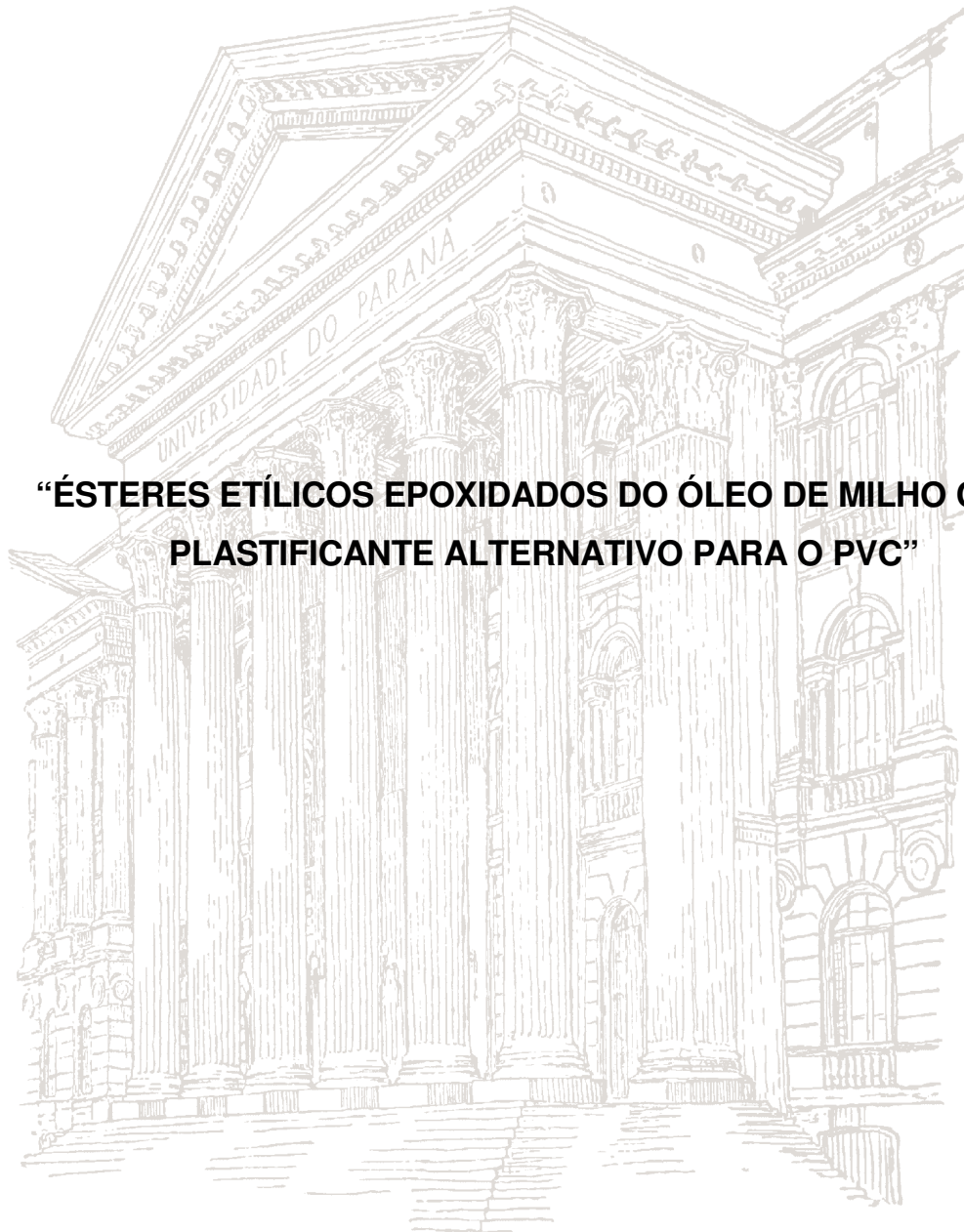


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**TIAGO HOMMERDING PEDROZO**



**“ÉSTERES ETÍLICOS EPOXIDADOS DO ÓLEO DE MILHO COMO  
PLASTIFICANTE ALTERNATIVO PARA O PVC”**

**CURITIBA**

**2009**

**TIAGO HOMMERDING PEDROZO**

**“ÉSTERES ETÍLICOS EPOXIDADOS DO ÓLEO DE MILHO COMO  
PLASTIFICANTE ALTERNATIVO PARA O PVC”**

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

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientadora:

Prof. Dr.<sup>a</sup> Sônia Faria Zawadzki.

Período de Execução: Agosto de 2007 a agosto de 2009.

**CURITIBA**

**2009**

À minha família

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof.<sup>a</sup> Sônia Faria Zawadzki e Prof. Luiz Pereira Ramos, 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.

À Corn Products Brasil, em especial ao Lúcio e à Vanessa, pela ajuda dada a este projeto em diversas ocasiões.

À Braskem, em especial ao Emerson Madaleno, por ter disponibilizado alguns equipamentos para que muitos dos ensaios deste trabalho pudessem ser realizados.

Aos colegas da Pós-Graduação, em especial, Alesandro, Alexandre, Ana Paula, Clayton, Leandro, Ronaldo e Sílvio.

Aos colegas dos Laboratórios LABPOL e CEPESQ.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

E, principalmente, à minha família, minha mãe Ieda, meu pai Flávio, minha irmã Patrícia e meu irmão Fábio, 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, com uma demanda superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2007, com a estimativa de um aumento de 4,4 % na produção para o ano de 2010. 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, este e toda a classe dos ftalatos estão, nas últimas décadas, sendo alvo de muitos estudos científicos. Há muitas controvérsias sobre sua toxicidade, visto que, em alguns casos, foram confirmado 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. Em vista desta problemática, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um plastificante a partir do óleo de milho. Neste estudo, primeiramente, o óleo sofreu etanolise na presença de NaOH (0,5%), dando origem aos monoésteres etílicos do óleo de milho. Após a etapa de purificação, este último foi epoxidado utilizando um perácido (in situ). Foi considerada a condição mais viável como sendo aquele em que foi utilizado ácido fórmico (85%, V/V) e peróxido de hidrogênio (30%, V/V), na razão molar 1:1:4 (mols de insaturação do éster:ácido:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sem a presença de solvente e com tempo e temperatura de reação de 2 horas e 65 °C, respectivamente. Tanto os produtos da transesterificação quanto os da epoxidação foram caracterizados por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) e ressonância magnética nuclear (1H e 13C RMN). Considerando a obtenção eficiente dos ésteres etílicos do óleo de milho epoxidado (EME), este foi empregado na composição com PVC. As primeiras composições foram produzidas por “casting” e os resultados visuais foram excelentes, pois os filmes se mostraram transparentes, com uma elasticidade muito boa e não tendo sido observado qualquer sinal de exsudação do plastificante (EME), demonstrando sua boa compatibilidade com a matriz polimérica. Na seqüência, foram preparadas placas, por calandragem e posterior prensagem, do PVC com o plastificante EME e, para efeito comparativo, com o plastificante padrão DOP. Para saber o comportamento dos plastificantes na composição estes materiais foram testados em diferentes ensaios, como, absorção de plastificante, dureza Shore A, perda de massa em estufa e em solvente, estabilidade térmica, DSC e ensaio mecânico de tração. De maneira geral, os resultados obtidos foram bastante positivos, pois demonstraram vantagens na utilização do EME como plastificante quando comparados ao DOP. Com base nos resultados apresentados neste trabalho e até o presente momento, as expectativas da eficiência na plastificação do PVC com o plastificante estudado se mostraram muito promissoras, atendendo às características desejadas.

**Palavras-chaves:** Epoxidação, ésteres etílicos, plastificante, poli(cloreto de vinila).

## ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the most consumed polymers in the world. In 2007 the demand was higher than 35 million tons with an expected increase of 4.4% for 2010. Together with uprising market for PVC, there is also an increasing demand for their additives, among which plasticizers are probably the most important ones. In general, the goal of adding plasticizers to the polymeric matrix is to improve properties such as flexibility, processability or elongation. Phthalates like dioctyl phthalate (DOP) are the most widely used plasticizers for PVC because of the flexibility improvements that they are able to impart to the final product. In the last decade, the appropriateness of DOP as a plasticizer for PVC has been a matter of debate. This is because DOP is usually used in high concentrations and this leads to its migration from the polymeric matrix to the material that it is in contact with. Migration of DOP to food, as in the case of food packaging using PVC films, raises a question about its toxicity to human beings, reason for what there is legislation to restrict its use as a PVC plasticizer. Assuming that this hypothesis is confirmed, the use of DOP would have to be ruled out for applications in which there is a direct contact between the food and the plasticized PVC film. Having this in mind, the objectives of this project were oriented to the development of an environmentally benign PVC plasticizer from corn oil ethyl esters. Ethyl esters were produced by corn oil ethanolysis in the presence of sodium hydroxide (NaOH). The corn oil ethyl esters were then epoxidized *in situ* by a peroxy acid. In both cases, the reaction products were characterized by high performance liquid chromatography (HPLC) and nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR). The best conversion of ethyl esters to their epoxy derivatives was obtained in 2 hours without the use of a co-solvent, using 65 °C as the initial reaction temperature and an unsaturated ethyl esters:formic acid:hydrogen peroxide molar ratio of 1:1:4. Corn oil epoxidized ethyl esters (EEE) were utilized as plasticizers for PVC in different compositions. PVC films were prepared by casting using EEE and DOP for comparison. The PVC films based on EEE were transparent and showed no evidence for the exsudation of the plasticizer. The elasticity of the plasticized PVC films was also very good, as well as the apparent compatibility of EEE with the polymeric matrix. DOP- and EEE-plasticized PVC plates were then prepared by calendaring followed by pressing to evaluate their mechanical properties. These specimens were immediately subjected to several test methods, such as plasticizer absorption, mass lost by heat and solvent extraction, thermal stability, hardness (Shore A) and tensile properties. Except for the mass loss, all of other test methods revealed considerable advantages with the use of EEE in relation to DOP. In general, these results were rather promising as they have demonstrated that EEE can be used in replacement of DOP as the plasticizing agent of PVC. Moreover, by replacing DOP by EEE in PVC formulations, the resulting plasticized materials displayed better mechanical properties, showing that the option for this greener plasticizer may offer additional advantages for the application of PVC films in packaging of a large variety of food products.

**Key-words:** Epoxidation, ethyl esters, plasticizers, poly(vinyl chloride).

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Segmentação do mercado brasileiro de plásticos em 2005. Fonte: Estimativa ABIPLAST.....	5
Figura 2 - Polimerização do cloreto de vinila.....	6
Figura 3 - Estrutura do PVC.....	7
Figura 4 - Demanda Global de PVC – 35 milhões de toneladas em 2007.....	8
Figura 5 - Interação PVC-plastificante. Fonte: RODOLFO, 2006 – adaptado.....	11
Figura 6 - Estrutura do ftalato de dioctila (DOP).....	11
Figura 7 - Estrutura representativa do triacilglicerídeo (grupos acil representados por ácidos palmítico, oléico e linolênico).....	15
Figura 8 - Etapas da transesterificação do triacilglicerídeo.....	16
Figura 9 - Representação genérica da etanólise de óleos vegetais usando hidróxido de sódio (R', R'' e R''' corresponde a C15 ou C17, saturado e/ou insaturado).....	17
Figura 10 - Mecanismo da etanólise dos triacilglicerídeos em meio básico.....	18
Figura 11 - Estrutura do epóxi ou anel oxirânico.....	19
Figura 12 - Representação genérica da reação de epoxidação.....	20
Figura 13 - Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de perácido fórmico na fase aquosa.....	21

Figura 14 – Proposta para o mecanismo da reação de formação do perácido fórmico.....	22
Figura 15 - Provável mecanismo da reação de epoxidação.....	22
Figura 16 - Mecanismo de epoxidação baseado na protonação do perácido fórmico.....	23
Figura 17 - Análise dos ésteres etílicos do óleo de milho por cromatografia a líquido, CLAE. Os picos cromatográficos foram enumerados e a identificação dos mesmos encontra-se na Tabela 2.....	36
Figura 18 - Cromatogramas comparativos dos ésteres etílicos antes e após a epoxidação. 1, 2, 3 e 4 são referentes aos picos cromatográficos dos linoleato, oleato, palmitato e estearato de etila, respectivamente, enquanto que A, B, C e D são referentes aos picos cromatográficos dos ésteres epoxidados.....	39
Figura 19 - Representação do grau de epoxidação do linoleato e do oleato de etila em diferentes razões molares ácido orgânico:peróxido de hidrogênio usando ácido acético ou ácido fórmico. Temperatura de reação de 105 °C sob tempo de 2 horas.....	42
Figura 20 - Representação comparativa entre o grau de epoxidação do linoleato e do oleato de etila em reações realizadas com razão molar ácido fórmico ou acético:peróxido de hidrogênio de 1:4 a 105 °C, na ausência de solvente.....	43
Figura 21 - Estudo do grau de conversão (grau de epoxidação) dos ésteres etílicos linoleato e oleato em diferentes temperaturas (65, 80 e 105 °C, na estequiometria 1:4 (ácido fórmico ou acético:peróxido de hidrogênio), com 2 h de reação sem a presença de solvente).....	45

- Figura 22 - Perfil da variação da temperatura de reação em função do tempo (volume de reação ~15 mL, temperatura inicial ambiente e estequiometria 1:1:4 mols de insaturação, ácido fórmico 85 % e peróxido de hidrogênio 30 %, respectivamente). A – Etapa 1: formação do perácido. B – Etapa 2: formação do epóxido.....47
- Figura 23 - Variação da temperatura da reação de epoxidação utilizando volume de 10 litros sob as mesmas condições utilizadas no experimento demonstrado na Figura 22. Etapa: Formação do epóxido.....48
- Figura 24 - Cromatogramas superpostos de uma mesma amostra em tempos e temperaturas de reação diferentes com controle do aquecimento mediante refrigeração (volume reacional constante e igual a 10L).....49
- Figura 25 - Cromatogramas superpostos de uma mesma amostra em tempos e temperaturas de reação diferentes sem qualquer controle sobre aumento da temperatura (volume reacional constante e igual a 10L).....50
- Figura 26 - Avaliação do índice de acidez das amostras dos ésteres etílicos do óleo de milho antes a após a epoxidação. Índice de acidez em mg de KOH por g de amostra para: 1-Ésteres etílicos do óleo de milho, 2-Ésteres etílicos do óleo de milho epoxidado (EME) 1:4 (Estequiometria entre o ácido fórmico e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 3- EME 1:4 lavado 4x com água, 4- EME 1:1, 5- EME 1:1 lavado 4x com água, 6- EME 1:4 temperatura acima de 100 °C, 7- EME 1:4 4x água e temperatura acima de 100 °C.....51
- Figura 27 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H para as amostras: A. Ésteres etílicos; B. Ésteres etílicos epoxidados (EME).....52
- Figura 28 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para amostras de ésteres de óleo de milho não-epoxidados e epoxidados. (A) ésteres etílicos; (B) EME.....53

Figura 29 – Comportamento reológico da misturas de PVC + plastificante: avaliação da absorção de 250 g de plastificante DOP (preto) ou EME (vermelho) na matriz de PVC (500 g) em função do tempo e do torque.....	55
Figura 30 - Filmes produzidos por “casting” (evaporação do solvente). A. PVC puro; B. PVC plastificado com EME (50 pcr); C. Comparação entre os 2 filmes (à esquerda: PVC puro; à direita: PVC plastificado com EME).....	56
Figura 31 - Avaliação da incorporação do plastificante (EME) na matriz de PVC (Dados apresentados em pcr).....	57
Figura 32 - Fotos das placas produzidas por calandragem e posterior prensagem. A. PVC plastificado com EME (35 pcr); B. PVC plastificado com EME (70 pcr) (marcas dos corpos de prova extraídos para a execução dos ensaios mecânicos e dureza Shore A).....	59
Figura 33 - Valores obtidos para a Dureza Shore A das placas confeccionadas com PVC e plastificante (DOP ou EME). Teores empregados: 30 ou 70 pcr.....	60
Figura 34 - Imagens obtidas através da varredura dos corpos de prova após o ensaio de estabilidade térmica para as composições com DOP (1 e 2) e EME (3 e 4), nas composições contendo 35 (A) e 70 pcr (B) de plastificante.....	61
Figura 35 - Estabilidade térmica das placas de PVC com DOP ou com EME 35 pcr. A. Resposta no visível. B. Resposta no Ultravioleta.....	63
Figura 36 - Estabilidade térmica das placas de PVC com DOP ou com EME 70 pcr. A. Resposta no visível. B. Resposta no Ultravioleta.....	65
Figura 37 - Reação de abertura do anel oxirânico pelo HCl (Fonte: EGBUCHUNAM, 2007).....	66

Figura 38 - Variação da perda de massa em estufa. Dados obtidos por gravimetria para placas calandradas de PVC + DOP e PVC + EME, (35 e 70 pcr) em 24 e 168 h a 105° C.....	66
Figura 39 - Perda de massa em n-heptano para placas de PVC + DOP e PVC + EME (35 e 70 pcr) em 24 e 168 h.....	67
Figura 40 - Curvas de DSC para as amostras de PVC puro e pastificado com EME (35 e 70 pcr) e com DOP (35 pcr).....	69
Figura 41 - Curvas de tensão vs deformação para as composições de PVC plastificado. Placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.....	71
Figura 42 - Comportamento comparativo para a tensão na ruptura para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.....	71
Figura 43 - Variação do alongamento na ruptura para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.....	72
Figura 44 – Variação dos valores de módulo de Young para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.....	72

**LISTA DE TABELAS**

- Tabela 1 - Dados químicos e porcentagem de ácidos graxos presentes em quatro tipos de óleos vegetais. Fonte SONNTAG, 1979.....15
- Tabela 2 - Composição dos ésteres etílicos de óleo de milho obtidos por CLAE.....36
- Tabela 3 - Ensaio de extração em água e em ácido acético 0,5% (V/V) Para corpos de prova contendo EME (50 pcr e 100 pcr, nas dimensões de 2x2x0,1 cm). Ensaio realizado em triplicata durante 168 horas.....58
- Tabela 4 - Valores de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para amostras de PVC puro e plastificadas com EME ou com DOP nas concentrações 35 e 70 pcr.....68

## 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 Chemists' Society
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- B5 - Mistura de 5% de Biodiesel no Petrodiesel
- CLAE - Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência
- C<sub>8</sub> - Cadeia com Oito Átomos de Carbono - hidrocarbônica
- DEHP - Ftalato di 2-etilhexila
- DOP - Ftalato de dioctila
- EME - Éster Etílico do Óleo de Milho Epoxidado
- EUA - Estados Unidos da América
- FDA - Food and Drug Administration
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Peróxido de Hidrogênio
- HCl - Ácido Clorídrico
- IA - Índice de Acidez
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- KOH - Hidróxido de Potássio
- MA - Massa da Amostra
- MCV - Monômero Cloreto de Vinila
- min - Minutos
- NaOH - Hidróxido de Sódio

pcr - Parte por Cem Partes de Resina

PVC - Poli(cloreto de vinila)

RJ - Rio de Janeiro

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

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

SP - São Paulo

USDA - United States Department of Agriculture

UV - Ultravioleta

VS - Visível

VT - Volume Titulado

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....	3
2.1. Objetivos Específicos .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1. Materiais Plásticos - Generalidades .....	4
3.1.1. Poli(cloreto de vinila) - PVC.....	5
3.2. Plastificantes .....	8
3.3. Óleos Vegetais .....	13
3.3.1. Monoésteres Etílicos de Óleos Vegetais .....	16
3.3.1.1. Reação de Transesterificação via Catálise Básica.....	17
3.3.2. Óleo Vegetal Epoxidado.....	19
3.3.2.1. Reação de Epoxidação via Perácido Orgânico .....	19
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	24
4.1. Materiais.....	24
4.1.1. Matérias-Primas .....	24
4.1.2. Agente de Transesterificação .....	24
4.1.3. Agente de Epoxidação .....	24
4.1.4. Poli(cloreto de vinila) - PVC.....	24
4.2. Métodos.....	25
4.2.1. Obtenção dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho.....	25
4.2.2. Obtenção dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho Epoxidados (EME).....	26
4.2.3. Preparação dos Filmes de PVC por “Casting” .....	26
4.2.4. Preparação das Placas de PVC por Calandragem.....	27
4.3. Técnicas Empregadas para a Caracterização do Produtos .....	27
4.3.1. Rendimento da Reação de Etanolise .....	27
4.3.2. Rendimento da Reação de Epoxidação .....	28
4.3.3. Índice de Acidez .....	29
4.3.4. Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (CLAE).....	30
4.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C) .....	30
4.3.6. Caracterização das Composições (PVC + plastificantes).....	31
4.3.6.1. Absorção de Plastificante .....	31
4.3.6.2. Teste de Permanência e/ou Extração por Solvente - Filmes.....	31

4.3.6.3. Dureza Shore A .....	31
4.3.6.4. Estabilidade Térmica .....	32
4.3.6.5. Perda de Massa em Estufa .....	32
4.3.6.6. Perda de Massa em n-Heptano .....	32
4.3.6.7. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC .....	33
4.3.6.8. Ensaio Mecânico de Tração .....	33
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1. Reação de Transesterificação do Óleo de Milho com Etanol .....	35
5.2. Epoxidação dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho via Perácido Fórmico .....	37
5.3. Avaliação das Condições de Epoxidação sobre o Rendimento .....	41
5.3.1. Estudo do Comportamento Térmico na Reação de Epoxidação .....	46
5.3.2. Efeito da Temperatura na Reação de Epoxidação em Volume Reacional de 10 Litros .....	48
5.3.3. Determinação do Índice de Acidez .....	51
5.3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	52
5.4. Preparo e Caracterização das Composições de PVC com Ésteres Etílicos Epoxidados (EME) ou com Ftalato de Dioctila (DOP) .....	54
5.4.1. Absorção de Plastificante – Avaliação Reológica .....	54
5.5. Aplicação do EME na Formulação de Filmes de PVC por “Casting” .....	56
5.5.1. Teste de Extração por Solvente .....	58
5.6. Caracterização das Placas de PVC Plastificado por Calandragem .....	59
5.6.1. Dureza Shore A .....	60
5.6.2. Estabilidade Térmica .....	60
5.6.3. Perda de Massa em Estufa .....	66
5.6.4. Perda de Massa em n-Heptano .....	67
5.6.5. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC .....	68
5.6.6. Ensaio Mecânico de Tração .....	70
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Na história dos materiais, a grande maioria dos artefatos era confeccionada com os denominados materiais clássicos (ou convencionais) como madeira, metais, rochas, cerâmica, vidro, osso, entre outros, os quais passaram, com os anos, a ser substituídos, com vantagens, pelos plásticos ou borrachas. Por esta razão, o emprego destes últimos vem alcançando um papel cada vez mais importante e, por que não dizer, fundamental em nosso cotidiano.

Para estas duas categorias, os plásticos, com suas aplicações abrangentes, possuem uma demanda crescente devido ao mercado consumidor seguro.

