

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PLASTIFICANTES E POLÍMEROS OBTIDOS DO ÓLEO DE SOJA E SEU
BIODIESEL EPOXIDADOS, UTILIZANDO ANDRIDO SUCCÍNICO / 2-
METILIMIDAZOL E 4,4-DIFENILDIAMINOMETANO.**

Luiz Mario Angeloni

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Maio de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PLASTIFICANTES E POLÍMEROS OBTIDOS DO ÓLEO DE SOJA E SEU
BIODIESEL EPOXIDADOS, UTILIZANDO ANDRIDO SUCCÍNICO / 2-
METILIMIDAZOL E 4,4-DIFENILDIAMINOMETANO.**

Luiz Mario Angeloni

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Maio de 2016.

*"Algo só é impossível até que alguém
duvide e prove o contrário. "*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Durante o período de doutorado, inúmeras pessoas auxiliaram de diferentes maneiras para a conclusão deste trabalho. Momentos de alegria, aprendizado, tristeza, angústia, dedicação, comprometimento, ausência familiar, compromisso e respeito com a instituição de ensino do tamanho e importância como a Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi de vital importância para uma das etapas mais importantes da minha vida. O conhecimento adquirido durante este período jamais será esquecido.

Eu agradeço a Deus, por ser presente em todos os momentos;

Aos meus familiares, Luiz Carlos Angeloni, Maria Eliane Copetti Angeloni, Gustavo Angeloni, Luciana Angeloni, Andrea Bernardo e Dirnei José Bernardo pelo amor, paciência, amizade, momentos de descontração, presentes em todos os momentos, presentes ou ausentes em virtude da distância;

Aos meus sobrinhos Letícia, Vinícius e Vicente, meus pequenos que ainda não entendem de forma completa a ausência, mas que a alegria nos finais de semana e as brincadeiras me davam força para continuar e concluir este trabalho;

Aos meus tios, tias e primos que, de forma alegre e harmoniosa, transformavam minhas idas a Santa Catarina como uma forma de recarregar as energias e prosseguir minha carreira acadêmica;

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, por permitir, ensinar, orientar e auxiliar em meu trabalho, além da paciência nas discussões e amizade;

A todos os professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelos ensinamentos, paciência, respeito e amizade, em especial ao professor Cezar Petzhold, Ricardo Boff de Oliveira, Marly Jacobi e Naira Balzarette;

Aos meus amigos do laboratório Rafael, Miriam, Robelsa, Quelen, Ana, Marcos, Silene, Daniele, Inez, Bruna, Marcela, Diego, Julia, professora Irene e as inúmeras pessoas que contribuíram com os ensinamentos, momentos de distração, amizade e companheirismo ao longo deste período;

Aos Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, IFRS, pela oportunidade de conhecer pessoas especiais e por auxiliar em algumas análises importantes;

Aos amigos do IFRS e UFRGS, em especial ao Douglas Simon, Édson Francisquetti, Carlos Avelleda, Cláudia Ziegler, Eveline Bischoff, Fabiana, Joice e Julio pela paciência, amizade e pelas discussões técnicas;

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

Ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais;

Ao CAPES e CNPq pelo fomento da pesquisa;

Aos Funcionários da secretaria do PGCIMAT pelo apoio;

Aos demais funcionários da universidade.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ÓLEOS VEGETAIS	3
2.2 POLÍMEROS E ADITIVOS	5
2.2.1 Polímeros de Fontes Renováveis.....	6
2.2.2 PVC	10
2.2.3 Plastificantes.....	13
2.2.3.1 Mecanismos de Plastificação	19
2.2.4 Aplicações Gerais.....	21
2.2.5 Polímeros Alternativos ao PVC	24
2.3 MATERIAIS BALÍSTICOS	30
3 OBJETIVOS.....	33
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1 MATERIAIS	34
4.2 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	35
4.2.1 Transesterificação.....	35
4.2.2 Epoxidação	35
4.2.3 Preparação Das Amostras.....	36
4.2.4 Plastificação Do Pvc.....	38
4.2.5 Síntese Dos Polímeros.....	39
4.2.6 Síntese Dos Plastificantes.....	40

4.2.7 Técnicas De Caracterização	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO POR RMN ¹ H	44
5.2 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR E GPC	48
5.3 ESTUDO CINÉTICO POR DSC	52
5.3.1 Polimerização Dos Sistemas Ose:Asuc E Bdes:Asuc	53
5.3.2 Polimerização Dos Sistemas Ose:Ddm E Bdes:Ddm	58
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTIFICANTES POR FTIR E GPC	62
5.5 ANÁLISE DE FTIR E TGA DAS AMOSTRAS DE PVC	68
5.6 ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO POR CALOR E ESTABILIDADE DIMENSIONAL	74
5.7 ENSAIO DE DUREZA SHORE A	76
5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO	77
5.9 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	80
5.10 ANÁLISE DO POLÍMERO	87
6 CONCLUSÕES	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquemas dos ácidos graxos (a) saturados, (b) isolados, (c) e (d) conjugados ⁵	5
Figura 2: Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando uma base de Lewis como iniciador ⁴⁴	7
Figura 3: Mecanismo de reação de cura do sistema epóxi/amina primária ^{40 44}	7
Figura 4: Mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido ^{41 45}	8
Figura 5: Mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária ⁴⁵	8
Figura 6: Mecanismo de polimerização do sistema Epóxi/Diamina ⁴⁷	9
Figura 7: Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre as cadeias de PVC ³⁷	11
Figura 8: Tipos de PVC comercial de acordo com diferentes quantidades de plastificantes e aplicações médicas relacionadas ⁵³	13
Figura 9: Representação geral da estrutura química do plastificante adipato ⁵¹	14
Figura 10: Representação geral da estrutura química do plastificante ftálico ⁵⁷	15
Figura 11: Representação química de um plastificante à base de ftalato sofrendo desbalanceamento eletrostático devido à eletronegatividade da cadeia do PVC ⁷⁰	16
Figura 12: Esquema de forças de atração entre as cadeias poliméricas (a) sem plastificante, (b) com plastificante ⁵⁶	19
Figura 13: Esquema da atuação do plastificante na estrutura do PVC ³⁷	20
Figura 14: Estrutura química de plastificantes de baixo peso molar alternativos aos ftalatos ⁵³	25
Figura 15: Estruturas químicas dos polímeros alternativos ao PVC plastificado ⁵³	25
Figura 16: Estrutura da para-aramida ¹¹⁴	31
Figura 17: Misturador utilizado na preparação das amostras de PVC.....	38
Figura 18: Forno e Controlador de Temperatura Utilizado na Polimerização.....	39
Figura 19: Espectros de RMN ¹ H do (a) óleo de soja, (b) biodiesel, (c) BDES, (d) OSE com seus respectivos deslocamentos químicos.....	46
Figura 20: Gráficos de FTIR (a) óleo de soja, (b) BD do óleo de soja, (c) BDES e (d) OSE..	50
Figura 21: Curvas de GPC (volume de eluição)mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) do (a) biodiesel, (b) BDES e (c) OSE.....	52
Figura 22: Termogramas do (a) sistema A(OSE:ASUC) e (b) sistema E(BDES:ASUC).....	54

