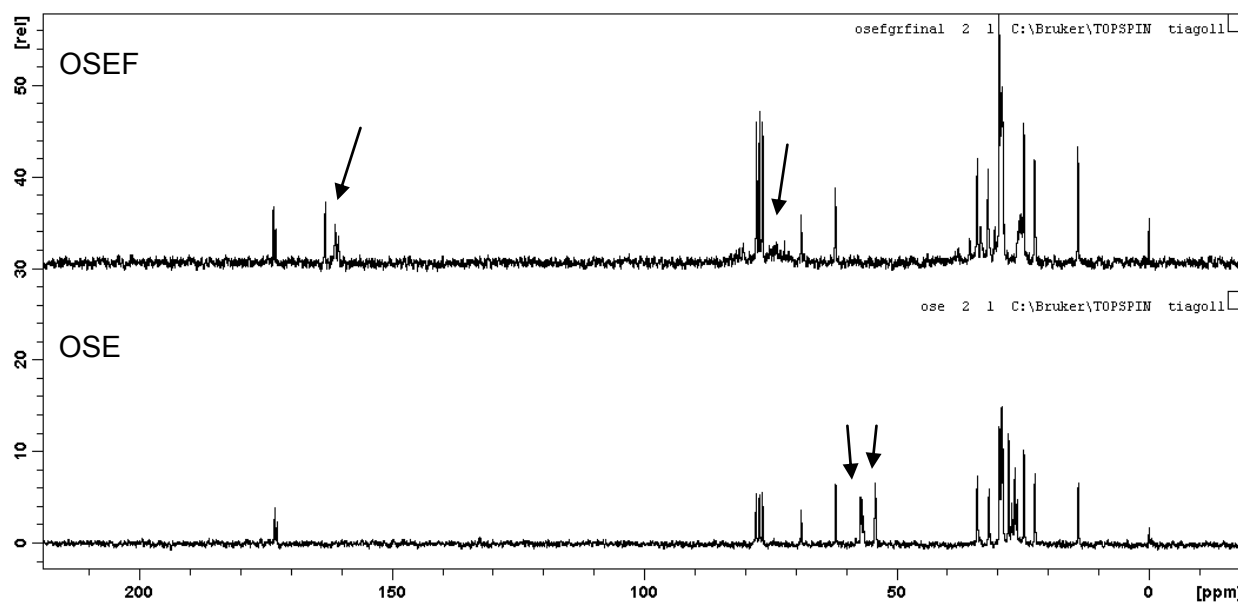


FIGURA 39 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF).

Também no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do OSEF (FIGURA 39) pode-se propor que o grupo epóxido teve sua abertura promovida pelo ácido fórmico, já que foi observado o surgimento de dois novos sinais. O sinal em 161 ppm foi atribuído ao carbono da carbonila do novo éster formado, o formiato. Já o sinal em 163,4 ppm corresponde ao

carbono da carbonila do ácido fórmico que continua presente na amostra, como contaminante mesmo após o processo de purificação. Isso é condizente com o esperado, já que foi usado um excesso desse ácido. Já os sinais do carbono do grupo epóxido presentes no óleo de soja epoxidado não foram mais observados para o OSEF. É importante salientar que nesse espectro de carbono do OSEF não foi observada uma boa resolução no deslocamento do carbono ligado à hidroxila. Logo, o tempo de acumulação não foi suficiente para resolver esse carbono. Contudo, pode-se indicar que o sinal desses carbonos está próximo do sinal do solvente, entre 71 ppm a 83 ppm.

Para reforçar o que foi dito, na FIGURA 40 está um espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do OSEF que teve mais tempo de acumulação na análise, porém essa amostra ainda não tinha passado pelo processo de retirada do ácido fórmico que estava em excesso.

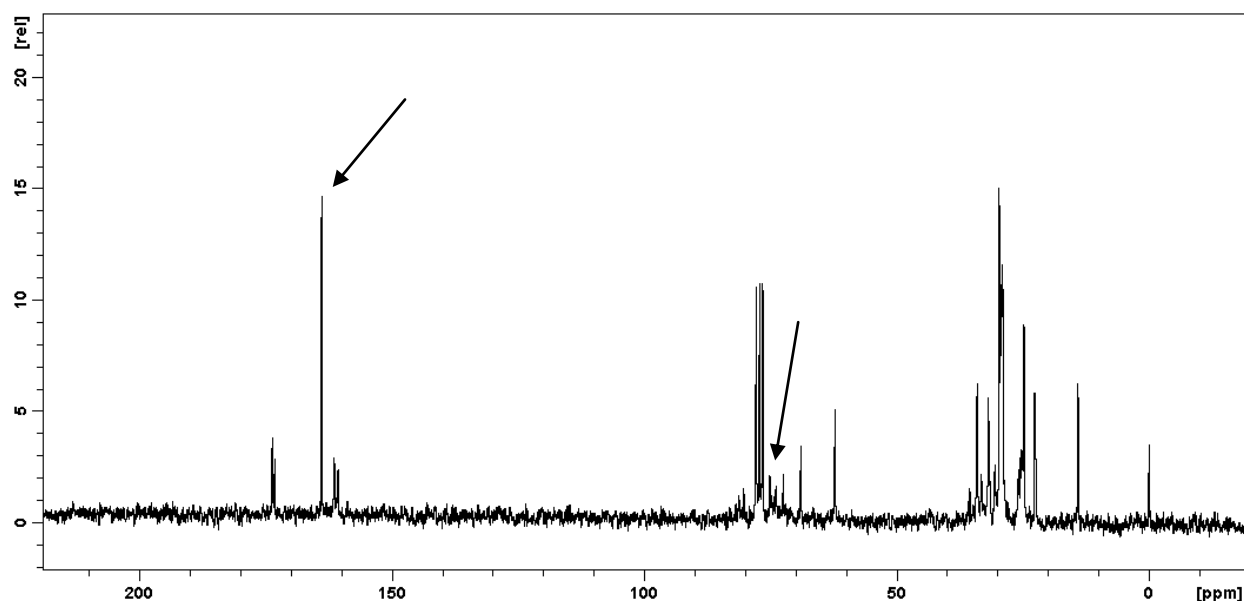


FIGURA 40 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) SEM PURIFICAÇÃO COMPLETA.

Pode-se observar que o sinal de carbono da carbonila do ácido fórmico está muito mais evidente antes da purificação em 163,2 ppm, mas nesse caso observou-se com

mais precisão os sinais dos carbonos ligados à hidroxila entre 71 ppm a 83 ppm. Portanto, os dados obtidos por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN são indicativos da formação do OSEF. Também nesse caso, é sabido que existe ácido fórmico contaminando a amostra.

### 5.3.2. Óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético (OSEA)

Para o OSEA, a etapa de epoxidação do óleo de soja foi a mesma descrita para o OSEF na seção 5.3.1. Logo, serão mostrados os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  referentes à segunda etapa, ou seja, a abertura do grupo epóxido pelo ácido acético (FIGURAS 41 e 42). Pode-se observar, comparando os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja epoxidado e do OSEA, que o ácido acético abriu com eficiência o grupo epóxido, pois não foram mais observados os sinais de hidrogênios de grupo epóxido no espectro do OSEA entre 2,77 a 3,24 ppm (FIGURA 41).

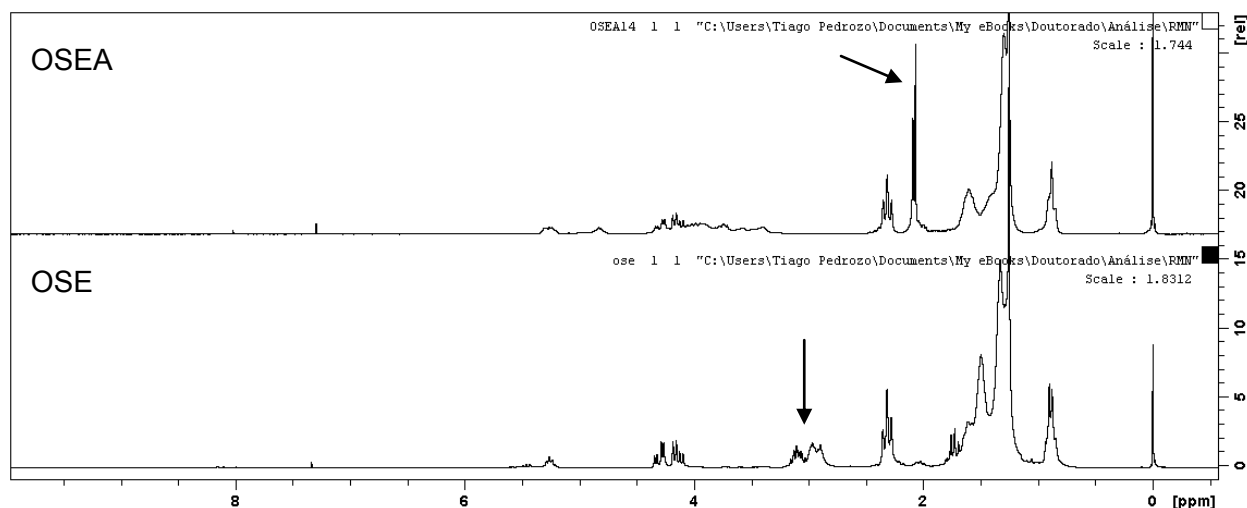


FIGURA 41 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

Fica evidente no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do OSEA a presença de um novo sinal, que foi atribuído aos hidrogênios da metila em 2,10 ppm do grupamento acetato que foi formado após a abertura do grupo epóxido. Nesse mesmo deslocamento foi observado a sobreposição de dois sinais, o que foi atribuído também a hidrogênios da metila de ácido acético que mesmo após purificação ainda estava presente.

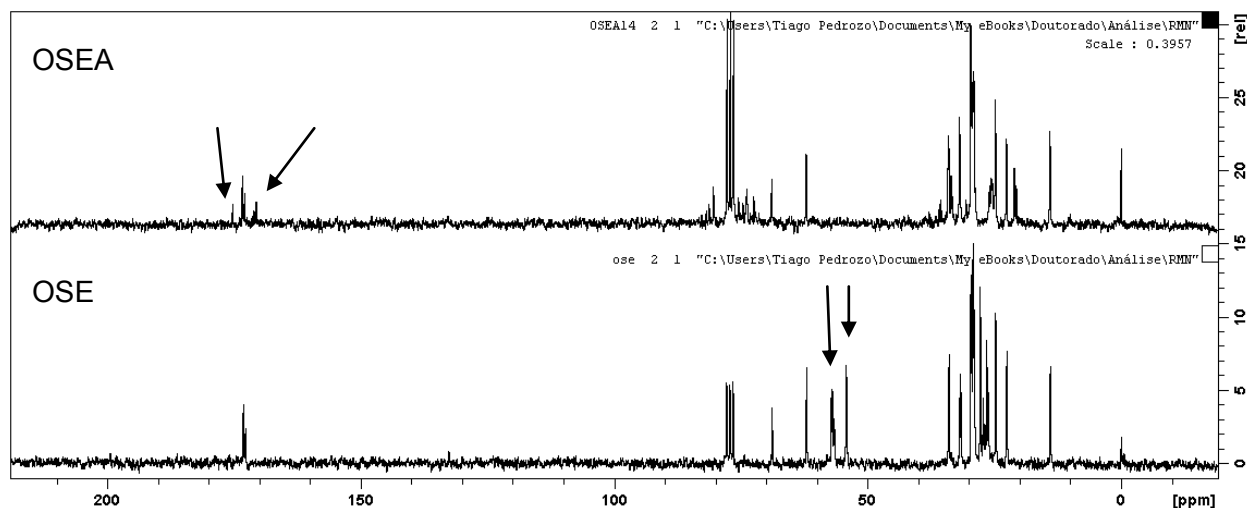


FIGURA 42 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE) E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  reforça o que já foi dito, que a abertura do grupo epóxido ocorreu usando ácido acético. Observando a FIGURA 42 pode-se sugerir que os sinais de carbono do grupo epóxido não estão presentes para o OSEA na faixa entre 50 e 60 ppm, e mais dois sinais: Um de carbonila de éster atribuído ao acetato em 161 ppm, e outro de carbonila de ácido em 175 ppm, atribuída a contaminação do ácido acético.

Comparando-se as melhores condições reacionais para a abertura do grupo epóxido usando ácido fórmico (OSEF) e ácido acético (OSEA), foi observado que, para esse último, as condições necessárias foram mais vigorosas que para o ácido fórmico para se obter a abertura eficiente do grupo epóxido (TABELA 2). Uma explicação para essa diferença observada nas condições das reações pode ser relacionada à diferença na força desses dois ácidos. O ácido fórmico (pKa de 3,77) é mais forte que o ácido acético (pKa de 4,75), sendo assim reagiu com o grupo epóxido mais prontamente que



o ácido acético. Além disso, o ácido fórmico, por ser menor, apresenta uma mobilidade maior no meio reacional e também possui um impedimento estérico menor para alcançar o sítio ativo (grupo epóxido). Sendo assim, pode-se sugerir que esses motivos influenciaram numa reatividade melhor e, por consequência, em condições mais brandas de reação para o ácido fórmico que para o acético.

TABELA 2 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO USANDO ÁCIDO FÓRMICO E ACÉTICO.

	Ácido Fórmico	Ácido Acético
Estequiometria (anel:ácido)	1:2 mols	1:3 mols
Tempo	3 horas	6 horas
Temperatura	65 °C	80 °C

Vale ressaltar que as condições presentes nos métodos foram as condições já otimizadas, nas quais foram observados os melhores rendimentos dos produtos com as variáveis: menor tempo, menor temperatura e menor consumo de reagentes.

### 5.3.3. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (EEOSEF)

A primeira etapa para a síntese do EEOSEF foi a transesterificação do óleo de soja com etanol. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja (OS) e do éster etílico do óleo de soja (EEOS) estão representados na FIGURA 43. Na comparação entre os dois espectros, fica evidente que o sinal em 4,02 ppm muda o seu perfil após a transesterificação. Essa mudança sugere que a reação esperada ocorreu, pois os sinais característicos dos hidrogênios da parte glicerídica que aparecem nessa mesma região na FIGURA 43 para o óleo de soja, não foram mais observados no éster. No sinal em 4,02 ppm no espectro do éster foi observado um quarteto, referente ao

acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila dessa mesma etoxila (CAMPANELLA, 2010; REDA, 2010; SAAD, 2005; KUČEK, 2004). Usando o método de quantificação desenvolvido por Gelbard (1995) o rendimento da reação da reação de transesterificação foi de 85,5 %, sendo que o autor relata erro de até 2 % nessa medida. O resultado encontrado foi considerado satisfatório, pois o mesmo valor é próximo aos relatados na literatura para condições semelhantes (RICHARD, 2011; GEORGOGIANNI, 2008; KUČEK, 2004).

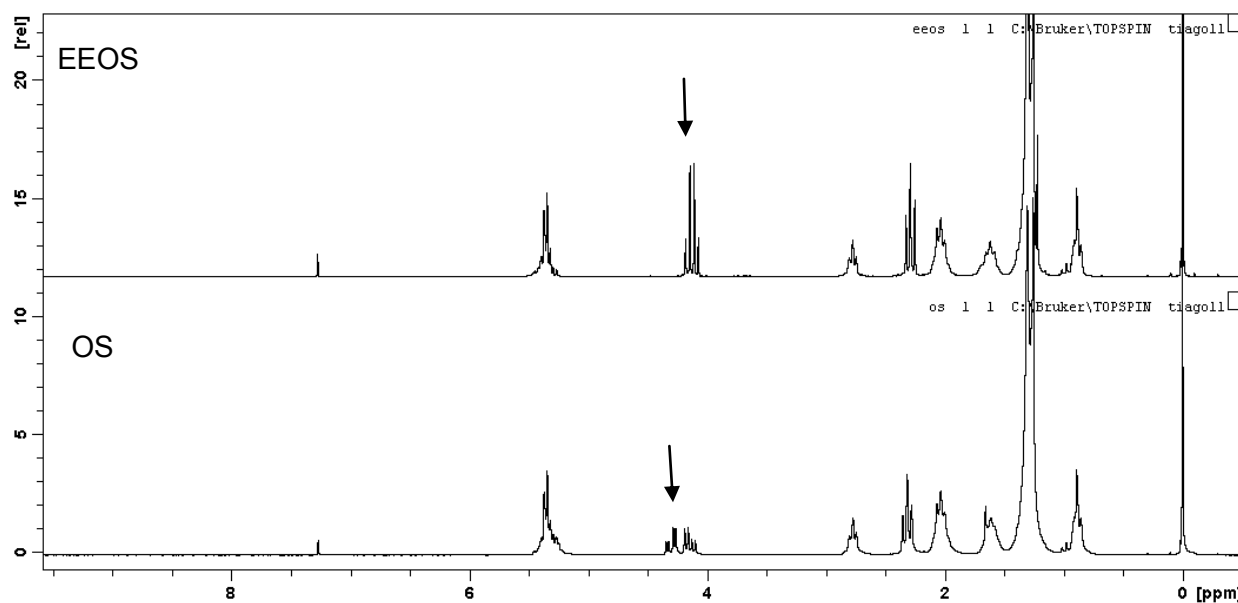


FIGURA 43 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS).

A segunda etapa da rota sintética do EEOSEF foi a reação de epoxidação dos ésteres etílicos (EEOS). Observando os espectros pode-se destacar a diminuição da intensidade do sinal em  $\sim 5,36$  ppm no espectro dos ésteres etílicos do óleo de soja (FIGURA 44), referente aos hidrogênios ligados aos carbonos  $\text{sp}^2$ ,  $\text{C}=\text{C}$ . Por outro lado, houve o aparecimento de sinais entre 2,82 a 3,24 ppm para os ésteres etílicos epoxidados, que podem ser atribuídos aos mesmos hidrogênios, que agora estão ligados aos carbonos do grupo epóxido, gerando um deslocamento do sinal para o valor mencionado. Também foi possível observar que os hidrogênios ligados aos

carbonos vicinais aos carbonos  $sp^2$  sofreram um deslocamento de  $\sim 2,76$  ppm e  $\sim 2,04$  ppm para  $\sim 1,51$  ppm e  $1,34$  ppm no espectro do EEOSE, respectivamente. Já os sinais em  $2,33$  ppm, referente aos hidrogênios ligados a carbonos vicinais aos carbonos da carbonila do éster, não mudaram seu deslocamento, como era de se esperar já que estão distantes muitas ligações dos carbonos que sofreram modificação (SILVERSTEIN, 2010; SOLOMONS, 2001; SACCHI, 1997).

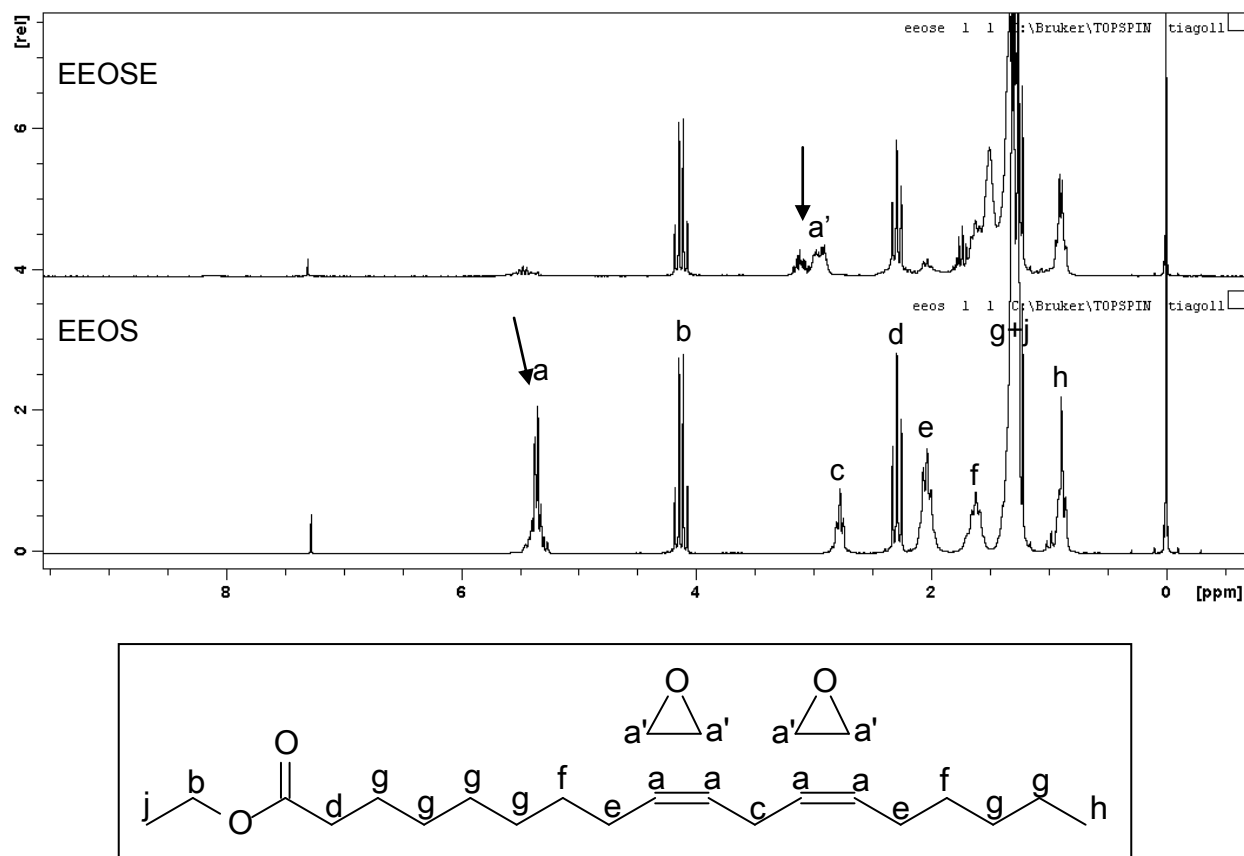


FIGURA 44 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DO SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) COM ATRIBUIÇÕES ESTRUTURAIS.