Quando se reporta ao mercado de plásticos, é inevitável a associação ao mercado e ao consumo de aditivos, os quais são aplicados para a melhoria de alguma propriedade desejada do polímero base. Um determinado material polimérico pode e, muitas vezes deve, receber um aditivo, seja no momento de sua síntese ou durante o seu processamento e, mediante a necessidade, podem ser empregados vários tipos, tais como: cargas, plastificantes, antioxidantes, lubrificantes, corantes, retardantes de chama, estabilizantes entre outros. (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

Dentro de uma abordagem mais específica, os plastificantes podem ser destacados, pois estimativas mostram que cerca de 80% dos plastificantes estão voltados para a aplicação no poli(cloreto de vinila) (PVC), que é um dos polímeros mais consumidos em todo o mundo. Este material, classificado como plástico rígido, possui uma capacidade de receber grandes quantidades deste tipo de aditivo, o que se torna fundamental para aplicações nas quais a flexibilidade é requerida (RABELLO, 2000).

Para o PVC, pode ser dada ênfase à classe dos ftalatos, considerando que estes são os plastificantes mais utilizados para esta matriz. Neste caso, destaca-se o ftalato de dioctila (DOP), também conhecido como ftalato di 2-etilhexila (DEHP), que é o mais consumido dentre os ftalatos e é considerado plastificante padrão. Mesmo diante desta realidade positiva, há um lado desfavorável relacionado aos ftalatos: O DOP e toda categoria estão, nas últimas décadas, sendo alvo de muitos estudos científicos. Há muitas controvérsias sobre sua toxicidade, visto que, em alguns

casos, foram confirmados dados sobre a retirada, por extração, do ftalato da matriz polimérica (MARCILLA, 2008; ZYGOURA, 2007; FANKHAUSER-NOTI, 2006; WICKSON, 1993). Como consequência, têm-se que, seu uso, nos últimos anos, está cada vez mais restrito. Assim, um novo nicho na pesquisa científica tem emergido: a procura por plastificantes alternativos que possam substituir os ftalatos.

Nesta imensa variedade de aditivos, existe grande interesse da indústria por produtos inovadores, os quais possam ser empregados como alternativas para os usuais, considerando a necessidade e a exigência do mercado consumidor. Muitos estudos indicam e visam a busca por aditivos menos tóxicos e de caráter biodegradável, os quais, além destas características, precisam, ao serem aplicados no material polimérico, garantir as boas propriedades de resposta mecânica e boa aparência (MORAES, 2000).

Diante do exposto, pode-se citar que, nos últimos quinze anos, tem surgido um crescente interesse na área de tecnologia de modificação dos óleos vegetais. Esta tendência pode ser atribuída principalmente ao fato deste material ser obtido de fontes naturais e poder ser empregado como importante matéria prima para as indústrias químicas (CASTRO, 2004).

Alguns exemplos importantes destas modificações de óleos vegetais são, o óleo de soja epoxidados (OSE) e o biodiesel. Este último, também chamado de monoésteres, é obtido pela reação de transesterificação metílica ou etílica dos óleos vegetais e são usados como um substituto natural para o diesel do petróleo (RINALDI, 2007). Já a OSE tem sido usada, nos últimos anos, como plastificante secundário para o PVC, os quais são obtidos pela reação de epoxidação geralmente empregando um perácido orgânico (RABELLO, 2000).

O biodiesel pode, ainda, ser usado como matéria prima para a produção de outros produtos, já que são atóxicos e biodegradáveis (PATIL, 2009; DIAS, 2008; RASHID, 2008), como exemplo, em reações que modifiquem sua estrutura, tais como a epoxidação, obtendo assim novos produtos com novas características. Sendo assim, a utilização de derivados de monoésteres epoxidados em composições com os materiais poliméricos, principalmente com o PVC, pode ser uma solução aos plastificantes usuais.

## 2. OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo principal a obtenção de derivados epoxidados de ésteres etílicos de óleo de milho e a sua utilização como plastificante para PVC, em substituição aos produtos convencionais à base de ftalatos.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar ésteres etílicos via catálise alcalina homogênea a partir do óleo de milho.
- Promover a epoxidação dos ésteres etílicos com perácido orgânico empregando diversas condições de reação.
- Caracterizar os ésteres etílicos e seus derivados epoxidados por técnicas convencionais.
- Obter filmes e placas de PVC puro ou plastificado com os produtos epoxidados por “casting” e/ou por calandragem e estabelecer o limite de compatibilidade entre o plastificante e a matriz polimérica.
- Caracterizar as composições (filmes e placas) por meio de análise mecânica e análise térmica.
- Proceder aos ensaios de permanência e/ou de extração do plastificante na matriz polimérica.
- 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.

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 (RODOLFO, 2006).

Na segmentação do mercado brasileiro de plásticos, quase da metade das aplicações até hoje desenvolvidas está voltada para o setor de embalagens, com 42%. Outros setores importantes que juntos correspondem mais 41 % desta segmentação e, portanto, possuem uma parcela significativa do mercado são: de construção civil, de confecção de descartáveis, de componentes técnicos e agrícolas. Já os setores de brinquedos e de laminados correspondem, juntos, a apenas 2% deste mercado (Figura 1).

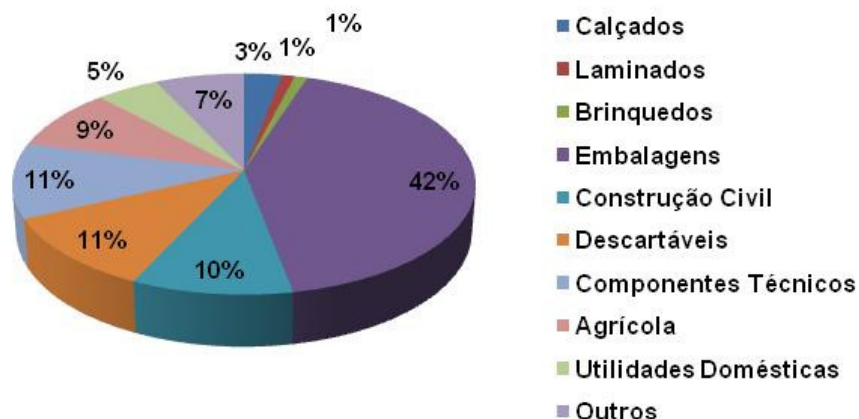


Figura 1. Segmentação do mercado brasileiro de plásticos em 2005. Fonte: Estimativa ABIPLAST.

Aliado ao crescente mercado dos plásticos e de outros materiais poliméricos de aplicação na engenharia está o mercado de seus aditivos, embora a expansão da produção destes não tenha sido proporcional à dos anteriores. A justificativa se deve 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  $-13,8^{\circ}\text{C}$ . 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 2 (CANEVAROLO, 2006).

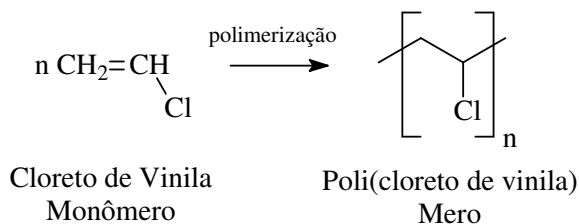


Figura 2. Polimerização do cloreto de vinila.

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 sua estrutura molecular, 57% do PVC são obtidos 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). 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. A planta industrial foi anunciada para 2010 e colocará no mercado o primeiro plástico 100% derivado de recursos renováveis (do sal marinho e da cana-de-açúcar), consistindo, sem dúvida, em uma importante etapa em direção à sustentabilidade ambiental da cadeia de produção (INSTITUTO DO PVC, 2009).

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).

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 para o meio ambiente, é maior que 20 anos (RODOLFO, 2006). Por outro lado, o PVC 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 molécula de PVC é relativamente polar (Figura 3), o que permite a sua mistura com uma gama de aditivos muito maiores do que qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características adequadas às diferentes aplicações (CANEVAROLO, 2006; RODOLFO, 2006; SUMMERS, 1996).

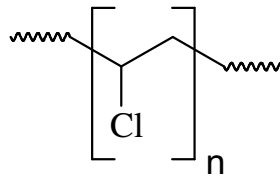


Figura 3. Estrutura do PVC.

Dadas as suas propriedades, é natural que o PVC seja um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo, com uma demanda mundial superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2007, sendo estimado um aumento de 4,4% na produção para o ano de 2010, segundo a consultoria inglesa Harriman Chemsult (ADDCOMP, 2008; VINHAS, 2005).

O PVC está disposto em vários segmentos do mercado, desde a aplicação na construção civil até o setor de embalagens. Uma representação esquemática da demanda mundial de PVC está representada na Figura 4.

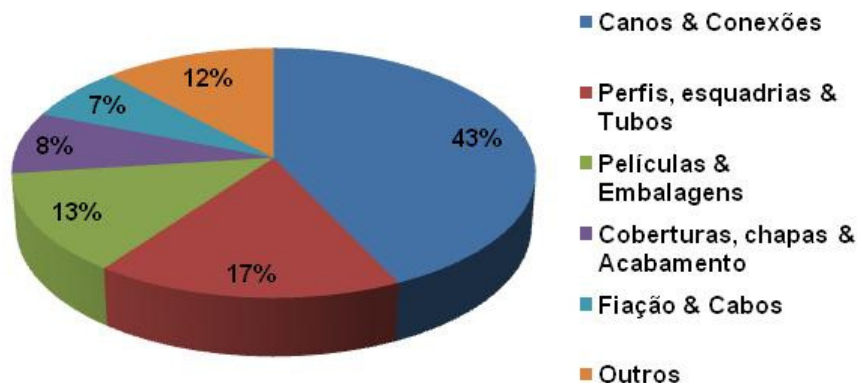


Figura 4. Demanda Global de PVC – 35 milhões de toneladas em 2007 (Fonte: ADDCOMP, 2008 - PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING).

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).

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.

### 3.2. 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 de segunda

ordem 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 boa interação 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 a 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 até 500 g/mol. Já os plastificantes poliméricos mais utilizados são os da classe dos poliésteres, sendo que estes são polímeros no sentido correto da palavra. 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 5) 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 5 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 conseqüência 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.

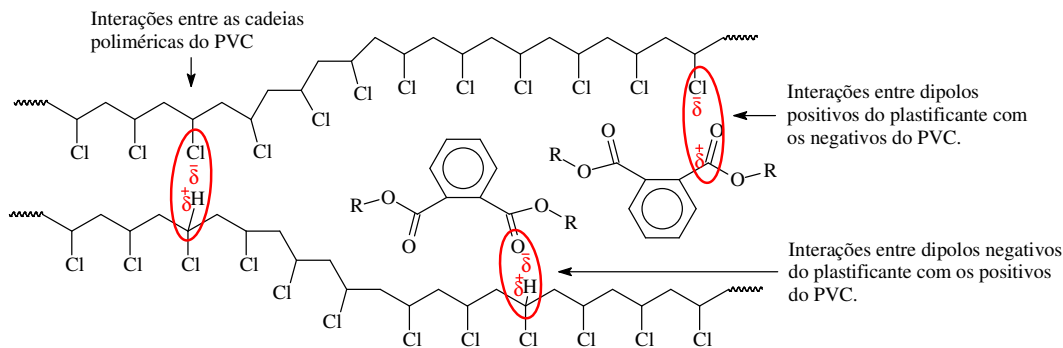


Figura 5. Interação PVC-plastificante. Fonte: RODOLFO, 2006 - adaptado.

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, novamente, os ftalatos. A maioria dos ftalatos é de uso geral e do tipo  $C_8$ , possuindo, em média, oito átomos de carbono em cada cadeia carbônica presente na molécula. Nesta classe destaca-se o DOP (ftalato de dioctila, Figura 6), que é considerado o plastificante padrão da indústria de plásticos como o PVC (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

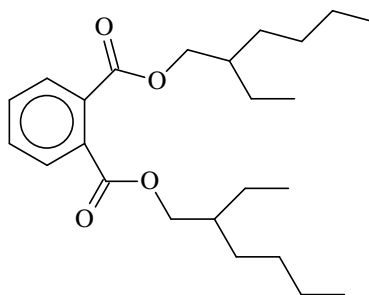


Figura 6: Estrutura do ftalato de dioctila (DOP).

Em face das propriedades que confere 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 60 mil toneladas/ano (RPM, 2008), 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 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) apresenta alguma afinidade pela estrutura química do plastificante (MARCILLA, 2008; ZYGOURA, 2007; FANKHAUSER-NOTI, 2006; WICKSON, 1993).

Dentro deste contexto, estudos realizados pela agência americana Food and Drug Administration revelaram a presença de altas concentrações do DOP na urina de seres humanos, que foi acompanhada por alterações hormonais nos pacientes submetidos ao teste (FDA, 2001). Segundo especialistas, essa alteração hormonal pode trazer, como conseqüência, o desenvolvimento anormal de fetos masculinos durante a gestação. Outro estudo, feito pela agência canadense Health Canada, mostrou que cobaias de laboratório desenvolveram tumores na presença de altas concentrações do DOP. Porém, testes em seres humanos realizados por esta agência não levaram a conclusões definitivas sobre a ocorrência de alterações no metabolismo humano, nem tampouco sobre um eventual efeito carcinogênico do DOP (HEALTH CANADA, 2001). 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.

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 conseqüências eventualmente associadas ao uso indiscriminado do DOP, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determinou, através 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 conseqüências 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 recente foi publicado na revista online *Plastics Additives & Compounding*, dando conta de que a indústria norte-americana "Sylvin Technologies" acabara de introduzir no mercado uma série de produtos livres de ftalatos, atendendo, assim, aos padrões exigidos pela FDA (ADDCOMP, 2009). Portanto, um novo segmento de pesquisa 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.

### **3.3. 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).

Em 2000, a produção mundial de óleos e gorduras foi da ordem de 107 milhões de toneladas e, para 2010, está prevista uma produção de 135 milhões de toneladas, caracterizando um crescimento de 21 % para este ano (KUEN SOON, 2001). Já a produção global de óleos vegetais, em 2002, foi de aproximadamente 93 milhões de toneladas, o que confere uma grande importância a essa classe de material no contexto econômico mundial (USDA, 2003).

Os óleos vegetais contêm ácidos graxos lineares que diferem entre si pelo número de carbonos e também pela presença de insaturações 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). Estas 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*. 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 insaturações presentes na molécula, respectivamente.

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 triacilglicerídeos (Figura 7), dependendo do número de moléculas de

ácido graxo que se associam ao glicerol. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (CARVALHO, 2003).

Tabela 1. Dados químicos e porcentagem de ácidos graxos presentes em quatro tipos de óleos vegetais. Fonte SONNTAG, 1979.

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
Esteárico	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

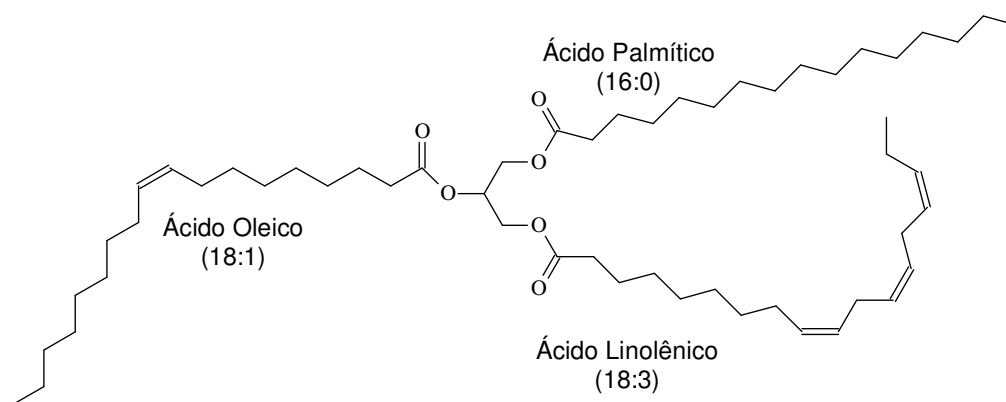


Figura 7. Estrutura representativa do triacilglicerídeo (grupos acil representados por ácidos palmítico, oléico e linolênico).

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).

### 3.3.1. Monoésteres Etílicos de Óleos Vegetais

A estrutura majoritária que compõe os óleos vegetais pode ser modificada, ou seja, os triacilglicerídeos podem sofrer alcoólise, geralmente na presença de um álcool mono-hidroxilado, 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 8) (ZHANG, 2003). A estequiometria requer 1 mol de triacilglicerídeo 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 (triacilglicerídeos) que compõem os óleos vegetais são convertidos em monoésteres (DIMIRBAS, 2008; RASHID, 2008; DIAS, 2008; SAAD, 2005).

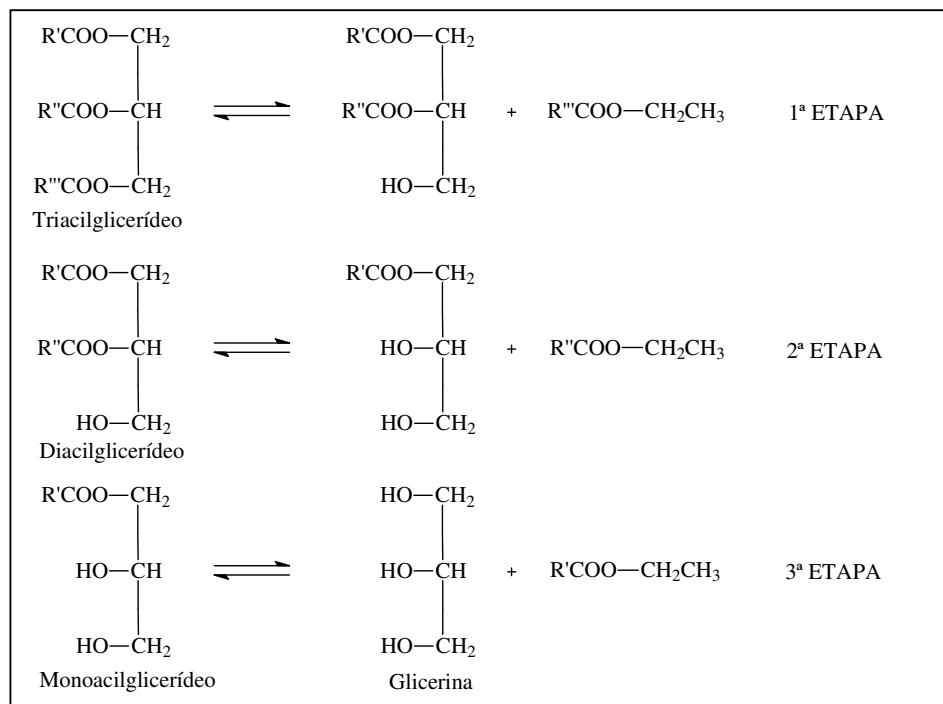


Figura 8. Etapas da transesterificação do triacilglicerídeo. Fonte: SAAD, 2005.

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 (LOUIS, 2007; ZHANG, 2003). Portanto, os monoésteres podem ser usados em substituição parcial ou total ao diesel do petróleo.

### 3.3.1.1. 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 metanólise) 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 triacilglicerídeos em monoésteres (DEMIRBAS, 2008; MORIN, 2007; SCHUCHARDT, 1998). No entanto, é importante salientar que a transesterificação etílica (ou etanólise) 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 9.

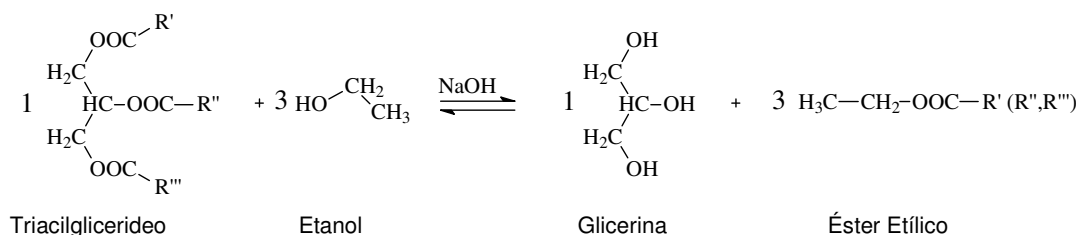


Figura 9. Representação genérica da etanólise de óleos vegetais usando hidróxido de sódio (R', R'' e R''' corresponde a C15 ou C17, saturado e/ou insaturado) (SANLI, 2008; DIAS, 2008; MORIN, 2007; SCHUCHARDT, 1998).

O mecanismo da etanólise em meio alcalino de óleos e gorduras está representado na Figura 10. Inicialmente, o NaOH ( $B^-$ ) 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 triacilglicerídeo (2). Com isso, o par de elétrons da insaturação 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 triacilglicerídeo 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).

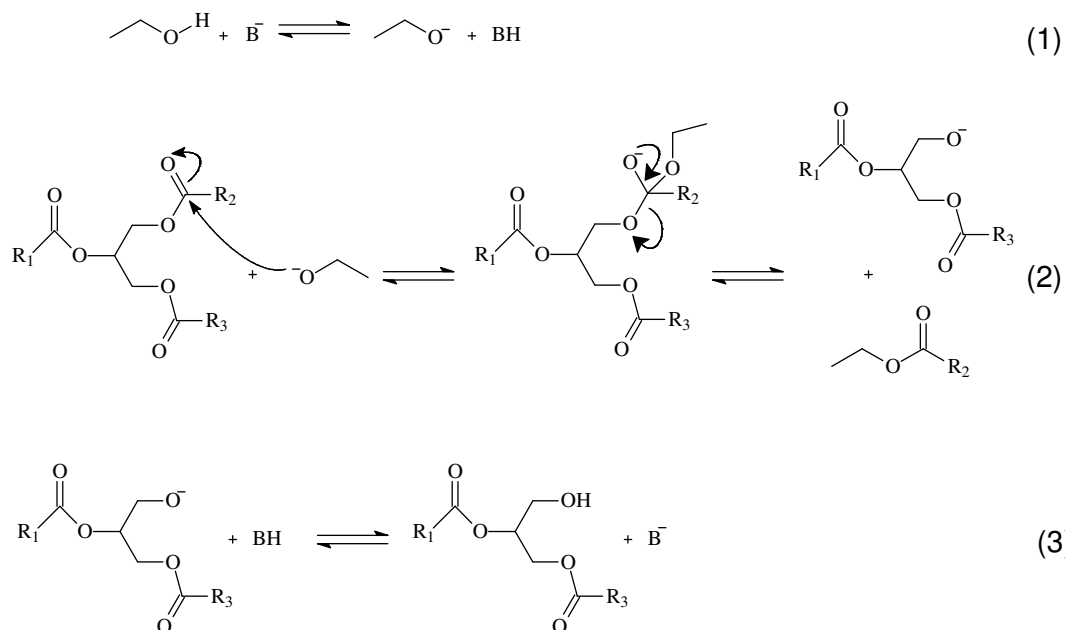


Figura 10. Mecanismo da etanólise dos triacilglicerídeos em meio básico. Fonte: SCHUCHARDT, 1998 - adaptado.

### 3.3.2. Óleo Vegetal Epoxidado

Óleos vegetais epoxidados são produzidos a partir da reação de perácidos orgânicos com triacilglicerídeos insaturados, tais como os presentes nos óleos de soja, de girassol e de linhaça, formando um grupamento epóxi, ou anel oxirânico, 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 secundários 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 11, na qual, R e R' podem ser considerados como sendo cadeias carbônicas.

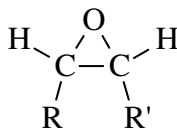


Figura 11. Estrutura do epóxi ou anel oxirânico.

Um dos aspectos mais importantes a ser considerado na determinação da qualidade dos óleos vegetais epoxidados é o teor de grupamentos oxirânicos, 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).