Figura 23: Dependência da entalpia de formação em relação a fração molar de epóxido dos sistemas (a) A e (b) E.	55
Figura 24: Curvas cinéticas das amostras estequiométricas dos sistemas (a) A e (b) E.	56
Figura 25: Termogramas dos sistemas (a) B(OSE:DDM) e (b) D(BDES:DDM).....	59
Figura 26: Variação da entalpia de formação em relação a fração molar de epóxido dos sistemas (a) B e (b) D.	60
Figura 27: Gráfico do $1/T$ (K^{-1}) vs. $\ln K$ (s^{-1}) das amostras estequiométricas dos sistemas (a) B e (b) D.....	61
Figura 28: Espectro de FTIR do PVC não processado.....	63
Figura 29: Espectro de FTIR do (a) plastificante 1 e (b) plastificante 2.....	64
Figura 30: Espectro de FTIR do plastificante 3.	66
Figura 31: Gráficos de GPC (a) plastificante 2 e (b) plastificante 3.	67
Figura 32: Espectro de RMN 1H do plastificante 2.....	68
Figura 33: Espectros de FTIR do PVC plastificado referentes a (a) Zref, (b) Z1, (c) Z2, (d) Z3 e (e) Z4.	71
Figura 34: Análise de TGA das (a) curvas termogravimétricas e (b) as respectivas derivadas de perda de massa em relação a temperatura das amostras.....	73
Figura 35: Média dos valores de σ_R (MPa) das amostras.....	77
Figura 36: Dados do A_R (%) para as diferentes amostras.	78
Figura 37: Estrutura química do DOP ¹³⁴	79
Figura 38: Estrutura química do óleo vegetal ¹³⁴	79
Figura 39: Log de G' em relação a temperatura das amostras.	80
Figura 40: Log de G' em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.	81
Figura 41: Log de G'' em relação a temperatura das amostras.....	83
Figura 42: Log de G'' em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.	83
Figura 43: Gráficos de $\tan\delta$ em relação a temperatura das amostras.....	85
Figura 44: Gráficos de $\tan\delta$ em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.....	85
Figura 45: Análise de (a) TGA e (b) FTIR da amostra A7.	87
Figura 46: Análise termogravimétrica do OSE e BDES.	88

Figura 47: Análise de GPC da amostra B6 (OSE:DDM) polimerizada a 200°C por 40 minutos	89
Figura 48: Análise de GPC das amostras (a) B6a, (b) B6b, (c) B6c, (d) B6d, (e) B6e.....	91
Figura 49: Análise de FTIR da amostra B6.....	92
Figura 50: Análise de RMN ¹ H da amostra B6.	93
Figura 51: Fotos de testes não-padronizados relacionados a proteção balística.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácidos graxos ⁵ .	4
Tabela 2: Estrutura química dos ácidos graxos ⁵ .	4
Tabela 3: Características dos polímeros estudados ⁵³ .	26
Tabela 4: Frações molares dos sistemas B e D.	36
Tabela 5: Frações molares dos sistemas A e E.	37
Tabela 6: Composições utilizadas nas amostras de PVC (em php).	39
Tabela 7: Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas A(OSE:ASUC) e E(BDES:ASUC).	57
Tabela 8: Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas B e D.	62
Tabela 9: Perdas de massa em relação a faixa de temperatura das amostras de PVC.	74
Tabela 10: Variação da massa e área das amostras.	75
Tabela 11: Valores de dureza shore A.	76
Tabela 12: Dados relativos as análises de DMA referente ao módulo de armazenamento.	82
Tabela 13: Módulo de Perda G'' das amostras em relação a temperatura.	84
Tabela 14: Valores da Tg das amostras.	86
Tabela 15: Dados das perdas de massa em relação a faixa de temperatura.	89
Tabela 16: Condições experimentais das amostras.	90
Tabela 17: Valores de Mw e polidispersão em função da temperatura e tempo.	92

ABREVIATURAS

OSE – óleo de soja epoxidado

BDES – biodiesel epoxidado de soja

ASUC – anidrido succínico

DDM – 4,4*-difenildiaminometano

2MI – 2-metil imidazol

TDSP – processo de transesterificação em duas etapas

RMN ¹H – ressonância magnética nuclear de próton

δ – Deslocamento químico

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

TGA – análise termogravimétrica

GPC – cromatografia por permeação em gel

DSC – calorimetria exploratória de varredura

ΔH – entalpia de formação

PVC – poli(cloreto de vinila)