Quando a região do espectro entre 5 e 6 ppm dos ésteres etílicos epoxidados foi expandida (FIGURA 45), foi possível observar que o sinal referente ao hidrogênio glicerídico ( $\sim 5,25$  ppm) não é mais evidenciado. Esse comportamento era esperado, pois reforça que ocorreu a transesterificação do óleo de soja. Essa sugestão não pode

ser feita na etapa anterior da síntese porque os sinais dos hidrogênios das ligações duplas e os glicéricos estavam sobrepostos. Também pode-se sugerir que após a reação de epoxidação ainda restaram presentes ligações duplas que não foram convertidas em grupos epóxido, já que é possível observar um sinal muito discreto desses hidrogênios ligados a carbono  $sp^2$ .

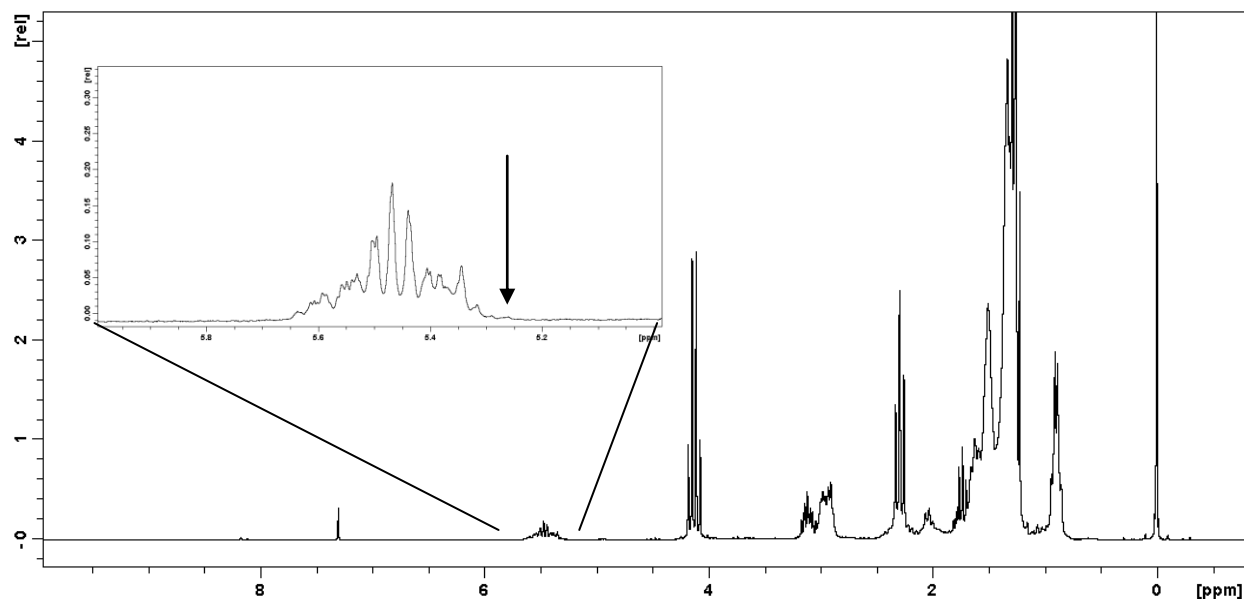


FIGURA 45 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

Com a abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico para formar o EEOSEF foi observado, nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (FIGURA 46), que os sinais dos hidrogênios desse grupo não estão mais presentes no espectro do EEOSEF. Isso foi considerado um indicativo da abertura eficiente desse grupamento. Contudo, atribuímos no espectro do EEOSEF os sinais entre 2,96 ppm a 4,04 ppm aos hidrogênios das hidroxilas. Já os sinais entre 4,79 ppm a 5,52 ppm dos hidrogênios ligados aos carbonos, que antes formavam o grupo epóxido, agora estão ligados a oxigênios das hidroxilas ou do formiato. É importante citar que, na abertura do grupo epóxido, pode-se formar uma quantidade relativamente grande de isômeros constitucionais, e isso possibilitou diversos deslocamentos, dependendo do isômero formado. Também pode-se atribuir sinal em 8,16 ppm ao hidrogênio ligado à carbonila do formiato (SILVERSTEIN, 2010).

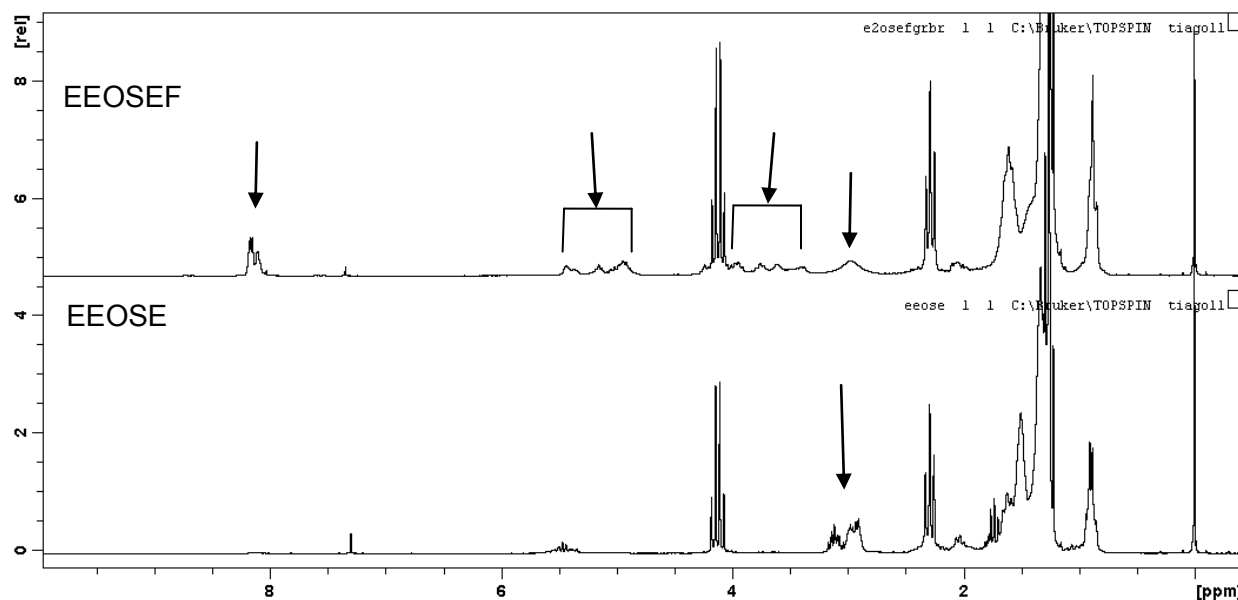


FIGURA 46 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).

Observando os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (FIGURA 47) dos ésteres etílicos epoxidados (EEOSE) e do EEOSEF, pode-se sugerir novamente que ocorreu a abertura o grupo epóxido, pois no EEOSEF não foram mais observados os sinais dos carbonos do grupo epóxido em 57,4 ppm e 54,3 ppm. Em contrapartida foi observado, no espectro do EEOSEF, os sinais de dois carbonos, sendo que um deles não estava presente no espectro do EEOSE, o do formiato formado. Já os sinais dos carbonos ligados à hidroxila estão, como observado para o OSEF (seção 5.3.1.), com uma intensidade menor, próximos ao sinal do solvente entre 71,6 ppm e 75,5 ppm. Com isso pode-se sugerir que essa conversão foi muito eficiente, tomando o resultado já discutido como satisfatório.

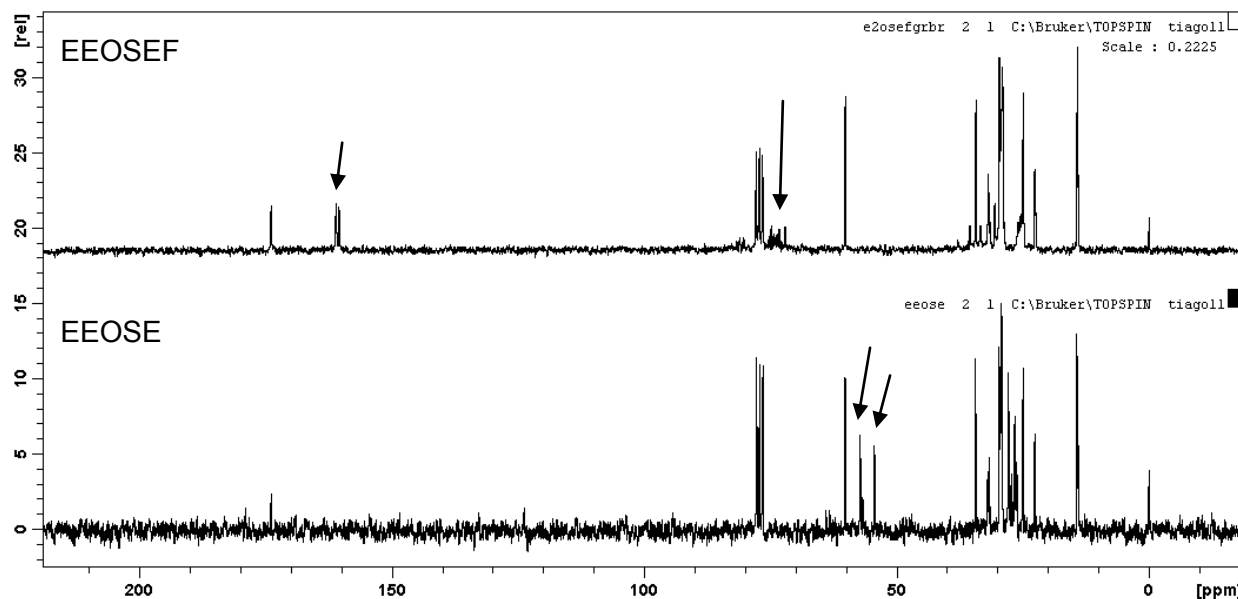


FIGURA 47 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).

#### 5.3.4. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético (EEOSEA)

As discussões para a primeira e segunda etapas na síntese dos EEOSEA e EEOSEB, que foram a transesterificação do óleo de soja e a epoxidação dos ésteres etílicos, são as mesmas já discutidas na seção anterior para a síntese do EEOSEF e não serão descritas novamente.

As primeiras análises mostraram que as condições reacionais para a abertura do grupo epóxido com o ácido acético não seriam as mesmas já otimizadas para o ácido fórmico (EEOSEF). Isso foi observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do EEOSEA B que usou essa mesma condição usada para o EEOSEF. Isso porque ainda estavam evidentes os sinais de hidrogênio de grupo epóxido em  $\sim 3,03$  ppm. Com essa

informação foram feitas alterações na temperatura e tempo de reação. Cada produto dessas reações foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  (FIGURA 48).

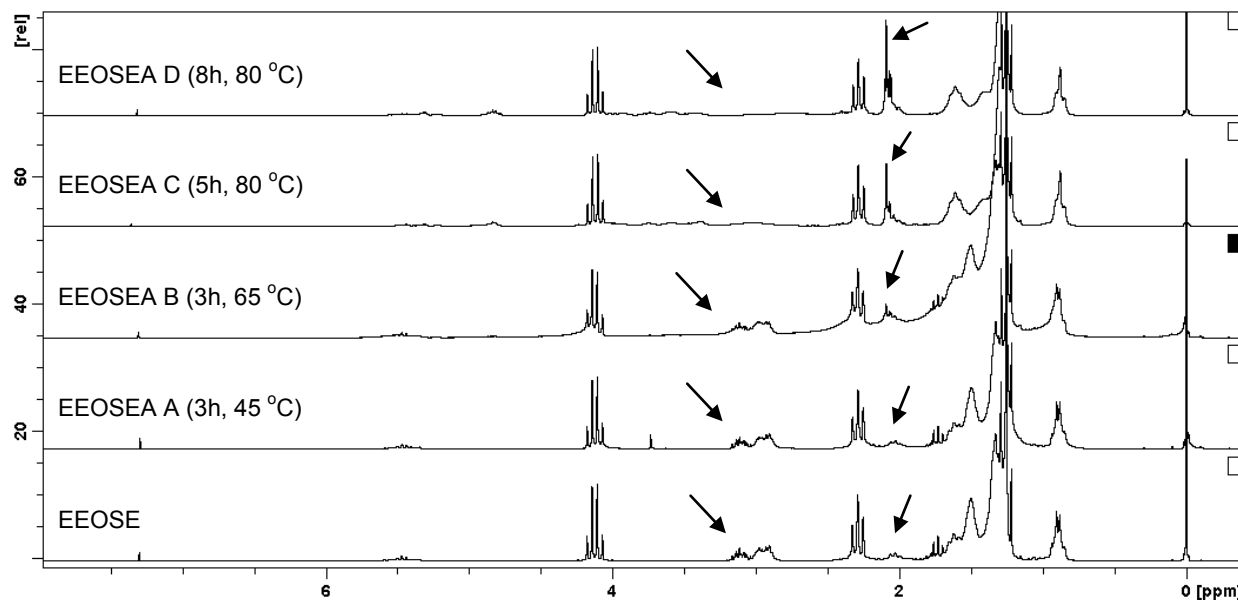


FIGURA 48. ESPECTROS DE RMN  $^1\text{H}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) OBTIDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE REAÇÃO, A,B,C E D.

Para tentar estimar uma porcentagem relativa da abertura do grupo epóxido foram feitos cálculos matemáticos usando a integração do sinal dos hidrogênios epoxídicos. Os resultados estão apresentados na TABELA 3. É importante salientar que esses resultados são apenas uma estimativa, tendo em vista que a técnica de ressonância magnética pode agregar erros significativos.

TABELA 3 - PORCENTAGEM DE GRUPO EPÓXIDO NO EEOSEA PARA DIVERSAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.

Nome	Espectro	Tempo	Temperatura	Porcentagem de grupo epóxido presente na amostra
EEOSE	FIGURA 48	–	–	~100 %
EEOSEA A	FIGURA 48 A	3h	45 °C	98,21 %
EEOSEA B	FIGURA 48 B	3h	65 °C	80,46 %
EEOSEA C	FIGURA 48 C	5h	80 °C	49,56 %
EEOSEA D	FIGURA 48 D	8h	80 °C	25,52 %

Analisando a TABELA 3 pode-se sugerir que, tanto a temperatura quanto o tempo influenciaram para aumentar a abertura do grupo epóxido pelo ácido acético. Quando foi aumentada a temperatura reacional de 45 °C para 65 °C (tempo constante) observou-se um acréscimo de ~18 % na abertura do anel. Quando o tempo foi aumentado de 5h para 8h (temperatura constante) observou um acréscimo de ~24 % na abertura. Também observamos que o valor encontrado de 25,52 % (EEOSEA D), que seria referente à grupos epóxidos que não reagiram, pode ser menor que esse valor encontrado (GELBARD, 1995). Essa constatação pode ser feita porque foi observada uma sobreposição de um dos sinais de hidrogênio da hidroxila formado após a abertura do anel pelo ácido acético. Como todas as integrações usadas para esse cálculo respeitaram sempre a mesma faixa de deslocamento do sinal do grupo epóxido, isso resultou numa integração que somou o sinal dessa hidroxila para o EEOSEA D. Outro fator observado na FIGURA 48 foi o incremento do sinal em 2,1 ppm que é atribuído a hidrogênios metílicos do acetato formado pela abertura do grupo epóxido.

No RMN de  $^{13}\text{C}$  foi observado que os sinais de carbono do grupo epóxido (54,6 e 57,4 ppm) nos ésteres etílicos epoxidados não estavam mais presentes no espectro do EEOSEA (FIGURA 49). Isso reforça a idéia de que a abertura do grupo epóxido pelo ácido acético tenha ocorrido de forma eficiente. Em contrapartida, observamos no



espectro do EEOSEA mais um sinal (171 ppm) de carbono de carbonila atribuído à fração acetato da molécula.

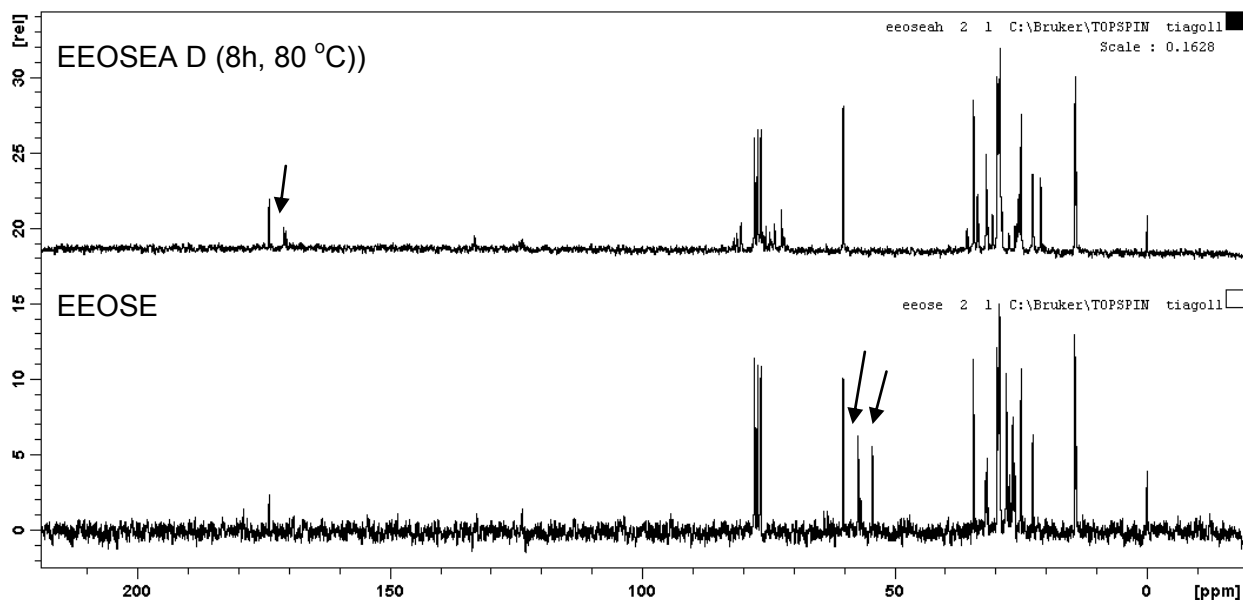


FIGURA 49 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA).

### 5.3.5. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido benzóico (EEOSEB)

Novamente não serão mostradas as etapas 1 e 2, correspondentes a transesterificação do óleo de soja e epoxidação dos ésteres etílico, pois já foram discutidas anteriormente. Já os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para o éster etílico epoxidado e para o EEOSEB, que fazem parte da última etapa reacional, estão expostos na FIGURA 50.

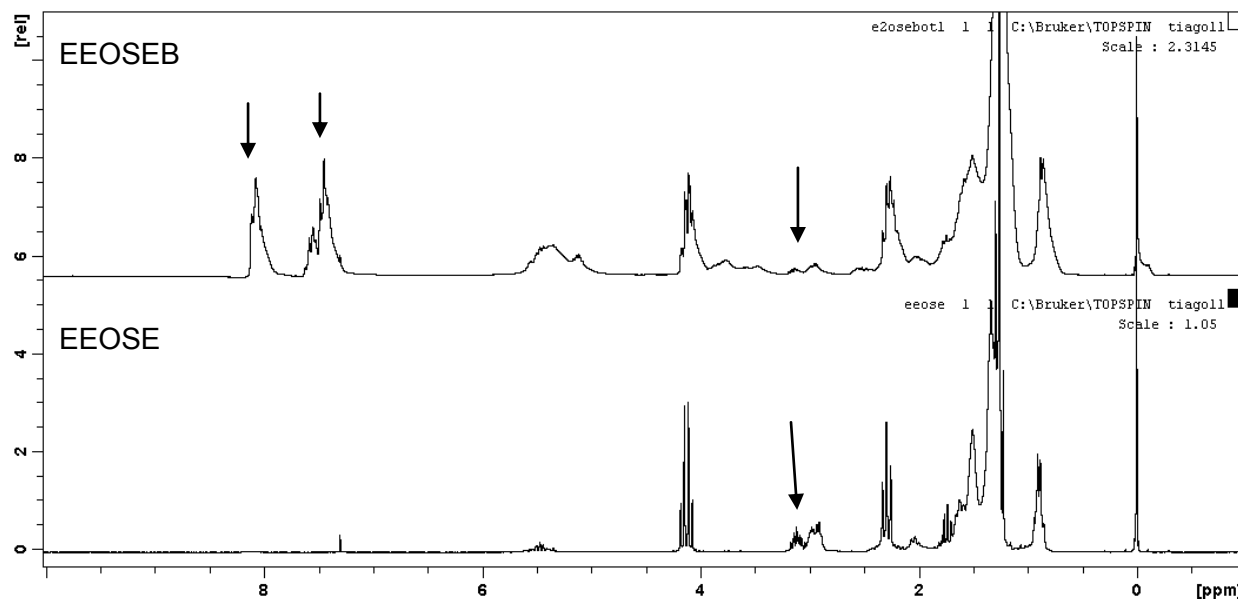


FIGURA 50 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).