#### 3.3.2.1. Reação de Epoxidação via Perácido Orgânico

A reação de epoxidação via perácido orgânico vem sendo estudada há muito tempo e esta promove a adição de um oxigênio nas insaturações (ligações duplas, C=C) de determinado substrato. Como fonte de insaturações e para o caso do

material usado no presente trabalho, um substrato à base de ésteres etílicos de óleos vegetais pode ser usado. Assim, o produto da reação de epoxidação apresenta um anel oxirânico como resultado da adição do oxigênio às insaturações, conforme mostrado na Figura 12 (SMITH, 2009; SHARMA, 2008; CAPANELLA, 2008; KLAAS, 1999).

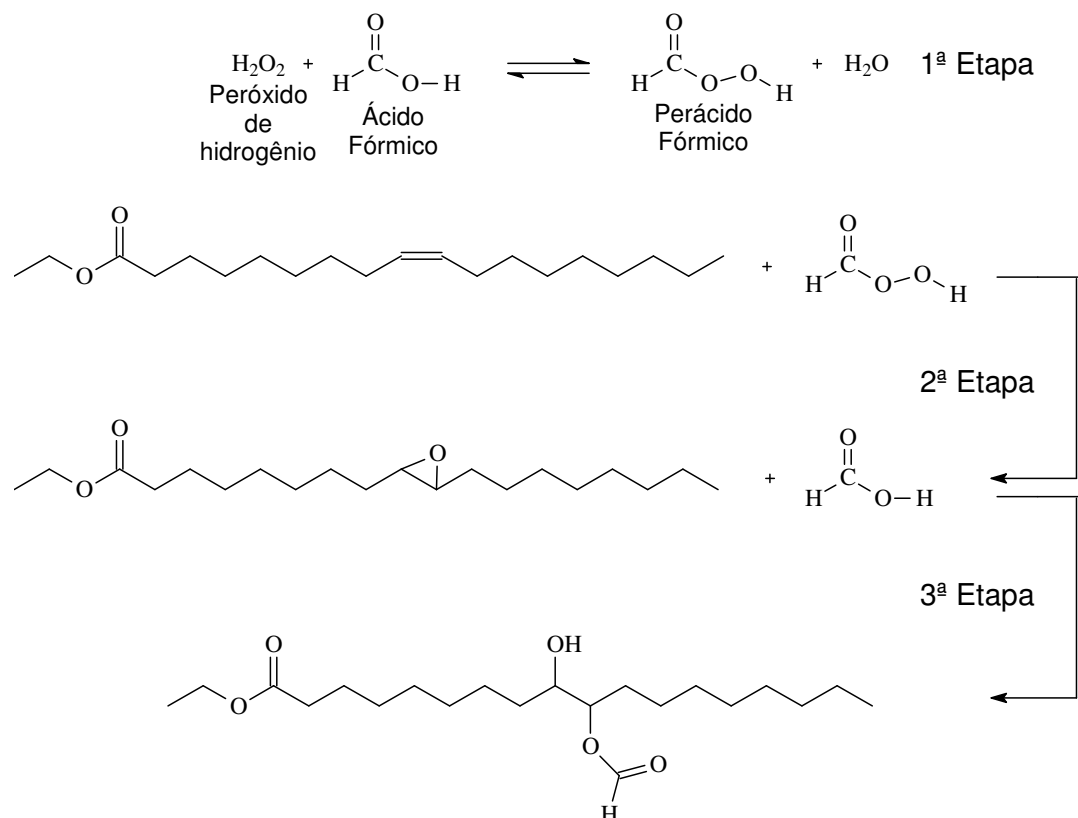


Figura 12. Representação genérica da reação de epoxidação. Fonte: SMITH, 2009; SHARMA, 2008; CAPANELLA, 2008; KLAAS, 1999.

Para a terceira etapa proposta na Figura 12, 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 "C" anteriormente insaturados. Segundo Campanella (2006), existe uma forma de minimizar ou até mesmo evitar essa abertura do anel oxirânico, através da utilização 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 13) (CAMPANELLA, 2006; KLASS, 1999).

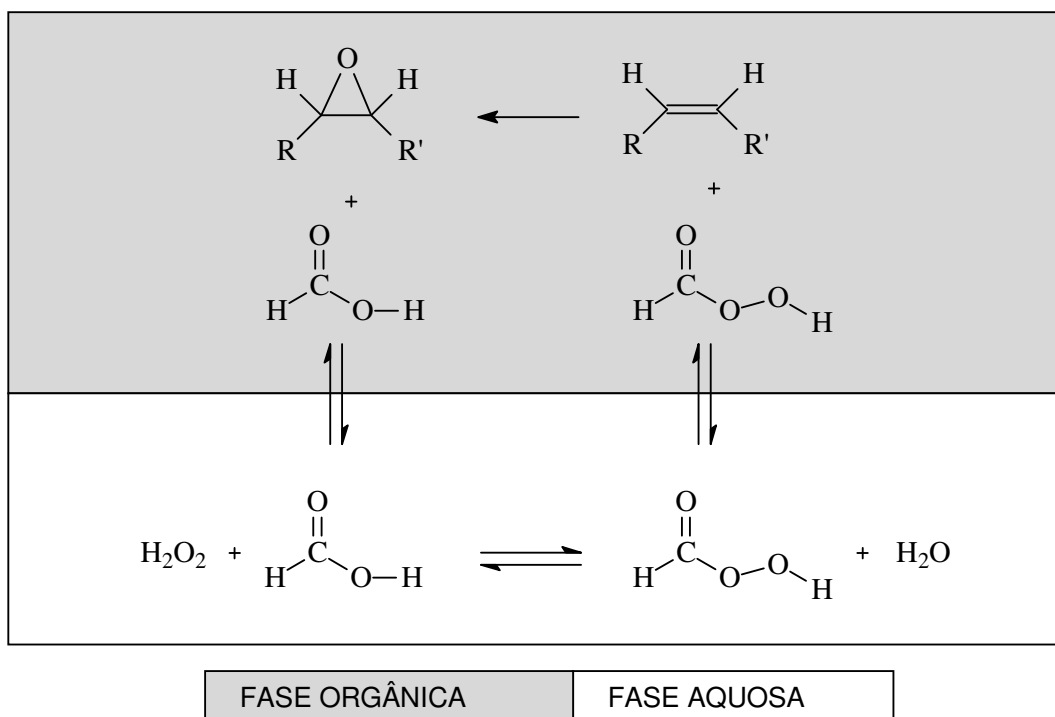


Figura 13. Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de perácido fórmico na fase aquosa (adaptado de CAMPANELLA, 2008 e 2006).

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 14). 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).

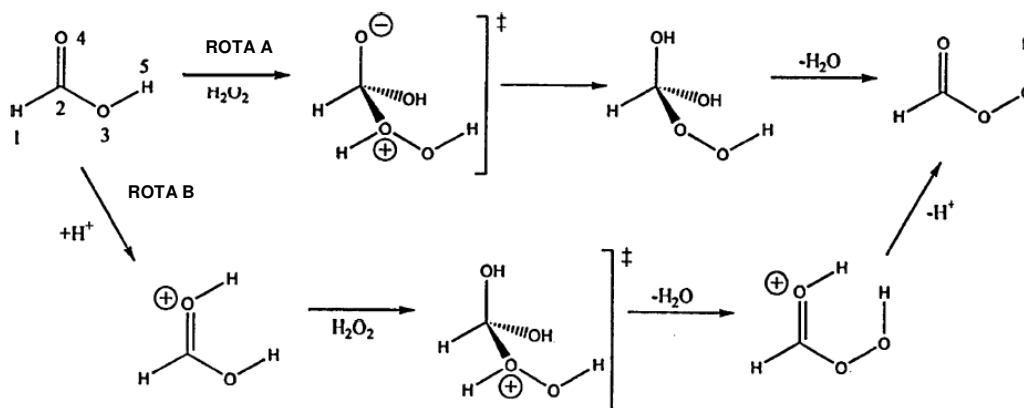


Figura 14. Proposta para o mecanismo da reação de formação do perácido fórmico. Fonte: Rubio, 2005.

Segundo a literatura, vários mecanismos já foram propostos para a reação de epoxidação, que corresponde à segunda etapa do processo (Figura 12). 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 insaturação. Este mecanismo é conhecido como “butterfly” e está representado na Figura 14 (SHI, 2005; ROCHA, 2004).

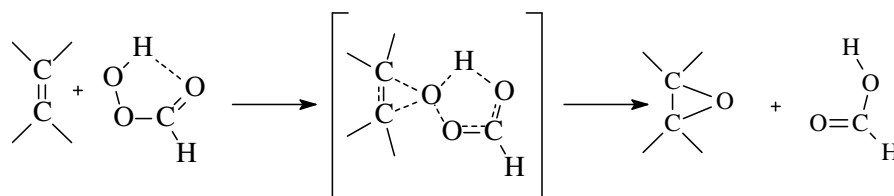


Figura 15. Provável mecanismo da reação de epoxidação. Fonte: SHI, 2005; ROCHA, 2004.

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 16).

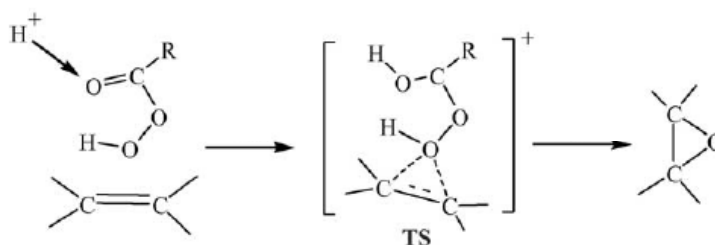


Figura 16. Mecanismo de epoxidação baseado na protonação do perácido fórmico. Fonte: SHI, 2005.

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 dos ésteres etílicos de óleos vegetais. Esta 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. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. Materiais**

#### **4.1.1. Matérias-Primas**

Neste trabalho, foi utilizado como material de partida para a produção dos ésteres etílicos o óleo de milho refinado da marca Campestre<sup>®</sup>, fornecido pela Corn Products (São Paulo, SP).

#### **4.1.2. Agente de Transesterificação**

Foi utilizado como agente de transesterificação o álcool etílico absoluto comercial da marca Synth<sup>®</sup> (SP), sem nenhum tratamento prévio.

#### **4.1.3. Agente de Epoxidação**

Para a formação do perácido (agente de epoxidação), foram utilizados ácido fórmico (99 e 85%, V/V) ou acético glacial, além de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 30 e 50% (V/V). Todos estes reagentes eram da marca Vetec<sup>®</sup> (RJ) e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

#### **4.1.4. Poli(cloreto de vinila) - PVC**

Dois tipos de PVC em pó foram empregados; da Solvay<sup>®</sup> (SP) (Solvin<sup>®</sup> 258RG) e da Braskem<sup>®</sup> (SP) (Norvil SP 1300 HP), ambos obtidos pelo processo de polimerização em suspensão. O primeiro PVC utilizado, Solvin<sup>®</sup> 258RG, segundo o fabricante é uma resina de baixa massa molar e apresenta-se na forma de pó

branco, de baixa porosidade. Características fornecidas pelo fabricante: valor K,  $57,0 \pm 1,5$ ; densidade aparente,  $0,56-0,62 \text{ g/cm}^3$ ; retido em  $250 \mu\text{m}$ , máx. 3 %; retido em  $63 \mu\text{m}$ , min. 90 %; materiais voláteis, máx. 0,3 %. Este polímero foi utilizado para os testes iniciais, aplicando a técnica por “casting”, dada sua disponibilidade no laboratório. O segundo, a resina de PVC Norvil SP 1300 HP, foi utilizado para a confecção de corpos de prova por calandragem. Segundo a fabricante esta resina de PVC tem alta massa molar além de apresentar elevada porosidade para uma melhor absorção de plastificante. Portanto, ela é indicada para aplicações em produtos flexíveis. Características fornecidas: valor K,  $71 \pm 1$ ; densidade volumétrica,  $0,47 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ ; granulometria  $> 250 \mu\text{m}$ ,  $\leq 1$ ; granulometria  $> 63 \mu\text{m}$ ,  $\geq 95$ ; materiais voláteis,  $\leq 0,3$ .

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Obtenção dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho**

Para a transesterificação do óleo de milho, foi utilizado etanol anidro e hidróxido de sódio para a formação do etóxido de sódio. O etanol foi usado em excesso estequiométrico em relação ao óleo de milho 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 milho. Os materiais foram misturados em balão reacional e a reação foi realizada durante 1 h a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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, então, tratados com o adsorvente Perlmax<sup>®</sup> P-175 (Harborlite do Brasil/SP) para remoção de contaminantes polares como glicerina, água e sabões.

A reação de transesterificação etílica (etanólise) foi feita primeiramente em escala de bancada (aproximadamente 20 mL) e, posteriormente, em volumes de 10 e 15 Litros, utilizando um reator de 25 Litros da marca Marconi<sup>®</sup>/SP, modelo MA 502/25/1.

#### 4.2.2. Obtenção dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho Epoxidados (EME)

Os ésteres etílicos do óleo de milho foram epoxidados empregando perácido fórmico, o qual foi preparado “in situ” a partir da mistura de ácido fórmico (99% ou 85%, V/V) e peróxido de hidrogênio (30% ou 50%, V/V), na estequiometria molar de 1:1:4 entre o número de insaturações, ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, respectivamente.

Em um balão de reação o perácido fórmico foi adicionado aos ésteres etílicos do óleo de milho por meio de um funil de adição, sob agitação vigorosa, para proporcionar um bom contato entre as fases. A reação durou 2 h e, neste período, foi monitorada a temperatura, já que a epoxidação é exotérmica. Após cessar a agitação, a emulsão formada se desfez e duas fases foram obtidas. Os ésteres epoxidados (fase superior) foram separados e lavados com água para retirar todo o ácido fórmico. Para finalizar, os ésteres etílicos epoxidados (EME) foram secos com sulfato de sódio anidro e filtrados.

Para a produção destes derivados epoxidados também foram testadas outras condições experimentais: razão molar entre o ácido e o peróxido de hidrogênio (1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente) bem como a utilização do ácido acético glacial no lugar do fórmico.

#### 4.2.3. Preparação dos Filmes de PVC por “Casting”

Os filmes de PVC plastificados foram obtidos por “casting” a partir de uma solução contendo 4 g de PVC (Solvay<sup>®</sup>) em 40 mL de ciclohexanona a temperatura ambiente, na qual foi adicionada o plastificante (EME ou DOP) 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 ( $55 \pm 1$  °C por 72 h). Após este período os filmes eram transferidos para uma estufa a vácuo por mais 24 h ( $70 \pm 1$  °C sob 160 mm Hg).

#### 4.2.4. Preparação das Placas de PVC por Calandragem

Para a produção das placas por calandragem, foi utilizado 2 Kg de PVC em pó Norvil SP 1300 HP (Braskem<sup>®</sup>, São Paulo/SP, Lote ALCB3H032E) na qual foi adicionando Baerostab<sup>®</sup> CZ 1233AT (1,5 partes por cem partes de resina, pcr) como estabilizante e estearina da marca Baerolub<sup>®</sup> FTA (0,2 pcr) como lubrificante externo, ambos do fabricante Bärlocher do Brasil S.A (Americana, SP) e Drapex<sup>®</sup> 6.8 da Inbra (Diadema/SP) (5 pcr) como plastificante secundário. 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>, aquecido a 110 °C e mantidos sob agitação (2800 rpm por ~20 min). No momento inicial da mistura, a temperatura diminui, mas, em função do cisalhamento, esta sobe novamente. Quando a temperatura atingiu o valor de 110 °C, toda a mistura foi transferida para uma câmara de resfriamento e, neste local permaneceu até atingir 40 °C. O material em pó assim obtido, foi ensacado e reservado para uso posterior.

Para a produção das placas, foi utilizada uma calandra, modelo C 400 da marca Mecanoplast<sup>®</sup> (Rio Claro/SP), com velocidade dos rolos de ~25 rpm e temperatura de 165 °C. Algumas placas, após a calandragem, foram prensadas por 1 h sob as seguintes condições: Temperaturas de 175 – 40 °C; pressão alta, 200 Pa e pressão baixa, 100 Pa. Estas condições foram mantidas para atender as características necessárias para a obtenção dos corpos de prova adequados para a realização dos ensaios mecânicos de tração e dureza Shore A.

### 4.3. Técnicas Empregadas para a Caracterização do Produtos

#### 4.3.1. Rendimento da Reação de Etanólise

O rendimento mássico real ( $R_r$ ), após a reação de etanólise e purificação, foi definido como o valor que expressa a razão entre a massa da fração superior

multiplicada por 100 ( $M_{FS} \cdot 100$ ) e a massa de óleo inicial ( $M_O$ ), também multiplicada por um fator de correção estequiométrico ( $FC = 1,0528$ ), sendo que, este último, foi calculado de acordo com a estequiometria da reação. Para isso, as massas molares dos triacilglicerídeos e ésteres etílicos corresponderam a uma média ponderada baseada na composição química do óleo de milho, que foi elucidada por análise cromatográfica dos ésteres (seção 5.1.). Já  $M_{FS}$  foi determinada gravimetricamente logo após a etapa de separação de fases, cuja indução foi realizada através da evaporação sob pressão reduzida do volume excedente de etanol e posterior filtragem com o adsorvente Perlmax<sup>®</sup> P-175 (Harborlite do Brasil/SP). A equação empregada neste cálculo está expressa a seguir:

$$R_r = \frac{M_{FS} \times 100}{M_O \times FC} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $R_r$  é o rendimento mássico real para a reação de etanólise,  $M_{FS}$  é a massa da fração superior referentes aos ésteres etílicos após todo o processo,  $M_O$  é a massa de óleo de milho empregada e  $FC$  é o fator de correção estequiométrico.

#### 4.3.2. Rendimento da Reação de Epoxidação

Para o produto da reação de epoxidação, também foi calculado o rendimento mássico real ( $R_{rE}$ ), que foi definido como sendo o valor que expressa a massa da fração superior ( $M_{FSE}$ ), obtida após a reação de epoxidação, em relação à massa dos ésteres etílicos empregada inicialmente ( $M_{EE}$ ). A  $M_{FSE}$ , referente aos ésteres epoxidados, foi obtida por gravimetria após o produto sofrer tratamento para a remoção das impurezas (ácido fórmico e água). Portanto, o rendimento mássico real para os ésteres etílicos epoxidados ( $R_{rE}$ ) foi obtido pela seguinte equação:

$$R_{rE} = \frac{M_{FSE} \times 100}{M_{EE} \times FC_E} \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $R_{rE}$  é o rendimento mássico real da reação de epoxidação e  $FC_E$  (1,0752) é o fator de correção estequiométrico para o produto epoxidado determinado teoricamente de acordo com a estequiometria da reação referente a uma média ponderada baseada na composição química dos ésteres etílico que foi determinada por análise cromatográfica (seção 5.1.).

A conversão das insaturações dos ésteres etílicos em grupos epóxido também foi determinada por cromatografia a líquido de alta eficiência. Para isso, foi utilizada como referência a quantidade de linoleato e oleato de etila presente nos ésteres etílicos antes da reação de epoxidação. Com isso, pode ser feita uma comparação entre as quantidades destes ésteres antes e após a reação, sendo que a soma da diferença encontrada para os ésteres insaturados indicaria a quantidade de éster que foi transformada pela inserção de pelo menos um grupo epóxido. Essa diferença, expressa em termos percentuais, foi denominada de grau de epoxidação (GE). Vale ressaltar que, nas condições em que a técnica cromatográfica não mais detectou a presença destes ésteres de referência, o GE foi considerado como sendo >99%, indicando que pelo menos uma ligação dupla dos ésteres insaturados foi epoxidada. Por conseguinte, GE corresponde a um valor arbitrário porque não prevê a ocorrência da epoxidação completa de ésteres graxos poli-insaturados, como o linoleato e o linolenato de etila. Por outro lado, a mensuração do GE do ácido linolênico também foi prejudicada por sua co-eluição cromatográfica com outros componentes da amostra, como, por exemplo, o linoleato de etila per-epoxidado.

#### **4.3.3. 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, tanto o éster etílico como o éster etílico epoxidado, sendo este último dividido em duas classes, o lavado com água e o produto que não sofreu lavagem alguma. Neste ensaio, a fenolftaleína foi utilizada como indicador. Através do volume da solução de KOH usado para a titulação, foi então calculado o índice de acidez (expresso em mg de KOH por g) da amostra, mediante emprego da equação 3:

$$IA = \frac{VT \times N \times 56,1}{MA} \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo que, VT é o volume titulado, N é a normalidade da solução de NaOH e MA é a massa da amostra.

#### 4.3.4. Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (CLAE)

A análise cromatográfica foi realizada para amostras de ésteres etílicos e de ésteres etílicos epoxidados em equipamento Shimadzu<sup>®</sup> modelo LC10AD, provido de sistema de aquecimento de colunas CT010A, amostrador automático SIL10A e sistema de controle e detecção de dados CBM10A (Shimadzu<sup>®</sup>, Kyoto, Japão). Os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial em detector Shimadzu<sup>®</sup> RID10A e os dados cromatográficos foram tratados por software CLASS LC10 da Shimadzu<sup>®</sup>, que também foi utilizado no controle do processo de análise. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção foi correspondente a 20 µL. A cromatografia a líquido em fase reversa quimicamente ligada (C-18) foi realizada em coluna Waters Spherisorb<sup>®</sup> (4,6 x 250 mm, 5 µm), mantida a 35 °C e eluída com acetonitrila:acetona, 9:1 (v/v) em eluição isocrática a 0,9 mL/min. As respectivas curvas de calibração, geradas para análise quantitativa por padronização externa, foram confeccionadas tendo como base soluções-padrão dos ésteres etílicos dos ácidos linolênico, linoleico, oleico, palmítico e esteárico (Sigma Aldrich<sup>®</sup>). Por outro lado, as soluções das amostras foram preparadas em balões volumétricos de 5 mL em concentrações próximas a 5 mg/mL, utilizando o mesmo solvente empregado para a eluição cromatográfica.

#### 4.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C)

Os espectros de RMN das amostras de ésteres epoxidados e não epoxidados 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 vidros de 5 mm de diâmetro e clorofórmio deuterado (padrão TMS) como

solvente, na temperatura ambiente. As amostras foram preparadas em uma concentração aproximada de 0,25 mg/mL.

#### **4.3.6. Caracterização das Composições (PVC + plastificantes)**

##### **4.3.6.1. Absorção de Plastificante**

O ensaio foi realizado em um reômetro de torque da marca Termo Haake<sup>®</sup> (Waltham, MA, USA) acoplado a um misturador Planetmix (Termo Haake<sup>®</sup>). Inicialmente, 500 g de PVC em pó (Braskem<sup>®</sup>) foram adicionados à câmara aquecida a 80 °C e, após 5 minutos sob agitação, foram adicionados 250 g do plastificante EME ou DOP. O resultado deste ensaio foi verificado através da variação do torque, que é monitorada pela interface e registrada pelo software na forma de um gráfico (ASTM 2396). Este ensaio foi executado na Braskem (São Paulo/SP).

##### **4.3.6.2. Teste de Permanência e/ou Extração por Solvente - Filmes**

Corpos de prova previamente pesados, cortados dos filmes produzidos por “casting” nas dimensões de 2x2x0,1 cm, foram submersos em água ou em uma solução aquosa de ácido acético 0,5% (V/V), para avaliar a migração (extração) dos plastificantes, durante 168 horas, na temperatura ambiente e com agitação manual ocasional. Após este período, os corpos de prova foram novamente pesados e a massa final foi comparada com a inicial. O ensaio foi realizado em triplicata conforme as instruções da norma ASTM (D 1239-92).