DOP – di-octil ftalato

T_R – tensão de ruptura

A_R – alongamento específico na ruptura

F_R – força máxima na ruptura

G' – módulo de armazenamento

G'' – módulo de perda

Tanδ – tangente δ

T_g – temperatura de transição vítrea

M_w – massa molar ponderal média

DGEBA - diglicidil éter do bisfenol-A

PU – poliuretano

phr – Partes por cem partes de resina

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

RESUMO

Polímeros e plastificantes derivados do óleo de soja epoxidado (OSE) e do biodiesel epoxidado de soja (BDES), utilizando anidrido succínico (ASUC) e 4,4-diaminodifenilmetano (DDM) foram produzidos. Os óleos vegetais modificados quimicamente apresentam enorme versatilidade na obtenção de produtos alternativos na indústria química. Este trabalho tem como objetivo a produção de polímeros e plastificantes para a indústria química utilizando fontes renováveis como materiais de partida. Os produtos da polimerização do OSE e do BDES, foram obtidos utilizando ASUC (reticulante) e 2-metilimidazol (2MI-iniciador) alterando o grau de polimerização a fim de formar produtos com diferentes propriedades. Outros dois sistemas utilizando os mesmos materiais de partida e o DDM (iniciador/reticulante) foram desenvolvidos visando a produção de materiais balísticos. Os ésteres metílicos do óleo de soja foram preparados por transesterificação em duas etapas (TDSP)¹. A epoxidação dos ésteres e óleo de soja foram feitas utilizando ácido per fórmico gerado *em situ* sem solvente². A caracterização dos materiais de partida foi feita por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), e cromatografia de permeação em gel (GPC). O estudo cinético da polimerização foi realizado por calorimetria exploratória de varredura (DSC), utilizando o método de *Barret*, bem como a determinação dos parâmetros termodinâmicos. Os polímeros obtidos das composições próximas a condição estequiométrica dos OSE/ASUC/2MI e BDES/ASUC/2MI não apresentaram solubilidade em diferentes solventes, indicando reticulação dos sistemas. Os polímeros dos sistemas OSE/DDM e BDES/DDM apresentaram valores de massa molar superior a 28.000g/mol. Os plastificantes oriundos dos sistemas OSE/ASUC/2MI e BDES/ASUC/2MI foram incorporados ao poli (cloreto de vinila) (PVC) utilizando misturador intensivo e comparados com o plastificante di-octil ftalato (DOP). As amostras formuladas com os diferentes plastificantes foram caracterizadas por ensaios de dureza Shore A, análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaio de tração e envelhecimento acelerado por calor. Os produtos apresentaram bons resultados como plastificantes e como possíveis materiais balísticos.

ABSTRACT

Polymers and plasticizers derived from epoxidized soybean oil (OSE) and biodiesel (BDES) using succinic anhydride (ASUC) and 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) were produced. The modified vegetable oils chemically have great versatility in obtaining alternative products in the chemical industry. This work aims the production of polymers and plasticizers for the chemical industry using renewable sources as starting materials. The polymerization products of the OSE and BDES were obtained using ASUC (crosslinker) and 2-methylimidazole (2MI-initiator) by changing the degree of polymerization in order to make products with different properties. Two other systems using the same starting materials and DDM (initiator/crosslinker) were developed to produce ballistic materials. The methyl esters of soybean oil were prepared by transesterification in two steps (TDSP)¹. The epoxidation of esters and soybean oil were performed using performic acid generated in situ without solvent². The characterization was done by nuclear magnetic resonance of hydrogen (¹H NMR) spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR), thermogravimetry (TGA), and gel permeation chromatography (GPC). The kinetic study of the polymerization process was conducted by differential scanning calorimetry (DSC) using the method of *Barrett*, as well as the determination of the thermodynamic parameters. The polymers obtained from BDES/ASUS/ 2MI and OSE/ASUC/2MI systems showed no solubility in different solvents, indicating crosslinking systems. The polymers obtained from OSE/DDM and BDES/DDM systems showed molar mass values greater than 28.000g/mol. The plasticizers obtained from BDES/ASUC/2MI and OSE/ASUC/2MI systems were incorporated into poly (vinyl chloride) (PVC) by using intensive mixer and compared with the plasticizer di-octyl phthalate (DOP). The Shore A hardness tests, dynamic mechanical analysis (DMA), tensile testing and accelerated aging by heat were carried out. The products showed good results as plasticizers and as possible ballistic materials.

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são constituídos basicamente de moléculas de triglicerídeos e diferenciam-se entre si pela natureza química dos ácidos graxos que constituem a molécula e seu percentual de ocorrência. A molécula de triglicerídeo é composta por três moléculas de ácidos graxos (14 a 22 carbonos, saturadas ou insaturadas) e uma de glicerol^{3 4 5}.

Existe uma enorme quantidade de estudos visando a utilização de fontes renováveis na obtenção de polímeros como substituto de derivados petroquímicos^{5 6 7 3}. Entre estes, destacam-se a síntese de oligo e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol^{8 9}, polímeros obtidos a partir do óleo de soja modificado^{10 11 12}, bem como produtos originados do óleo de linhaça¹³ e ácido oleico¹⁴.

Existem diversas rotas para a obtenção de polímeros a partir de fontes renováveis, as quais incluem processos de transformação química com o intuito de promover o aumento da massa molar pelo aumento da reatividade das insaturações. Uma das formas é a reação de catálise resultando na formação de ésteres de ácidos graxos e glicerol¹. Um dos processos mais eficientes para a conversão do triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos é o processo de transesterificação em duas etapas, do inglês *Transesterification Double Step Process*, (TDSP)¹¹⁵ com conversão próxima a 100%. Da mesma forma, a conversão das insaturações presentes na moléculas de triglicerídeos e do biodiesel dos diferentes óleos vegetais em anéis epóxi propiciam o aumento da reatividade, favorecendo a polimerização na presença de anidridos como reticulante e aminas como iniciadores^{9 14 13 16 12 11 10 17}. A metodologia em relação a epoxidação das duplas ligações ocorre por inúmeras rotas. Entre estas estão as metodologias utilizando catalíticos heterogêneos de estruturas de titanosilicatos¹⁸, dioxiranos¹⁹, geração de perácidos de aldeídos¹⁸, perácidos formados “in situ”²⁰, etc. No presente trabalho, o processo de epoxidação do óleo e do Biodiesel foi realizado utilizando uma nova metodologia sem a presença de solvente². Este processo permitiu a redução significativa do tempo de reação pelo, alta conversão e eliminação das etapas de extração do solvente em relação a metodologia usada anteriormente^{10 11 21 22 23}.

Os processos anteriores a obtenção de polímeros derivados do OSE e BDES foram caracterizadas por técnicas de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H), cromatografia por permeação em gel (GPC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Processos estes relacionados a transesterificação (TDSP) e epoxidação do óleo e do biodiesel. Foi realizado o cálculo referente a conversão dos processos

integrando os sinais de alguns picos dos espectros de RMN ^1H e identificando a presença de grupos funcionais por FTIR. Da mesma forma a massa molar e polidispersão por GPC^{9 21}.

As reações de polimerização do OSE e BDES foram realizadas utilizando-se amina primária 4,4* diaminodifenilmetano (DDM) como iniciador/reticulante da reação e anidrido succínico (ASUC) como reticulante e 2-metilimidazol como iniciador. Trabalhos relacionados ao DDM mostram que, pelo fato do epóxi-éster ser um composto bifuncional e o DDM uma diamina primária aromática tetra funcional, esta atua tanto como iniciador da reação como agente reticulante^{24 25}.