No espectro do EEOSEB foram observados sinais entre 7,3 ppm a 8,2 ppm atribuídos aos hidrogênios do anel aromático do benzoato formado após a abertura o grupo epóxido. Pode-se sugerir que a abertura do grupo epóxido pelo ácido benzóico foi parcial mesmo após várias tentativas de se obter um melhor rendimento. Ainda foi observado o sinal dos hidrogênios em 3,03 ppm, desse grupo no espectro do EEOSEB. Frente a essa observação foram feitos cálculos para estimar uma porcentagem de grupo epóxido que ainda estaria presente no EEOSEB. Para isso foram integrados, tanto no espectro do éster etílico epoxidado quanto no do EEOSEB, os sinais referentes ao anel e tendo como referência os sinais de hidrogênio em 4,13 ppm, 2,29 ppm e 0,90 ppm. É importante lembrar que esse espectro do EEOSEB foi obtido da melhor condição reacional encontrada, ou seja, onde os sinais do grupo epóxido estavam menos evidentes, e que os resultados a seguir representam apenas um indicativo, podendo estar associado a ele um erro maior do que o indicado pela limitação que a técnica usada pode conter.

$$F_{4.13\text{ppm}} = 14,00 \%$$

$$F_{2.29\text{ppm}} = 17,23 \%$$

$$F_{0.90\text{ppm}} = 16,36 \%$$

$$\text{Média } F_{4.13\text{ppm}}, F_{2.29\text{ppm}}, F_{0.90\text{ppm}} = 15,86 \% \pm 1,67$$

Os resultados sugerem que no EEOSEB ainda estão presentes ~16 % dos grupos epóxido do éster etílico epoxidado. Ou seja, conseguiu-se na tentativa de abrir o grupo epóxido do éster etílico epoxidado um rendimento de aproximadamente 84 %. Esse resultado, mesmo não sendo o esperado, pode ser considerado satisfatório diante da dificuldade encontrada para trabalhar com as estequiometrias adequadas e o grande volume que o ácido benzóico ocupa se comparado ao do éster epoxidado. Frente a isso, observou-se uma limitação em aumentar a quantidade de ácido, dificultando ainda mais a otimização da reação. Também foi limitada a temperatura reacional em 125 °C, pois essa temperatura foi suficiente para fundir o ácido benzóico, e acima disso poderia degradar o éster e por consequência prejudicar alguma propriedade final do material, além de aumentar a coloração amarela, o que é indesejável (GELBARD, 1995).

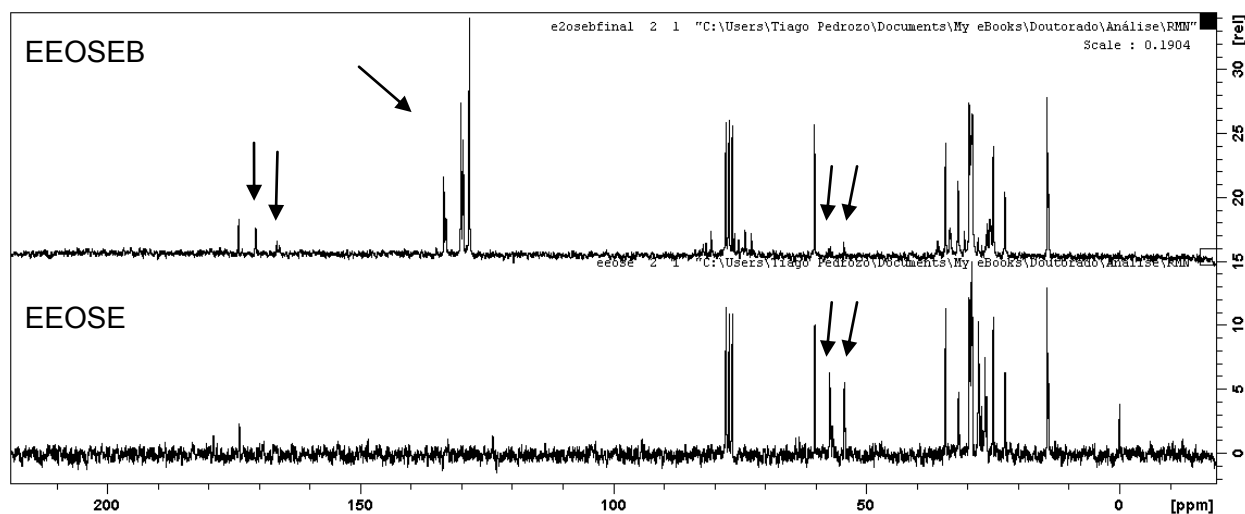


FIGURA 51 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>13</sup>C DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).

Pela FIGURA 51 pode-se sugerir as mesmas observações feitas para os espectros de hidrogênio. O sinal de carbono de grupo epóxido (54,6 e 57,4 ppm) diminuiu consideravelmente e, em contrapartida, novos sinais de carbonila (~166 e 170 ppm) que não apareciam no espectro do EEOSE foram observados para o EEOSEB. Também foram observados os sinais de carbono de anel aromático entre 127 e 134 ppm. Contudo, pode-se ressaltar novamente que a abertura do grupo epóxido não foi completa e possivelmente um dos novos sinais de carbonila possa ser atribuído ao do ácido benzóico que poderia estar presente na amostra como contaminante.

### **5.3.6. Éster alílico do óleo de soja epoxidado (EAOSE)**

A primeira etapa da síntese o EAOSE foi a transesterificação do óleo de soja com o álcool alílico. Já a segunda etapa foi a epoxidação das ligações duplas dos ésteres alílicos, tanto as presentes no grupamento acil quanto na do grupo alílico. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  estão na FIGURA 52.

Os resultados sugerem que a transesterificação usando o álcool alílico foi eficiente, pois se observa que os sinais dos hidrogênios metilênicos da porção glicerídica do óleo de soja que estão em 4,229 ppm não foram mais observados no espectro do EAOS (FIGURA 52). Já no espectro do EAOS foi observado o surgimento do sinal em 4,579 ppm, atribuído aos hidrogênios metilênicos da fração alílica, reforçando o sucesso na transesterificação.

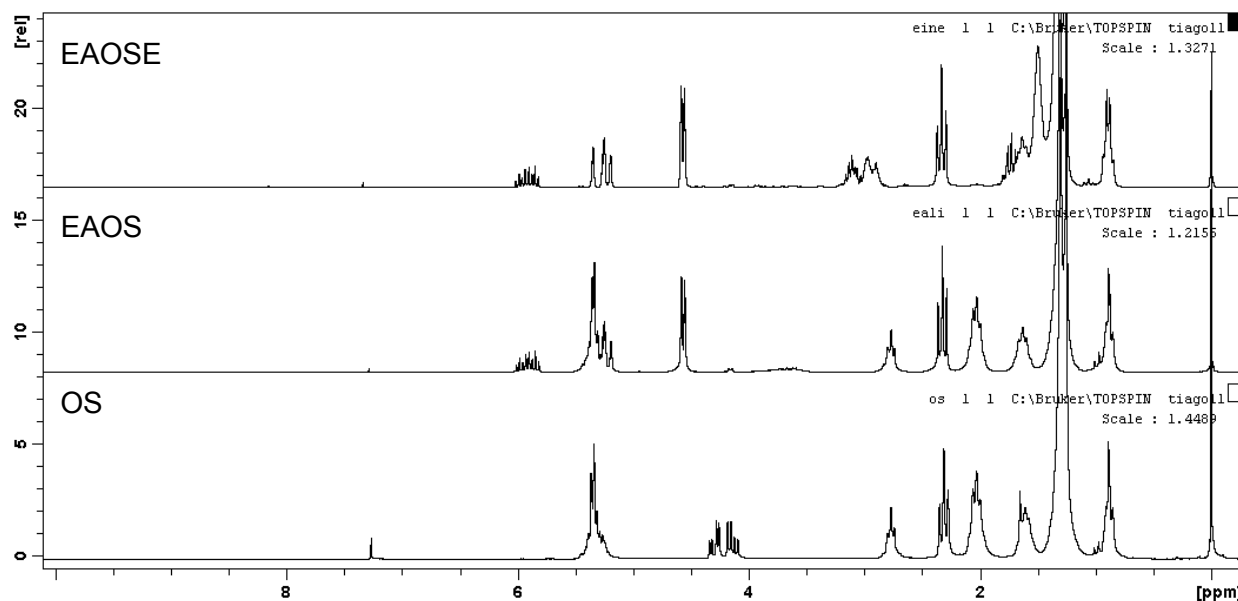


FIGURA 52 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).

Na tentativa de epoxidar todas as ligações duplas presentes no éster alílico, foi observado que não ocorreu de forma eficiente nas ligações duplas da fração alílica. As condições experimentais usadas permitiram epoxidar eficientemente as ligações duplas da porção acil do novo éster. Isso foi visualizado com o desaparecimento do sinal em 5,337 ppm, dessas ligações duplas, e o surgimento do sinal de grupo epóxido em 3,03 ppm no EAOSE. Já os sinais em 5,934 ppm e 5,264 ppm, que foram atribuídos aos hidrogênios ligados a os carbonos  $\text{sp}^2$  da parte alílica do EAOS, ainda estavam presentes no espectro do EAOSE, o que não seria esperado se ocorresse a epoxidação. Na FIGURA 53 foi sugerido o que ocorreu na tentativa de epoxidar os ésteres alílicos.

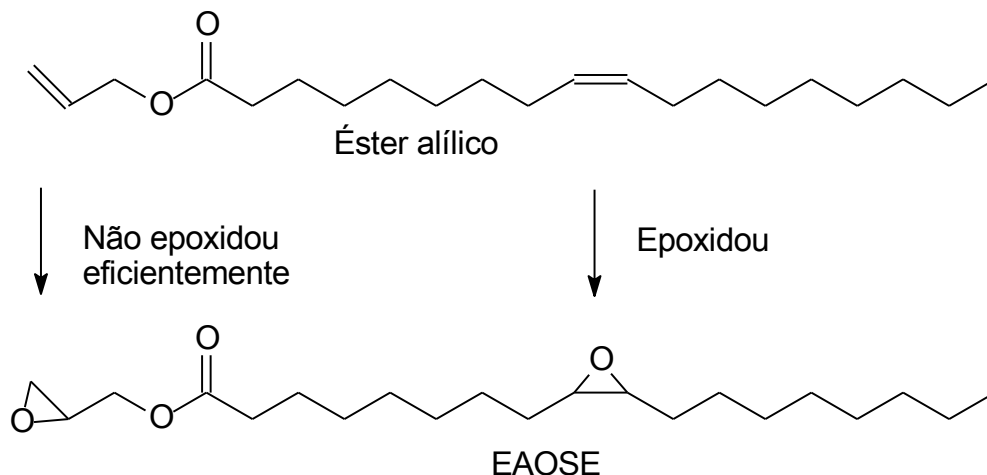


FIGURA 53 - REPRESENTAÇÃO DA ÚLTIMA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA PARA O EAOSE INDICANDO ONDE OCORREU E ONDE NÃO OCORREU A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.

Utilizando a técnica de quantificação proposta por Gelbard (1995), o rendimento encontrado para a transesterificação alílica foi de 84 %. Também foi calculado que aproximadamente 12 % das ligações duplas alílicas foram epoxidadas no EAOSE. Mas 84 % de todas as duplas ligações presentes no éster alílico foram epoxidadas.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  também se pode observar esse comportamento, reforçando o que foi dito (FIGURA 54). No espectro de carbono do EAOSE, observa-se que em 132 ppm e 118 ppm ainda estavam presentes os sinais dos carbonos  $\text{sp}^2$  do grupo alílico. Os sinais dos carbonos  $\text{sp}^2$  do grupo acil do óleo em 128,2 ppm e 130,3 ppm não foram mais observados para o EAOSE. Para esses últimos, dois novos sinais de carbono de grupo epóxido surgiram em 57 ppm e 54,3 ppm.

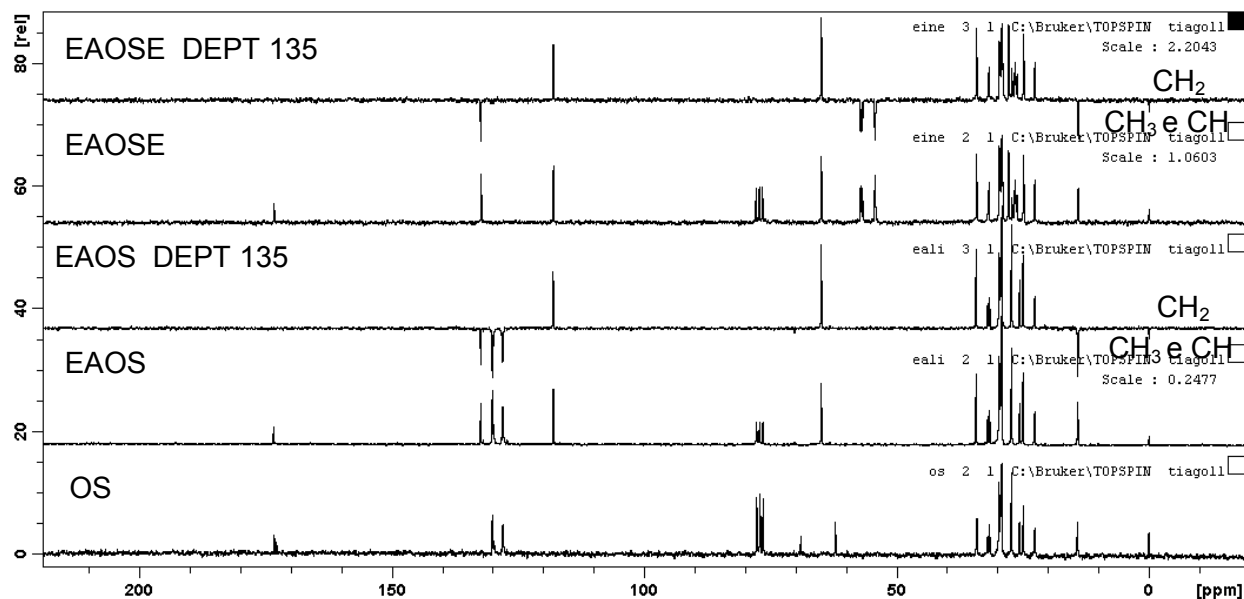


FIGURA 54 - ESPECTROS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  E DEPT 135 DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).

### 5.3.7. Reação de comprovação usando oleato de etila (OE) padrão.

Para ajudar a confirmar as observações feitas anteriormente para os produtos provenientes do óleo de soja foi utilizado um padrão o qual foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT 135. O padrão usado foi o oleato de etila 99,7 % (OE) que está presente na forma do triacilglicerol do óleo de soja, portanto, faz parte da composição do que já foi discutida anteriormente. Este padrão foi epoxidado (OEE) e posteriormente o grupo epóxido foi aberto com ácido fórmico (OEEF). Estes últimos também foram analisados por RMN e seu espectros comparados com o do padrão oleato de etila (FIGURA 55). Essa iniciativa teve como objetivo comparar os resultados de um padrão com os obtidos para os produtos provenientes do óleo de soja, que por sua vez é composto por uma mistura.

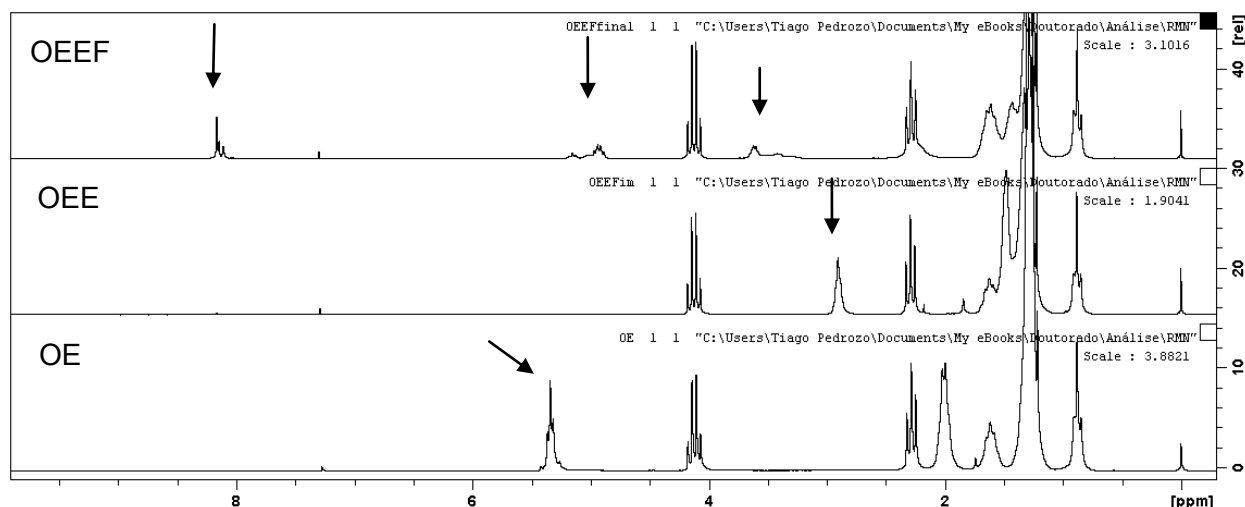


FIGURA 55 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E OLEATO DE ETILA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).

Pode-se observar no espectro de hidrogênio que o sinal em  $\sim 5,34$  ppm para o OE, atribuído aos hidrogênios ligados a carbonos  $\text{sp}^2$ , não foi mais observado após a reação de epoxidação no espectro do OEE. Já nesse último (OEE) foi observado o surgimento de um sinal em 2,91 ppm atribuído aos hidrogênios ligados a carbono de grupo epóxido. Por fim, no espectro do OEEF não foi mais observado esse sinal em 2,91 ppm, reforçando o que o grupo epóxido foi aberto pela presença do ácido fórmico.

Com isso, foram atribuídos no espectro do OEEF os sinais entre 2,96 ppm a 4,04 ppm aos hidrogênios das hidroxilas. Já os sinais entre 4,79 ppm a 5,52 foram atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos que antes formavam o grupo epóxido, mas agora estão ligados a oxigênios das hidroxilas ou do formiato. O sinal em 8,16 ppm é atribuído ao hidrogênio ligado a carbonila do formiato. Estes sinais estão na mesma faixa já observada no espectro do EEOSEF, ficando evidente a semelhança dos espectros, o que ajuda a dar mais credibilidade ao que já foi discutido anteriormente.



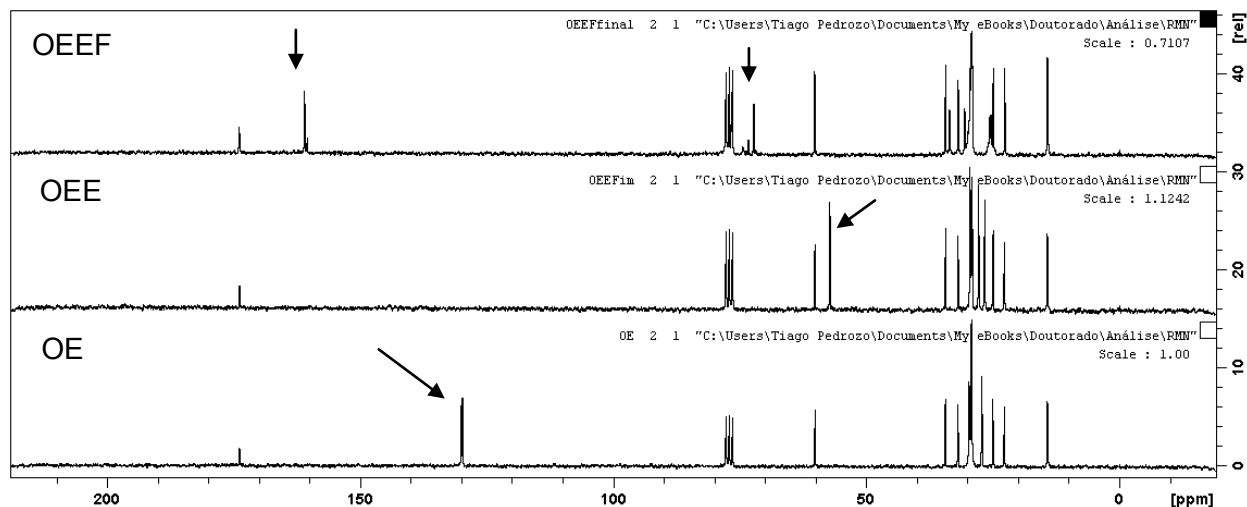


FIGURA 56 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E OLEATO DE ETILA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (FIGURA 56) pode-se observar o mesmo comportamento já discutido para o EEOSEF na seção 5.3.3., que ocorreu a formação dos produtos desejados. Pode-se observar que o sinal em  $\sim 130$  ppm atribuído aos carbonos  $\text{sp}^2$  do padrão OE, não foi mais observado para o OEE, como esperado. Em contrapartida, nesse último, foi observado um sinal em  $\sim 57,4$  ppm atribuído a carbono de grupo epóxico. Por fim, no espectro do OEEF o sinal desses carbonos não foram mais observados e um novo sinal de éster em  $\sim 160$  ppm foi detectado.

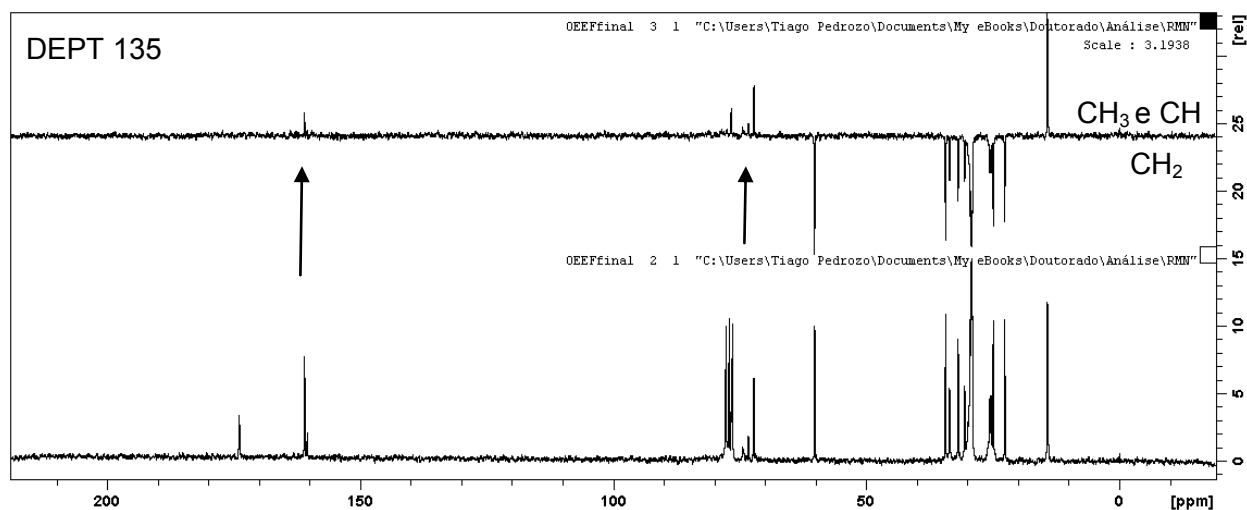


FIGURA 57 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  E DEPT 135 DO OEEF.