##### **4.3.6.3. Dureza Shore A**

A dureza Shore A foi determinada utilizando placas produzidas por calandragem e prensagem a quente. Para isso, foi utilizado um medidor de dureza modelo IRHD Micro Compact III da marca BAREISS<sup>®</sup> (Oberdisingen, Alemanha).

Os corpos de prova foram cortados na forma circular (0,6 cm de espessura e ~5 cm de diâmetro) e acondicionados por 24 h sob temperatura de ~23 °C. As medidas foram feitas em temperatura ambiente controlada (~23 °C), obtendo-se cinco medidas em pontos diferentes para cada corpo de prova conforme recomendado na norma ASTM D 2240. Neste ensaio, foram utilizados corpos de prova com DOP ou EME (35 e 70 pcr). Esta análise foi executada na Braskem/SP.

#### **4.3.6.4. Estabilidade Térmica**

O equipamento Metrastat® IR7-B (Düsseldorf, Alemanha) foi empregado para o ensaio de estabilidade térmica, no qual fitas de 1,3 x 26 cm, cortadas das placas previamente calandradas, foram usadas como corpos de prova. As amostras permaneceram no equipamento durante 1 h a 210 °C. Posteriormente, foi feita a varredura das fitas nas regiões do visível e do ultravioleta sendo que os resultados foram analisados por um software específico (ASTM D 2244, ASTM E 313).

#### **4.3.6.5. Perda de Massa em Estufa**

Corpos de prova, calandrados e cortados nas dimensões aproximadas de 1,5x10 cm, foram previamente pesados e colocados em estufa a 105 °C por 24 ou 168 horas. Após estes períodos e resfriamento natural a temperatura ambiente, os corpos de prova, sempre em triplicata, foram novamente pesados e a porcentagem de perda da massa foi calculada para cada composição (NBR 7105).

#### **4.3.6.6. Perda de Massa em n-Heptano**

Para este teste, foram utilizados corpos de prova calandrados nas dimensões aproximadas de 10x10 cm. Os mesmos foram previamente pesados e, então, submersos em um recipiente contendo n-heptano por 24 ou 168 horas. Após estes intervalos, os corpos de prova foram retirados do solvente, secos e pesados. O

cálculo da perda de massa então foi feito através da diferença de massa inicial e final (ANVISA 105). O ensaio foi realizado em triplicata.

#### **4.3.6.7. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC**

A análise térmica do PVC puro, bem como dos produtos plastificados com DOP ou EME, nas concentrações de 30 ou 70 pcr, foi realizada através de 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® (São Paulo, SP) 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 e/ou placas, foram pesadas (~10 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, desde 20 °C até 90 °C sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e usando como referencia o ar. Após isoterma de 2 minutos, as amostras foram resfriadas sob fluxo de nitrogênio líquido até a 10 °C e, novamente aquecidas até 90 °C, utilizando as mesmas condições. O ciclo aquecimento/resfriamento foi repetido duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do material polimérico. Através das curvas de DSC, a  $T_g$  do material pôde ser determinada.

#### **4.3.6.8. Ensaio Mecânico de Tração**

Este ensaio foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaio (MTS Alliance® RT/5) utilizando 10 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 e prensadas que foram acondicionados por 24 h a ~23 °C. A distância entre as garras foi de 60±5 mm (extensômetro 50 mm), a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min e a carga máxima da célula era de 5 KN, seguindo a norma ASTM D 638. Para este ensaio foi utilizado

o equipamento que se encontra na Braskem/SP. 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. Reação de Transesterificação do Óleo de Milho com Etanol

As reações de transesterificação ou alcoólise do óleo de milho foram realizadas por catálise básica homogênea, porque este procedimento oferece alto nível de conversão dos triacilglicerídeos em monoésteres e é, geralmente, mais eficiente que a catálise ácida (DEMIRBAS, 2008; MORIN, 2007; MA, 1999). Por outro lado, o etanol foi escolhido como agente de alcoólise em função da aplicação final dos ésteres epoxidados como plastificantes de matrizes de PVC. Nesta aplicação, a eventual hidrólise da ligação éster liberaria etanol, que não é tóxico. Por outro lado, se fosse usada a rota metílica, o álcool liberado seria o metanol, que apresenta alta toxidez ao ser humano. As condições empregadas para a etanolise do óleo de milho em meio alcalino foram baseadas em estudos previamente desenvolvidos em nossos laboratórios (SAAD, 2005), utilizando razão molar etanol:óleo de 12:1 e 0,5% (m/m) de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo de milho empregada, em reação por 1 h a 40 °C.

O rendimento mássico real ( $R_r$ ) obtido em ésteres etílicos de óleo de milho foi de 84,6 %, valor este inferior ao obtido por SAAD (2005) nestas mesmas condições operacionais ( $R_r$  de 96,1 %). No entanto, neste trabalho, houve uma perda de massa maior nos procedimentos de recuperação dos ésteres, pois o objetivo era o de preparar uma grande quantidade de produto com o mínimo possível de contaminação por glicerina e outros materiais não reagidos. Por isto, na etapa de separação das fases, um pouco dos ésteres etílicos foi descartado juntamente com a glicerina para minimizar a contaminação cruzada, o que se traduziu em uma pequena perda de massa e em valores de  $R_r$  inferiores aos obtidos anteriormente por SAAD (2005). Em um segundo momento, os ésteres etílicos produzidos foram tratados com um adsorvente em pó para a remoção de contaminantes polares, sendo que, nesta etapa, também houve uma pequena perda de massa porque o produto não pode ser recuperado quantitativamente. Dada as justificativas descritas acima pode-se sugerir que o valor está de acordo com o esperado e que, para os objetivos do projeto, pode ser considerado satisfatório.

A cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para quantificar os ésteres etílicos do óleo do milho. O perfil cromatográfico obtido nestes procedimentos está representado na Figura 17, enquanto que a análise quantitativa a ele correspondente encontra-se na Tabela 2.

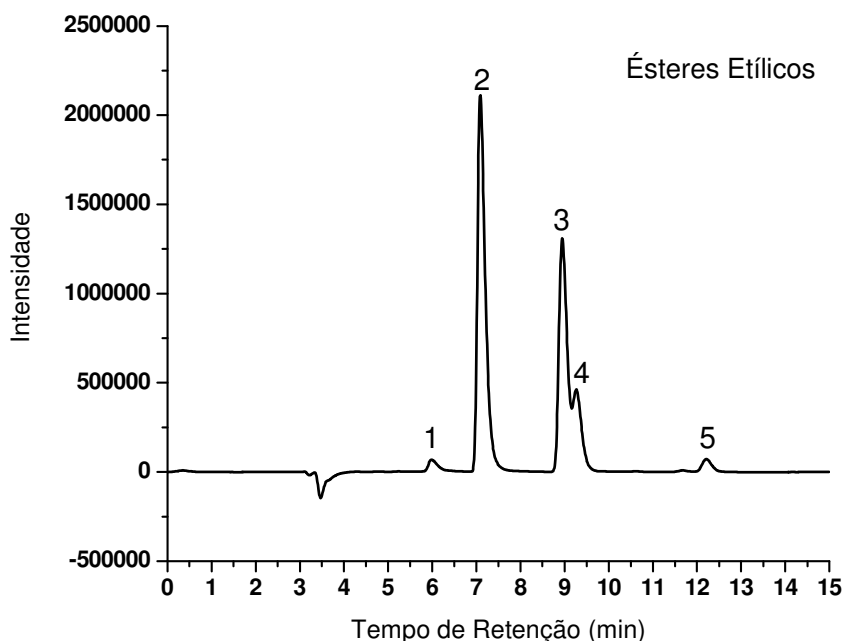


Figura 17. Análise dos ésteres etílicos do óleo de milho por cromatografia a líquido, CLAE. Os picos cromatográficos foram enumerados e a identificação dos mesmos encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Composição dos ésteres etílicos de óleo de milho obtidos por CLAE.

Número	Éster Etílico	Composição (teor, em %)
1	Linolenato (C18:3)	3,1
2	Linoleato (C18:2)	52,5
3	Oleato (C18:1)	29,5
4	Palmitato (C16:0)	12,3
5	Estearato (C18:0)	2,6

Os dados da Tabela 2 revelam que mais de 85% dos ésteres etílicos presentes na amostra podem sofrer epoxidação pois possuem ligações múltiplas. Este valor corresponde à somatória das percentagens dos ésteres dos ácidos linolênico, linoléico e oléico (linolenato, linoleato e oleato de etila, respectivamente).

Por outro lado, cerca de 15% da composição química dos ésteres etílicos são referentes ao palmitato e ao estearato de etila, ésteres saturados que não possuem sítios reativos para sofrer epoxidação. Como consequência, estes componentes, não epoxidáveis, podem não ser eficientes ou não contribuir para a plastificação do PVC, já que não contêm o grupo epóxi para aumentar sua interação com esta matriz.

## **5.2. Epoxidação dos Ésteres Etílicos do Óleo de Milho via Perácido Fórmico**

Segundo a literatura, o processo mais eficiente para a epoxidação de alquenos é com base na utilização de perácidos orgânicos. Ainda segundo a literatura, várias condições experimentais já foram avaliadas para otimizar esta reação, envolvendo o emprego de razões molares insaturações:ácido (fórmico e/ou acético):peróxido de hidrogênio desde 1:0,5:1,5 (PETROVIC, 2002) até 1:2:20 (CAMPANELLA, 2006). O uso de reagentes de diversos graus de pureza também já foi avaliado, como ácidos orgânicos de 88 a 99,9% e peróxido de hidrogênio de 30 a 60% em título (YU-HUI, 2007; CAMPANELLA, 2006).

Neste trabalho, a epoxidação dos ésteres etílicos de óleo de milho foi realizada por 2 h, na temperatura ambiente, empregando dicloroetano como solvente e ácido fórmico (99%) mais peróxido de hidrogênio (50%) na estequiometria molar de 1:1:4 (número de insaturações:ácido orgânico:peróxido de hidrogênio, respectivamente). Esta estequiometria foi inicialmente escolhida de modo aleatório, mas, respeitando as condições experimentais encontradas na literatura (CAMPANELLA, 2006; PETROVIC, 2002). Já o uso dos reagentes, nas concentrações mencionadas acima, foi realizado com o intuito de minimizar o tempo de existência do “ácido fórmico regenerado” após a reação de epoxidação, pois se esperava que, quanto menor a quantidade de água no sistema, maior a probabilidade do encontro do peróxido de hidrogênio com este “ácido regenerado”, transformando-o novamente em perácido fórmico. Segundo a literatura, o ácido também pode abrir o anel oxirânico. Sendo assim, quanto menor o tempo de existência deste “ácido regenerado” e com a utilização do solvente orgânico, menor seria a probabilidade da abertura do grupamento epóxi. A escolha do ácido fórmico,

ao invés do ácido acético, se deu porque a utilização deste último, segundo a literatura, deve estar associada a um catalisador para obter bons rendimentos de epoxidação (LA SCALA, 2002). Vale observar que o catalisador comumente empregado é o ácido sulfúrico, que, para os objetivos deste trabalho, poderia representar um contaminante indesejável no produto ou mesmo um resíduo a mais a ser tratado (ZHAO, 2007).

A reação de epoxidação dos ésteres etílicos forneceu, após etapas de purificação, um rendimento mássico real ( $R_{rE}$ ) de 90,8 %. Na literatura, não nos foi possível encontrar nenhum resultado análogo, que pudesse servir como termo comparativo. Porém, este valor de  $R_{rE}$  menor que o ideal (100%) demonstra que houve uma perda de massa durante o processo de purificação.

A determinação da extensão de epoxidação dos ésteres etílicos do óleo de milho foi feita com base na análise destes por CLAE, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente para os ésteres etílicos. A Figura 18 ilustra o resultado da comparação entre os cromatogramas dos ésteres etílicos de partida (não-epoxidados) e dos ésteres epoxidados, de onde foi obtida a resposta quantitativa do grau de conversão ou grau de epoxidação (GE) das insaturações em grupos epóxi.

A análise cromatográfica dos ésteres etílicos epoxidados permitiu observar a ausência de dois picos que estavam presentes no cromatograma dos ésteres etílicos não epoxidados (Figura 18). Estes picos possuem tempos de retenção de 7,1 (1) e 9,0 (2) minutos e correspondem, respectivamente, ao linoleato de etila (duas insaturações) e ao oleato de etila (um insaturação) (Figura 18). Portanto, a análise cromatográfica demonstrou que, após a reação, pelo menos uma insaturação destes ésteres foi epoxidada. O menor tempo de retenção dos derivados epoxidados (de 4,0 [A], 4,3 [B], 5,2 [C] e 6,1 [D] minutos na Figura 18) foi justificado pelo aumento na polaridade da molécula após a reação de epoxidação. Como a fase estacionária da coluna cromatográfica corresponde a uma fase reversa quimicamente ligada (C18), compostos de maior polaridade naturalmente apresentam um menor tempo de retenção (COLLINS, 1995).

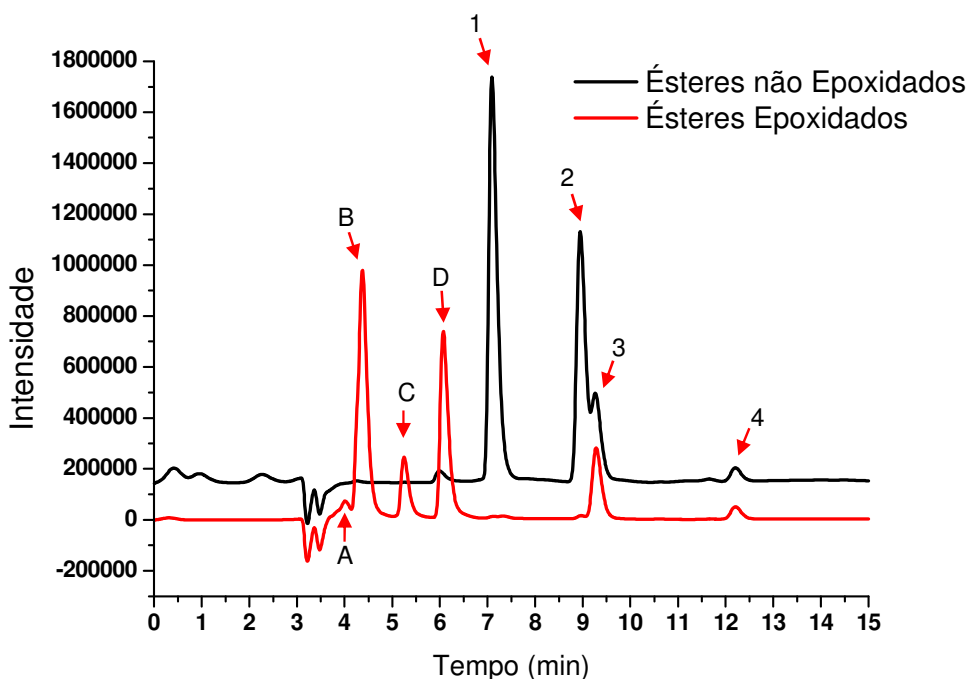


Figura 18. Cromatogramas comparativos dos ésteres etílicos antes e após a epoxidação. 1, 2, 3 e 4 são referentes aos picos cromatográficos dos linoleato, oleato, palmitato e estearato de etila, respectivamente, enquanto que A, B, C e D são referentes aos picos cromatográficos dos ésteres epoxidados.

Na observação dos picos cromatográficos dos ésteres etílicos epoxidados, entre os tempos de retenção 4 e 7 minutos, pode-se sugerir que D é referente ao oleato de etila epoxidado que, por ser menos polar, apresentou um tempo de retenção maior. Por outro lado, o componente A pode ser atribuído ao sinal do linolenato de etila epoxidado que, com 3 grupos epóxi em sua cadeia carbônica, eluiu com um menor tempo de retenção. A comparação da seletividade e da intensidade relativa entre os picos 1 e 2, com aquelas dos picos B e C, permite concluir que B corresponde ao linoleato de etila diepoxidado e que a conversão do linoleato de etila neste derivado não foi completa. Outra observação a ser constatada foi aparente falta de simetria do pico B, sugerindo que os picos dos linolenatos de etila mono- e diepoxidados foram superpostos pelo linoleato de etila diepoxidado, que se encontra em maior concentração. Finalmente, C pode ser

atribuído ao linoleato de etila monoepoxidado, já que a epoxidação incompleta gera um produto menos polar do que o derivado diepoxidado. Portanto, o perfil cromatográfico encontrado para a amostra de ésteres epoxidados sugere a ocorrência da epoxidação em pelo menos uma insaturação de cada éster, mas, no caso daqueles que possuem mais de 1 insaturação (linolenato e linoleato de etila), a epoxidação foi aparentemente parcial.

Outro fator importante é que os dois picos à direita no cromatograma, referentes ao palmitato (~9,3 minutos) e ao estearato de etila (~12,2 minutos), indicados pelas letras 3 e 4, respectivamente, permaneceram inalterados depois da reação de epoxidação. Este fenômeno já era esperado e também pode ser indicativo de que as condições de reação empregadas só alteraram a molécula dos ésteres nas insaturações.

Tendo em vista estes resultados, pode-se propor que a reação apresentou um grau de epoxidação satisfatório, já que não foram mais observados os picos cromatográficos do linoleato e do oleato de etila no produto final. Por outro lado, a epoxidação do linolenato de etila (~6,1 minutos), que contém 3 insaturações, não pode ser acompanhada porque o seu sinal foi sobreposto por outros componentes do meio de reação, dificultando a sua quantificação. Mas, como a probabilidade deste último em sofrer epoxidação é muito maior do que a dos demais ésteres insaturados, supõe-se que este também tenha sido convertido pelo menos ao derivado mono-epoxidado. Contudo, tomando como padrões o linoleato e o oleato de etila, pode-se assumir que a não detecção destes após a reação é indicativo de que um alto grau de epoxidação foi atingido, provavelmente superior a 99% caso o sucesso da reação seja medido pela introdução de pelo menos um anel oxirânico na cadeia hidrocarbônica dos ésteres insaturados.

Os produtos obtidos mediante a epoxidação dos ésteres etílicos do óleo de milho, de acordo com as condições experimentais empregadas neste trabalho, foram genericamente denominados EME, ou ésteres de milho epoxidados.

Em relação aos mecanismos propostos para a reação de epoxidação, conforme descrito na seção 3.3.2.1 deste trabalho (Figuras 15 e 16), parece provável que a protonação do oxigênio da carbonila do perácido realmente ocorra no momento da epoxidação. Mesmo que a proposta de Shi (2005) demonstre que as energias envolvidas sejam mais baixas, é pouco provável que toda a epoxidação

dependa da pronta protonação do oxigênio envolvendo um “H<sup>+</sup>” proveniente de outro perácido ou do ácido fórmico. Essa condição no meio reacional pode não ser favorável dependendo da concentração dos reagentes, dificultando assim o encontro deste próton com o oxigênio e, deste, com a insaturação a ser epoxidada. Portanto, quando esta última condição ocorre, a epoxidação pode ser prioritária pelo mecanismo proposto por Shi, mas, caso contrário, a epoxidação ocorreria segundo Bartlett (SHI, 2005; ROCHA, 2004).

### **5.3. Avaliação das Condições de Epoxidação sobre o Rendimento**

Em um segundo momento, experimentos foram realizados com o intuito de desenvolver uma rota sintética mais viável para a epoxidação dos ésteres etílicos. Os produtos epoxidados foram analisados novamente por CLAE e os cromatogramas das amostras epoxidadas foram comparadas com o cromatograma dos ésteres de partida não-epoxidados.

Primeiramente, foi feita uma reação na ausência do solvente dicloroetano, isto porque, além de seu custo elevado, o processo contaria com uma etapa a mais para a remoção do solvente. Além destes fatores, este solvente é um organoclorado e sua utilização, bem como o seu descarte, representa um agravante em termos de apelo ecológico, contrariando, assim, a proposta do trabalho.

A eliminação do dicloroetano não interferiu no rendimento da reação, que continuou a apresentar um grau de epoxidação equivalente a 99%. Apesar deste resultado, foi aventada a possibilidade da reação do grupo epóxi com o ácido fórmico, resultando na abertura do anel, pois, segundo a literatura (CAMPANELLA, 2006), o uso do solvente ajuda promover a preservação do anel oxirânico. Para desvendar a estrutura formada nesta reação sem a utilização do solvente, foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), que confirmou a preservação do grupo epóxi após a reação. A discussão detalhada e os espectros serão mostrados adiante, na seção 5.3.4.. Portanto, a eficiência da reação sem o uso do solvente orgânico foi confirmada e as reações subseqüentes foram realizadas na ausência do mesmo.

Também foram feitas reações modificando a estequiometria entre os reagentes (ácido:peróxido de hidrogênio nas razões molares 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4, respectivamente) em relação a 1 de mol de insaturações dos ésteres etílicos. Para esta seqüência de experimentos, também foi usado o ácido acético em substituição ao ácido fórmico, com o objetivo de reduzir o custo do processo e também promover uma melhor separação dos resíduos gerados (água e ácido). As reações foram realizadas sob 105 °C de temperatura e com tempo de 2 horas, na ausência do solvente (Figura 19).

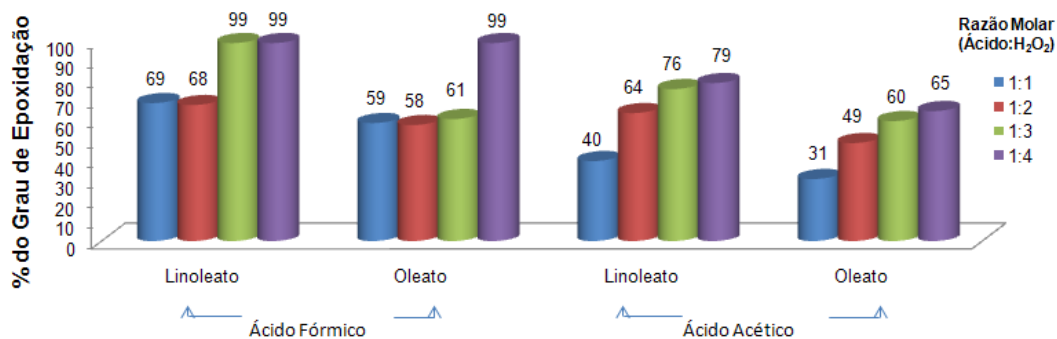


Figura 19. Representação do grau de epoxidação do linoleato e do oleato de etila em diferentes razões molares ácido orgânico:peróxido de hidrogênio usando ácido acético ou ácido fórmico. Temperatura de reação de 105 °C sob tempo de 2 horas.

Através da Figura 19, podem ser feitas algumas observações sobre a eficiência da epoxidação nas condições testadas. Foi observado que os menores valores de GE foram encontrados para as reações com o ácido acético. Para este ácido, o melhor valor de GE foi de apenas 79%, o que pode sugerir que o produto final ainda contenha cerca de 21% do linoleato de etila não reagido. Já as reações com ácido fórmico se mostraram mais eficientes em todos os casos. Essa observação foi extraída pela comparação entre as mesmas condições reacionais, sendo que, em todos os casos, os valores de GE encontrados para o ácido fórmico foram maiores. Além disso, a condução da reação com ácido fórmico permitiu o emprego de relações molares 1:4, nas quais foi observada uma alta conversão das insaturações em grupos epóxi.