A polimerização dos diferentes sistemas, OSE:ASUC, BDES:ASUC, OSE:DDM e BDES:DDM, foram estudados utilizando a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), variando a fração molar do DDM e ASUC. Trabalhos relacionados a variação da entalpia de formação (ΔH) em relação a variação da fração molar dos reagentes indica que a condição estequiométrica da mistura reacional será a que apresentar maior valor de ΔH ¹³. Foram realizadas análises de DSC utilizando os mesmos parâmetros experimentais e variando a composição dos reagentes.

Com o intuito de obter as mesmas condições experimentais na polimerização, foi desenvolvido um sistema de aquecimento micro processado para a síntese polimérica, utilizando taxa controlada de aquecimento constante e isoterma com diferentes tempos de reação.

Após a polimerização, os produtos foram analisados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) a fim de obter os valores de massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão dos produtos obtidos. Da mesma forma, a caracterização química e térmica realizada por TGA, FTIR e RMN ^1H .

O PVC foi plastificado utilizando três tipos de compostos sintetizados neste trabalho e comparados com o plastificante comercial DOP. A etapa de preparação das amostras foi realizada com os mesmos parâmetros de mistura (temperatura e tempo) e caracterizados por ensaio de dureza Shore A (ASTM D2240), ensaio de envelhecimento acelerado por calor (ABNT-NBR 15170), ensaio de tração (ASTM D882) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais foram inicialmente utilizados pela humanidade como materiais para revestimentos e fabricação de sabão, tendo aplicações com maior valor agregado com o passar do tempo, incluindo tintas, plastificantes, resinas alquídicas, agrotóxicos, etc. Hoje em dia, a sua aplicação principal está no campo do biodiesel, que pode ser usado como combustível alternativo em motores, aspecto este cuidadosamente revisto ^{26 27 28 29}.

O desenvolvimento de novos processos para a produção de biopolímeros é estimulado por uma combinação de fatores. Esses fatores incluem os efeitos negativos de plásticos derivados de petroquímicos no ambiente global, esgotamento global de fontes para combustíveis fósseis, e demandas crescentes da população por produtos considerados necessários para um estilo de vida moderno³⁰. Desta forma, a redução na quantidade de combustíveis fósseis disponíveis e o aumento da poluição atmosférica proveniente de sua combustão levaram a busca por combustíveis alternativos e melhor tecnologia de combustão. Desde 1977, muitos países têm adotado várias medidas para reduzir a sua dependência dos óleos importados. Vários estudos foram desenvolvidos a fim de explorar formas alternativas de combustíveis e como utilizá-los como fonte de energia mais eficiente. Além do esgotamento dos recursos petrolíferos, o aumento da severidade dos regulamentos ambientais a fim de reduzir as emissões tem acelerado a busca por combustíveis alternativos. A poluição ambiental tem sido uma preocupação crescente e o efeito do aquecimento global tem amplificado ^{31 32 33 34}.

A composição química dos óleos vegetais inclui ésteres de glicerina e ácidos monocarboxílicos, tornando-os assim excelentes substratos para a produção bioplástico por fermentação microbiana. A demanda por óleos vegetais tem aumentado rapidamente na última década, principalmente como resultado de um maior consumo de óleos comestíveis e no desenvolvimento da indústria de biodiesel. A produção mundial de óleos vegetais continua aumentando. Além disso, os triacilgliceróis, que podem ser substitutos de lipídeos, podem ser produzidos com base em gorduras residuais por "biocatálise não-convencional" ou por microrganismos oleaginosos ^{35 36 4}.

A constituição destes óleos vegetais é principalmente de triglicerídeos, que são ésteres derivados de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol. Os ácidos graxos contêm de 8

a 24 átomos de carbonos saturados e insaturados, na qual os mais abundantes são o ácido oleico (18 carbonos e uma insaturação), ácido linoleico (18 carbonos e duas insaturações) e ácido linolênico (18 carbonos e três insaturações). Essa composição dos ácidos graxos, de acordo com a Tabela 1, dependerá do tipo de planta da qual foram extraídos, como também das condições de crescimento da planta. Os ácidos graxos constituem cerca de 94% da massa total da molécula de triglicerídeo do óleo. Os mais comuns na composição dos óleos naturais são demonstrados na Tabela 2^{5 19}.

Tabela 1: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácidos graxos⁵.

Ácido Graxo	Soja	Girassol	Linhaça	Oliva	Canola
Ácido Palmítico	11,5	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido Esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	2,8
Ácido Oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	62,0
Ácido Linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido Linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

Tabela 2: Estrutura química dos ácidos graxos⁵.

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido α-eleosteárico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido ricinoleico	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Ácido vernólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Ácido licânico	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Assim como demonstrado, alguns ácidos graxos são saturados (Esquema 1a) ou insaturados (Esquema 1b), sendo que os saturados não possuem ligações duplas e os insaturados possuem uma ou mais dupla ligação. Se as ligações duplas na cadeia de carbono são distanciadas por pelo menos 2 átomos de carbono, estas são chamadas de ligações duplas isoladas (Esquema 3c). Se houver ligações simples e duplas alternadas entre certos átomos de carbono, estas são chamadas de conjugadas (Esquema 1c e d) como mostrado na Figura 1 abaixo⁵.

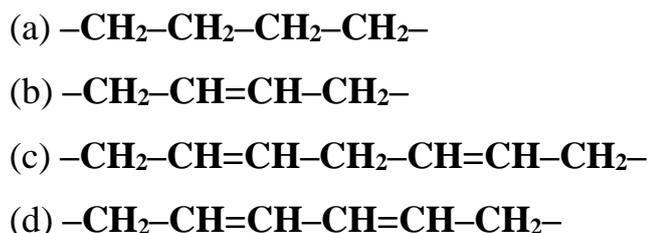


Figura 1: Esquemas dos ácidos graxos (a) saturados, (b) isolados, (c) e (d) conjugados⁵.

Além disso, alguns ácidos graxos naturais têm estruturas diferentes, com cadeias de ácidos possuindo hidroxilas, anéis epóxi ou grupos oxigenados. Tais características conferem aos diferentes óleos propriedades físicas distintas⁵.

2.2 POLÍMEROS E ADITIVOS

Cada vez mais, a classe dos materiais poliméricos destaca-se pela versatilidade em relação a ampla aplicabilidade e potencial de substituição de outras classes de materiais. Os polímeros são classificados em relação ao seu comportamento reológico como elastômeros, termofixos ou termorrígidos, e termoplásticos³⁷.