Comparando os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e DEPT 135 (FIGURA 57), para o OEEF, pode-se fazer duas observações. A primeira delas foi que um dos sinais de carbono da carbonila de éster apresenta-se com um hidrogênio ligado. Isso é coerente já que o formiato formado na abertura do grupo epóxido possui esse hidrogênio. Já a segunda observação foi para os carbonos ligados às hidroxilas e ao formiato, que são carbonos que estão como “CH”, sendo indicado no DEPT 135 na faixa de 70 a 78 ppm. Assim, as observações para o padrão e seus derivados reforçam o que já foi discutido nas seções anteriores, não só para o EEOSEF, que contém quantidade significativa da espécie usada com padrão (OE), mas também dos outros produtos que por sua vez seguiram rotas sintéticas semelhantes.

#### **5.4. Cromatografia gasosa (CG)**

A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada com o intuito de complementar a caracterização dos produtos e intermediários das sínteses. Essa técnica possibilita diferenciar as moléculas pela suas polaridades e massas molares, ou seja, quanto maior a massa molar, o seu tempo de retenção deve ser maior. Da mesma forma, quanto maior a polaridade da molécula, mais interação com a coluna e, conseqüentemente, o tempo de retenção também deve ser maior.

##### **5.4.1. Óleo de soja (OS)**

Como todos os produtos sintetizados nesse trabalho foram obtidos a partir do óleo de soja, a seguir na FIGURA 58 está o cromatograma dessa espécie, o qual será usado para comparar os tempos de retenção com os de seus derivados.

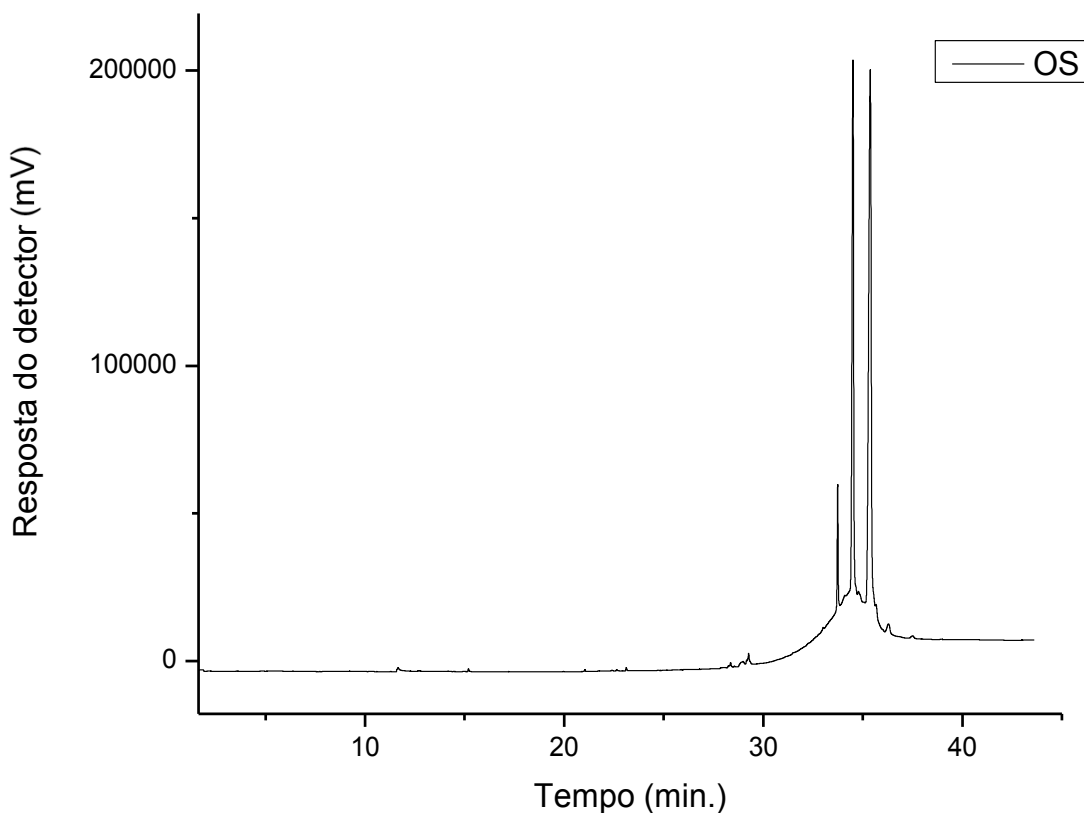


FIGURA 58 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE SOJA (OS).

Pode-se observar que o tempo de retenção do óleo de soja fica próximo de 35 minutos, e que existem três picos distintos nessa região. Pode-se atribuir esses três picos à complexa composição do óleo de soja, já que ele é composto por triacilgliceróis que, por sua vez, podem conter três diferentes tipos de grupamento acil, dependendo do éster a que esteja ligada a parte glicéridica dessa molécula. Também se observou que a linha de base próxima aos três picos está com uma intensidade alta se comparada ao resto do cromatograma. Isso também pode ser atribuído à grande variedade de combinações dos três grupos acil gerando, assim, pequenas variações no tempo de retenção, ocasionando esse aumento na largura da base dos picos na região de 35 minutos.

#### 5.4.2. Óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (OSEF) e acético (OSEA)

Os cromatogramas das amostras de OSE, OSEF e OSEA foram comparados ao do OS e estão na FIGURA 59.

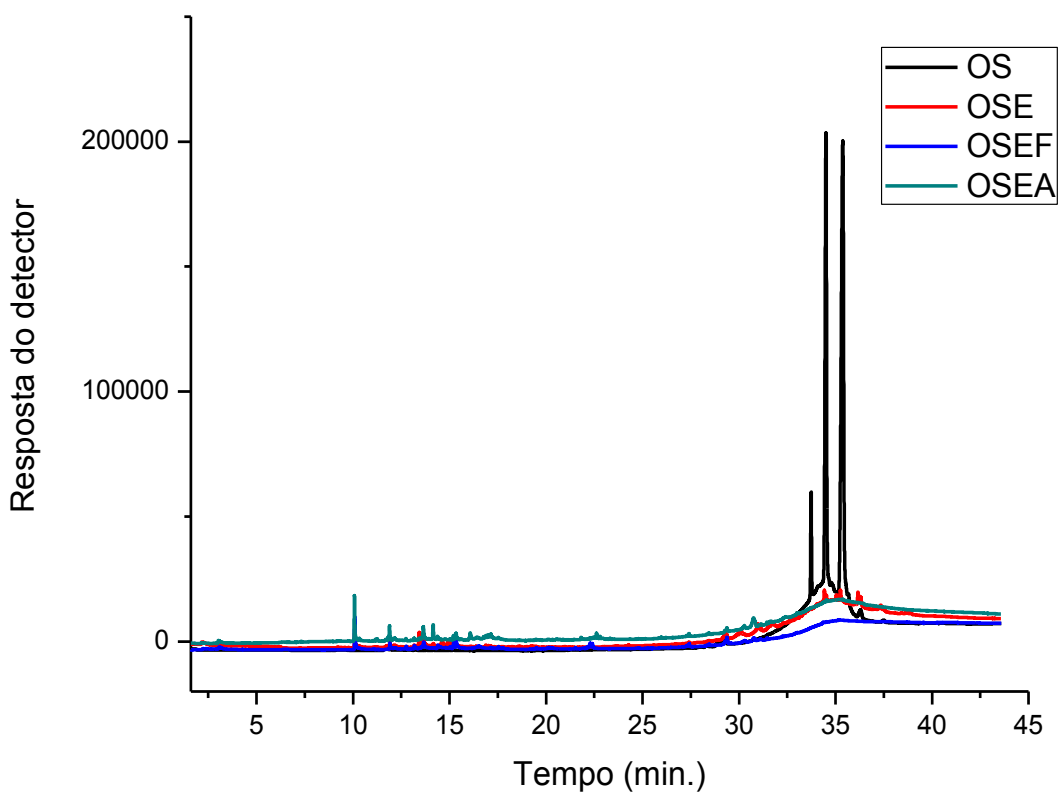


FIGURA 59 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE SOJA (OS), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE), ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (OSEF) E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (OSEA).

Pode-se sugerir que ocorreu modificação na estrutura, conforme esperado para o OSE, OSEF e OSEA, pois não foram mais observados picos na região de 35 minutos referentes aos triacilgliceróis do OS. Isso foi coerente com as modificações propostas para esses produtos, pois as ligações duplas foram modificadas para grupamentos mais polares, com grupos epóxido, éster e hidroxila, além de aumentar a massa molar. Com isso, os tempos de retenção dos produtos modificados devem ser maiores já que têm mais interação com a coluna cromatográfica e maior massa molar. Isso reforça a afirmação de que as modificações propostas ocorreram.

É importante citar que os picos cromatográficos para o OSE, OSEF e OSEA não foram observados no cromatograma. Experimentos foram feitos com a intenção de observar esses picos, mas não houve sucesso, mesmo aumentando o tempo de análise para 60 minutos e as condições de temperatura não foram observados os picos desses produtos de reação. Também foi observado, principalmente para o OSEA, picos de pequena intensidade com tempos entre 10 e 15 min. Isso pode ser atribuído à transesterificação do OSE com o ácido usado para abrir o grupo epóxido. Esse fato não foi considerado preocupante, pois ocorreu em uma pequena fração do produto final.

#### **5.4.3. Éster etílico do óleo de soja (EEOS)**

O cromatograma para o EEOS foi analisado junto com o do OS para fins de comparação e estão apresentados na FIGURA 60.

Na comparação dos cromatogramas ficou evidente a diminuição do tempo de retenção dos ésteres etílicos (EEOS), que saíram entre 10 e 13 minutos. Isso é coerente e esperado, pois com a diminuição da massa molar, a volatilidade dos ésteres aumenta, fazendo com que saiam da coluna mais rapidamente do que o OS com maior massa molar. É importante salientar que não ocorreu, para o EEOS, a separação dos diferentes ésteres formados na condição utilizada. Optou-se por manter as mesmas condições cromatográficas, mesmo não resolvendo o cromatograma do EEOS, porque a comparação dos cromatogramas seria necessária.

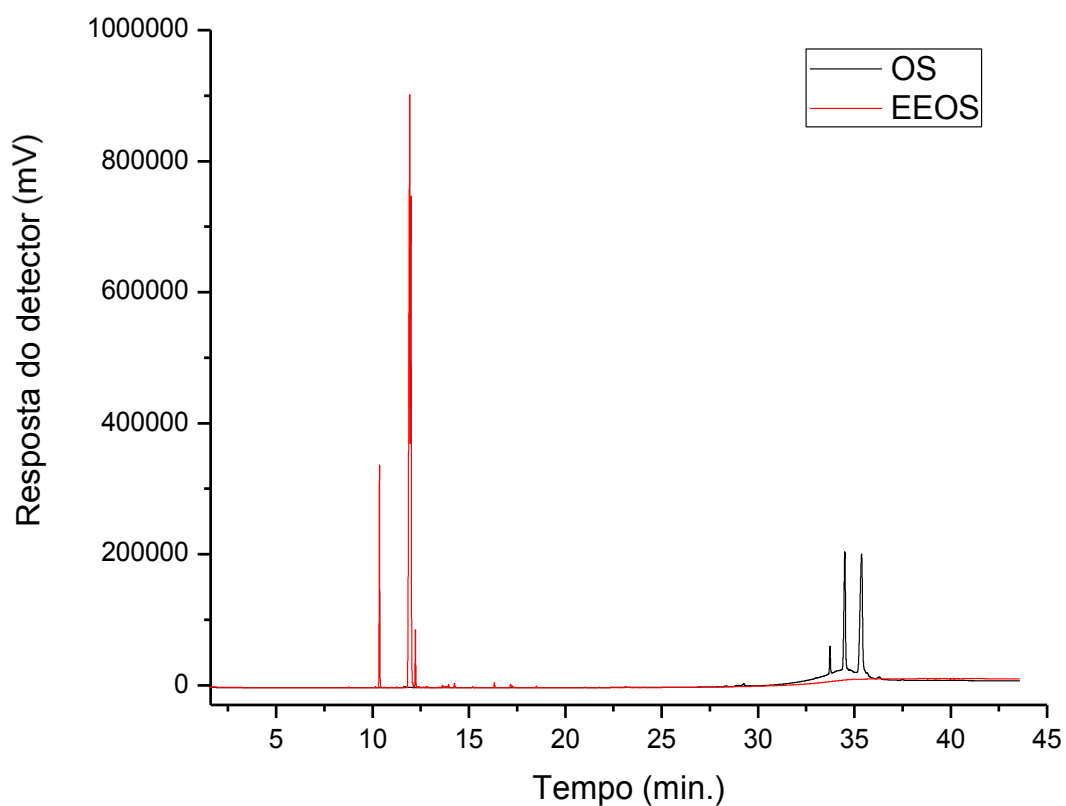


FIGURA 60 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EEOS E DO ÓLEO DE SOJA (OS).

#### 5.4.4. Éster etílico do óleo de soja epoxidado (EEOSE)

Nessa etapa o cromatograma do EEOSE foi comparado com o do EEOS (FIGURA 61).

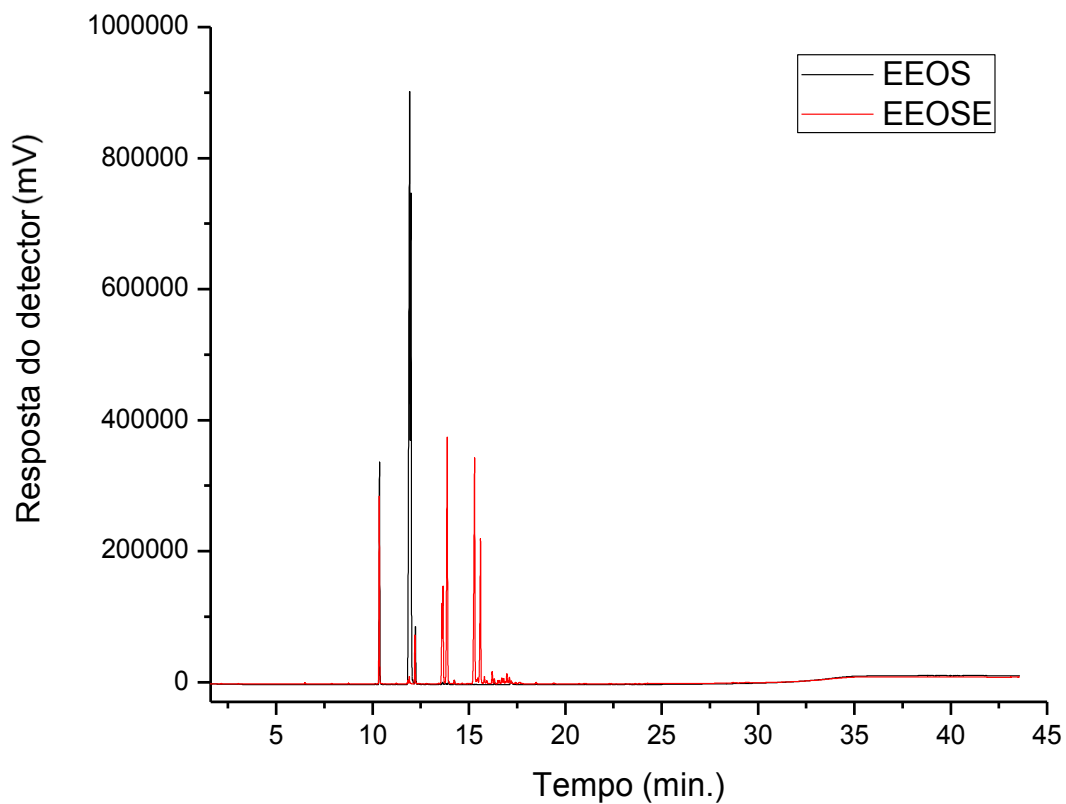


FIGURA 61 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

Tanto para o EEOSE quanto para o EEOS não foram observados picos na região do cromatograma acima de 20 minutos (FIGURA 61). Isso pode ser um indicativo de que outras reações secundárias que poderiam aumentar a massa molar não tenham ocorrido.

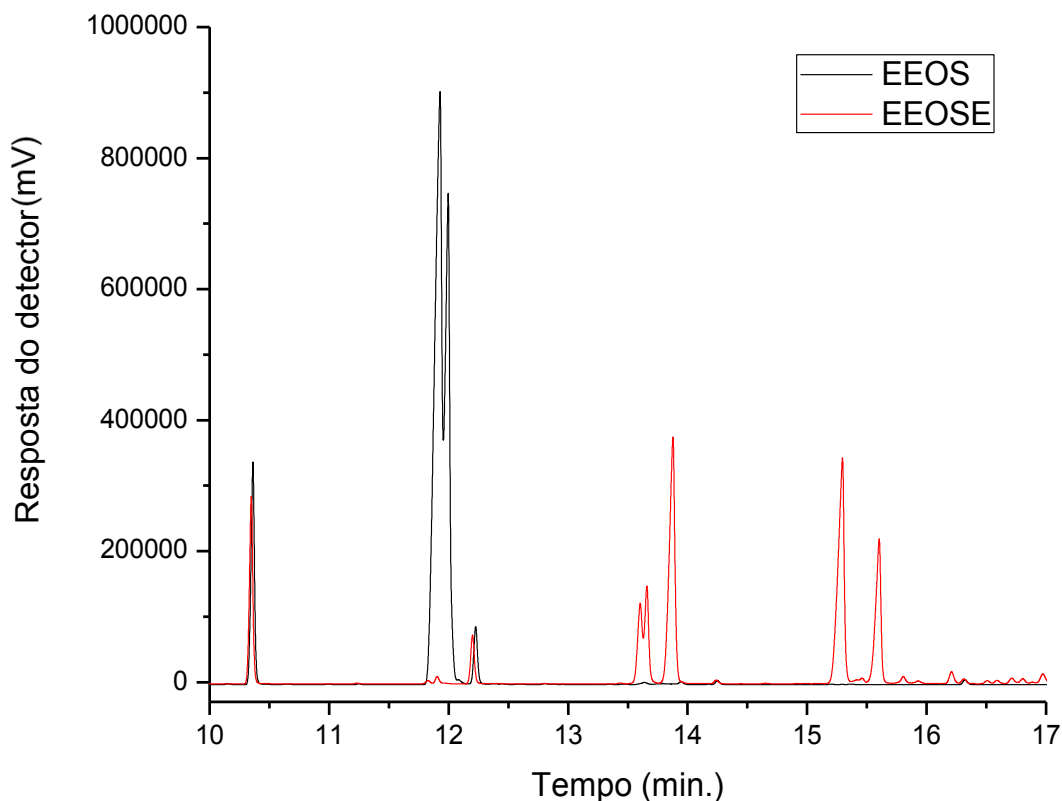


FIGURA 62 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

Observando a expansão dos cromatogramas do EEOS e EEOSE (FIGURA 62) pode-se sugerir que ocorreu o aumento de polaridade com a formação do grupo epóxido, pois os picos no cromatograma do EEOSE saíram com maiores tempos de retenção. Isso era esperado, já que ocorreu maior interação desses ésteres epoxidados com a coluna cromatográfica, além de possuir massa molar maior. Também foi observada uma separação mais eficiente para o EEOSE com maior tempo de retenção. Isso devido ao maior tempo que esses compostos tiveram para interagir com a coluna, e por consequência, resolvendo melhor os seus picos cromatográficos. Também foi possível observar que os picos do palmitato e do estearato de etila, em ~10,3 e 12,2 minutos, não mudaram no cromatograma do EEOSE em comparação com o do EEOS. Esse comportamento foi esperado, pois esses ésteres não possuem ligações duplas e,



portanto, não foram epoxidados. Isso também pode sugerir que não ocorreram outras reações paralelas, a não ser a epoxidação, pois as intensidades dos picos dos ésteres insaturados foram as mesmas, bem como seus tempos de retenção.

#### 5.4.5. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido fórmico (EEOSEF)

Para esta etapa, o cromatograma do EEOSEF foi comparado com o do EEOSE (FIGURA 63).