Ainda observando a Figura 19, pode-se supor que a epoxidação entre o linoleato e o oleato de etila ocorrem com velocidades diferentes, pois os valores de epoxidação obtidos para este último sempre foram menores do que para o primeiro. Isso fica mais evidente quando da avaliação da reação utilizando ácido fórmico na razão molar 1:3. Nesta condição, houve GE de 99% para o linoleato de etila, o que não foi observado para o oleato de etila que, após a reação, atingiu apenas 61 % de conversão em epóxido, sugerindo que o linoleato reage mais rapidamente.

Para um melhor entendimento sobre o comportamento cinético da reação, foram realizados dois experimentos empregando os ácidos fórmico e acético na relação molar 1:4, partindo-se de uma temperatura inicial de 105 °C. Para isso, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de reação e estas foram analisadas por CLAE. Os resultados referentes aos GE do linoleato e do oleato de etila estão expressos no gráfico a seguir (Figura 20).

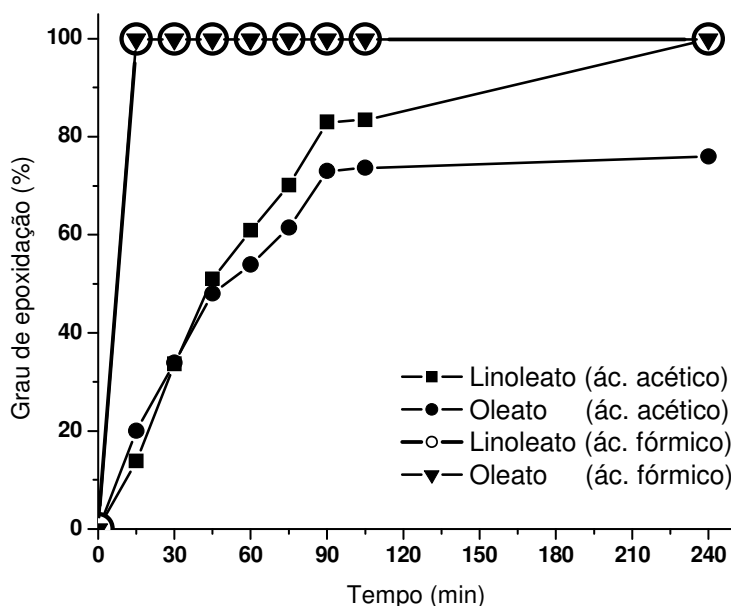


Figura 20. Representação comparativa entre o grau de epoxidação do linoleato e do oleato de etila em reações realizadas com razão molar ácido fórmico ou acético:peróxido de hidrogênio de 1:4 a 105 °C, na ausência de solvente.

Os resultados obtidos para o ácido fórmico (Figura 20), não podem ser usados para elucidar a diferença da velocidade de epoxidação dos ésteres linoleato

e oleato de etila porque, após 15 minutos de reação (retirada da primeira alíquota), ambos já tinham sido epoxidados por completo, já que, foi obtido um valor de 99 % para a conversão em ésteres epoxidados. Já na reação utilizando o ácido acético, pode-se propor que, até o tempo de 30 minutos, a epoxidação das insaturações ocorreu de forma similar entre os ésteres. Esse fenômeno deve ocorrer, muito provavelmente, devido à facilidade do encontro entre o perácido e as insaturações, pois neste tempo havia uma grande concentração de insaturações no meio reacional. Mas, após 30 minutos de reação, a diferença no grau de epoxidação entre os ésteres começa a ficar mais evidente, com a evolução do tempo de reação. Portanto, neste tempo de 30 minutos pode-se observar que, aproximadamente 50% dos ésteres haviam sido epoxidados. Logo, o comportamento observado na Figura 20 pode ser justificado pela menor disponibilidade de insaturação, que ainda não havia sido epoxidada, no meio reacional e que, aparentemente o linoleato de etila, que possui duas insaturações, ao invés de uma do oleato, é mais facilmente epoxidado pelo perácido justamente por que possui mais probabilidade do encontro deste último com o sítio reativo. Essa condição pode ser comprovada pela observação de que, após 240 minutos de reação, o linoleato de etila havia sido epoxidado eficientemente, enquanto que o grau de epoxidação do oleato de etila não foi superior a 75 %.

A comparação dos resultados expostos na Figura 20 reforça também a maior eficiência de epoxidação quando se utilizou o perácido fórmico ao invés do perácido acético, já que este último, mesmo após 240 minutos, ainda não havia epoxidado por completo o oleato de etila.

Na seqüência, foram feitas outras reações utilizando o ácido fórmico ou o acético (ácido:peróxido 1:4 e tempo de 2h), mas variando, neste estudo, a temperatura da reação. Foram empregadas temperaturas de 65, 80 e 105 °C (Figura 21).

De acordo com os resultados da Figura 21, a temperatura não exerceu influência alguma sobre a eficiência das reações quando o ácido fórmico foi empregado como precursor da espécie catalítica. Porém, para as reações com o ácido acético, foi possível constatar que, quanto maior a temperatura inicial do sistema, maior foi o grau de epoxidação dos ésteres analisados, indicando assim que, neste caso, a temperatura é um fator importante para esse tipo de reação.

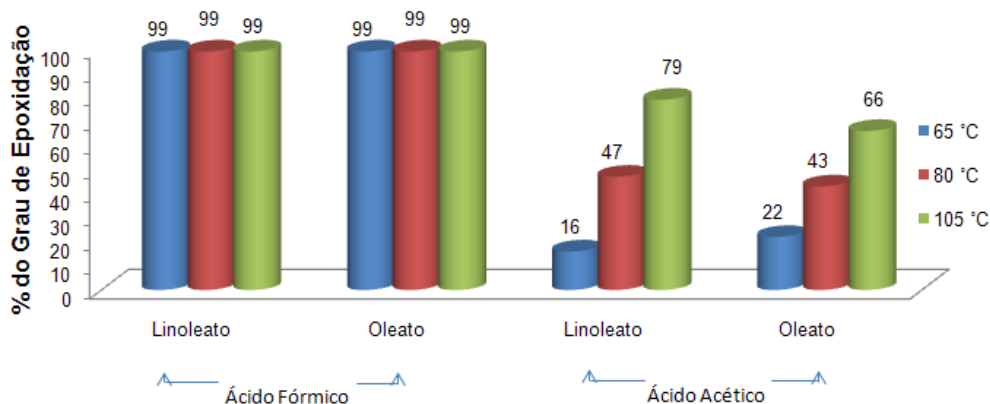


Figura 21. Estudo do grau de conversão (grau de epoxidação) dos ésteres etílicos linoleato e oleato em diferentes temperaturas (65, 80 e 105 °C, na estequiometria 1:4 (ácido fórmico ou acético:peróxido de hidrogênio), com 2 h de reação sem a presença de solvente).

Em suma, a tentativa de substituir do ácido fórmico pelo ácido acético não se mostrou viável, pois os rendimentos da epoxidação com perácido acético foram muito baixos, pelo menos nas condições experimentais empregadas neste estudo. Assim, todas as reações subseqüentes foram conduzidas com ácido fórmico.

A etapa subseqüente do plano de trabalho envolveu a avaliação do efeito da pureza dos reagentes sobre o GE. Neste sentido, foram testadas diferentes concentrações do ácido fórmico (99% e 85%) e do peróxido de hidrogênio (30% e 50%), sendo que os produtos também foram analisados por CLAE. É importante citar que estas reações foram feitas em 2 horas e sob razão molar 1:1:4 (insaturação:ácido:peróxido de hidrogênio), na qual, os volumes reacionais foram distintos, já que, na utilização dos reagentes mais diluídos gerou volumes reacionais maiores para que a razão molar fosse respeitada. De maneira similar aos estudos anteriores, os resultados obtidos foram convertidos em grau de epoxidação e para todas as combinações testes (concentração ácido fórmico/peróxido de hidrogênio: 99%/50%, 99%/30%, 85%/50% e 85%/30%) foram encontrados valores de GE de 99%. Portanto, pode-se sugerir que, independentemente das concentrações utilizadas de ácido e de peróxido, houve um grau satisfatório e similar de epoxidação para a faixa de concentração testada. Com isso, pode-se propor que a quantidade

de água presente na fase aquosa (maior ou menor diluição do perácido fórmico), não interfere no poder de epoxidação deste reagente, nas condições empregadas.

Através dos resultados, pode ser sugerido que, das alterações avaliadas, a melhor condição foi aquela em que foi utilizada a estequiometria 1:1:4 (mols de insaturação:ácido fórmico 85%:peróxido de hidrogênio 30%, respectivamente), na ausência do solvente orgânico. Nessas condições foi obtido um GE de 99% com custos reduzidos, já que foram empregados reagentes em menor concentração sem o uso do solvente orgânico.

### **5.3.1. Estudo do Comportamento Térmico na Reação de Epoxidação**

Outro fato observado, já nos primeiros testes, foi que a reação de epoxidação possui um caráter exotérmico. Porém, não era de conhecimento em qual etapa da reação este processo térmico estava acontecendo: na etapa de formação do perácido (Figura 12, 1ª etapa; Figura 22A) ou na de epoxidação (Figura 12, 2ª etapa; Figura 22B). Assim, um estudo foi conduzido para avaliar o comportamento da temperatura em função do tempo nas duas etapas (~15 mL de volume reacional sob temperatura ambiente inicial utilizando a razão molar 1:1:4, mols de insaturações:ácido fórmico 85 %:peróxido de hidrogênio 30 %, respectivamente). Os resultados são apresentados nas Figuras 22A e 22B.

Na Figura 22A foi observado que, durante a formação do perácido, não ocorreu a liberação de calor já que a temperatura manteve-se praticamente constante durante o tempo de 200 minutos. Já na formação do epóxido (Figura 22B), foi observada uma grande liberação de calor ao longo do tempo, sendo que a temperatura chegou a 75°C em 52 min. A queda brusca da temperatura, observada a partir de 52 minutos de reação, foi devido ao procedimento de resfriamento externo empregado ao meio reacional.

Ainda dentro deste ponto de vista avaliativo, foi realizado um outro experimento para o acompanhamento da temperatura, utilizando um volume maior de reação (10 litros). Isso porque o comportamento das reações exotérmicas em diferentes volumes, em geral, não é o mesmo, dependendo do efeito da propagação da temperatura no meio. Este comportamento está representado na Figura 23.

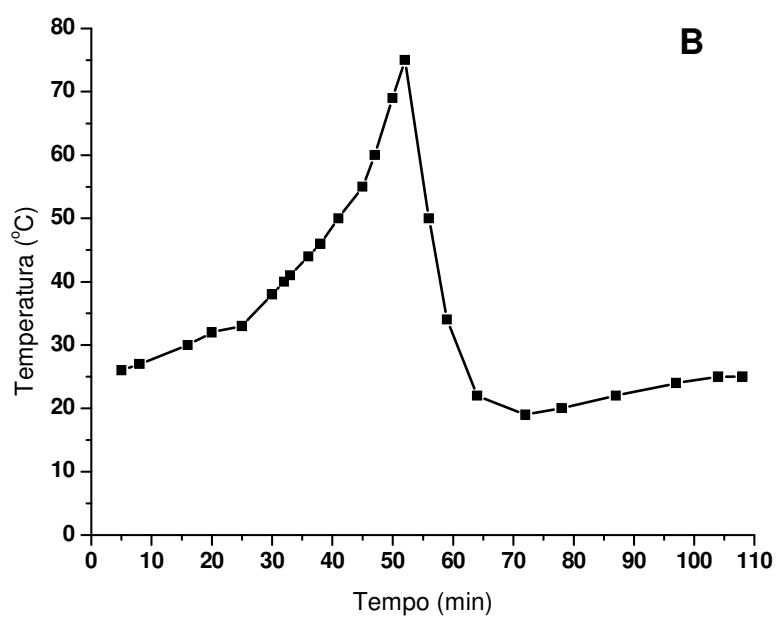
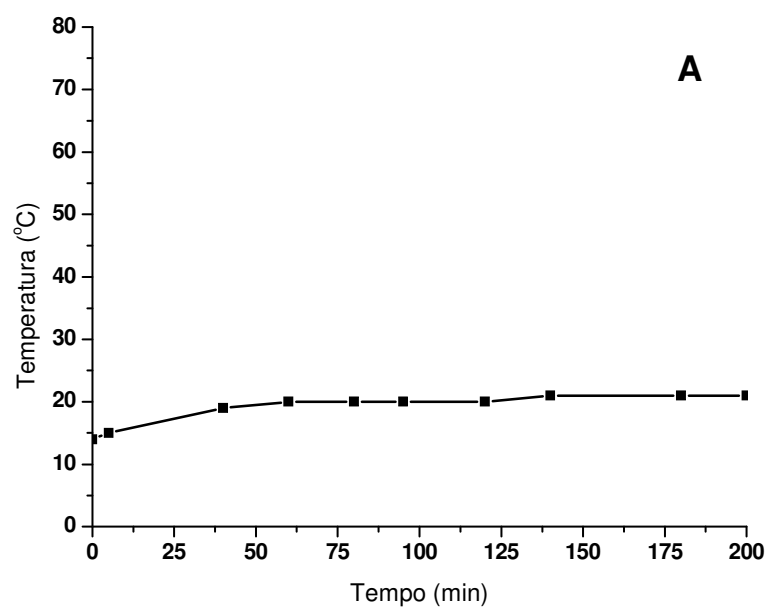


Figura 22. Perfil da variação da temperatura de reação em função do tempo (volume de reação ~15 mL, temperatura inicial ambiente e estequiometria 1:1:4 mols de insaturação, ácido fórmico 85 % e peróxido de hidrogênio 30 %, respectivamente). A – Etapa 1: formação do perácido. B – Etapa 2: formação do epóxido.

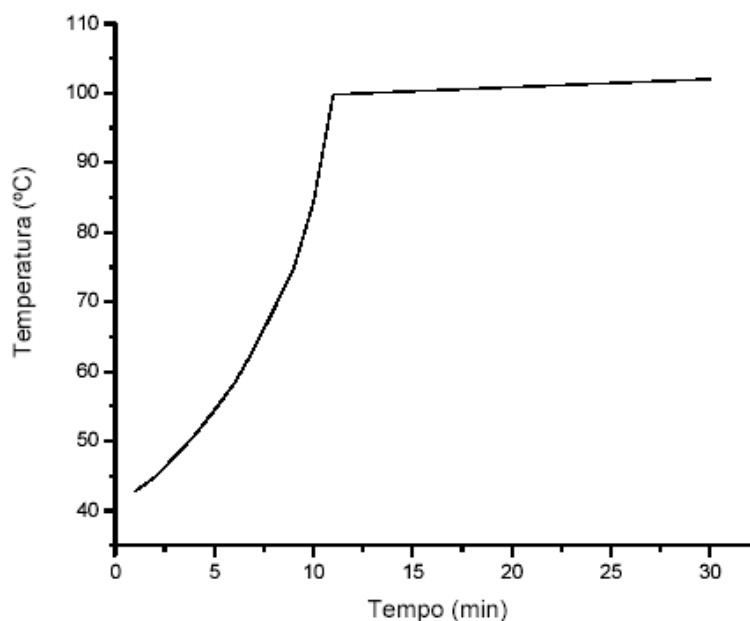


Figura 23. Variação da temperatura da reação de epoxidação utilizando volume de 10 litros sob as mesmas condições utilizadas no experimento demonstrado na Figura 22. Etapa: Formação do epóxido.

Com este procedimento, foi possível observar que, quanto maior o volume de reação, maior é o incremento na temperatura em um tempo menor. Esse fenômeno sugere que ocorre uma maior auto-indução em volumes maiores, aumentando a temperatura em tempos menores quando comparado às reações com volumes menores. Também foi observado que, com o aumento de temperatura para valores superiores a 100 °C, ocorre uma expansão do volume de reação, o qual aumenta aproximadamente 4 vezes em relação ao valor inicial.

### 5.3.2. Efeito da Temperatura na Reação de Epoxidação em Volume Reacional de 10 Litros

Sabendo que a reação de epoxidação é exotérmica e que o comportamento térmico desta reação empregando volumes maiores pode não ser o mesmo, foram

feitos dois ensaios com volume reacional de 10 litros, sendo que, em ambos, foi avaliado tempo versus temperatura, com o objetivo de prever este comportamento da reação de epoxidação em volumes maiores. Este estudo foi acompanhado por CLAE e as Figuras 24 e 25 apresentam os perfis das análises cromatográficas das alíquotas retiradas durante o processo de epoxidação, para estas duas reações. Neste ensaio foram analisados tempo e temperatura e os valores destas variáveis, no momento da coleta das alíquotas, estão expressos na legenda dos cromatogramas. É importante citar que a reação, cujos resultados resultaram na Figura 24, foi mediante refrigeração para que a temperatura aumentasse de forma lenta.

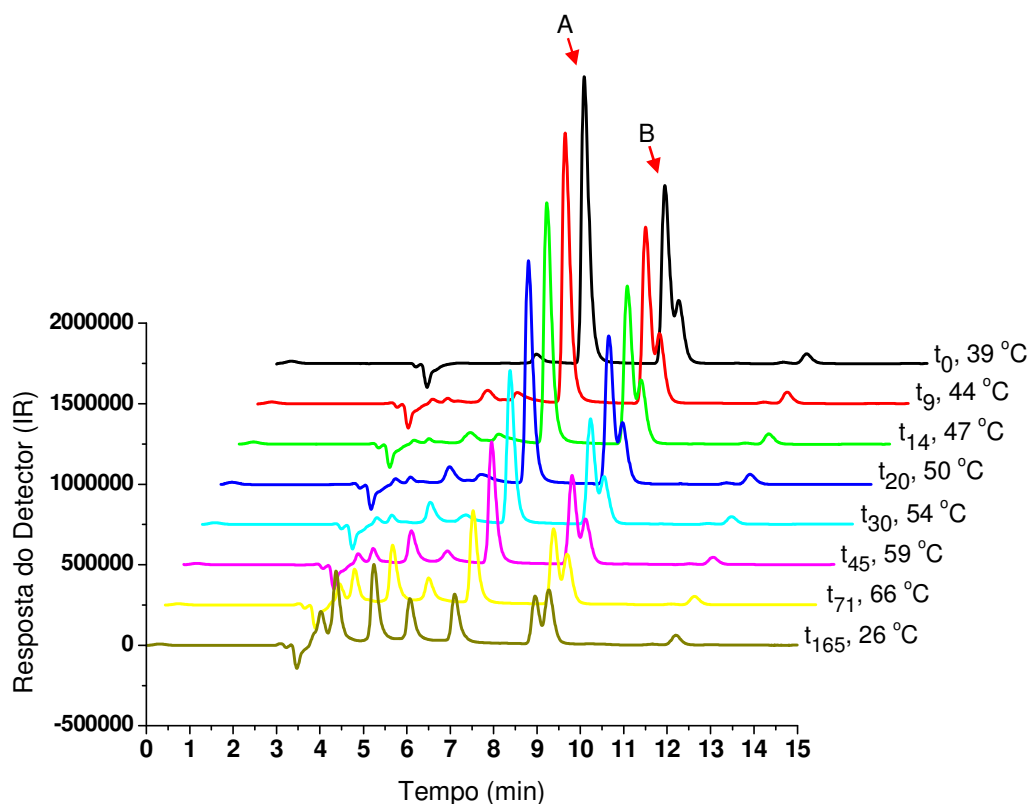


Figura 24. Cromatogramas superpostos de uma mesma amostra em tempos e temperaturas de reação diferentes com controle do aquecimento mediante refrigeração (volume reacional constante e igual a 10L).

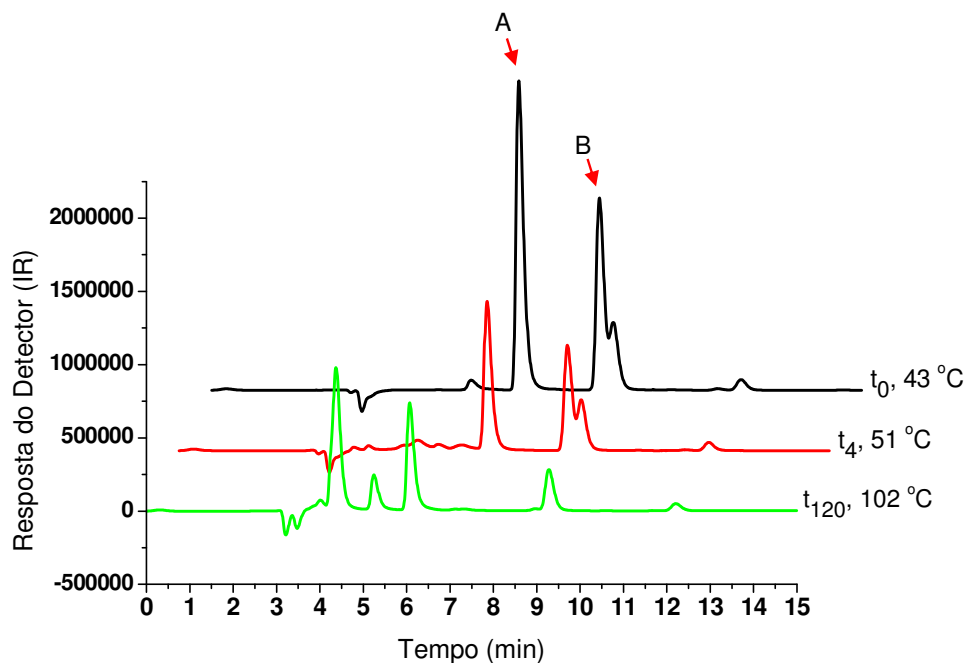


Figura 25. Cromatogramas superpostos de uma mesma amostra em tempos e temperaturas de reação diferentes sem qualquer controle sobre aumento da temperatura (volume reacional constante e igual a 10L).

A interpretação dos cromatogramas permite sugerir que o tempo não é um fator determinante para a epoxidação completa dos ésteres, mas a temperatura o é. Na Figura 24, mesmo após um tempo de reação de 165 minutos e a temperatura ter atingido 66 °C (com posterior resfriamento contínuo), a epoxidação não foi completa considerando que os picos do linoleato (2 duplas) (A) e do oleato de etila (1 dupla) (B) ainda são observados no cromatograma. Quando é analisada a Figura 25, pode-se sugerir que houve uma epoxidação eficiente após 120 minutos na temperatura de 102 °C, pois, neste instante, não são mais observados os picos destes ésteres insaturados, representados como A e B, no cromatograma indicado em verde. Assim, mesmo tendo um tempo de reação menor (120 minutos), pode-se considerar que a reação obteve um GE de 99% muito provavelmente devido à alta temperatura alcançada neste intervalo de tempo (102 °C), pois nesse experimento não houve controle da mesma.

### 5.3.3. Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez foi realizado segundo a norma da AOCS – Ca 5a-40 considerando que, quando ocorre a formação dos produtos epoxidados, o perácido volta à forma de ácido e este, mesmo após a separação de fases, pode ficar disperso em meio ao produto aumentando a sua acidez. Para eliminar este efeito, deve ser conduzida uma lavagem eficiente do produto com água para que o ácido remanescente seja eliminado. A Figura 26 mostra os resultados do índice de acidez sob diversas condições de reação.

Foi observado que os ésteres etílicos epoxidados permaneceram com um índice de acidez muito alto nas amostras 2, 4 e 6, indicando a presença de uma quantidade significativa de ácido fórmico remanescente (Figura 26). Este problema foi solucionado quando estes foram lavados 4 vezes consecutivas com água destilada, resultando em produtos com índices de acidez mais baixos (amostras 3, 5 e 7) (Figura 26). Vale ressaltar que os resultados destas amostras, após a lavagem, foram equivalentes aos dos índices de acidez dos ésteres etílicos puros (sem reação de epoxidação), representado pela amostra 1, na Figura 26.