De acordo com a literatura, elastômeros são polímeros que apresentam somente deformação elástica a temperatura ambiente quando submetido ao estiramento de menos duas vezes o seu comprimento original. Já os polímeros termofixos ou termorrígidos são materiais que, após curados (reticulados), não apresentam a possibilidade de reprocessamento por meio de aquecimento posterior. O processo de cura consiste na formação de ligações químicas primárias (ligações cruzadas) entre as macromoléculas, resultando em estruturas insolúveis e infusíveis³⁷.

Os polímeros termoplásticos apresentam como principais características a possibilidade de serem reciclados (reprocessados) e apresentarem, a partir de uma determinada faixa de

temperatura, a capacidade de adquirir forma após o resfriamento. Isso ocorre pelo fato de que a interação entre as macromoléculas serem do tipo secundárias.

As propriedades dos polímeros são alteradas de acordo com as necessidades específicas desejadas. Estas alterações podem ser realizadas pela modificação na estrutura molecular da cadeia principal pela adição de ramificações, copolimerização e variação da distribuição da massa molecular durante a polimerização. Da mesma forma, pela aditivação visando alterar o grau de cristalinidade (agentes de cristalização), estabilizantes térmicos, plastificantes, etc ³⁸.

A incorporação de aditivos visando a alteração de propriedades específicas (químicas, mecânicas, ópticas, etc), bem como o processamento de termoplásticos, é considerada prática comum nas indústrias de transformação. O PVC, como exemplo de polímeros termoplásticos, pode apresentar alteração significativa em relação as suas propriedades, podendo gerar, tanto compostos rígidos, como altamente flexíveis.

Esta versatilidade também é verificada nos processos de transformação, onde o composto de PVC formulado pode ser aditivado, atendendo os diferentes processos de transformação tais como: injeção, calandragem e extrusão³⁹.

2.2.1 Polímeros de Fontes Renováveis

Existe uma grande quantidade de trabalhos que envolvem a síntese de polímeros tendo como matéria-prima fontes renováveis^{21 17 8 13 11 12 10}. Costa et al.¹² mencionam que as reações de polimerização de resinas epóxi são processos de formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível catalisada por agentes reticulantes. Na polimerização com agentes reticulantes que apresentam hidrogênios ativos, como é o caso das aminas primárias, o grupo epóxi apresenta monofuncionalidade, enquanto que na reação com anidridos cíclicos, o grupo epóxido apresenta bifuncionalidade. As reações de cura são descritas através de dois mecanismos:

a) Mecanismo onde a cura ocorre através da homopolimerização do epóxido. Em geral, são usados como iniciadores ácidos de Lewis, como o trihaletos de boro ⁴⁰ e pentóxido de fósforo ou bases de Lewis como aminas terciárias⁴¹ (Figura 2).

b) Mecanismo onde os agentes de cura são co-reativos. Os reagentes atuam como co-monômeros, em geral são usadas as imidazolas^{42 43}, aminas primárias ou secundárias bifuncionais com cadeias alifáticas, etc (Figura 3).

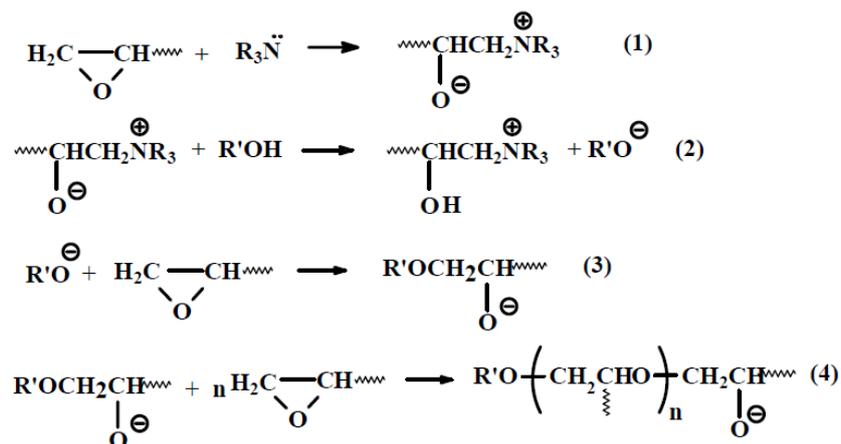


Figura 2: Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando uma base de Lewis como iniciador⁴⁴.

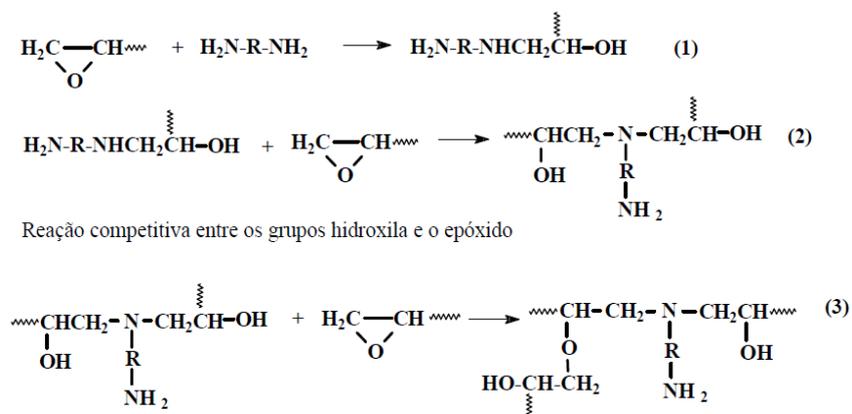
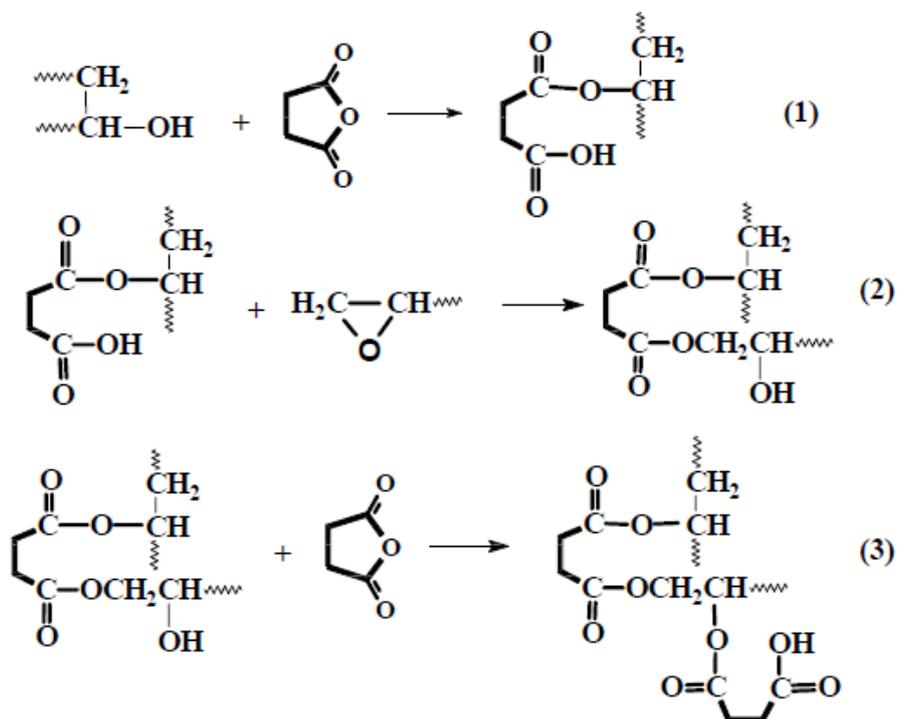