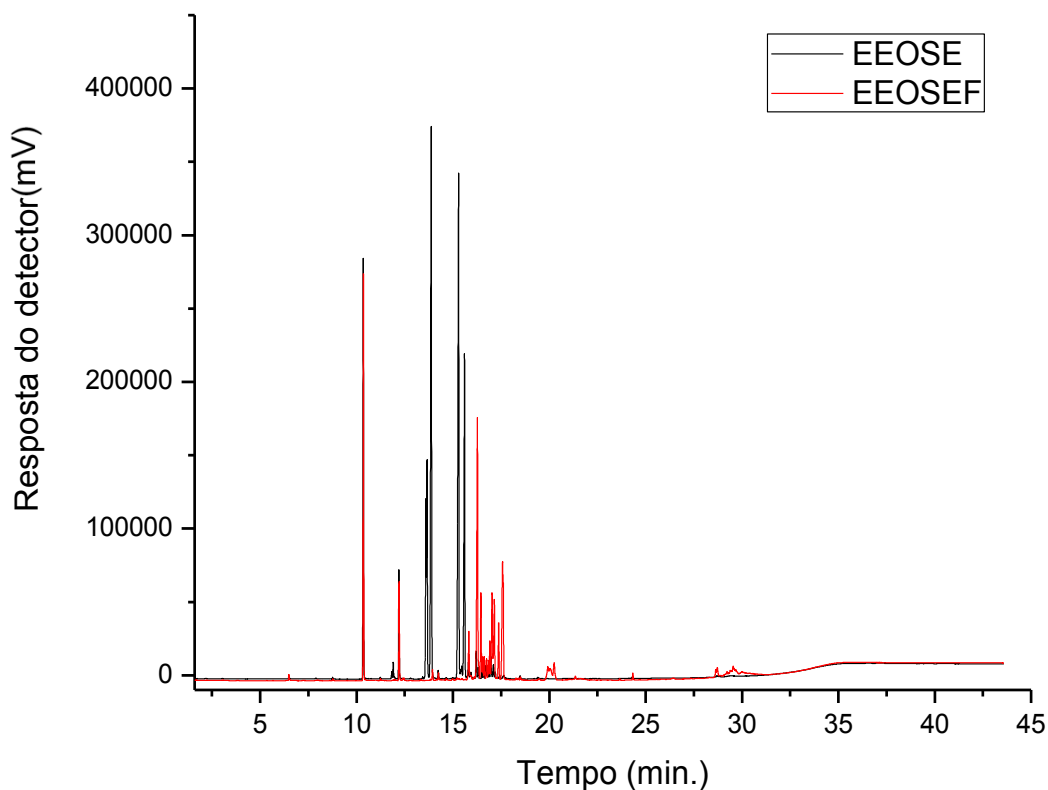


FIGURA 63 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).

De forma geral, os picos majoritários para o EEOSEF saíram com tempo de retenção de até 20 minutos (FIGURA 63). Mas foi observado que, em tempos mais elevados, alguns picos com intensidade menor estavam presentes nesse cromatograma. Uma possibilidade para esse fato poderia ser a esterificação da hidroxila formada na abertura do grupo epóxido. A hidroxila poderia ser esterificada tanto com o ácido fórmico quanto com algum ácido graxo presente na composição. Com isso, a massa molecular aumentaria e o tempo de retenção seria maior, como o observado.

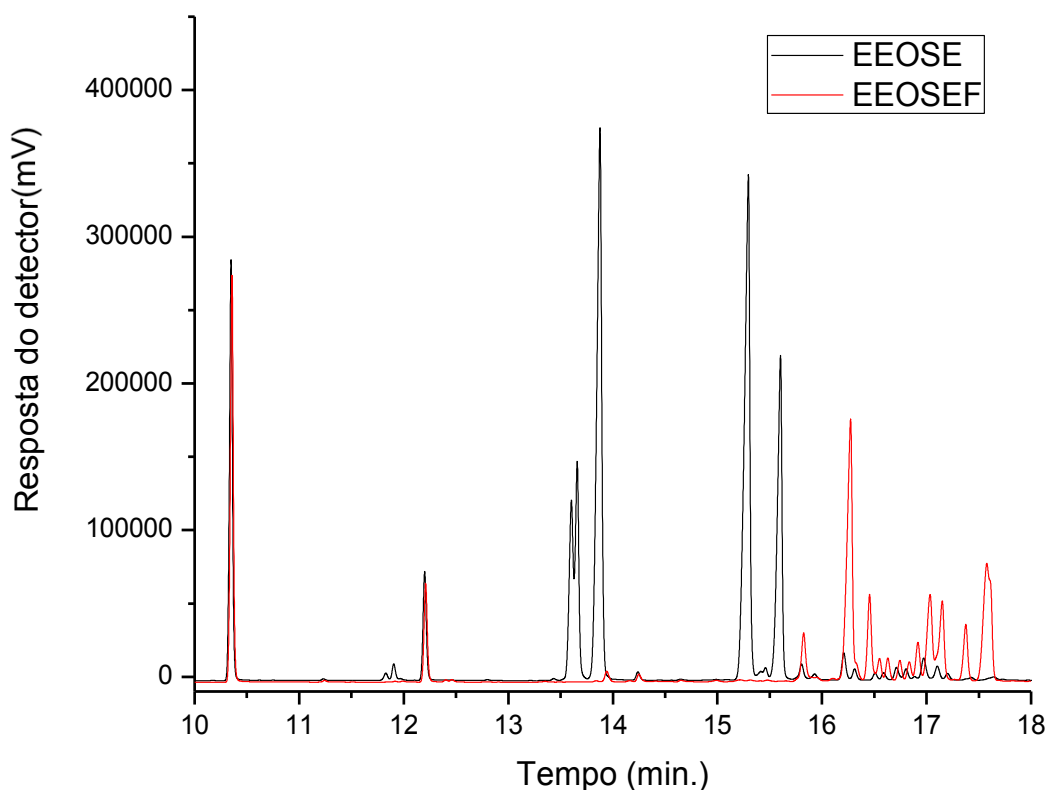


FIGURA 64 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF).

Observando a FIGURA 64 pode-se sugerir que os tempos de retenção para os ésteres modificados do EEOSEF foram maiores que os do EEOSE. Esse

comportamento foi coerente, pois tanto a polaridade quanto a massa molar do EEOSEF, se comparado ao do EEOSE, são maiores. Outra observação pertinente foi o aumento na quantidade de picos no cromatograma do EEOSEF. Pode-se sugerir que esse comportamento deve-se ao fato de que a abertura do grupo epóxido pelo ácido fórmico não tem preferência por um dos carbonos que compõem esse grupamento. Com isso, na abertura do grupo epóxido presente na fração do linolenato e linoleato de etila, que contêm três e dois grupamentos epóxido vicinais (respectivamente), poderiam ocorrer diversas possibilidades de ataque ao grupo epóxido pelo ácido fórmico. Isso geraria várias possibilidades de estruturas com relação à posição do formiato e da hidroxila. Além disso, a primeira abertura do grupo epóxido nessas estruturas polifuncionais poderia desativar a abertura de um segundo grupamento epóxido, gerando assim uma gama ainda maior de variações. Essas afirmações poderiam explicar o que foi observado no cromatograma do EEOSEF, com vários picos cromatográficos.

#### **5.4.6. Padrão oleato de etila (OE)**

Na tentativa de elucidar ainda mais as observações encontradas para o EEOSEF, foi feita cromatografia para o padrão oleato de etila (OE), além de seus derivados que seguiram a mesma rota sintética usada para produzir o EEOSEF. Com isso foi analisado o oleato de etila epoxidado (OEE) e o oleato de etila com o grupo epóxido aberto pelo ácido fórmico (OEEF). Os cromatogramas dos padrões estão na FIGURA 65.

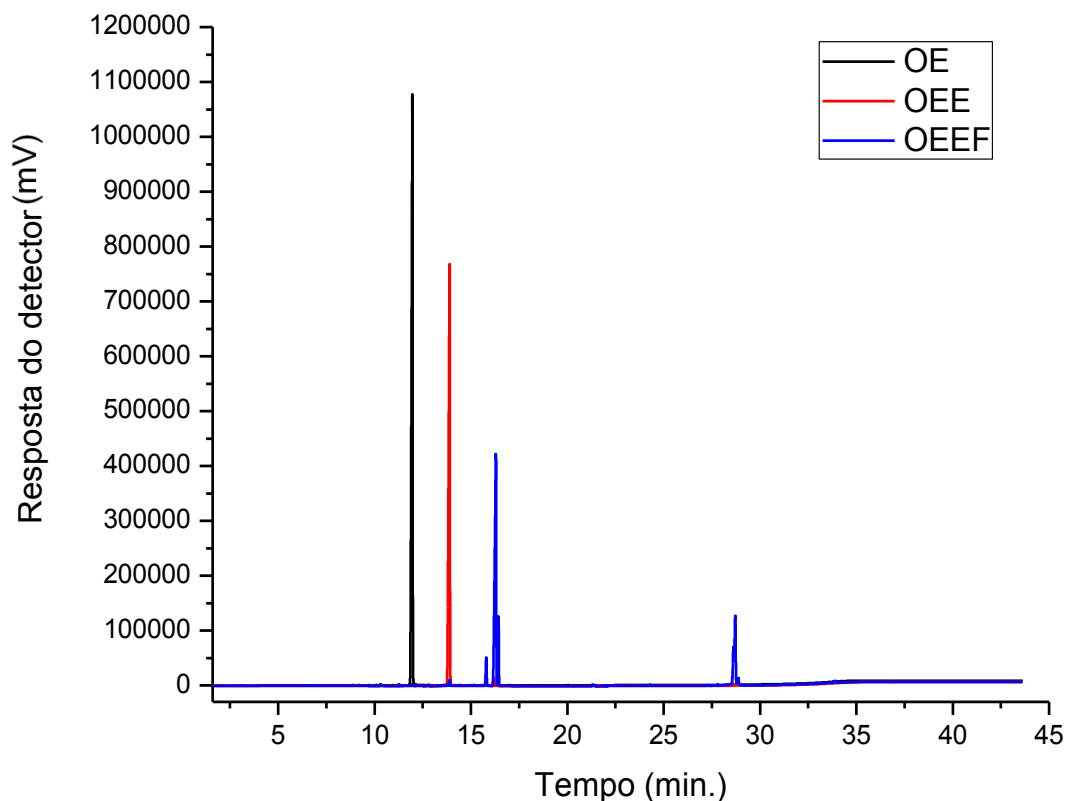


FIGURA 65 - CROMATOGRAMA DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E DO OLEATO DE ETILA COM O GRUPO EPÓXIDO ABERTO PELO ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).

Na FIGURA 65 pode-se observar que, conforme foram feitas as derivatizações do OE, o tempo de retenção também foi aumentando. Isso foi esperado, já que o objetivo desse projeto foi de aumentar a polaridade da molécula, o que por sua vez deveria interagir mais com a coluna cromatográfica e demorar mais para chegar no detector, conforme observado. Também foi observado um sinal com tempo de retenção de ~29 minutos. Isso reforça a tese de que existe a possibilidade de ocorrer a esterificação, ou mesmo uma transesterificação, entre a hidroxila formada na abertura do grupo epóxido e um ácido graxo, ou mesmo qualquer oleato de etila. A intensidade do pico cromatográfico em ~29 minutos observado para o padrão OEEF foi muito maior

que a para o EEOSEF, podendo sugerir que essa reação de transesterificação e/ou esterificação tenha ocorrido para esse segundo com menor intensidade.

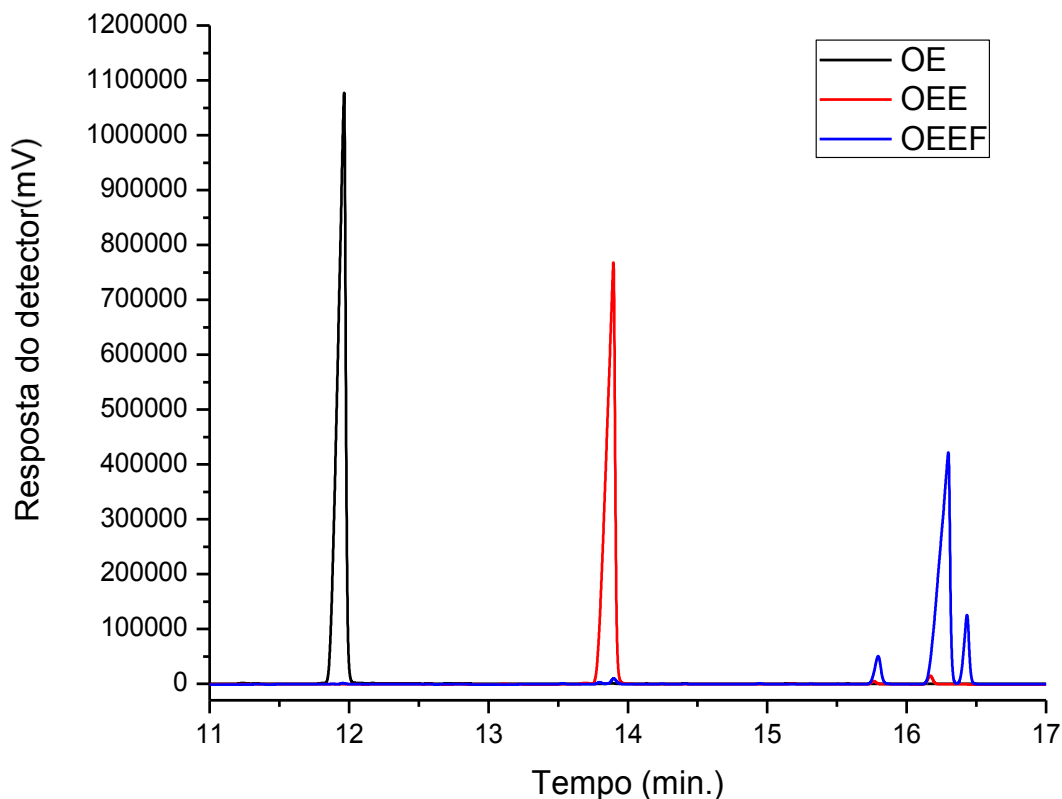


FIGURA 66 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO OLEATO DE ETILA (OE), OLEATO DE ETILA EPOXIDADO (OEE) E DO OLEATO DE ETILA COM O GRUPO EPÓXIDO ABERTO PELO ÁCIDO FÓRMICO (OEEF).

Observando a FIGURA 66 pode-se sugerir que em cada reação houve um aumento na polaridade e na massa molar da substância, e o tempo de retenção foi acrescido de aproximadamente 2 minutos. Também foi possível identificar mais dois picos cromatográficos em ~15,8 e 16,4 minutos para o OEEF, além do majoritário ~16,2 minutos. Esses picos minoritários podem ser atribuídos aos produtos da esterificação do ácido fórmico com a hidroxila formada na abertura do grupo epóxido, já que no meio reacional havia excesso desse ácido.

#### 5.4.7. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido acético (EEOSEA)

Os cromatogramas do EEOSEA e do EEOSE estão expostos na FIGURA 67. Os comentários e observações feitas na seção 5.4.5. para o EEOSEF foram os mesmos para o EEOSEA e portanto não serão repetidos.

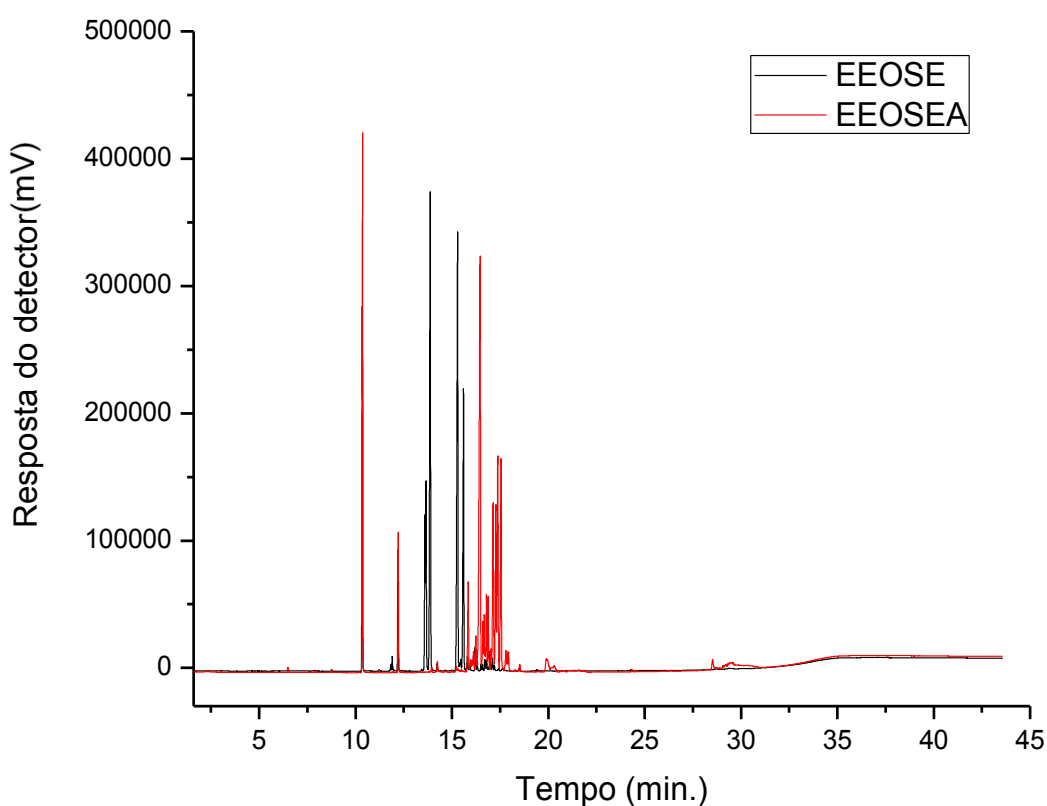


FIGURA 67 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

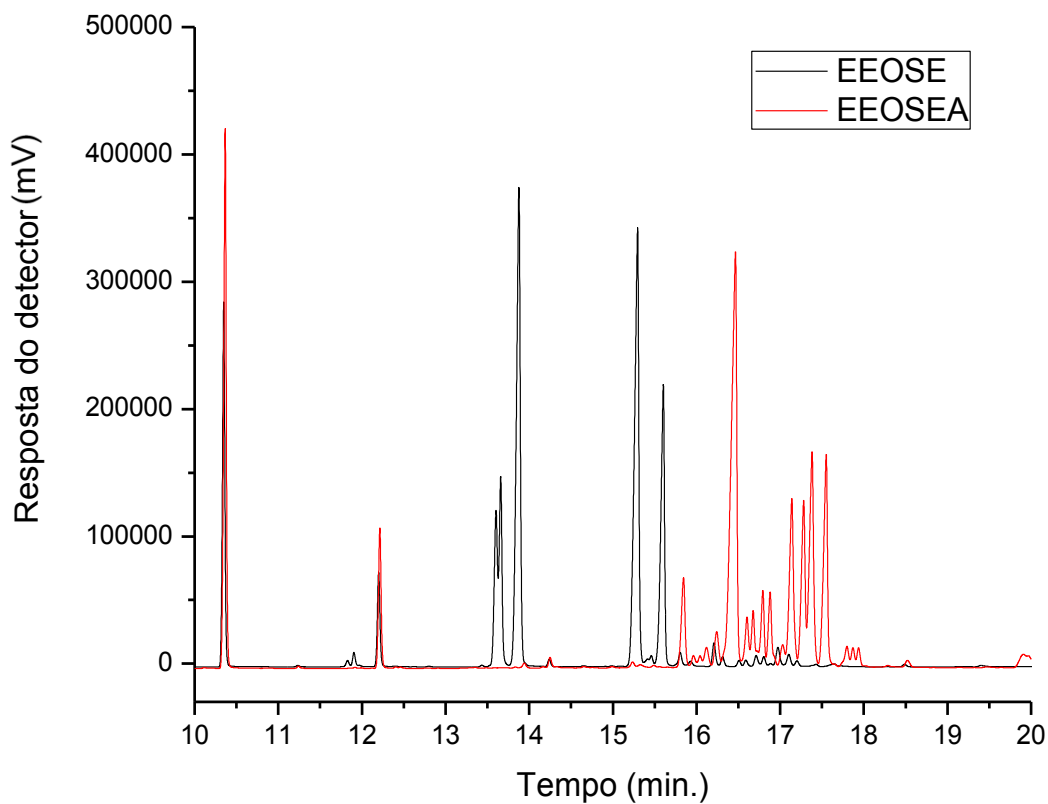


FIGURA 68 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

#### 5.4.8. Éster etílico do óleo de soja epoxidado com posterior abertura do grupo epóxido com ácido benzóico (EEOSEB)

A comparação dos cromatogramas do EEOSEB e do EEOSE estão apresentadas na FIGURA 69.