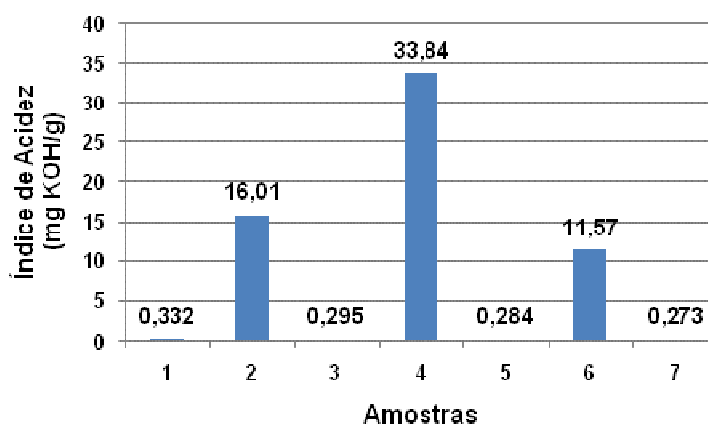


Figura 26. Avaliação do índice de acidez das amostras dos ésteres etílicos do óleo de milho antes e após a epoxidação. Índice de acidez em mg de KOH por g de amostra para: 1-Ésteres etílicos do óleo de milho, 2-Ésteres etílicos do óleo de milho epoxidado (EME) 1:4 (Estequiometria entre o ácido fórmico e o  $H_2O_2$ ), 3- EME 1:4 lavado 4x com água, 4- EME 1:1, 5- EME 1:1 lavado 4x com água, 6- EME 1:4 temperatura acima de 100 °C, 7- EME 1:4 4x água e temperatura acima de 100 °C.

Deste modo, pode-se dizer que a reação conduz a produtos com índice de acidez elevado, mas que este teor de ácido é facilmente removido com lavagens sucessivas.

### 5.3.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Como análise complementar e para confirmar a formação do epóxido, foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

A Figura 27 apresenta o espectro obtido por  $^1\text{H}$ -RMN para os ésteres etílicos de partida (A) e para os produtos epoxidados - EME (B).

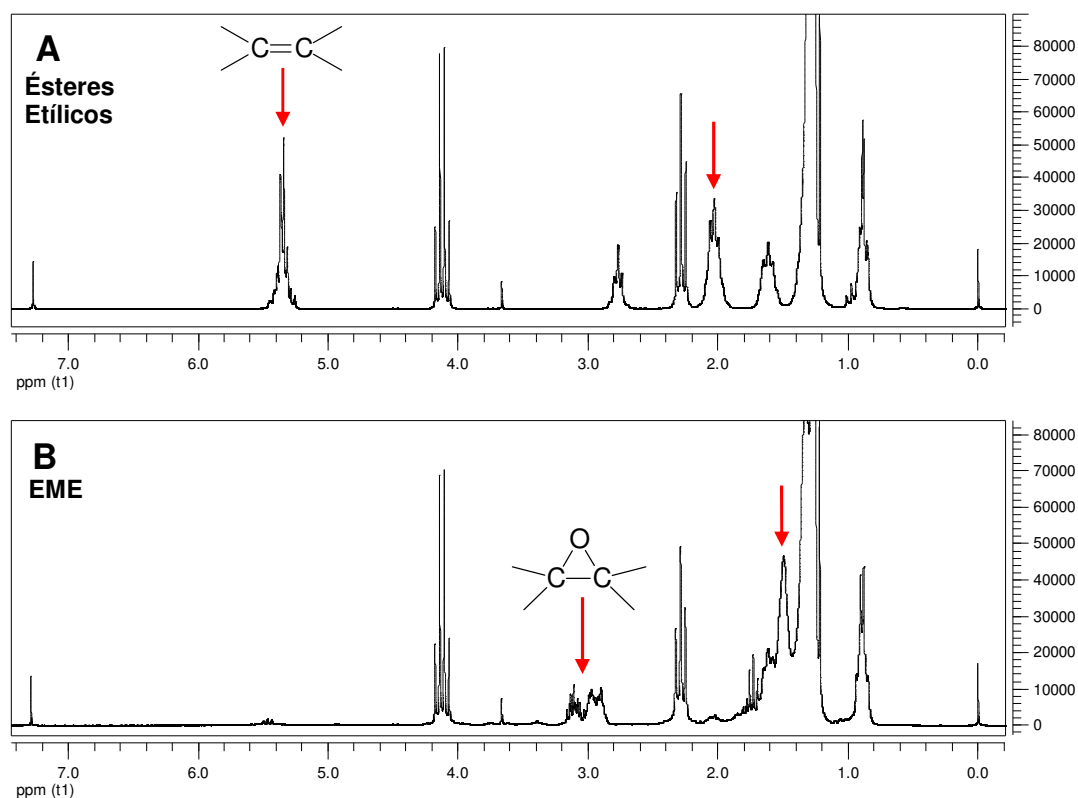


Figura 27. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  para as amostras: A. Ésteres etílicos; B. Ésteres etílicos epoxidados (EME).

A observação dos espectros permite destacar a diminuição da intensidade do sinal em  $\sim 5,3$  ppm no espectro dos ésteres etílicos (Figura 27A), sinal referente aos

hidrogênios ligados aos carbonos  $sp^2$ ,  $C=C$ . Por outro lado, houve o aparecimento de um sinal em  $\sim 3,0$  ppm na amostra do EME (Figura 27B), que pode ser atribuído aos mesmos hidrogênios, que agora estão ligados aos carbonos do ciclo epóxi, gerando um deslocamento do sinal para o valor mencionado. Também foi possível observar que os hidrogênios ligados aos carbonos vicinais aos  $sp^2$  sofreram um deslocamento de  $\sim 2$  ppm (espectro A) para  $\sim 1,5$  ppm (espectro B). Este deslocamento também é consequência da influência dos oxigênios do grupo epóxi (SOLOMONS, 2001; SACCHI, 1997; SILVERSTEIN, 1994).

Na análise de  $^{13}C$ -RMN, (Figuras 28A e 28B), os sinais próximos a 130 ppm (Figura 28A) relativos aos carbonos  $sp^2$  foram, após a reação de epoxidação, deslocados para uma faixa entre 50 e 60 ppm por influência do oxigênio do anel epoxídico gerado, sendo este sinal visualizado no segundo espectro referente ao EME. Tal constatação sugere que a amostra foi epoxidada totalmente (Figura 28B) (SOLOMONS, 2001; SACCHI, 1997; SILVERSTEIN, 1994).

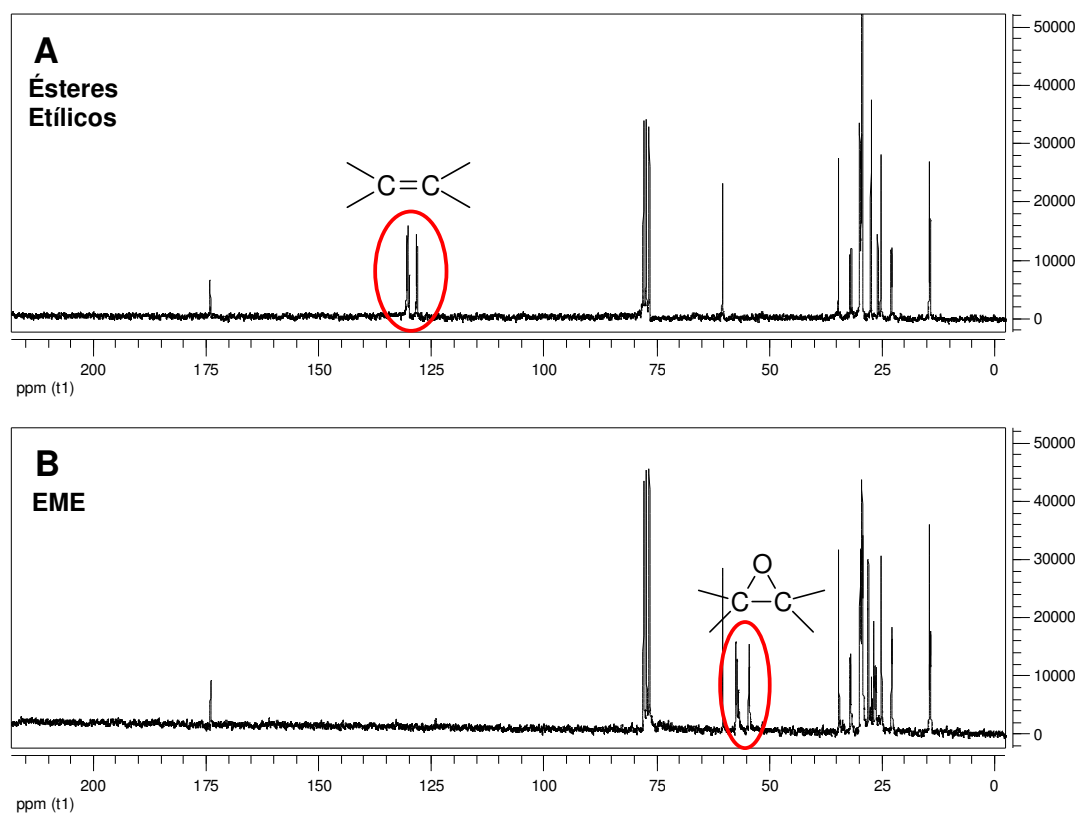


Figura 28. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para amostras de ésteres de óleo de milho não-epoxidados e epoxidados. (A) ésteres etílicos; (B) EME.

Também através do  $^{13}\text{C}$  RMN pode-se propor que o anel oxirânio não teve sua abertura promovida pelo ácido fórmico, já que não foi observado o surgimento de um novo sinal de éster na faixa de 155 a 185 ppm, referente ao grupo que seria formado nessa abertura, o formiato. Portanto, os dados obtidos por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN são indicativos da formação do grupo epóxi em alto rendimento.

#### **5.4. Preparo e Caracterização das Composições de PVC com Ésteres Etílicos Epoxidados (EME) ou com Ftalato de Dioctila (DOP)**

Considerando a obtenção eficiente dos ésteres etílicos epoxidados (EME), este produto foi empregado na composição com PVC na forma de placas (por calandragem) ou na forma de filmes (por “casting”). Para análise comparativa, também foram preparadas composições com o plastificante padrão ftalato de dioctila (DOP), compondo uma série de amostras com as seguintes características: PVC/DOP (35 pcr); PVC/DOP (70 pcr); PVC/EME (35 pcr); PVC/EME (70 pcr). Sendo que PCR representa uma unidade usual empregada no mercado de plásticos, definida como “partes por cem partes de resina”. A caracterização destas amostras será abordada nos itens a seguir.

##### **5.4.1. Absorção de Plastificante – Avaliação Reológica**

Este ensaio reológico preliminar fornece uma resposta relacionada à capacidade de absorção dos plastificantes EME ou DOP pela matriz de PVC, mediante a variação do torque vs tempo (Figura 29).

O início do aumento do torque, observado no tempo 5 minutos para ambas as composições, indica a adição dos plastificantes ao PVC em pó. Na prática, tem-se notado que o torque aumenta até um máximo, quando o sistema estabiliza e mantém-se neste valor de energia por determinado tempo, num estado físico denominado de mistura úmida. Quando o valor do torque decai para o nível de energia mais baixo, indica o final da absorção e é obtida uma mistura seca denominada “dry-blend” (RABELLO, 2000). Analisando a Figura 29, é possível

observar uma diferença significativa entre os valores de torque para as composições com o plastificante DOP (0,72 Nm) ou com o EME (0,6 Nm) durante o processo de absorção (torque alto). O gráfico indica que o EME necessita de um torque mais baixo que o DOP para o processo de absorção. Além disso, também deve ser notada a diferença nos tempos da absorção total dos plastificantes: foi registrado em um tempo de 10 minutos para o EME contra os 19 minutos para o DOP. Outro ponto que pode ser destacado é que, mesmo após o tempo total da absorção, o torque para a mistura PVC/EME é menor (0,24 N) do que para o observado para o PVC/DOP (0,32 N).

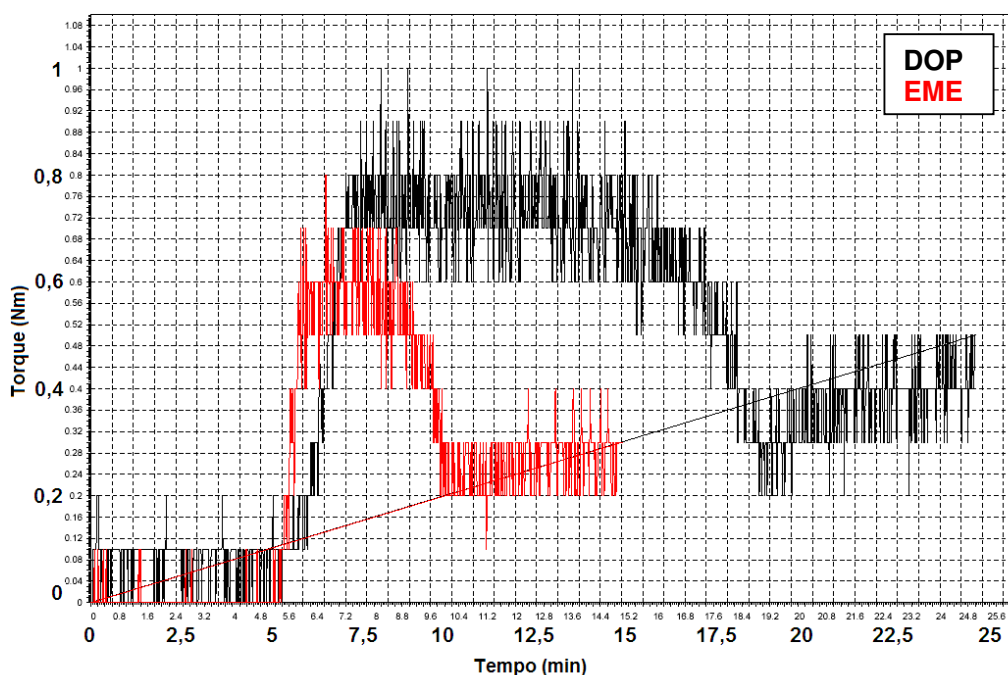


Figura 29. Comportamento reológico das misturas de PVC + plastificante: avaliação da absorção de 250 g de plastificante DOP (preto) ou EME (vermelho) na matriz de PVC (500 g) em função do tempo e do torque.

Estes resultados sugerem vantagens na utilização do EME em relação ao DOP nas composições com o PVC, pois foi necessário um torque menor na etapa da absorção do plastificante pela matriz polimérica, em menor tempo. Logo, a aplicação do EME em processos industriais representa redução de custos com o processamento.

### 5.5. Aplicação do EME na Formulação de Filmes de PVC por “Casting”

Na Figura 30 são mostradas fotos dos filmes de PVC puro e do PVC plastificado com o EME.

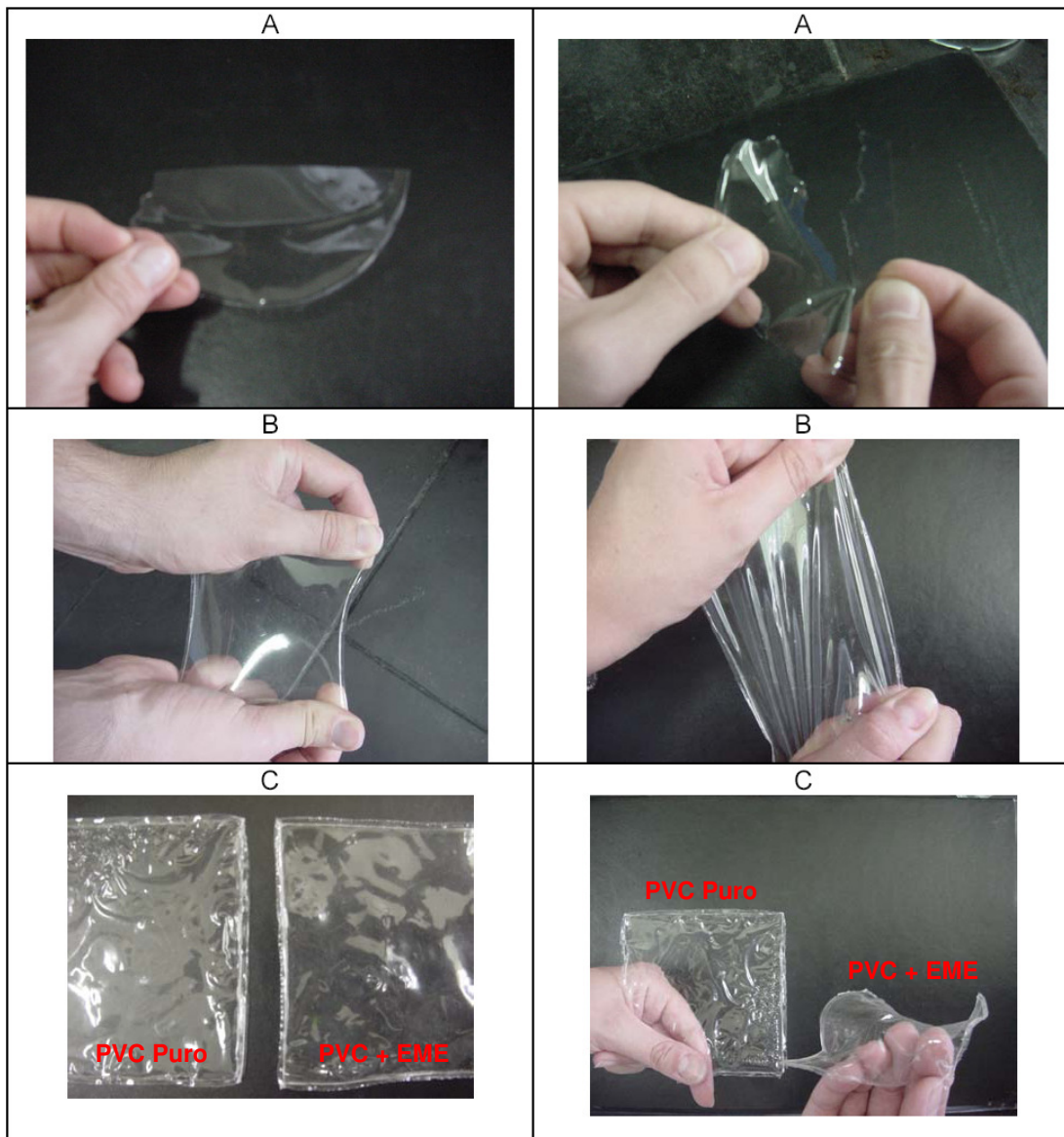


Figura 30. Filmes produzidos por “casting” (evaporação do solvente). A. PVC puro; B. PVC plastificado com EME (50 pcr); C. Comparação entre os 2 filmes (à esquerda: PVC puro; à direita: PVC plastificado com EME).

Preliminarmente, o EME foi testado na formulação de filmes de PVC produzidos por “casting” empregando ciclohexanona como solvente. Os filmes obtidos mostraram-se, por constatação visual, homogêneos, transparentes, flexíveis e sem qualquer indício de migração (exsudação) ou extração do EME, demonstrando uma boa compatibilidade com a matriz polimérica. Estas características não foram observadas para filmes obtidos por esta mesma técnica empregando diretamente os ésteres etílicos não epoxidados, sugerindo, assim, um potencial efeito plastificante para o EME.

Após esta avaliação preliminar e utilizando, ainda, a técnica de “casting”, foram elaborados vários filmes, em diferentes relações massa PVC/massa EME, com o objetivo de determinar qual a incorporação máxima do aditivo na matriz polimérica. Esta análise foi feita macroscopicamente, por observação visual e utilizando o tato para identificar se ocorreu o fenômeno de exsudação, o qual é observado quando o plastificante migra para a superfície do polímero conferindo ao material um aspecto de superfície “suada” (RABELLO, 2000). Para esta avaliação, foi elaborado um gráfico, apresentado na Figura 31, expondo estes resultados para diversas composições, no qual pode-se observar que o produto EME foi incorporado de forma eficiente pela matriz de PVC até uma quantidade de 150 pcr (parte por cem partes de resina) de PVC. Este dado foi surpreendente, pois sugere uma grande afinidade do plastificante EME com a resina utilizada.

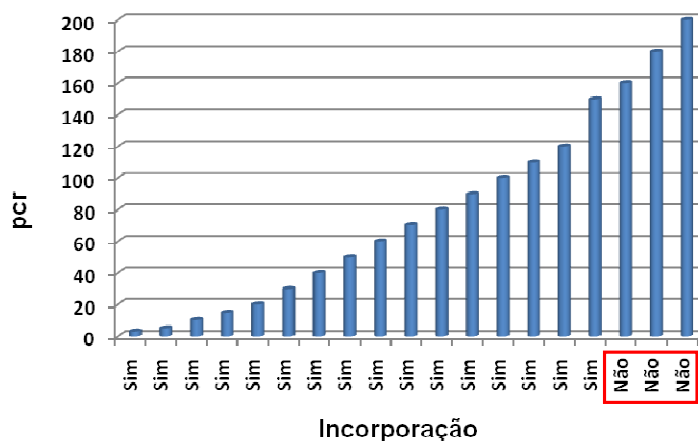


Figura 31. Avaliação da incorporação do plastificante (EME) na matriz de PVC (Dados apresentados em pcr).

Segundo uma das classificações descrita por Rodolfo (2006) para plastificantes primários ou secundários, os plastificantes primários podem ser incorporados à matriz polimérica num valor igual ou superior a 150 pcr. Assim, pode-se propor que o EME se encaixa nesta classificação, já que o resultado mostrado indica que ele possui alta compatibilidade com o PVC, podendo ser usado em grande quantidade e, provavelmente, não necessite ser formulado em conjunto com outros plastificantes.

### 5.5.1. Teste de Extração por Solvente

Filmes de PVC obtidos por “casting” e plastificados com o EME foram submetidos a um teste preliminar de extração do plastificante. Os resultados são mostrados na Tabela 3 e estão expressos em porcentagem pela diferença entre a massa inicial e a final de cada corpo de prova. Para este ensaio foram empregados água destilada e ácido acético, na concentração de 5 % (V/V).

Tabela 3. Ensaio de extração em água e em ácido acético 0,5% (V/V) para corpos de prova contendo EME (50 pcr e 100 pcr, nas dimensões de 2x2x0,1 cm). Ensaio realizado em triplicata durante 168 horas.

EME (pcr)	Água (%)	0,5% Ácido Acético (%)
50	99,3% ± 0,049	99,4% ± 0,015
100	99,4% ± 0,040	98,9% ± 0,161

No tempo experimental utilizado (168 horas), foi observado que o plastificante sofreu pouca influência dos solventes empregados (água e solução de ácido acético), isto é, não sofreu extração e/ou absorção considerável por influência do meio líquido. Estes dados sugerem que o plastificante pode ser empregado com segurança em embalagens que acondicionem os líquidos citados, pelo tempo utilizado no ensaio.