Figura 3: Mecanismo de reação de cura do sistema epóxi/amina primária^{40 44}.

Uma reação competitiva de esterificação poderia ocorrer, ao invés do grupo hidroxila reagir com o anidrido na primeira etapa, este poderia atacar o anel epóxido¹², como mostrado na Figura 4. A teoria proposta por Matejka⁴⁵, sugere que o mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária seja descrito na Figura 5.



Reação competitiva de eterificação

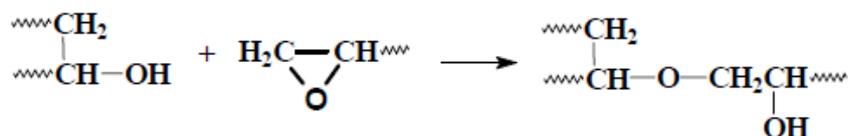


Figura 4: Mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido^{41 45}.

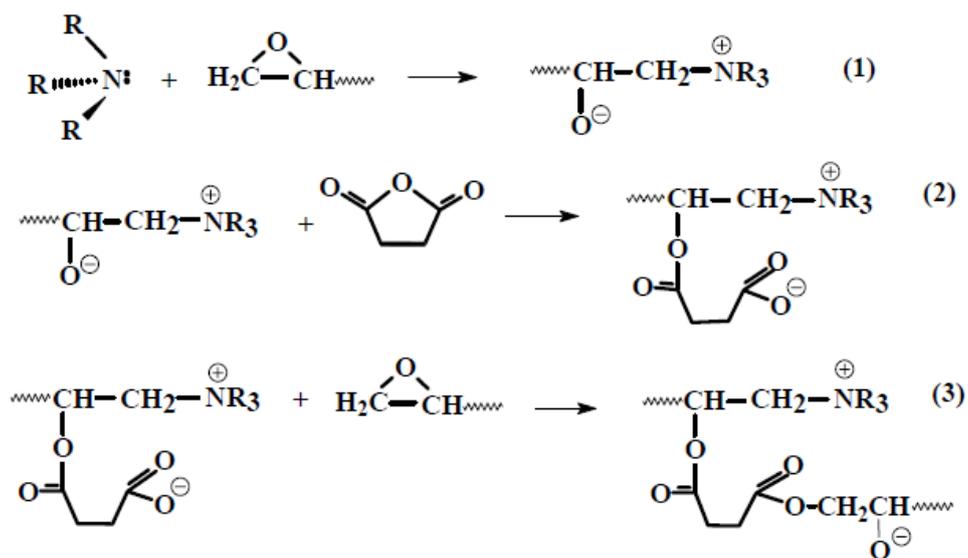


Figura 5: Mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária⁴⁵.

Diversas possibilidades de combinação entre agentes de cura e resina epóxi tornam possíveis a obtenção de vários tipos de termofixos. No entanto, quando estes materiais possuem altas temperaturas de transição vítrea e alto módulo elástico, estes apresentam baixa resistência ao impacto e tornam-se suscetíveis à fratura na estrutura. A incorporação de 5% a 10% de óleos vegetais epoxidados em formulações de resinas epóxi, proporciona uma melhora substancial da resistência ao impacto e desta forma diminui a ocorrência de fraturas. Isso ocorre pela formação de duas fases: uma rígida formada pela resina e o agente de cura, e outra maleável formada pela longa cadeia carbônica do ácido graxo ¹².

A partir de misturas do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), óleo de crambe epoxidado e DDM, Massingill e colaboradores⁴⁶ obtiveram matrizes formadas por duas fases, contendo uma matriz rígida de DGEBA/DDM e partículas do óleo epoxidado distribuídas aleatoriamente. Os valores de resistência a fratura aumentaram satisfatoriamente sem alteração significativa da temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas⁴⁶. A Figura 6 mostra esquematicamente o mecanismo de reação entre uma resina epóxi e uma diamina⁴⁷.

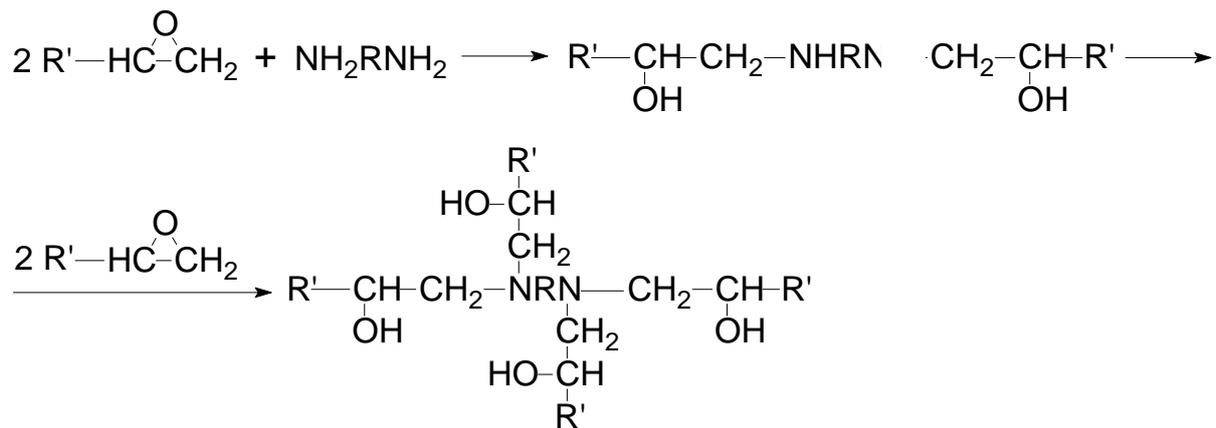


Figura 6: Mecanismo de polimerização do sistema Epóxi/Diamina⁴⁷.