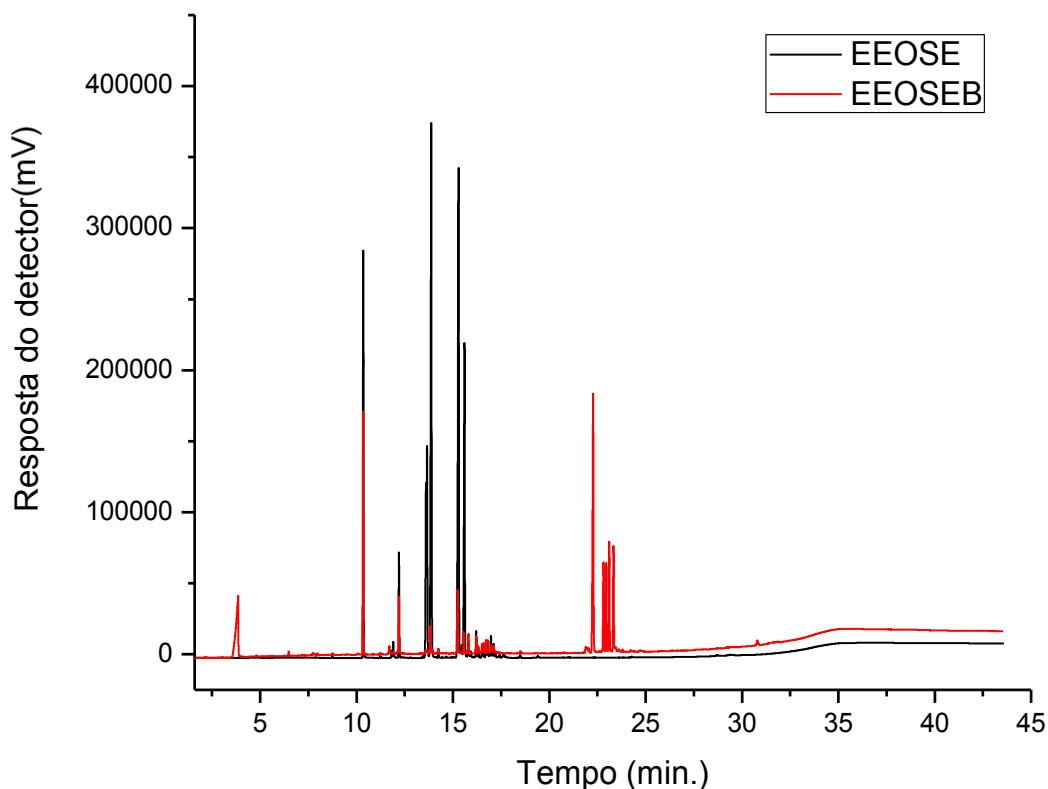


FIGURA 69 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

Comparando os cromatogramas pode-se sugerir que a reação de abertura do grupo epóxido ocorreu parcialmente, como já foi observado na técnica de RMN desse mesmo produto. Isso porque no cromatograma do EEOSEB ainda foi possível observar picos de menor intensidade, dos ésteres epoxidados (EEOSE) (FIGURA 70). Também foi possível observar que os tempos de retenção para o EEOSEB foram maiores que 20 minutos, evidenciando que a massa molar foi aumentada de forma mais significativa do que para o EEOSEF e EEOSEA (FIGURA 71), como era esperado.

Pode-se observar outro pico em ~4 minutos (FIGURA 69), que não estava presente no cromatograma do EEOSE. Isso pode ser atribuído ao ácido benzóico que não reagiu e, por sua vez, ainda contaminava o produto final. Com essa observação



pode-se sugerir ainda que o ácido benzóico possui certa solubilidade no EEOSEB, pois mesmo após o processo de purificação ainda estava presente como contaminante. Isso não pode ser considerado tão preocupante com relação ao objetivo do projeto, pois o ácido benzóico não é tóxico e é usado na indústria alimentícia. É importante ressaltar que para um possível uso comercial do EEOSEB a remoção desse ácido deve ser melhor investigada.

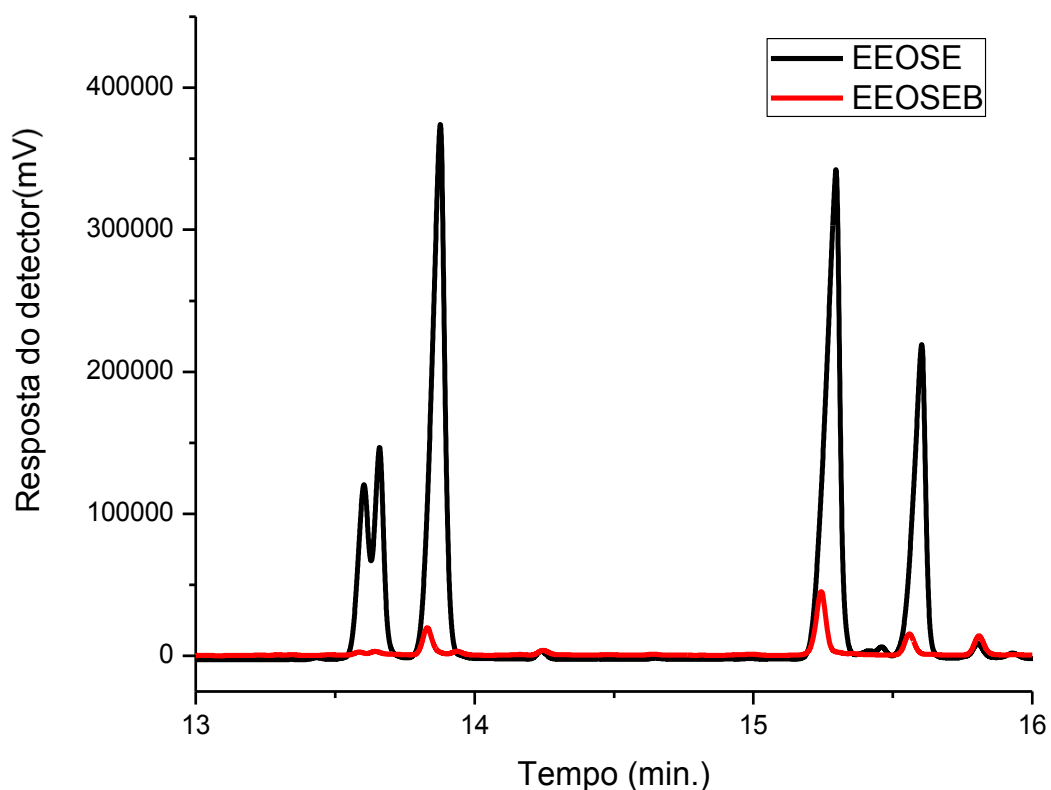


FIGURA 70 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EEOSE).

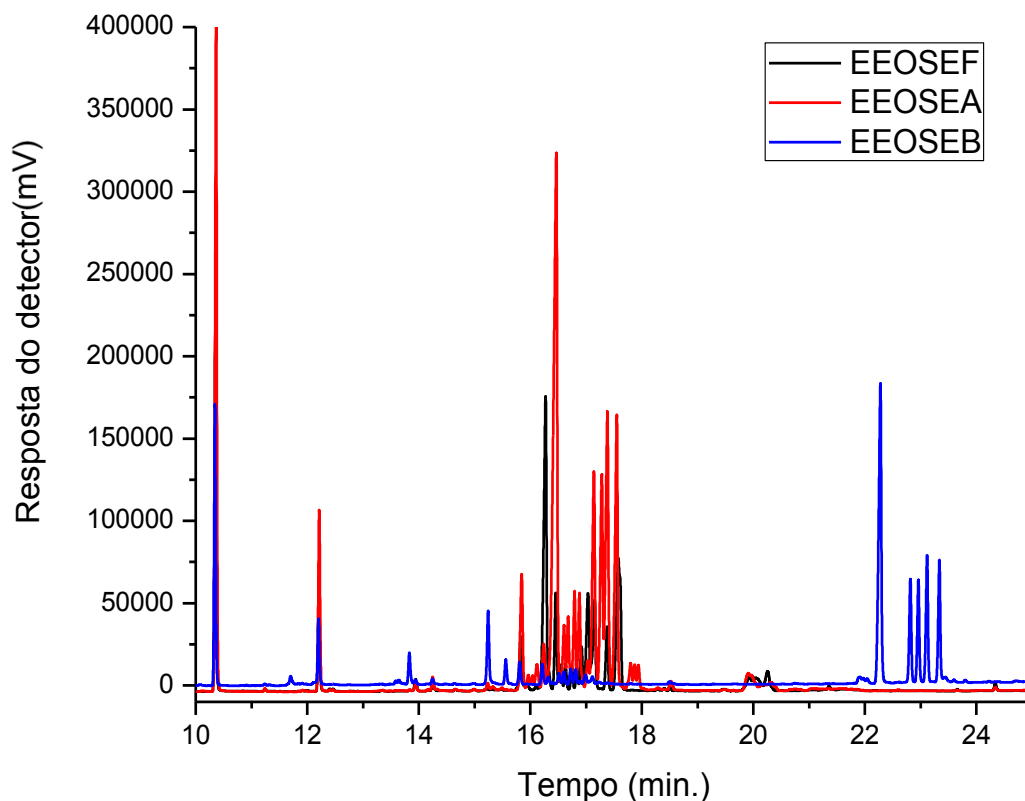


FIGURA 71 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO FÓRMICO (EEOSEF), ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO ACÉTICO (EEOSEA) E DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA COM POSTERIOR ABERTURA DO GRUPO EPÓXIDO COM ÁCIDO BENZÓICO (EEOSEB).

#### 5.4.9. Éster alílico do óleo de soja epoxidado (EAOSE)

Inicialmente foi comparado o cromatograma do éster alílico do óleo de soja (EAOS) com o do éster alílico do óleo de soja epoxidado (EAOSE) (FIGURA 72). No cromatograma do EAOSE pode-se observar um aumento no tempo de retenção, como era esperado, já que a polaridade e a massa molar foram aumentadas.

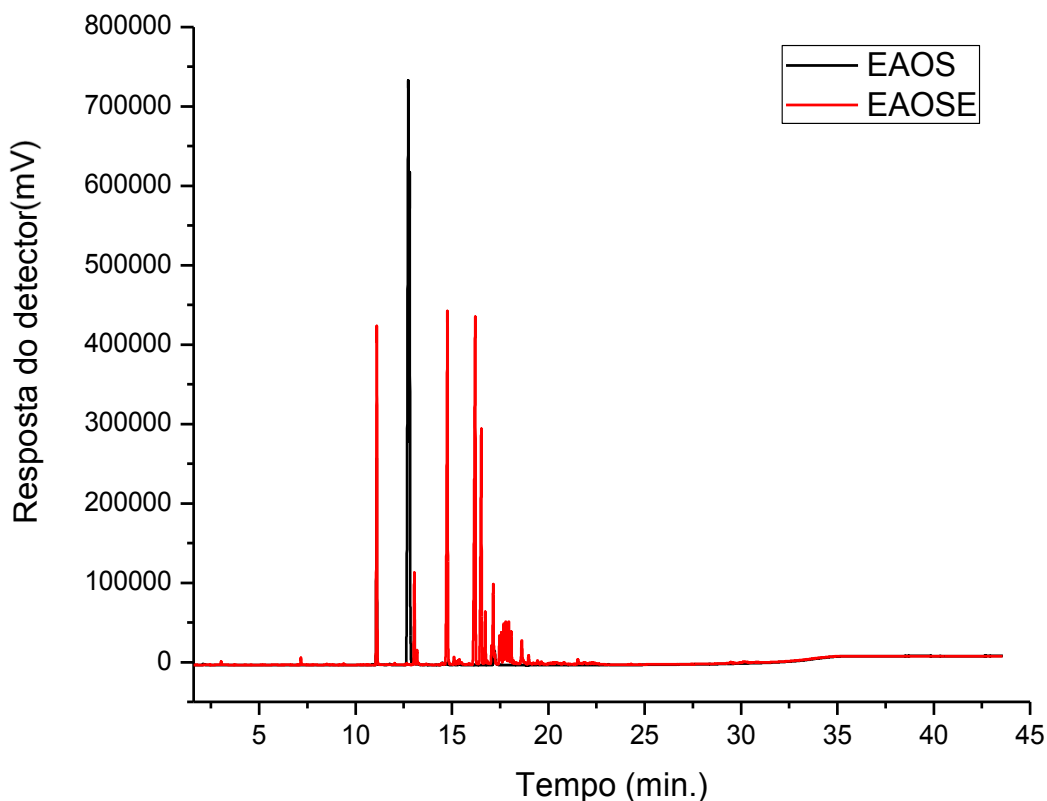


FIGURA 72 - CROMATOGRAMA DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).

Nos cromatogramas expandidos (FIGURA 73) duas observações são pertinentes: A primeira é que não foi mais observado pico em ~12,8 minutos no cromatograma do EAOSE, sugerindo que todos os ésteres foram epoxidados. Mas também se pode observar que muitos picos de menor intensidade apareceram no cromatograma do EAOSE entre 14 e 20 minutos. Com isso, pode-se sugerir, como já foi discutido na técnica de RMN, que esses sinais de menor intensidade próximo de 18 minutos são de produtos com todas as suas ligações duplas epoxidadas. Isso porque têm maiores tempos de retenção por serem mais polares e terem maiores massas moleculares. Já os picos de maior intensidade podem ser atribuídos aos ésteres em que foram epoxidadas somente as ligações duplas do grupo acil da molécula. Já a ligação dupla da fração alílica que não foi epoxidada apresentou um tempo de retenção

menor. Essa constatação pode ser feita levando em consideração os resultados obtidos para o EAOSE por RMN, mas fica evidente que o que já foi dito nessa seção ajuda a confirmar a discussão e observações feitas na seção que trata de RMN. Outra possibilidade para essa grande quantidade de pequenos picos cromatográficos foi a abertura de alguns grupos epóxido, já que as condições reacionais foram mais enérgicas para a epoxidação do EAOSE.

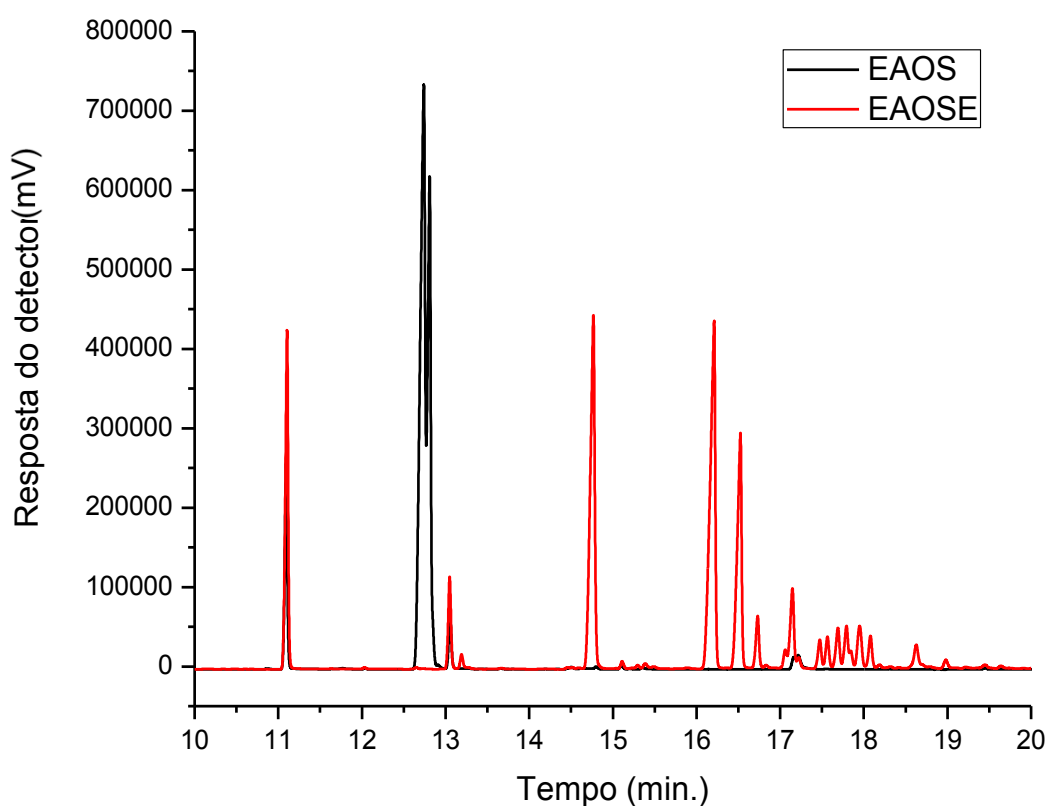


FIGURA 73 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (EAOSE).

Por fim, achamos pertinente mostrar a comparação dos cromatogramas dos ésteres etílicos epoxidados com os ésteres alílicos epoxidados (FIGURA 74). Pode-se observar que o perfil cromatográfico é o mesmo para as duas espécies analisadas, ficando apenas um deslocamento para a direita do EAOS, já que esse último possui

maior massa molar e maior polaridade por possuir uma ligação dupla a mais da fração alílica, quando comparado ao EEOS.

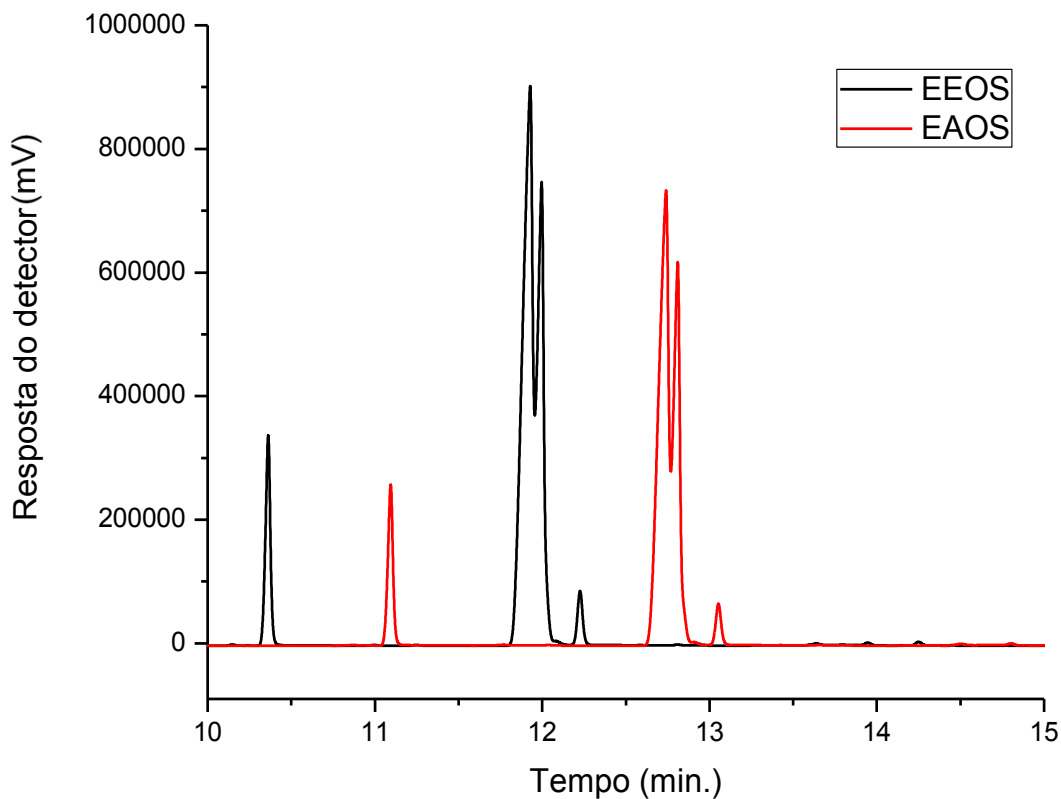


FIGURA 74 - CROMATOGRAMA EXPANDIDO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EEOS) E DO ÉSTER ALÍLICO DO ÓLEO DE SOJA (EAOS).

## 5.5. Densidade

As densidades encontradas para os diversos produtos de reação, bem como para alguns intermediários, estão na TABELA 4.

TABELA 4 - DENSIDADE DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.

Amostra	Densidade (g/mL)
OS	0,9562
OSEF	1,043
OSEA	1,037
EEOS	0,7438
EEOSEF	1,0093
EEOSEA	1,0122
EEOSEB	1,0272
EAOSE	0,99

Os resultados apresentados na TABELA 4 sugerem que cada produto teve uma densidade diferente. Isso foi visto como positivo, já que diferentes densidades podem indicar diferentes interações intermoleculares, o que é muito bom para ser testado como plastificante para PVC. A densidade do óleo de soja (OS) encontrada foi de 0,9562 g/mL, valor esse próximo ao relatado por Schoo (2012) e Celikten (2010), com 0,919 g/mL e 0,914 g/mL, respectivamente. A literatura relata a densidade a 25 °C, já o ensaio feito neste projeto foi feito a 20 °C e isso poderia explicar essa pequena diferença no valor, sendo um pouco maior para o OS, pois quanto menor a temperatura do ensaio maior deve ser a densidade. O OSEF e o OSEA tiveram um aumento da densidade se comparado ao OS. Esse comportamento era esperado, pois com o aumento na polaridade da molécula deve ocorrer uma maior interação entre elas e isso se reflete no aumento da densidade. As interações, com a formação de novos grupos ésteres e de hidroxilas, podem ser muito mais fortes que as do OS, já que é possível além de interações dipolo-dipolo também as ligações de hidrogênio.

A densidade do éster etílico do óleo de soja (EEOS) foi bem menor que a do óleo de soja (OS), 0,7438 g/mL. Isso pode ser atribuído à diminuição da massa molar do EEOS, pois as interações encontradas entre essas duas espécies são as mesmas. Sendo assim, quanto menor a massa molecular do composto, no caso do EEOS, maior deve ser a mobilidade das moléculas e, por consequência, menor a sua densidade. Foi observado que ocorreu um aumento significativo na densidade do EEOSEF, EEOSEA e EEOSEB se comparado ao material de partida, o EEOS. Também se pôde observar, que quanto maior a massa molar desses produtos, maior foi a densidade.

Assim, com os resultados de densidade pode-se sugerir que as modificações ocorreram, já que as densidades foram diferentes para cada produto. Também, com os resultados, pode-se sugerir que conseguimos obter produtos com uma gama de propriedades distintas, o que foi visto como positivo. Isso porque, para testar esses materiais com o PVC, teremos diferentes características, podendo ter diferentes comportamentos, no produto polimérico final.

## 5.6. Viscosidade

A viscosidade cinemática foi feita em duas temperaturas, 40 °C e 100 °C, e os resultados estão na TABELA 5.

O comportamento geral dos produtos frente à viscosidade cinemática foi o mesmo observado para a densidade pois, com o aumento da polaridade e massa molar dos produtos derivatizados, OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA e EEOSEB, foram encontrados os maiores valores de viscosidade, tanto na temperatura de 40 °C quanto na de 100 °C (TABELA 5). Com a modificação, a viscosidade cinemática do OSEF aumentou mais de 1000 % se comparado ao material de partida, o OS. Isso foi coerente, pois o aumento da polaridade da molécula aumenta a interação intermolecular e isso dificulta o escoamento do material. Os valores de viscosidade cinemática encontrados para o óleo de soja, ~32,61 (40 °C) e ~7,93 (100 °C), foram

muito próximos dos relatados na literatura, 32,93 (40 °C) e 8,08 (100 °C), reforçando a confiabilidade dos resultados encontrados (SHASHIDHARA, 2010).