### 5.6. Caracterização das Placas de PVC Plastificado por Calandragem

Após a avaliação preliminar, foram produzidas placas por calandragem utilizando, como plastificantes, o EME ou o DOP. As características das placas contendo EME (Figura 32) foram semelhantes às observadas para os filmes produzidos por “casting” e, visualmente, suas propriedades estavam de acordo com as conferidas às placas calandradas contendo DOP, pois, as placas revelaram boa flexibilidade e transparência. Estes materiais foram utilizados nos testes que serão mostrados a seguir.

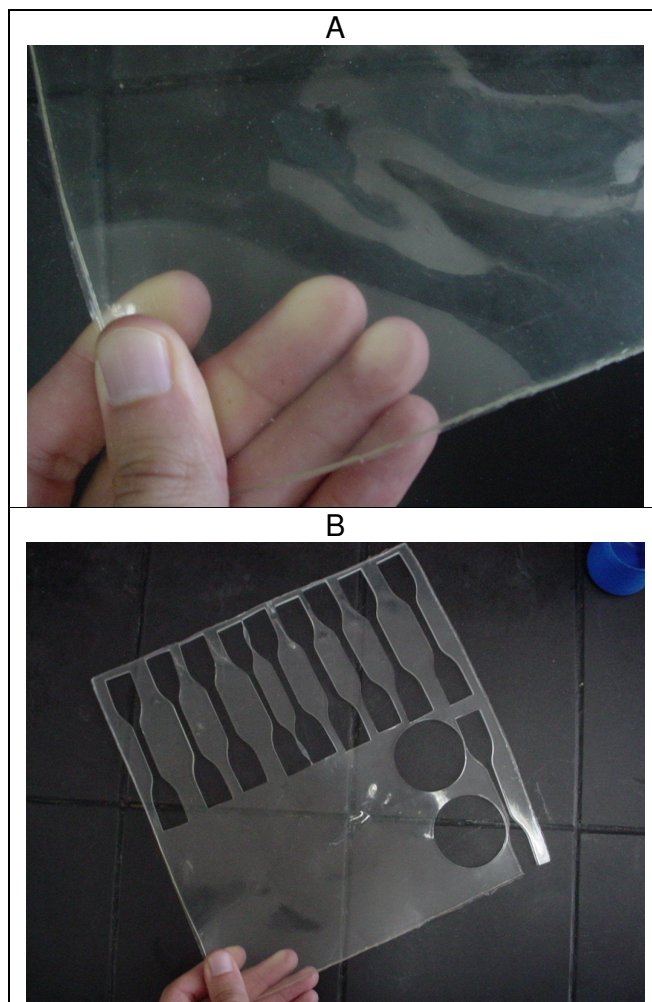


Figura 32. Fotos das placas produzidas por calandragem e posterior prensagem. A. PVC plastificado com EME (35 pcr); B. PVC plastificado com EME (70 pcr) (marcas dos corpos de prova extraídos para a execução dos ensaios mecânicos e dureza Shore A).

### 5.6.1. Dureza Shore A

Neste ensaio, foram utilizados corpos de prova recortados em círculos com ~0,6 cm de espessura. Para obter esta espessura foram utilizadas dois corpos de prova unidos com ~0,3 cm de espessura cada. A média dos resultados referentes aos 5 pontos por amostra estão expressos na Figura 33.

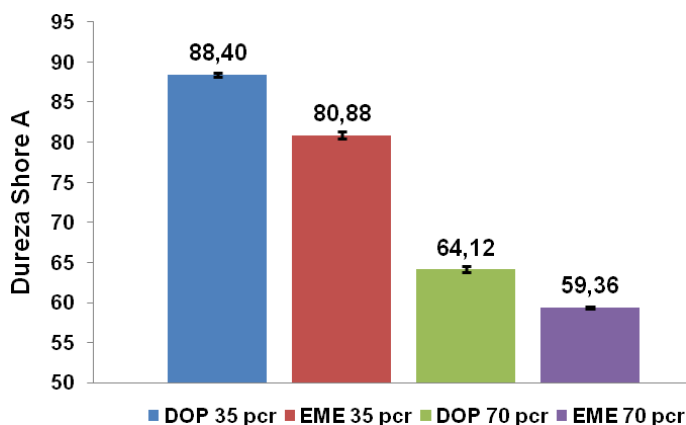


Figura 33. Valores obtidos para a Dureza Shore A das placas confeccionadas com PVC e plastificante (DOP ou EME). Teores empregados: 30 ou 70 pcr.

Através da Figura 33, pode-se observar que os valores da dureza foram menores para as placas contendo EME em ambas as proporções testadas, quando comparados aos valores obtidos para o DOP. Estes valores indicam que o EME confere ao material uma capacidade menor de resistir à penetração, sugerindo que as placas de PVC plastificado com EME são mais flexíveis e indicando que o EME tem um efeito de plastificação maior do que o DOP. Todos os valores encontrados neste ensaio estão coerentes com a literatura, que classifica os filmes de PVC plastificados como flexíveis para valores de Dureza Shore A entre 50 e 95 (RODOLFO, 2006).

### 5.6.2. Estabilidade Térmica

Para este ensaio foram utilizados corpos de prova na forma de tiras retangulares obtidas de placas calandradas e plastificadas com o EME ou com o

DOP nas proporções com 35 e 70 pcr. Em uma estufa específica (Metrastat), estas tiras foram expostas a uma temperatura de 210 °C por 60 minutos, sendo que o tempo de exposição não foi o mesmo para toda a extensão do corpo de prova. Isto é, o ensaio é dinâmico e as fitas foram sendo removidas automaticamente do interior da estufa durante este período. Com essa diferença no tempo de exposição das fitas ocorre uma degradação térmica diferenciada para toda a extensão do material. Para obter essa resposta, foram produzidas imagens através da varredura dos corpos de prova após o ensaio, sendo que, os corpos de prova foram inspecionados por luz visível (VIS) e ultravioleta (UV) (Figura 34 A e 34B). A cor mais escura indica maior degradação térmica (fitas 1 e 3 no visível) enquanto que as imagens 2 e 4 são referentes as mesmas fitas 1 e 3, respectivamente, mas com a resposta referente à varredura feita no ultravioleta.

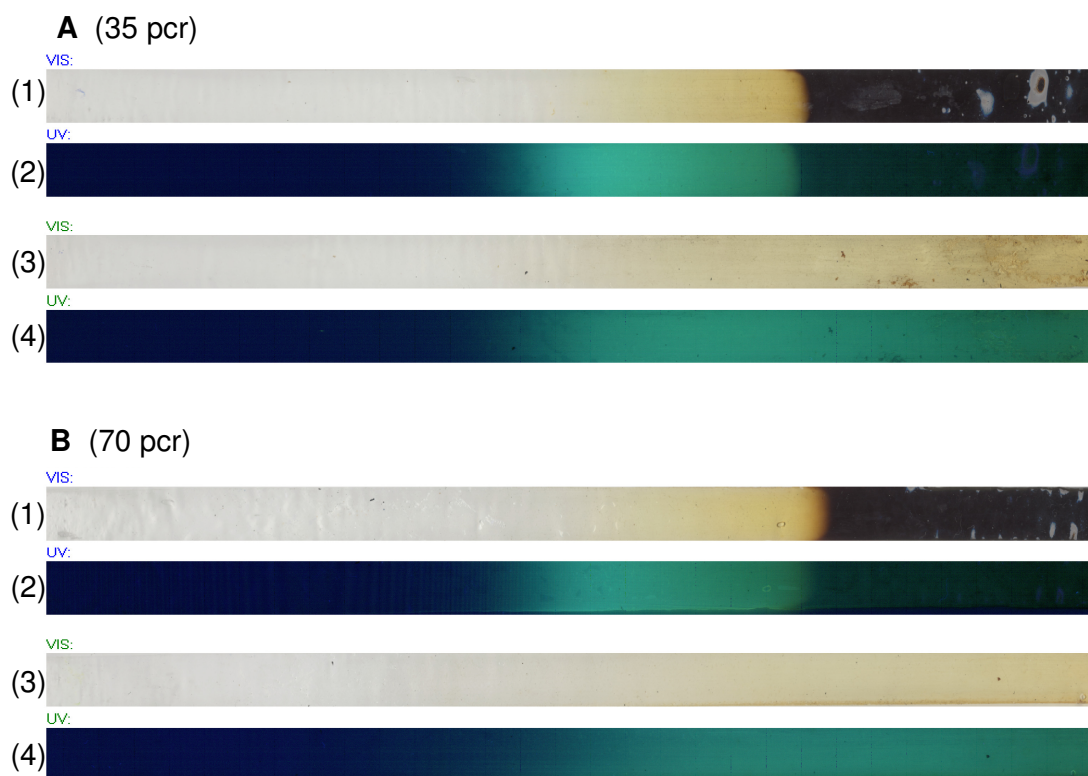


Figura 34. Imagens obtidas através da varredura dos corpos de prova após o ensaio de estabilidade térmica para as composições com DOP (1 e 2) e EME (3 e 4), nas composições contendo 35 (A) e 70 pcr (B) de plastificante.

A exposição ao calor, à radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, do polímero PVC sem a adição de estabilizantes pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado pela formação de seqüências poliênicas, resultando em um rápido processo de degradação. Este processo é revelado normalmente pela indesejada mudança de coloração desde o amarelo até o marrom escuro e é conhecido como desidrocloração (MOHAMED, 2009; MEI, 2007; GONZÁLEZ-ORTIZ, 2006 e 2005).

A estabilidade térmica do PVC e de suas composições é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja certo nível (certa quantidade de HCl liberado e uma certa intensidade de cor desenvolvida) (GONZÁLEZ-ORTIZ, 2006 e 2005). Assim, o estudo da estabilidade térmica do PVC é interessante do ponto de vista comercial, considerando as possíveis alterações de cor que as composições podem apresentar, quando submetidas, principalmente, ao efeito de altas temperaturas. Essa mudança de cor pode ser monitorada utilizando o visível como resposta ou a análise espectrofotométrica na região do ultravioleta, pois este processo de degradação forma seqüências de insaturações que passam a alterar significativamente a absorção do material (MEI, 2007).

Empregando a luz visível como ferramenta, o que se observa é a imediata alteração da cor, desde o amarelo até o marrom escuro. Graficamente, esta alteração é registrada por um aumento na variável relacionada ao eixo y, denominada DELTA E, e que representa, proporcionalmente, o quão intenso é o desenvolvimento da cor. Ou seja, quanto mais escuro, maior o valor de DELTA E (em um gráfico DELTA E vs aumento da tempo de exposição à temperatura). Por outro lado, quando se utiliza o ultravioleta, a resposta é avaliada por um gráfico cuja resposta, no eixo y, é registrada como CIE L\*. Nesta representação gráfica, o eixo CIE L\* mostra o número de unidades diênicas que está sendo formado, o que é diretamente proporcional à degradação do PVC. É mencionado na literatura que, quando ocorre a formação de 2 e/ou 3 unidades diênicas, ocorre absorção no ultravioleta e o sinal é observado, numa curva ascendente, em CIE L\*. Quanto maior a degradação, mais unidades diênicas são formadas e, a partir de 5 unidades diênicas, não ocorre mais absorção no ultravioleta e a curva em CIE L\* decai novamente, indicando que a degradação continua a acontecer.

Os resultados obtidos pela varredura das fitas (corpos de prova) foram transformados em gráficos (delta E x tempo e ciel L\* x tempo) e estão demonstradas nas Figuras 35 e 36.

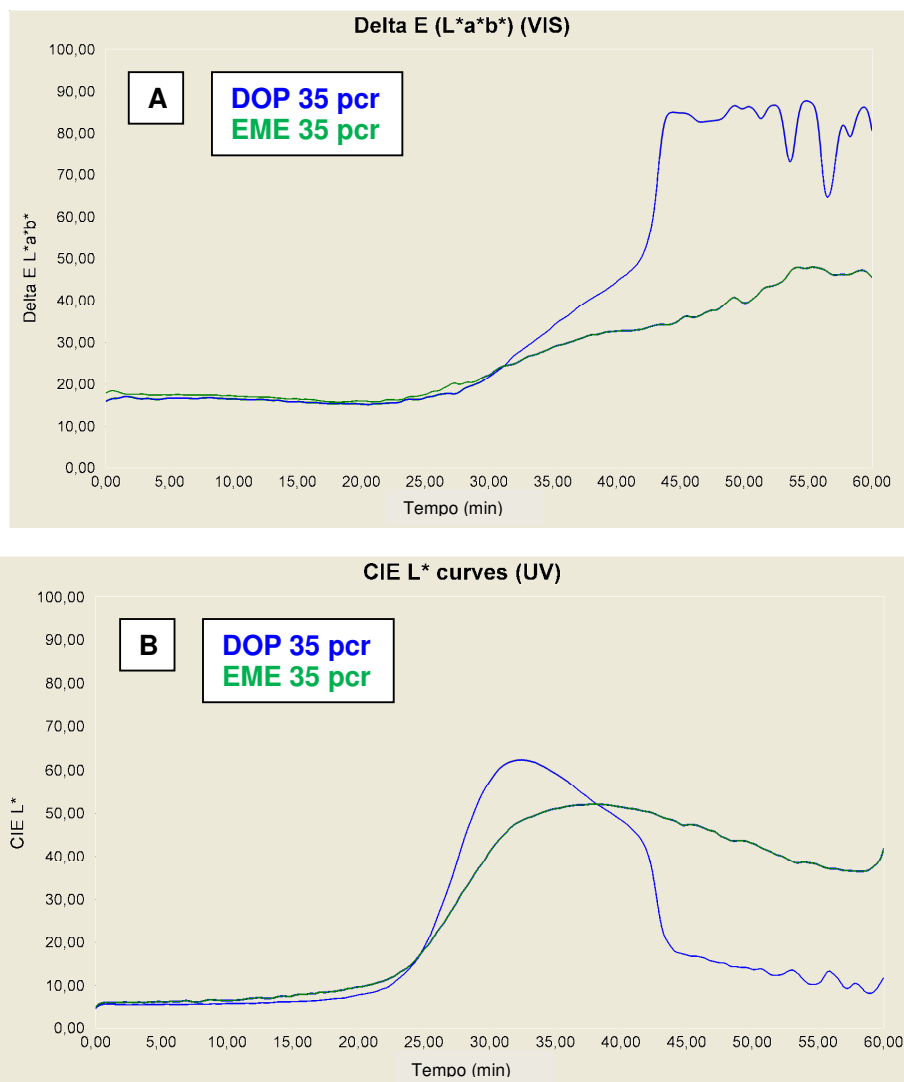


Figura 35. Estabilidade térmica das placas de PVC com DOP ou com EME 35 pcr. A. Resposta no visível. B. Resposta no Ultravioleta.

Observando a Figura 35A para os materiais com 35 pcr de DOP e de EME, que demonstra a variação de cor promovida pela degradação térmica numa escala Delta E de 0 a 100, em que 1 é definido como a menor diferença de cor que o olho humano é capaz de perceber, pode-se observar claramente que o comportamento dos dois materiais é praticamente idêntico até 30 minutos e que, após esse tempo

de exposição ao calor, as composições começaram a sofrer degradação. A partir deste ponto, é possível observar uma mudança de cor mais significativa para o material que contém o DOP como plastificante, chegando a um valor de Delta E próximo a 90 indicando maior desenvolvimento de cor. Já para o material com EME, esse aumento foi muito mais baixo, pois seu valor máximo de Delta E não ultrapassou 50. Portanto, o EME promoveu menor degradação térmica do PVC.

A Figura 35B indica, de forma simplificada, que uma maior absorção no UV foi causada por uma maior formação de insaturações (maior decomposição térmica). Logo, o início da degradação foi observado no tempo de 25 minutos para as duas amostras, quando o valor do CIEL L\* começou a aumentar. Nesse ponto, houve a formação de ligações duplas conjugadas que sofrem forte fluorescência quando irradiados pela luz ultravioleta. A literatura mostra que, para o PVC, com mais de 5 duplas ligações conjugadas, o sistema não mais emite fluorescência (MADALENO, 2009). Assim, analisando o gráfico da Figura 35B, pode-se perceber que o sinal para a composição com DOP entre 30 e 40 minutos, começou a decair, indicando a formação de 5 ou mais duplas ligações diênicas (continuidade da degradação térmica). Este comportamento não foi observado para a composição com EME no intervalo de tempo entre 30 e 60 minutos, pois o sinal estabilizou indicando que o PVC sofreu degradação até certo limite e manteve-se estável, sugerindo que a degradação térmica ocorrida foi de menor intensidade.

As composições com 70 pcr apresentaram o mesmo comportamento observado frente à temperatura que as composições com 35 pcr (Figura 35A e 35B). Portanto, as discussões feitas anteriormente valem para os resultados referentes aos materiais com 70 pcr. Porém, cabe acrescentar que a linha referente ao material com EME, no gráfico apresentado na Figura 36A, não ultrapassa 35 no valor de Delta E, valor esse menor do que o encontrado para a composição 35 pcr, que chegou próximo do valor 50 (Figura 35A). Isto significa que maiores quantidades de EME promovem menor degradação do polímero. Esse efeito não foi observado para os materiais com DOP, sugerindo que o EME pode estar atuando como estabilizante térmico para as composições de PVC.

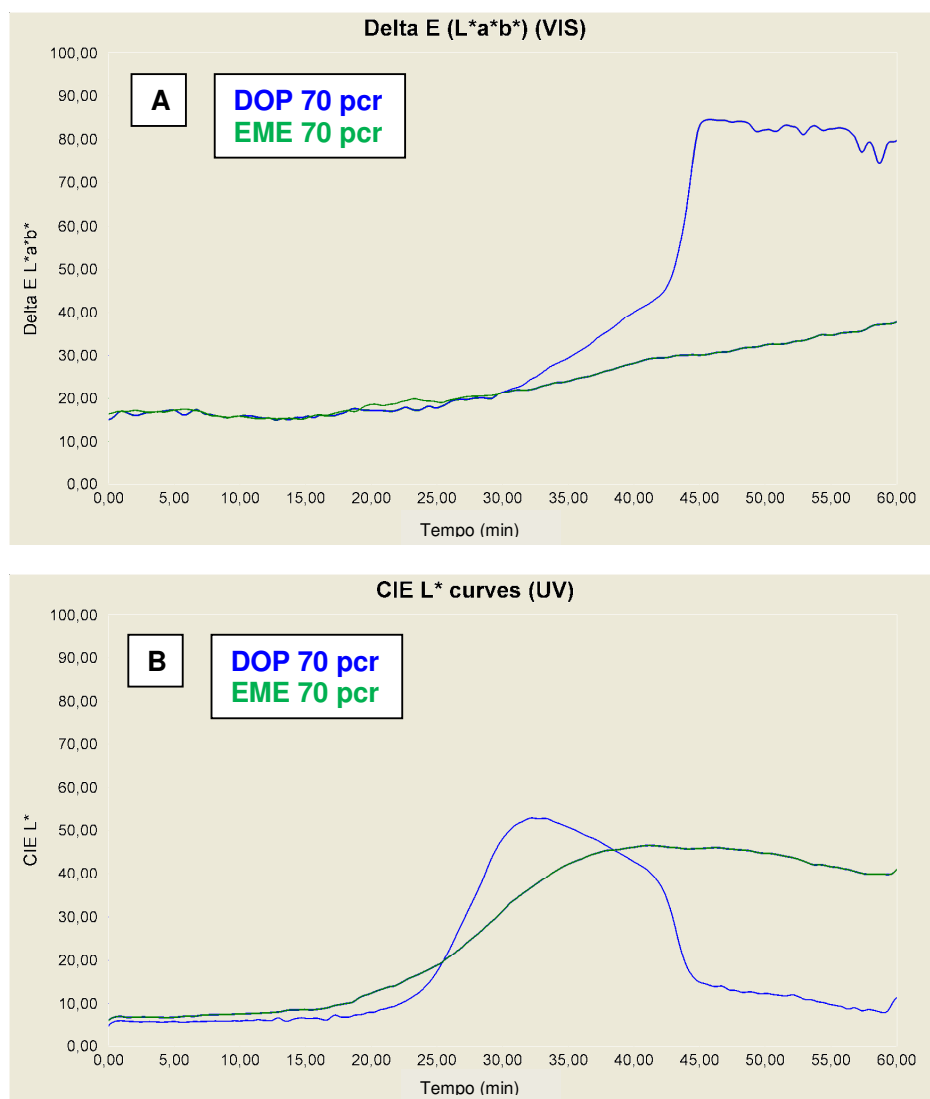


Figura 36. Estabilidade térmica das placas de PVC com DOP ou com EME 70 pcr. A. Resposta no visível. B. Resposta no Ultravioleta.

Esse fenômeno pode ser explicado pela presença do anel oxirânico no EME, pois, segundo Egbuchunam (2007), a auto aceleração da desidrocloração pode ser prevenida porque o grupo epóxi captura as moléculas de HCl formadas pela degradação térmica do PVC (Figura 37), com isso o processo global de degradação é minimizado.

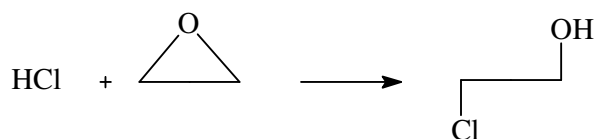


Figura 37. Reação de abertura do anel oxirânico pelo HCl (Fonte: EGBUCHUNAM, 2007).

### 5.6.3. Perda de Massa em Estufa

Os valores médios de perda de massa em estufa após 24 e 168 h sob a temperatura de 105 °C, foram obtidos por gravimetria e estão representados na Figura 38.

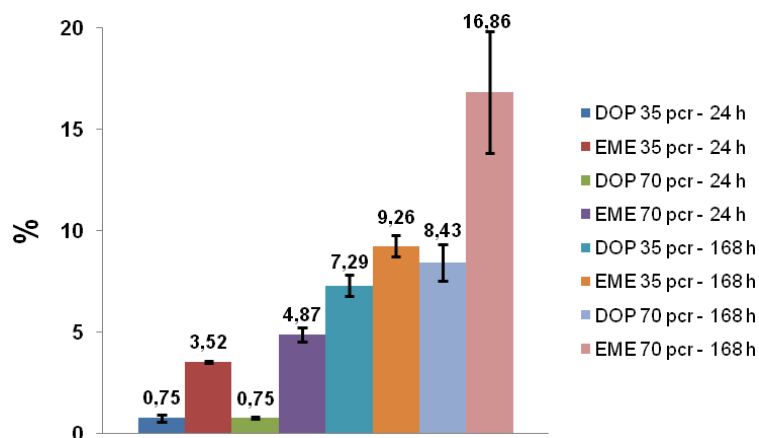


Figura 38. Variação da perda de massa em estufa. Dados obtidos por gravimetria para placas calandradas de PVC + DOP e PVC + EME, (35 e 70 pcr) em 24 e 168 h a 105° C.

A Figura 38 indica que as placas de PVC + EME sofreram uma perda de massa maior do que as de PVC + DOP, em 24 e em 168 h. Portanto, o plastificante EME é mais facilmente extraído do que o DOP em formulações com PVC em altas temperaturas. No entanto, esse comportamento já era esperado, pois o EME é constituído por aproximadamente 15 % de ésteres etílicos que não sofrem epoxidação, como o palmitato e o estearato de etila. Logo, a interação desses

ésteres saturados com a matriz de PVC é possivelmente menor promovendo a perda destes materiais pelo efeito da temperatura.

#### 5.6.4. Perda de Massa em n-Heptano

Os resultados obtidos para a perda de massa em n-heptano para os corpos de prova de PVC pastificado com EME ou DOP (35 e 70 pcr) após 24 e 168 h demonstraram a mesma tendência do teste de avaliação da perda de massa em estufa, pois as placas com o EME perderam mais massa do que as com DOP, conforme exposto na Figura 39.