As etapas de cura transformam os reagentes epoxidílicos de baixa massa molar em um material altamente reticulado com estrutura tridimensional, a qual envolve segmentos da resina e do agente de cura (ou endurecedor). Uma das aplicações industriais do sistema DGEBA/DDM curado é na encapsulação de transformadores de força a seco. O sistema curado DGEBA/DDM constitui um polímero amorfo que se encontra em seu estado vítreo à temperatura ambiente²⁵.

2.2.2 PVC

O desenvolvimento das resinas de PVC teve início em 1835, quando Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila, um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a $-13,8^{\circ}\text{C}$. A descoberta de Liebig fez-se por meio da reação do 1,2-dicloroetano com hidróxido de potássio em solução alcoólica³⁷.

Entretanto, foi um de seus alunos, Victor Regnault, o responsável pela publicação de um trabalho, em 1839, relatando a ocorrência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas seladas preenchidas com cloreto de vinila, o qual pensava-se tratar de poli(cloreto de vinila) - PVC, mas estudos indicaram tratar-se do poli (cloreto de vinilideno)^{37 48}.

O primeiro registro da polimerização do cloreto de vinila e da obtenção do PVC ocorreu em 1872. Baumann detalhou a mudança do monômero induzida pela luz para um produto sólido branco. As propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidem com as propriedades apresentadas para o PVC^{37 48}.

Em 1912, Fritz Klatte descobriu na Alemanha o procedimento básico para a produção do PVC. Klatte, descobriu os meios para a produção do cloreto de vinila por intermédio da chamada rota do acetileno, pela reação desse gás com o cloreto de hidrogênio. Descobriu ainda, em 1915, a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres por meio de iniciadores do tipo peróxidos orgânicos³⁷.

Porém, a produção comercial na Alemanha ficou limitada às várias tentativas de se construir equipamentos capazes de processar o PVC, devido à sua instabilidade térmica. Tal fato levou à suspensão da manutenção das diversas patentes editadas, tendo aberto caminho para que outras empresas passassem a tentar produzir o PVC³⁷.

Finalmente em 1926, W. Semon descobriu nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresila ou ftalato de dibutila - hoje conhecidos como plastificantes - era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível. O problema da baixa estabilidade ao calor foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica³⁷.

Com isso, deu-se início à produção comercial do PVC. Os alemães começaram a produzir nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial do PVC teve início em 1954, em uma planta construída mediante a

associação da B. F. Goodrich (EUA) e das Indústrias Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia da primeira³⁷.

O Poli (cloreto de vinila) (PVC), é um dos materiais termoplásticos mais utilizados nos dias de hoje, no qual possui uma imensa gama de aplicações como embalagens, brinquedos, isolamento de fios elétricos, roupas, móveis, artigos para decoração, materiais para construção civil e na produção de automóveis⁴⁹.

Este polímero é um termoplástico linear, rígido, no qual prevalece majoritariamente a estrutura amorfa. Dependendo da técnica empregada para a reação de polimerização, a porcentagem de cristalinidade da estrutura do PVC é alterada. A produção comercial pode atingir valores de cristalinidade de até 10% w/w, e em condições especiais de polimerização (controle de pressão e temperatura) em valores de cristalinidade de até 30%⁵⁰.

O átomo de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna a molécula polar devido à forte atração eletrostática que este átomo possui com o hidrogênio presente na molécula subsequente do PVC.

A Figura 7 mostra esquematicamente como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas.

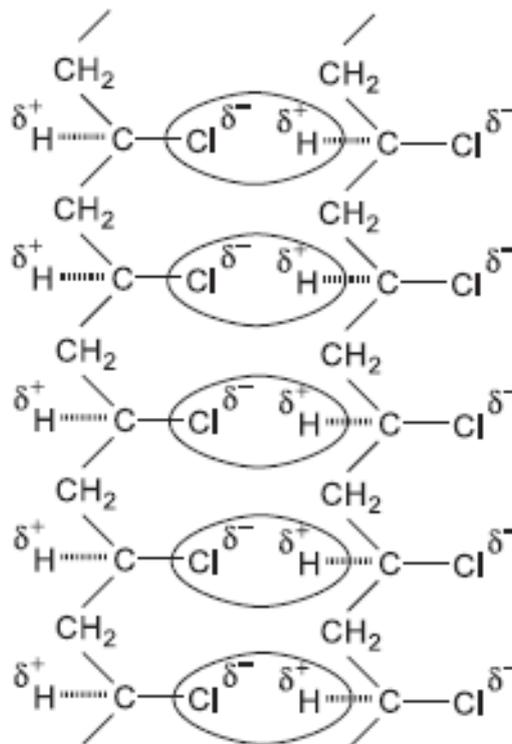


Figura 7: Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre as cadeias de PVC ³⁷.

Estas interações dipolo-dipolo propiciam um aumento da afinidade do polímero quando misturado a aditivos. Esta característica possibilita diferentes tipos de formulações por intermédio da incorporação de aditivos, ocasionando propriedades e características específicas em função das aplicações do compostos de PVC⁵⁰.

O átomo de cloro presente na estrutura do PVC faz com que o polímero apresente propriedades como resistência à propagação de chamas, destacando-se na área de construção civil, além de determinar um aumento da dureza e rigidez da macromolécula relacionada a baixa mobilidade molecular³⁷.

Contrariamente a fragilidade da estrutura original do PVC, após a incorporação de diferentes tipos de plastificantes apresenta alta flexibilidade, transparência, resistência à torção e ao rasgo, permeabilidade a gases, possibilitando a compatibilidade e boa miscibilidade com solventes ou adesivos comuns.

Essa versatilidade destacada do PVC deve-se também a possibilidade da incorporação de aditivos a fim de modificar e garantir as propriedades do produto a ser obtido. Tais aditivos são conhecidos como lubrificantes (otimização da processabilidade), os estabilizantes (aumento da resistência térmica e química durante o processamento), os pigmentos (coloração), as cargas (de preenchimento ou de reforço), os plastificantes (flexibilidade do produto final), entre outros^{37 50 51}. A incorporação destes aditivos promove a modificação de importantes propriedades do PVC.

Na área médica, cerca de 40% dos produtos feitos de plásticos são feitos de PVC⁵². Isto se dá por apresentar inúmeras propriedades atraentes para esta área como inércia química, alta transparência, facilidade de esterilização, etc⁵³.