TABELA 5 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.

Amostra	Viscosidade cinemática (cSt) (40 °C)	Viscosidade cinemática (cSt) (100 °C)
OS	32,618376	7,930545
OSEF	2144,67156	97,53558
OSEA	1351,16364	58,78248
EEOS	4,457607	1,9342306
EEOSEF	56,543988	7,564437
EEOSEA	46,422454	6,136325
EEOSEB	90,294732	8,669782
EAOSE	20,935395	4,33394

Também se pode observar que os valores de viscosidade em ambas as temperaturas foram sempre maiores para os produtos que continham o grupamento formiato (OSEF e EEOSEF), se comparados aos que continham o grupamento acetato (OSEA e EEOSEA). Pode-se sugerir que esse comportamento pode estar vinculado ao melhor encaixe das moléculas para ocorrer interações intermoleculares. Esse fator deve ter se sobressaído sobre o aumento da massa molar nesse caso. O formiato tem apenas um hidrogênio além da própria carboxila. Já o grupo acetato tem uma metila, que por sua vez é mais volumosa que o hidrogênio e poderia então dificultar um pouco a aproximação das moléculas, diminuindo a interação entre elas e, por consequência, gerando uma viscosidade menor. Já a maior viscosidade do EEOSEB pode ser atribuída ao aumento da massa molar, já que o grupo benzoato possui uma massa molecular relativamente grande, se comparada a uma metila (EEOSEA) ou um hidrogênio (EEOSEF).



Os resultados encontrados foram coerentes com as modificações propostas e possivelmente o comportamento dos produtos como plastificantes para PVC também devam ser diferentes, já que se obteve produtos com viscosidade variando desde ~20 (cSt) a ~2144 (cSt) (40 °C).

### 5.7. Índice de acidez

O índice de acidez foi um experimento de grade valia para o presente trabalho, pois pode-se quantificar a presença de ácido nos produtos. Além dos ácidos graxos livres, pode-se quantificar juntamente os ácidos fórmico, acético e benzóico que foram usados para obter os produtos finais (OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE). Os resultados, expressos em mg de KOH por grama de amostra, foram transcritos na tabela e gráfico a seguir (TABELA 6, FIGURA 75).

TABELA 6 - ÍNDICE DE ACIDEZ DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.

Amostra	IA (mg de KOH por g de amostra)
OS	0,01914
OSEF	4,773
OSEA	2,939
EEOS	0,01581
EEOSEF	0,7948
EEOSEA	0,2804
EEOSEB	3,557
EAOS	0,01805
EAOSE	0,1924

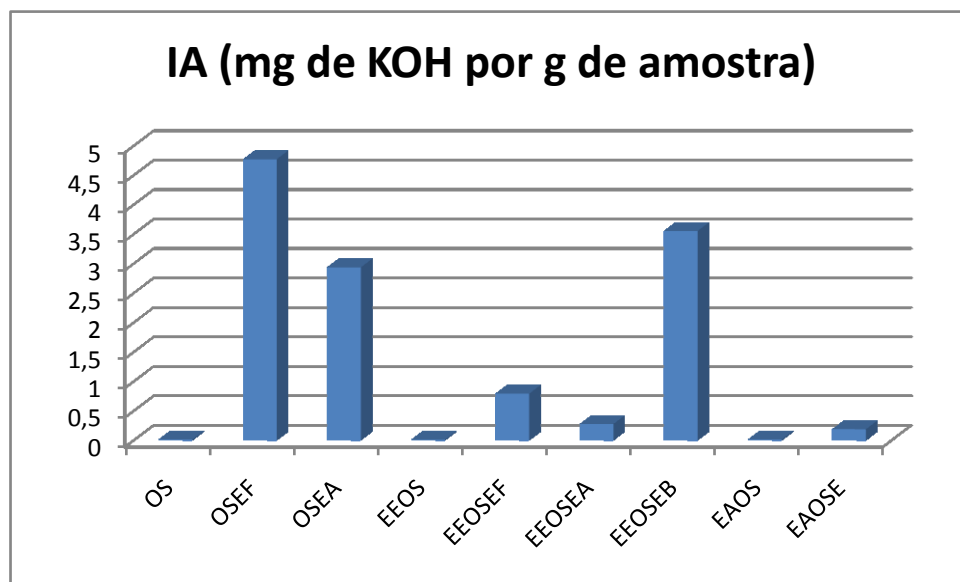


FIGURA 75 - GRÁFICO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO OS, OSEF, OSEA, EEOS, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE.

Observando a TABELA 6 e a FIGURA 75 pode-se sugerir que o OSEF e OSEA ficaram com valor elevado de acidez mesmo depois de sucessivos processos de purificação. Isso deve ter ocorrido pela alta viscosidade que esses produtos possuíam como característica final, tornando mais difícil fazer uma lavagem eficiente para a remoção do respectivo ácido, o qual foi usado em excesso para abrir o grupo epóxido. Tentativas para remoção dos ácidos com rotaevaporação e ou por neutralização foram realizadas sem sucesso, pois no primeiro caso foi observado que restou ácido em níveis muito acima dos relatados na TABELA 6. Já no segundo formou-se uma emulsão que impossibilitou a separação de fases. Esses valores mais elevados de acidez, se comparados ao do óleo de soja (OS), também foram observados para o produto EEOSEB. Mas é importante citar que nesse último caso o método de purificação foi diferente do que para o OSEF e OSEA, pois foi usada a filtração. Mesmo após não ter sido mais observado nenhum cristal de ácido benzóico, após resfriamento e filtrações sucessivas, fica evidente, pelo índice de acidez, que ainda continha ácido benzóico como contaminante no produto EEOSEB. Isso pode ser um indicativo que

esse ácido pode possuir certa solubilidade no EEOSEB. Esse último contaminante é o menos preocupante, já que é usado na indústria alimentícia como conservante de alimentos e não deve ter algum efeito tóxico ao ser humano (OHTSUKI, 2012; DONG, 2006; TFOUNI, 2002).

Contudo, para saber a quantidade de ácido presente na amostra que teve o maior índice de acidez, que foi o OSEF, com 4,773 (mg de KOH para cada grama de amostra), foram feitos cálculos chegando na seguinte proporção: Para cada 1 Kg de OSEF foi encontrado aproximadamente 4,08 g ou 3,34 mL de ácido fórmico. Já a quantidade de ácido acético em 1 Kg de OSEA foi de 2,964 g ou 2,825 mL. Essa última concentração foi muito inferior à encontrada em vinagre, logo não deve ser preocupante para a saúde humana. Mesmo assim esse resultado não é considerado ideal, mas para essa etapa do projeto foi considerado satisfatório e foi usado assim mesmo para a mistura com o PVC. Contudo, entende-se que é importante otimizar a purificação se os produtos com alto valor de índice de acidez forem aplicados industrialmente, ou mesmo proceder pesquisa para saber que efeitos esses ácidos podem causar no ser humano nas concentrações encontradas.

Por outro lado pode-se observar que a transesterificação com etanol e álcool alílico procedeu-se sem a formação considerável de ácidos graxos livres. Os valores de índice de acidez para o EEOS e EAOS foram respectivamente 0,01581 e 0,01805. Esses valores ficaram muito próximos ao encontrado para o óleo de soja (OS), com 0,01914.

Para os produtos EEOSEF, EEOSEA e EAOSE, que possuem menor viscosidade quando comparado ao OSEF e OSEA, foram encontrados valores mais baixos de acidez. Isso reforça que produtos com menor viscosidade conferem melhor eficiência no processo de purificação, pois separam fases muito mais rápido que produtos com maior viscosidade. Também podem conferir maior velocidade de migração do ácido, que por sua vez passaria mais eficientemente para a fase aquosa, ficando assim menos retido na fase orgânica (plastificante).

## 5.8. Análise termogravimétrica (TGA)

Os plastificantes, bem como o material de partida (OS), foram submetidos à análise termogravimétrica e os resultados estão na FIGURA 76.

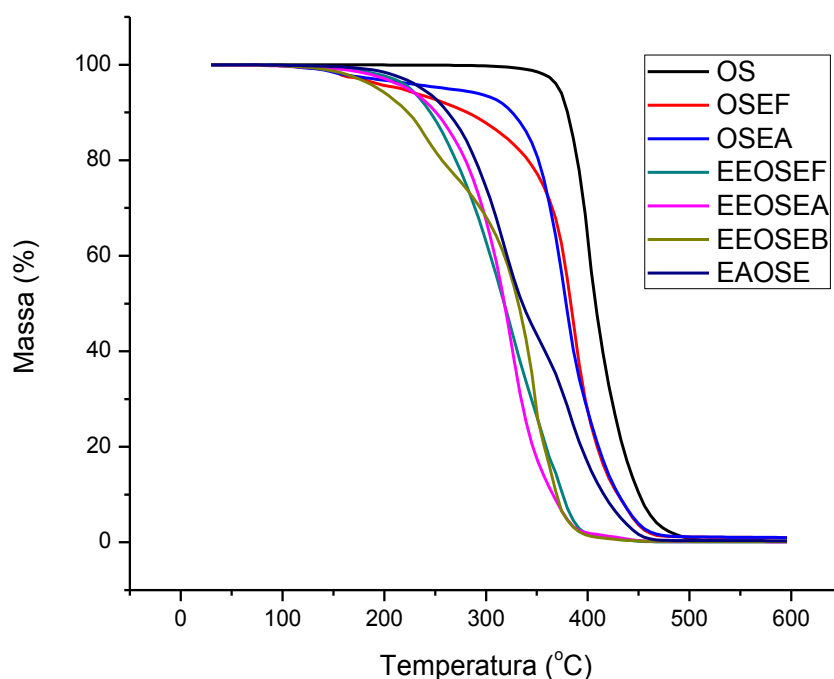


FIGURA 76 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA OS PLASTIFICANTES OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE, ALÉM DO MATERIA DE PARTIDA OS.

Com a FIGURA 76 pode-se sugerir que o material de partida, o óleo de soja (OS), foi o que teve o início da perda de massa com uma temperatura mais alta, em aproximadamente 350 °C. Esse valor está coerente com o encontrado na literatura, pois segundo ENWEREMADU (2009) e ÇAYLI (2008) a degradação do óleo de soja só começa em temperaturas acima de 300 °C. O perfil da curva de TGA encontrado para o OS também foi muito similar com a ilustrada por esses autores.

As curvas de TGA do OSEF e OSEA demonstram que a perda de massa começa em temperaturas um pouco inferiores se comparadas à do OS. Mas nesse caso pode ser sugerido que ocorreram dois eventos: o primeiro foi a perda de massa por volatilização de compostos de menor massa molar (contaminantes), o segundo foi a perda de massa por decomposição térmica da espécie. Isso porque, como já foi observado em outros tipos de análises, o OSEF e o OSEA possuíam contaminação de ácidos (ácido fórmico e acético) e esses possuem ponto de ebulição bem inferior a 350 °C. Essa mesma observação pode ser feita para o EEOSEB, que possui contaminação com ácido benzóico e a sua curva de TGA apresenta esse comportamento ainda mais pronunciado.

Os plastificantes EEOSEF, EEOSEA e EAOSE tiveram o início da perda de massa com seus perfis muito semelhantes e em temperaturas inferiores ao OS, OSEF e OSEA. É importante ressaltar que, para todos os plastificantes, o início da perda de massa (até máximo de 2 % de perda) só ocorre em temperatura acima de 175 °C, e usualmente a temperatura de processamento do PVC é inferior a isso, ficando entre 145 °C – 165 °C (RODOLFO, 2006). Isso para assegurar que não ocorra degradação do PVC, pois segundo FACIO (2014) dependendo da taxa de aquecimento do PVC ocorre o início da degradação em temperaturas acima de 150 °C. Também segundo a literatura, a partir de 200 °C a perda de massa por degradação ocorre de forma irreversível num processo auto-catalítico (CASTRO, 2012; ORTIZ, 2006). Portanto, os valores encontrados para os plastificantes foram muito importantes quando se pretende usar esses plastificantes em formulações onde o PVC é processado por calandragem ou extrusão. Por fim, todos os plastificantes desenvolvidos, com exceção do EEOSEB, tiveram temperatura de degradação acima de 200 °C. Isso foi um indicativo de que pode ser possível trabalhar, com segurança, usando formulações desses plastificantes com PVC por técnicas de processamento que utilizam temperaturas elevadas (145 °C – 165 °C).

### 5.9. Filmes de PVC por “casting”

Os filmes de PVC plastificados com OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE foram submetidos à inspeção visual na qual foram observados os seguintes aspectos: transparência, odor, exsudação e rigidez. As observações foram reportadas na TABELA 7.

TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE PVC PLASTIFICADO COM OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE (50 PCR).

Característica Filme	Transparência	Odor	Exsudação	Rigidez
PVC Puro	SIM	SEM	-	RÍGIDO
PVC + OSEF	POUCO OPACO	SIM	UM POUCO	SEMI-FLEXÍVEL
PVC + OSEA	SIM	SEM	UM POUCO	FLEXÍVEL
PVC + EEOSEF	SIM	SEM	NÃO	FLEXÍVEL
PVC + EEOSEA	SIM	SEM	NÃO	FLEXÍVEL
PVC + EEOSEB	SIM	SEM	NÃO	FLEXÍVEL
PVC + EAOSE	SIM	SEM	NÃO	FLEXÍVEL

De forma geral, os filmes com OSEF e OSEA ficaram com um pouco de cheiro de óleo vegetal. Esses mesmos filmes tiveram características de material mais rígido, se comparado os outros materiais plastificados. Também foi observado que para esses plastificantes, na concentração de 50 pcr, os filmes exsudaram um pouco. Portanto, o OSEF e OSEA produziram os materiais com as piores características entre todos os plastificantes. Também foi observado que esses plastificantes foram aqueles que apresentaram a estrutura do triacilglicerol preservada, portanto, são os que possuem maiores massas molares. Com essa observação pode-se sugerir que a maior massa molar poderia dificultar que ocorresse uma melhor acomodação do plastificante entre

as cadeias poliméricas do PVC e isso poderia proporcionar interação intermoleculares pouco eficientes entre o plastificante e o PVC, assim, exsudando o plastificante e por consequência não ocorrendo o efeito de plastificação tão desejado.

Os filmes com os produtos EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE tiveram boas características para um plastificante em todos os itens analisados. Esses produtos foram aqueles que sofreram transesterificação e, por causa disso, possuem menores massas molares se comparados ao OSEF e OSEA. Logo, pode-se sugerir que quanto menor a massa molar, comparada a do triacilglicerol, melhor plastificante o produto deve ser.

#### **5.10. Placas de PVC por calandragem**

As placas produzidas pela técnica de calandragem foram analisadas nos mesmos aspectos descritos no item anterior (seção 5.9.). As características para os materiais pela técnica de calandragem foram as mesmas observadas para os filmes produzidos por “*casting*”. Por isso não serão discutidas novamente.

Nesta etapa é importante destacar que pela técnica de calandragem não foi possível produzir placas utilizando os plastificantes OSEF e OSEA. Portanto, não foram analisadas as características desses materiais. Na tentativa de produzir placas calandradas com os plastificantes OSEF e OSEA não se obteve êxito, pois esses plastificantes conferiram ao PVC em pó a característica de “infusibilidade”, ou seja, os materiais não fundiam na calandra. Foi observado que mesmo após muito tempo na calandra o material começava a degradar, por ficar muito tempo em altas temperaturas, e mesmo assim continuava na forma de pó. Isso não foi visto como algo negativo, mas sim como algo inédito, não relatado ainda na literatura. Sendo assim, para o objetivo deste projeto, com a técnica de calandragem, os plastificantes OSEF e OSEA não podem ser usados. Mas para outra aplicação onde se queira retardar a fusão do PVC esses materiais poderiam ser usados em alguma porcentagem. É importante ressaltar

que pela técnica de “*casting*” o OSEF e o OSEA foram incorporados no PVC formando filmes.

### 5.11. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica do PVC puro e das composições de PVC contendo os plastificantes OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE, na concentração de 50 pcr, foi realizada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essa técnica tem como objetivo determinar a variação na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais. Os valores destas temperaturas foram obtidos da análise das curvas resultantes e estão expostas a seguir (TABELA 8).

A  $T_g$  é um dos parâmetros importantes para a caracterização de polímeros, principalmente para avaliar o efeito de plastificação conferida ao produto. Esta temperatura corresponde ao valor médio de uma faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade ou possibilidade de mudança de conformação (CANEVAROLO, 2006). Portanto, quanto maior o efeito de plastificação conferida por um plastificante, ou mesmo, quanto maior a quantidade deste último na formulação com um polímero, menor deve ser a  $T_g$ , já que fica facilitada, com a presença do aditivo, a mobilidade das cadeias poliméricas (RABELLO, 2000). Esse comportamento pode ser observado nos resultados apresentados na TABELA 8. O maior valor para a  $T_g$  foi correspondente ao PVC puro, 82,9 °C. Este último está de acordo com os valores citados na literatura considerando que é descrito como estando na faixa de 82 a 83 °C (LUCAS, 2001; ZAWADZKI, 1989). Como era de se esperar, os valores para os produtos de PVC plastificados com EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE foram menores, quando comparado à  $T_g$  do PVC puro. O maior valor observado para essa temperatura foi para o EEOSEF, com um  $T_g$  de 66,6 °C. Já a maior redução foi observada para o EEOSEA com uma  $T_g$  de



54,2 °C. Portanto, os resultados observados para os valores de Tg dos produtos mostraram-se coerentes para produtos que têm função de plastificantes.

TABELA 8 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA DOS FILMES DE PVC PLASTIFICADOS COM OSEF, OSEA, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE (50 PCR).

Composição	Tg (°C)
PVC Puro	82,9
PVC + OSEF	-
PVC + OSEA	-
PVC + EEOSEF	66,6
PVC + EEOSEA	54,2
PVC + EEOSEB	55,7
PVC + EAOSE	57,0

É interessante observar que o EEOSEA ficou com uma Tg de aproximadamente 12 °C menor que o EEOSEF. Observando a estrutura dos compostos pode-se sugerir que a diferença entre eles é um grupamento acetato, para o EEOSEA, em comparação com um grupamento formiato (EEOSEF). Logo, pode-se sugerir que essa pequena diferença na estrutura implica uma grande diferença no efeito de plastificação, pois menores valores de Tg são indicativos de melhores plastificantes.

As análises de DSC para as composições com o OSEF e o OSEA não ficaram resolvidas de forma satisfatória, pois não foi encontrada na curva de DSC uma região que pudesse ser designada como um evento relacionado à transição vítrea. Com isso não foi possível determinar a Tg para os produtos de PVC com OSEF e OSEA.

## 5.12. Ensaio mecânico de tração

Para conhecer melhor as características conferidas ao PVC quando plastificado com os produtos desenvolvidos nesse projeto, foram realizados ensaios mecânicos de tração para as placas calandradas com 50 pcr dos seguintes plastificantes: EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE. Também foram produzidas placas de PVC com o DOP na mesma quantidade usada para os outros plastificantes. Isso foi feito para fins de comparação, já que o DOP é considerado o plastificante padrão para o PVC (RODOLFO, 2006). Os ensaios mecânicos para materiais com OSEF e OSEA não puderam ser feitos, pois como descrito na seção 5.10., não foi possível produzir placas pela técnica de calandragem com esses dois plastificantes.

Com os ensaios mecânicos de tração foi possível obter dados referentes à curva tensão vs deformação, tensão no pico máximo e alongamento na ruptura. Com os resultados das médias obtidas nestes ensaios foram montados os gráficos e tabelas deste tópico (FIGURA 77 e TABELA 9).

O registro gráfico de tensão vs deformação (FIGURA 77) revela o comportamento dos materiais quando submetidos a uma força de tração. Normalmente, para materiais mais flexíveis, o comportamento é o de maior deformação para uma menor tensão aplicada. Logo, comparando o resultado obtido com o DOP, pode-se observar que o material contendo EEOSEB como plastificante apresentou essa característica muito mais pronunciada. Também se pode observar que o material contendo EAOSE apresentou uma tensão muito menor que a observada para o DOP. Resultados esses considerados surpreendentes. Os materiais contendo EEOSEF e EEOSEA foram os que apresentaram os piores resultados quando comparados ao do DOP.

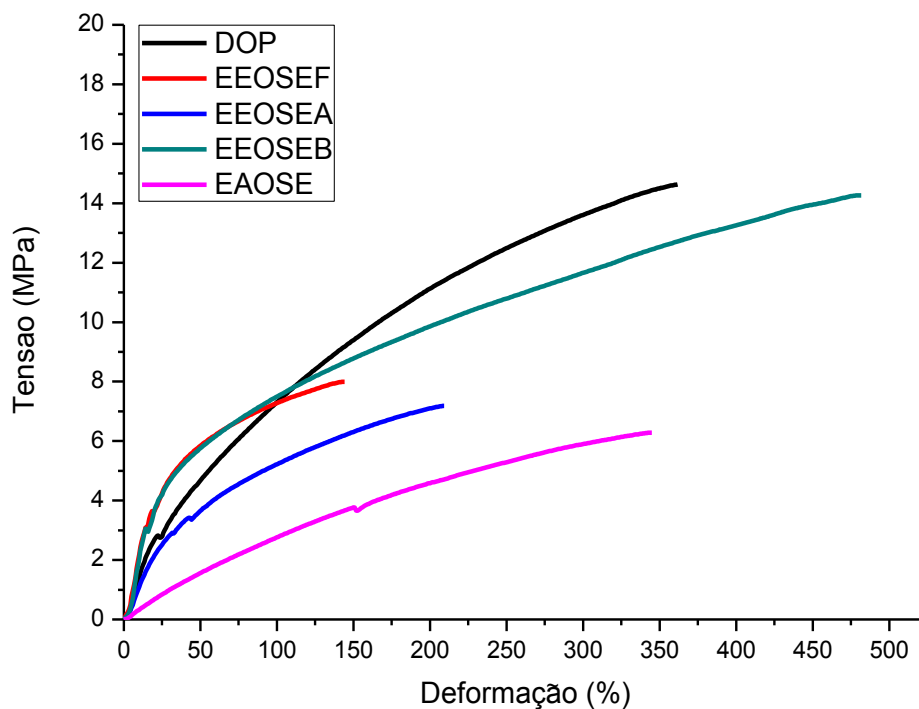


FIGURA 77 - CURVAS DE TENSÃO VS DEFORMAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES DE PVC PLASTIFICADO COM DOP, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE NA PROPORÇÃO DE 50 PCR.