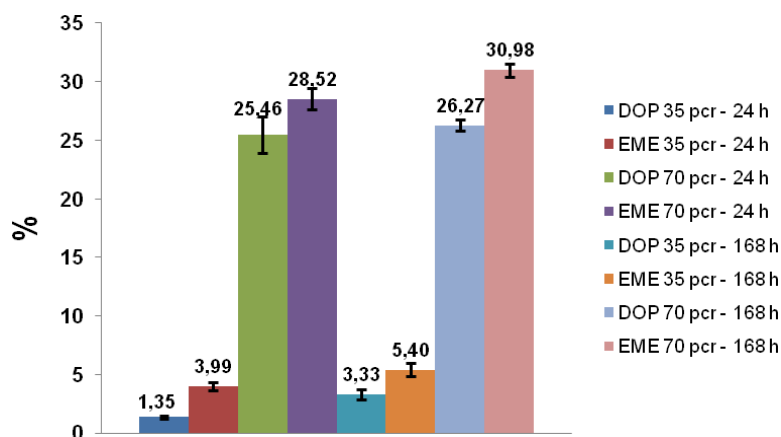


Figura 39. Perda de massa em n-heptano para placas de PVC + DOP e PVC + EME (35 e 70 pcr) em 24 e 168 h.

Nesse ensaio, foi possível observar que, quando comparado ao teste em estufa após 168 horas, a perda de massa pelo efeito do solvente foi muito maior, mas a diferença nos valores de extração entre os plastificantes (DOP e EME) foi menor em ambos os tempos testados. Sendo assim, o EME apresenta comportamento mais próximo ao DOP na extração por solvente. Porém, os valores referentes ao EME, mesmo sendo mais altos do que os obtidos para o DOP, foram vistos de forma positiva, pois, como já foi descrito na seção 5.1., cerca de 15% da

composição do EME é de ésteres etílicos que não contêm o grupo epóxi e, por isso, tem sua interação com a matriz de PVC comprometida.

### 5.6.5. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A análise térmica do PVC puro e das composições contendo EME ou DOP nas concentrações de 35 e 70 pcr, foi realizada através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o objetivo de determinar a variação na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Os valores destas temperaturas foram obtidos através da análise das curvas resultantes e estão expostas a seguir (Tabela 4 e Figura 40).

Tabela 4. Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para amostras de PVC puro e plastificadas com EME ou com DOP nas concentrações de 35 e 70 pcr.

Gráfico (Figura 41)	Amostra	$T_g$ (°C)
A	PVC Puro	82,9
B	PVC/EME 35 pcr	59,1
C	PVC/EME 70 pcr	-16,8
D	PVC/DOP 35 pcr	59,7
-	PVC/DOP 70 pcr	-

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 4. 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 plastificados com EME ou com DOP foram menores, quando comparado à Tg do PVC puro, e a análise do material com EME na concentração de 70 pcr resultou no menor valor para a Tg, -16,8 °C.

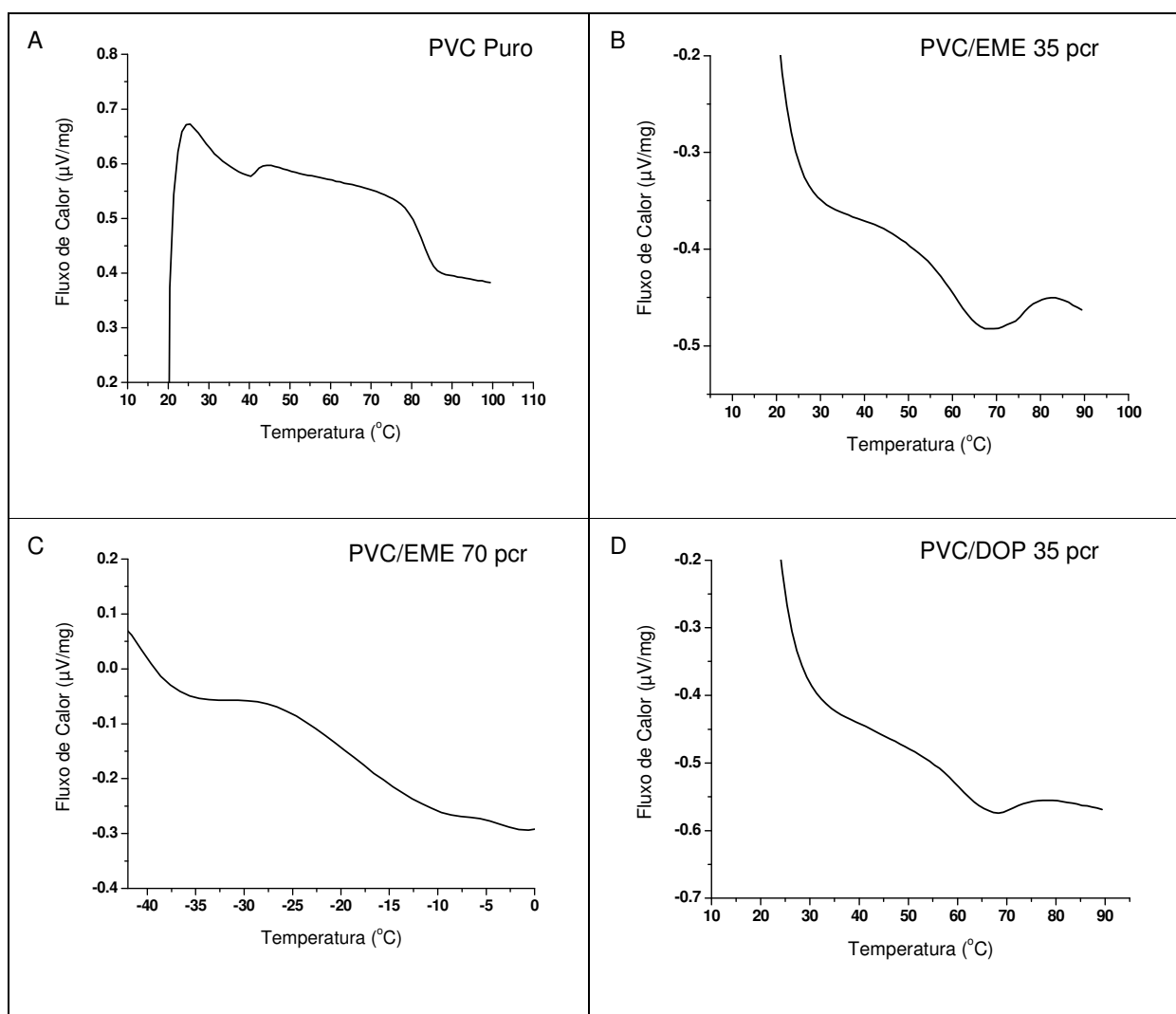


Figura 40. Curvas de DSC para as amostras de PVC puro e plastificado com EME (35 e 70 pcr) e com DOP (35 pcr).

É importante ressaltar que o PVC utilizado possui características amorfas. Sendo assim, não apresenta, a princípio, temperatura de fusão cristalina, Tm. Portanto, a temperatura máxima para o ensaio foi de 90 °C, já que, o objetivo era

determinar somente a Tg. Outro fator que determinaria a temperatura do ensaio foi que, em temperaturas mais altas (acima de 150 °C) ocorre a degradação térmica do PVC, liberando HCl no meio que, por sua vez, danifica o equipamento.

Pode-se perceber, na Tabela 4, que os valores das Tg's para as composições contendo EME ou DOP na concentração de 35 pcr foram muito próximos, sugerindo que o efeito de plastificação das espécies testadas é semelhante. A Tg para o material contendo DOP/70 pcr não pôde ser determinada através da curva de DSC, devido ao fato da curva ter apresentado um perfil atípico, de difícil interpretação. Para efeito comparativo, foram utilizados resultados encontrados na literatura. Segundo Zawadzki (1989), o valor da Tg para composições calandradas de PVC com 75 pcr de DOP é próximo a -2,4 °C. Este valor mostrou-se inferior ao obtido para a composição PVC/EME 70 pcr, que foi -16,8 °C. Com isso, pode se sugerir que na concentração empregada (70 pcr), o EME mostrou maior poder plastificante.

#### **5.6.6. Ensaio Mecânico de Tração**

Para conhecer melhor as características conferidas ao PVC quando plastificado com o EME, foram realizados ensaios mecânicos para as placas calandradas com 35 e 70 pcr dos plastificantes (EME ou DOP). Através deste ensaio é possível obter dados referentes à curva tensão vs deformação, tensão no pico máximo, alongamento na ruptura e módulo de Young. Com os resultados das médias obtidas neste ensaio foram montados os gráficos mostrados nas Figuras 41,42,43 e 44.

O registro gráfico de tensão vs deformação (Figura 41) 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, pode-se observar que os materiais contendo EME como plastificante apresentaram essa característica mais pronunciada, quando comparado ao perfil obtido para os materiais plastificados com DOP nas mesmas concentrações (35 e 70 pcr), indicando um maior efeito plastificante do EME.

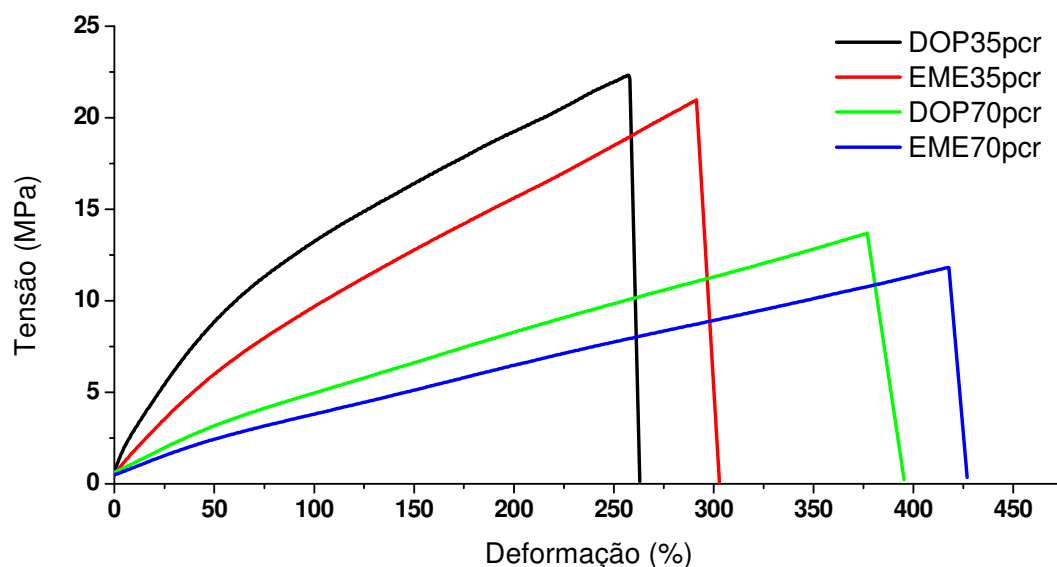


Figura 41. Curvas de tensão vs deformação para as composições de PVC plastificado. Placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.

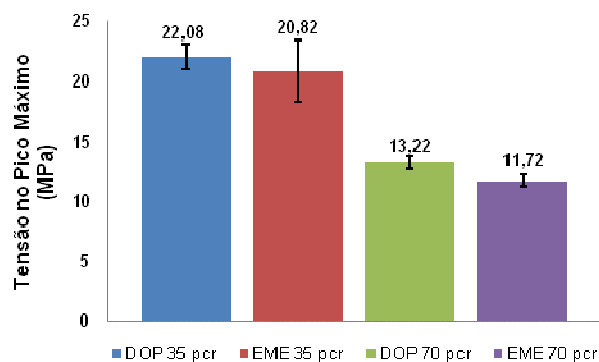


Figura 42. Comportamento comparativo para a tensão na ruptura para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.

Observando o comportamento dos materiais com relação à tensão na ruptura (Figura 42), os materiais plastificados com EME demonstraram um comportamento mais efetivo frente à força de tração do que os com DOP, pois a tensão é definida como sendo a razão entre a carga de tração pela área da seção transversal. Sendo assim, os valores menores (observados para os materiais com EME), indicam o uso de uma carga menor, característica essa atribuída aos filmes mais flexíveis.

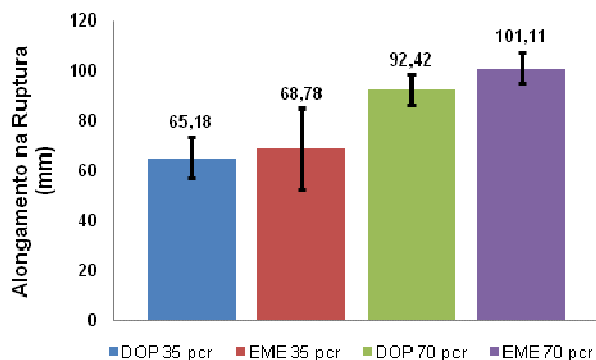


Figura 43. Variação do alongamento na ruptura para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.

Outro dado importante obtido através do ensaio de tração foi o alongamento na ruptura, representado em milímetros (Figura 43). De maneira similar, avaliando este parâmetro, houve uma pequena vantagem para o material plastificado com EME (35 pcr) em relação ao com DOP (35 pcr), que foi ainda mais pronunciado para as composições com 70 pcr de plastificante. Com isso, é possível dizer que as placas com EME suportam maior alongamento quando comparado às com DOP, demonstrando novamente uma importante vantagem sobre o plastificante usual, já que a função destes aditivos é a de aumentar a flexibilidade das composições.

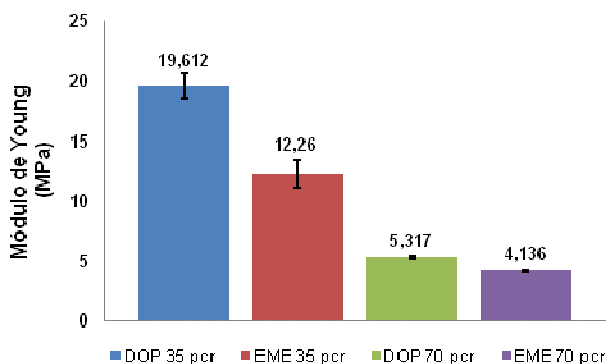


Figura 44. Variação dos valores de módulo de Young para placas com DOP ou EME nas proporções 35 e 70 pcr.

Ainda relacionado ao desempenho mecânico, outra propriedade importante consiste no módulo de Young, o qual está diretamente relacionado à rigidez do

material, já que este módulo é definido como a razão entre a tensão e a deformação correspondente até o momento em que a deformação é reversível (comportamento de deformação elástica). Portanto, a partir da observação da Figura 44, pode-se afirmar que, de maneira geral, a adição dos plastificantes diminuiu o módulo, conforme esperado, já que materiais mais rígidos possuem maiores valores de módulo. Além disso, também pode-se observar que as placas contendo DOP, nas duas proporções testadas, demonstraram-se mais rígidas que as com EME caracterizando, mais uma vez, a maior eficiência de plastificação do EME.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi demonstrado que o óleo de milho é uma excelente matéria prima para a produção dos ésteres etílicos epoxidados e que, este último, pode ser usado eficientemente como plastificante para o PVC.

Foi observado que, das alterações avaliadas, a melhor condição para a reação de epoxidação foi aquela em que foi utilizada a estequiometria 1:1:4 (mols de insaturação:ácido fórmico 85%:peróxido de hidrogênio 30%, respectivamente), na ausência do solvente orgânico. Além disso, um procedimento simples de lavagem com água destilada removeu o ácido contaminante, reduzindo a acidez do produto. Nessas condições, foi obtido um grau de epoxidação (GE) de 99% com custos reduzidos, já que foram empregados reagentes em menor concentração sem o uso de um solvente clorado.

No processo de síntese dos ésteres etílicos do óleo de milho epoxidados (EME) foi observado que a liberação de calor durante a reação é uma consequência da formação do anel oxirânico.

As técnicas instrumentais utilizadas na caracterização dos produtos das reações permitiram concluir que não só os ésteres etílicos do óleo de milho foram obtidos eficientemente, bem como aqueles obtidos após a reação de epoxidação. A técnica de ressonância magnética nuclear confirmou que a estrutura formada foi o anel oxirano, sem que tenha ocorrido a abertura deste.

Os primeiros testes utilizando o EME como plastificante para o PVC se mostraram muito promissores, pois, através dos filmes, pode ser observado que a compatibilidade entre essa matriz polimérica e o EME é elevada já que houve uma incorporação de até 150 pcr do EME.

No teste de extração por solvente (água e ácido acético 0,5%), foi observado que o EME sofreu pouca influência do meio de contato. Já na perda de massa em estufa e em n-hexano, o EME foi mais facilmente removido da matriz polimérica do que o DOP devido, provavelmente, à presença de ésteres saturados não epoxidados que apresentam menor interação com a matriz.

Na avaliação da absorção de plastificante, o EME se mostrou mais eficiente que o DOP, pois foi necessário um menor tempo para que ocorresse a absorção total do EME à matriz de PVC, além de utilizar um menor valor de torque quando comparado à energia gasta para a absorção do DOP, indicando que o EME necessita de menor energia para seu processamento.

No ensaio de comportamento térmico, foi observado que o EME conferiu às composições uma estabilidade térmica muito superior à observada para o DOP, evidenciando, assim, uma nova vantagem para o plastificante estudado. Além disso, nos ensaios mecânicos e da Dureza Shore A, o EME se mostrou mais eficiente que o DOP, que é considerado o plastificante padrão para indústria do PVC.

Até o presente momento, as expectativas da eficiência na plastificação do PVC com o plastificante estudado se mostraram muito promissoras, atendendo às características desejadas e criando, assim, novas expectativas para a aplicação do PVC plastificado com o produto desenvolvido neste trabalho.

## 7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDCOMP. PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. PVC additives – What lies ahead?. November/December 2007. Disponível em: [www.addcomp.com](http://www.addcomp.com). Acesso em: Novembro de 2008.

ADDCOMP. PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. PVC additives – PVC compounder launches phthalate – free range. Setembro de 2008. Disponível em: [www.addcomp.com](http://www.addcomp.com). Acesso em: Abril de 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM – Annual Book of ASTM standard, “Over heat stability of PVC composition”, ASTM 2396, ASTM D 1239, ASTM D 2115, ASTM D 638, ASTM D 2240, ASTM D 2538, ASTM E 313.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT – NBR 7105, fevereiro de 2005.

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2006.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. “Estatísticas para resinas termoplásticas”. Acesso em: 2007.

BERNAL, C.A.; MARTINELLI, M.I.; MOCCHIUTTI, N.O.. Effect of the dietary exposure of rat to di(2-ethyl hexyl)phthalate on their metabolic efficiency. Food Additives and Contaminants, v. 19, p. 1091–1096, 2002.

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, 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.

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

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.. *Fundamentos de Cromatografia*. 6ª ed, 1995.

DEISINGER, P.J.; PERRY, L.G.; GUEST, D.. In vivo percutaneous absorption of [<sup>14</sup>C]DEHP from [<sup>14</sup>C]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.. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 125–130, 2008.

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.

EGBUCHUNAM, T. O.; BALKÖSE, D.; OKIEIMEN, F. E.. Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 1572 – 1582, 2007.

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.

FDA, US Food and Drug Administration. “Safety assessment of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) released from PVC medical devices”, 2001.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P.. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*, v. 115, p. 933–938, 2009.

GONZÁLEZ-ORTIZ, L. J.; ARELLANO, M.; SÁNCHEZ-PEÑA, M. J.; MENDIZÁBAL, E.; JASSO-GASTINEL, C.F.. Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride)

compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 154 – 161, 2005.

GONZÁLEZ-ORTIZ, L. J.; ARELLANO, M.; SÁNCHEZ-PEÑA, M. J.; MENDIZÁBAL, E.; JASSO-GASTINEL, C.F.. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 2715 – 2722, 2006.

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.

HEALTH CANADA, DEHP in Medical Devices: An Exposure and Toxicity Assessment, Medical Devices Bureau Therapeutic Products Directorate Health Products & Foods Branch, July 2001.

INSTITUTO DO PVC. Pelos continentes – Fabricante de resina de PVC anuncia planta a partir de etanol de cana-de-açúcar. Edição n° 36 (online), Janeiro, Fevereiro e Março de 2009. Disponível em: [www.institutodopvc.com.br](http://www.institutodopvc.com.br)

KLAAS, M. R.; WARWEL, S.. *Industrial Crops and Products*. v. 9, p. 125-132, 1999.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P.. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 84, p. 385–392, 2007.

LA SCALA, J.; WOOL, R. P.. Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG. *J Am Oil Chemists' Soc*, v. 79, n° 4, p. 373–378, 2002.

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.

MA, F., HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MADALENO, E.. Formulação de PVC biodegradável com adição de plastificante e amido de origem vegetal. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade São Carlos, 2009.

MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J. C.. Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, p. 457-463, 2004.

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.

MEI, L. H. I.; RODOLFO, A.. Mecanismo de degradação e estabilização térmica do PVC. *Polímeros* vol. 17 n° 3, 2007.

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

MORAES, R.. *Revista Plástico Moderno*. Edição n°315. nov 2000.

MOHAMED, N. A.; AL-MEHBAD, N. Y.. Thermal degradation behaviour of poly(vinyl chloride) in the presence of poly(N'-acryloyl benzhydrazide). *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 540–543, 2009.

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.

NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F. S.; RAMOS, L. P.. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 351, p. 267–274, 2008.

PATIL, P. D.; DENG, S.. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, v. 88, p. 1302–1306, 2009.

PETROVIC, Z. S.; ZLATANIC, A.; LAVA, C. C.; SINADINOVIC-FISER, S.. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids-kinetics and side reactions. *Eur J Lipid Sci Technol*, v. 104, p. 293–299, 2002.

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

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

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. 18<sup>a</sup> Ed., 2006.

RPM, Revista Plástico Moderno. 315<sup>a</sup> Ed., novembro de 2000. Disponível em: [www.plasticomoderno.com.br](http://www.plasticomoderno.com.br) . Acesso em: Janeiro de 2008.

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.. Etanolise do Óleo de Milho Empregando Catalisador Alcalinos e Enzimáticos, Tese de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SACCHI, R.; ADDEO, F.; PAOLILLO, L.. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C of virgin olive oil. *Magnetic Esonance 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.

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

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.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica De Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1994.

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, 7<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.

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

SOON, T. K.. An overview of the Asean olechemical market. Malasyan Oil Science and Technology. v. 10, p. 59-71, 2001.

SUMMERS, J. W.. Encyclopedia of Chemical Technology - Vinyl Polymers (PVC) Poly(vinyl chloride). 4<sup>a</sup> 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.

USDA. Oilseed: World Markets and Trade, United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Maio de 2003.

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, n° 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 thermodesorptin-cooled injection system and gás 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.

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

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.

YU-HUI, A.; SHU-LIN, S.; ZHI-YONG, T.; CHAO, Z.; NA, X.; KAI, T.; HAI-DONG, Y.; HUI-XUAN, Z.. Polymer Blends of PBT and PP Compatibilized by Epoxidized Ethylene Propylene Diene Rubber. Polymer Bulletin, v. 58, p. 447–455, 2007.

ZAWADZKI, S. F.. Poliésteres oligoméricos como plastificantes para PVC. Tese 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.

ZHAO, X.; ZHANG, T.; ZHOUB, Y.; LIU, D.. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 271, p. 246–252, 2007.

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).