Observando o comportamento dos materiais com relação à tensão na ruptura (TABELA 9), todos os materiais contendo os plastificantes desenvolvidos nesse projeto demonstraram um comportamento mais efetivo frente à força de tração do que o material com DOP, pois a tensão é definida como sendo a razão entre a carga de tração pela área da secção transversal. Sendo assim, os valores menores (observados para os materiais com EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB e EAOSE), indicam o uso de uma carga menor, característica essa atribuída aos filmes mais flexíveis. O melhor resultado foi observado para o EAOSE, com 5,58 MPa.

TABELA 9 - COMPORTAMENTO COMPARATIVO PARA A TENSÃO NA RUPTURA E O ALONGAMENTO NA RUPTURA PARA PLACAS COM DOP, EEOSEF, EEOSEA, EEOSEB E EAOSE NA PROPORÇÃO DE 50 PCR.

PLACA	Tensão na ruptura (MPa)	Desvio padrão	Alongamento na ruptura (%)	Desvio padrão
DOP	14,52	±0,88	369	±10
EEOSEF	7,45	±0,49	129	±18
EEOSEA	6,54	±0,18	184	±20
EEOSEB	12,10	±0,92	405	±36
EAOSE	5,58	±0,90	319	±20

Outro dado importante obtido do ensaio de tração foi o alongamento na ruptura, representado em porcentagem (TABELA 9). Segundo Chen (2011), o alongamento para o PVC puro até a ruptura é de 13,3 %. Já Zhu (2008) relata o valor de 21,0 % de alongamento até a ruptura. Sendo assim, avaliando os parâmetros encontrados, todos os materiais se mostraram muito mais flexíveis que o PVC sem plastificante. O melhor resultado encontrado foi para o EEOSEB, com 405 % de alongamento, valor este maior que o encontrado para o DOP, com 369 %. O material com EAOSE teve um alongamento próximo ao do DOP, sendo considerado um bom resultado também. Já as placas contendo EEOSEF e EEOSEA foram observados valores bem inferiores ao do padrão DOP, sendo que o resultado para o EEOSEF não chegou à metade do alongamento encontrado para o DOP. Mas é importante lembrar que mesmo os resultados que obtiveram menor desempenho ainda conferiram flexibilidade às composições, pois foram valores muito mais altos que para o PVC puro.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram desenvolvidos seis plastificantes derivados do óleo de soja, os quais foram caracterizados por diversas técnicas analíticas como: ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia gasosa. Os resultados indicaram que os plastificantes foram obtidos como esperado, mas o EAOSE não teve sua epoxidação da parte alílica com bom rendimento. Já os outros plastificantes obtiveram um rendimento alto, considerado satisfatório.

Algumas propriedades físico-químicas dos plastificantes foram avaliadas, demonstrando comportamentos bem variados para os mesmos, o que foi interessante, pois cada derivatização mudou bastante a viscosidade e a densidade desses materiais se comparados ao óleo de soja (OS). Também foi observado que o OSEF, o OSEA e o EEOSEB ficaram com alguma contaminação de ácido, mas esse ácido remanescente não foi considerado preocupante, pois está em baixas concentrações.

Foram produzidos materiais de PVC plastificado tanto pela técnica de “*casting*” quanto por calandragem. Com a primeira técnica foi possível obter filmes com todos os plastificantes. Já com a segunda técnica não foi possível obter placas com os plastificantes OSEF e OSEA, pois esses plastificantes não deixaram que ocorresse a fusão do PVC. Essa última característica foi considerada interessante, não para o objetivo deste projeto, mas sim para uma nova aplicação onde se queira retardar o processo de fusão do PVC.

Os ensaios mecânicos de tração para as placas de PVC produzidas por calandragem mostraram que o EEOSEB e EAOSE podem ser plastificantes muito mais eficientes que o DOP, que é considerado o plastificante padrão para o PVC. Já os materiais contendo EEOSEF e EESOEAE, quando comparados ao DOP, mostraram-se menos eficientes mas, mesmo assim, conferiram flexibilidade se comparados ao PVC puro. Na análise de DSC, todos os valores de temperatura de transição vítrea encontrados para os filmes com os plastificantes foram menores que a temperatura para o PVC puro, o que pode ser considerado um bom resultado, pois isso é o

esperado para materiais que sejam mais flexíveis. Contudo, não pôde ser determinada a  $T_g$  dos materiais com OSEF e OSEA.

Por fim, o conjunto de resultados demonstrou que cada plastificante confere ao PVC características diferentes. Os produtos EEOSEB e EAOSE, que atribuíram melhores propriedades mecânicas aos materiais, podem ser usados como plastificantes primários em substituição ao DOP, pois seus efeitos plastificantes foram superiores aos deste. Já os plastificantes que obtiveram resultados menos eficientes podem ser usados em conjunto com o DOP, para que esse último seja usado em menor quantidade. Também existe a possibilidade de misturar, em diversas proporções, os plastificantes desenvolvidos nesse projeto. Isso poderia gerar diversas formulações que por sua vez poderiam obter materiais de PVC com diferentes características, dependendo da aplicação desejada. Contudo, foi considerado que o presente trabalho atingiu o seu objetivo, bem como cumpriu todas as etapas propostas no projeto inicial.

## **7. ETAPAS FUTURAS**

Como sugestão de trabalhos futuros para os plastificantes estudados aqui, pode-se citar um estudo da toxicidade para se obter com mais precisão qual o real grau de toxicidade dos materiais. Também é pertinente fazer cromatografia de permeação em gel (GPC) para conhecer a distribuição das massas molares dos componentes de cada um dos plastificantes. Ainda, pode-se avaliar a migração dos plastificantes em composições com PVC, seja por filmes ou por placas, a fim de se conhecer a capacidade de permanência desses na matriz de PVC.

## 8. BIBLIOGRAFIA

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**. Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. 2007.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**. Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro. 2001.

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial crops products**, v. 15, p. 247-254, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D 445**: Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids. USA, 2012.

ASTM - AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D 4052**: Density and relative density of liquids by digital density. USA, 1996.

ASTM - AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D 638**: Tensile properties of plastics. USA, 2010.

ASTM - AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D 6751**: Standard specification biodiesel fuel (B 100) blend stock for distillate fuels. USA, 2003.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 105**, 19 de maio de 1999. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/96d114004d8b6a7baa2debc116238c3b/ALIMENTOS+RESOLU%C3%87%C3%83O+N%C2%BA+105,+DE+19+DE+MAIO+DE+1999.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 22/01/2014.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICOS. **Perfil 2012 – Indústria brasileira de transformação de material plástico**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> . Acesso em: 06/01/2014.

BASTÜRK, E.; INAN, T.; GÜNGÖR, A.. Flame retardant UV-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic-inorganic hybrid coating. **Progress in organic coatings**, v. 76, p. 985-992, 2013.

BRASKEM. Disponível em: [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br). Acesso em: 18/02/2013.

CALDWELL, J. C.. DEHP: Genotoxicity and potencial carcinogenic mechanisms – A review. **Mutation Research/Reviews in mutation research**, v. 751, p. 82-157, 2012

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. 2ª Ed. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2006.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS M. A.. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 141–152, 2006.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS M. A.. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 466–475, 2008.

CARVALHO, P. D.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M.. Application of microbial lipases to concentrate polyunsaturated fatty acids. **Química Nova**, v. 26, p. 75-80, 2003.

CASTRO, A.; SOARES, D.; VILARINHO, C.; CASTRO, F.. Kinetics of thermal dechlorination of PVC under pyrolytic conditions. **Waste management**, v. 32, p. 847-851, 2012.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n° 1, p. 146 – 156, 2004.

ÇAYLI, G.; KUSEFOGLU, S.. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. **Fuel processing technology**, v. 89, p. 118-122, 2008.

CELIKTEN, I.; KOCA, A.; ARSLAN, M. A.. Comparison of performance and emissions of diesel fuel, rapeseed and soybean oil methyl ésteres injected different pressures. **Renewable energy**, v. 35, p. 814-820, 2010.

CLAUSS, J. - Interesterificação de óleo de palma. **Óleos Grãos**, São Paulo, v. 5, n° 28, p. 31-37, 1996.

CHEN, J.; SOUCEK, M. D.; SIMONSICK, W. J.; CELIKAY, R. W.. Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. **Polymer**, v. 43, p. 5379-5389, 2002.

CHEN, C. J.; TSENG, I. H.; LU, H. T.; TSENG, W. Y.; TSAI, HUANG, S. L.. Thermal and tensile properties of HTPB-based PU with PVC blends. **Materials science and engineering A**, v. 528, p. 4917-4923, 2011.

CHIELLINI, F.; FERRI, M.; MORELLI, A.; DIPAOLA, L.; LATINI, G.. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress in polymer science**, In press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001>, 2013.

CHOI, K.; JOO, H.; CAMPBELL JR, J. L.; CLEWELL, R. A.; ANDERSON, M. E.; CLEWELL III, H. J.. *In vitro* metabolism of di(2-ethylhexyl) phthalate (DHEP) by various tissues and cytochrome P450s of human and rat. **Toxicology in vitro**, v. 26, p. 315-322, 2012.



DEISINGER, P.J.; PERRY, L.G.; GUEST, D.. In vivo percutaneous absorption of [14C]DEHP from [14C]DEHP-plasticized polyvinyl chloride .Im in male Fischer 344 rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 36, p. 521–527, 1998.

DEMIR, H.; SIPAHIOGLU, M.; BALCKOSE, D.; ULKU, S.. Effect of additives on flexible PVC foam formation. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 195, p. 144–153, 2008.

DEMIRBAS, A.. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in energy and combustion science**. v. 31, p. 466–487, 2005.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, p. 3572–3578, 2008.

DONATO, M.. **O Mundo do Plástico**. Editado por Goyana S. A., 1972.

DONG, C.; MEI, Y.; CHEN, L.. Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in food dressing by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. **Journal of chromatography A**, v. 1117, p. 109-114, 2006.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M.. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 13, p. 2205-2224, 2009.

EVEILLARD, A.; LASSERRE, FRÉDÉRIC, L.; TAYRAC, M.; POLIZZI, A.; CLAUS, S.; CANLET, C.; LAKHAL, L. M.; GOTARDI, G.; PARIS, A.; GUILLOU, H.; MARTIN, P. G. P.; THIERRY, P.. Identification of potential mechanism of toxicity after di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP) adult exposure in the liver using a systems biology approach. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 236, p. 282-292, 2009.

FACIO, A. C.; BENAVIDES, R.; PARDO, M. E. M.. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates. **Radiation physics and chemistry**, v. 97, p. 75-80, 2014.

FANKHAUSER-NOTI, A.; GROB, K.. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods. **Food Science e Technology**, v. 17, p. 105 – 112, 2006.

FONG, J. P.; LEE, F. J.; LU, I. S.; UANG, S. N.; LEE, C. C.. Estimating the contribution of inhalation exposure to di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) for PVC production worker, using personal air sampling and urinary metabolite monitoring. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 217, p. 102-109, 2014.

GELBARD, G.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F.. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of transesterification of rapeseed oil with methanol. **JAOCs**, v. 71, p. 1239-1241, 1995.

GEOGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.. Conventional and situs transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Full processing technology**, v. 89, p. 503-509, 2008.

GRAY, L.E.; OSTBY, J.; FURR, J.; PRICE, M.; VEERAMACHANENI, D.N.R.; PARKS, L.. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. **Toxicological Sciences**, v. 58, n° 2, p. 350–365, 2000.

GUERRA, R. B.. **Óleos e gorduras**. Química Orgânica I, Unesp, Bauru, 2010.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S.. Study by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of the evolution of extra virgin olive oil composition submitted to frying temperature in na industrial fryer for a prolonged period of time. **Food chemistry**, v. 134, p. 162-172, 2012.

HERREROS, M. A.; BULNES, A. G.; NUÑEZ, S. I.; SOLIS, I. C.; ROS, J. M.; ENCINAS, T.. Toxicokinetics of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and its effects on luteal function in sheep. **Reproductive biology**, v. 13, p. 66-74, 2013.

HU, G. X.; LIAN, Q. Q.; GE, R. S.; HARDY, D. O.; LI, X. K.. phthalate-induced testicular dysgenesis syndrome: leyding cell influence. **Trends in endocrinology and metabolism**, v. 20, p. 139-145, 2009.

INSTITUTO DO PVC. São Paulo. **Informativo do instituto do PVC**, edição 36. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/pvcatualidades/integra.php?edicao=36&lang=pt>>. Acesso em: 19/12/2013.

KELLER, B. O.; DAVIDSON, A. G. F.; INNIS, S. M.. phthalate metabolites in urine of patients are associated with use of enteric-coated pancreatic enzymes. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 27, p. 424-427, 2009.

KUCEK, K. T.. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação de mestrado. Setor de ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LAU, O. W.; WONG, S. K.. Contamination in food from packaging material. **Journal of chromatography A**, v. 882, p. 255-270, 2000.

LOIS, E.. Definition of biodiesel. **Fuel**, v. 86, p. 1212 – 1213, 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES. B. G.; MONTEIRO, E.. **Caracterização de Polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MAGNABOSCO, A. **Química verde à base de cana começa a ganhar escala**. FAPESP, São Paulo, 15 de agosto de 2011. Disponível em: <<http://www.faespsenar.com.br/geral/noticias/detalhe/quimica-verde-%C3%A0-base-de-cana-comeca-a-ganhar-escala/5442>>. Acesso em: 18/01/2014.

MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J. C.. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, p. 221–233, 2008.

MARTYANOV, I. N.; SAYARI, A.. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p. 45–52, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & sustainable energy reviews**. v 10, p 248-268, 2006.

MELO, N. R.. **Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filmes de poli(cloreto de vinila) para alimentos**. Tese de doutorado. Universidade federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D.I.. **Toxicologia de Alimentos**. 1ª Ed. São Paulo, Varela Editora e Livraria Ltda, 2000.

MORETTO, E.; FETT, R.. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1989.

MORIN, P.; HAMAD, B.; SAPALY, G.; ROCHA, M. G. C.; PRIES DE OLIVEIRA, P. G.; GONZALEZ, W. A.; SALES, E. A.; ESSAYEM, N.. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 69–76, 2007.

OHTSUKI, T.; SATO, K.; SUGIMOTO, N.; AKIYAMA, H.; KAWAMARA, Y.. Absolute quantification for benzoic acid in processed foods using quantitative proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Talanta**, v. 99, p. 342-348, 20012.

ORTIZ, L. J. G.; ARELLANO, M.; PENA, M. J. S.; MENDIZABAL, E.; GASTINEL, C. F. J.. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. **Polymer degradation and stability**, v. 91, p. 27150-2722, 2006.

PLASTICO MODERNO: Plastificante ftálico perde mercado. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico/aditivos-e-masterbatches/brasilplast-2011-aditivos-plastificante-ftalico-perde-mercado/>>. Acesso em: 07/01/2014.

PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. **PVC additives – What lies ahead?**. November/December 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X07701538>>. Acesso em: 09/01/2014.

PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. **PVC additives – PVC compounder launches phthalate – free range**. Setembro/outubro de 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X08701715>>. Acesso em: 17/11/13.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2000.

REDA, S. Y.. **Controle da qualidade do biodiesel por técnicas analíticas avançadas**. Tese de doutorado. Setor de ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

RASHID, U.; ANWAR, F.. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, v 87, p 265–273, 2008.

RICHARD, R.; LI, Y.; DUBREUIL, B.; ROUX, S. T.; PRAT, L.. On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography. **Bioresource technology**, v. 102, p. 6702-6709, 2011.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimentos para laboratório de química geral. **Química nova**, v. 30, n°. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R. H.; JACOBI, M. M.; SAMIOS, D.. Estudo da modificação Química de polidienos do tipo SBR e BR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n° 5, p. 318-321, 2004.

RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Braskem. 18ª Ed., 2006.

RUBIO, M.; RAMÍREZ-GALICIA, G.; LÓPEZ-NAVA, L. J.. Mechanism formation of peracids. Journal of Molecular Structure: **Theochem**, v. 726, p. 261–269, 2005.

SAAD, E. B.. **Etanólise do Óleo de Milho Empregando Catalisador Alcalinos e Enzimáticos**. Dissertação de Mestrado. Setor de ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SACCHI, R.; ADDEO, F.; PAOLILLO, L.. 1H and 13C of virgin olive oil. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 35, p. S133-S145, 1997.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M.. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599–605, 2009.

SANLI, H.; CANAKCI, M.. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2713–2719, 2008.

SCHOO, R.; HOXIE, A.. Basic properties of refined, bleached and deodorized soybean oil-butanol blends. **Fuel**, v. 102, p. 701-708, 2012.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M. Transesterificação of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHASHIDHARA, Y. M.; JAYARAM, S. R.. Vegetable oils as a potential cutting fluid-Na evolution. **Tribology international**, v. 43, p. 1073-1081, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica De Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A. 7ª edição, 2010.

SEO, K.W.; KIM, K.B.; KIM, Y.J.; CHOI, J.Y.; LEE, K.T.; CHOI, K.S.. Comparison of oxidative stress and changes of xenobiotic metabolizing enzymes induced by phthalates in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 107–114, 2004.

SHARMA, B. K.; DOLL, K. M.; ERHAN, S. Z.. Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7333–7340, 2008.

SHI, H.; ZHANG, Z.; WANG, Y.. Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 13–25, 2005.

SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F.; RAIMUNDO, I. M.; ALMEIDA, Y. M. B.. Effect of plasticizers on a PVC sensing phase for evaluation of water contamination by aromatic hydrocarbons and fuels using infrared spectroscopy. **Sensor and actuators B: Chemical**, v. 139, p. 222-230, 2009.

SMITH, P. C.; NGOTHAU Y.; NGUYEN, Q. D.; O'NEILL, B. K.. Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. **Fuel**, v. 88, p. 605–612, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.. **Química Orgânica**. Vol. 1 e 2, 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SONNTAG, N. O. V.. **Structure and composition of fats and oils**. Bailey's industrial oil and fat products. 4ª Ed. New York (1) 1979.

SUMMERS, J. W.. **Encyclopedia of Chemical Technology** - Vinyl Polymers (PVC) Poly(vinyl chloride). 4ª Ed. 16 de setembro de 1996.

TACIDELLI, A. R.; ALVES, J. J. N.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P.. Increasing PVC suspension polymerization productivity—An industrial application. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 485–492, 2009.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F.. Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food. **Food control**, v. 13, p. 117-123, 2002.

VINHAS G. M.; SOUTO-MAIOR R. M.; ALMEIDA Y. M. B.. Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, nº 3, p. 207-211, 2005.

WAHL, H. G.; HONG, Q.; HOFFMANN, A.; HARING, H.; LIEBICH, H. M.. Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 847, p. 1-7, 1999.

WAHL, H. G.; HONG, Q.; HILDENBRAND, S.; RISLER, T.; LUFT, D.; LIEBICH, H. M.. 4-Heptanone is a metabolite of the plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in haemodialysis patients. **Nephrology Dialysis Transplantation**, v. 19, p. 2576-83, 2004.

WASKITOAJI, W.; TRIWULANDARI, E.; HARYONO, A.. Synthesis of plasticizers derived from palm oil and their application in polyvinyl chloride. **Procedia Chemistry**, v. 4, p. 313-321, 2012.

WICKSON, E. J.. **Handbook of PVC formulation**. Wiley-Interscience publication, 1993.

WONGTSCHOWSKI, P.. Indústria química. **Ciência Hoje**, v. 47, p. 36-39, abril de 2011.

YONG-ZHONG, B.; ZHI-MING, H.; SHEN-XING, L.; ZHI-XUE, W.. Thermal stability, smoke emission and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/hydrotalcite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 455 e 448, 2008.

ZAWADZKI, S. F.. **Poliésteres oligoméricos como plastificantes para PVC**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 229–240, 2003.

ZHU, A.; CAI, A.; ZHOU, W.; SHI, Z.. Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites. **Applied surface science**, v. 254, p. 3745-3752, 2008.

ZYGOURA, P. D.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G.. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 870–877, (2007).

**ANEXO I**

Participação no XII Internacional Macromolecular Colloquium, Gramado/RS-Brasil. De 7 à 10 de setembro de 2010. "PARTIAL OXIDATION OF EVOH (ETHYLENE-CO-VINYL ALCOHOL) – Marcel Stopheni; Tiago Pedrozo; Sônia F. Zawadzki; Ronilson V. Barbosa."

Depósito de pedido de Patente em 30/07/2010. Número: 0221004100218. Título da Invenção: Método para preparação de um novo copolímero e copolímero poli(etileno-co-álcool vinílico-co-ceto vinílico).

Depósito de pedido de Patente em 23/03/2012. Número:1020120065614. Título da Invenção: Método para preparação de um novo polímero poli(ceto-vinílico).

**ANEXO II**

Exemplo do ensaio mecânico de tração. Seis curvas de tensão vs deformação para placas de PVC com 50 pcr de DOP.