No entanto, a rigidez ou fragilidade inerente do PVC, cuja temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 80 °C, limita a sua aplicabilidade. Esta propriedade pode ser modificada por intermédio da sua utilização combinada a diferentes quantidades de plastificantes, e estes apresentam-se disponíveis comercialmente com diferentes graus de flexibilidade (Figura 8)⁵³.

Tipo de PVC	Concentração de Plastificante (w/w)	Aplicações médicas
 Rígido	< 10%	-Recipientes -Conectores -Seringas
 Semirrígido	10 - 30%	-Bandejas -Embalagens Blister -Piso Hospitalar
 Flexível	30 - 50%	-Sacos para <u>IV</u> -Sacos para Sangue -Urologia

Figura 8: Tipos de PVC comercial de acordo com diferentes quantidades de plastificantes e aplicações médicas relacionadas⁵³.

2.2.3 Plastificantes

O primeiro registro do emprego de plastificantes em polímeros sintéticos foi em 1865, quando se adicionou óleo de caroço de algodão, mamona e rícino no nitrato de celulose. Em 1910, foi adicionado trifenilfosfato no nitrato de celulose e só em 1930, foi empregado o DOP (dioctil-ftalato) como plastificante do PVC. Hoje há mais de 600 tipos de plastificantes, no entanto, apenas 1/3 destes são comercializados ^{51 54}.

Diferentes tipos de plastificantes do PVC (ftalatos, fosfatos, trimetilatos, adipatos, citratos, etc) têm sido utilizados para melhorar a flexibilidade e processabilidade dos produtos. Além disso, compostos como antioxidantes, modificadores poliméricos, agentes de enchimento, modificadores de impacto, etc, podem também estar presentes numa formulação de PVC⁵⁵.

Em qualquer caso, um dos requisitos básicos importantes dos aditivos do PVC é a sua permanência no polímero. Uma vez que o PVC e aditivos foram misturados e processados, estes últimos deverão permanecer na matriz polimérica. No entanto, alguns plastificantes tendem a migrar do produto final a partir de PVC flexível, de diferentes maneiras³⁹.

- Através da volatilização superficial do produto feito de PVC;
- Extração ocasionada por um líquido em contato com o produto;
- Pela migração a partir do PVC sólido ou líquido viscoso;
- Sob pressão de exsudação.

O estudo da extração e migração de plastificantes no PVC é de grande importância, por diferentes razões. A extração do plastificante pode ocorrer em filmes de PVC em contato com alimentos, em sacos (*bags*) ou tubos em contato com fluidos biológicos (por exemplo sangue), ou mesmo quando brinquedos fabricados com PVC são mastigados por crianças. Em todos os casos, a presença de plastificante no material pode trazer consequências adversas, principalmente se o agente plastificante for nocivo à saúde humana⁵⁵.

A migração de plastificante de itens fabricados com plástico para a superfície pode implicar no aparecimento de falhas, ocasionando a redução de flexibilidade em algumas regiões ou como um todo, bem como a contaminação de componentes eletrônicos em contato com PVC⁵⁵.

Como exemplos, painéis de instrumentos de automóveis, apoios de cabeça e do braço são fabricados com PVC plastificado e não apresentar migração do plastificante para o revestimento de poliuretano constituintes destes componentes. O plastificante utilizado em juntas de porta não deve danificar os polímeros que fazem parte da constituição do componente, como o Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), Poliuretano (PU), etc⁵⁵.

Os plastificantes empregados em larga escala mais comuns, tanto no PVC como em outros polímeros, são os derivados de ftalatos e os adipatos⁵¹.

A classe dos plastificantes adipatos são ésteres lineares de cadeia aberta (Figura 9), e destacam-se para aplicações quando é necessária uma resistência a baixas temperaturas, como por exemplo em filmes para a área alimentícia, no caso do di(2-etilhexil) adipato (DEHA), como um dos mais importantes⁵¹.

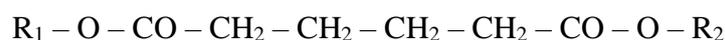


Figura 9: Representação geral da estrutura química do plastificante adipato⁵¹.

Já os plastificantes ftálicos são líquidos incolores da família dos ésteres e na grande maioria compatíveis com os polímeros vinílicos. Estes plastificantes são insolúveis em água e miscíveis em diversos solventes como óleos minerais, hexano e solventes orgânicos^{51 56}.

A Figura 10 apresenta a estrutura química base destes plastificantes. O DOP (dioctil ftalato), denominado di(2-etil-hexil) ftalato (DEHP), e o DIOP (di-isooctil ftalato), se destacam por serem de baixo custo e de grande afinidade química com polímeros como o PVC, podendo

serem utilizados em inúmeras áreas como na médica, construção civil e na área de embalagens para alimentos^{56 51 37 57}.

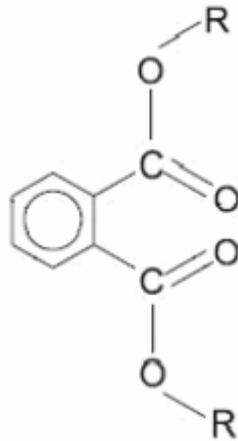


Figura 10: Representação geral da estrutura química do plastificante ftálico⁵⁷.

Estes plastificantes apresentam um excelente desempenho quando aplicados aos materiais plásticos, porém podem acarretar sérios problemas de saúde a longo prazo e durante a aplicação no processamento dos materiais⁵⁶.

Para evitar este tipo de problema, vários estudos estão sendo realizados em busca de alternativas como:

- Substituição do PVC por outros materiais como as poliolefinas, silicones e as borrachas nitrílicas⁵⁸;
- Obtenção de blendas de PVC com outros polímeros^{59 60};
- Copolimerização do PVC⁶¹;
- Emprego de aditivos alternativos como os plastificantes poliméricos que reduzem a migração do plastificante da matriz polimérica.

Os principais plastificantes poliméricos estudados são os poliésteres saturados, as borrachas nitrílicas, o poliuretano termoplástico e a poli (ϵ -caprolactona)^{62 63}.

O uso de plastificantes no PVC teve um aumento significativo nos anos 50, onde ocorreu uma maior aplicação em diversos produtos, como filmes alimentícios, mangueiras, laminados, brinquedos e calçados, sendo os da família dos ftalatos de maior uso mundial⁶⁴.

O PVC plastificado com DOP é largamente utilizado em utensílios médicos como bolsas de sangue, acessórios para diálise, cateteres, tubos intravenosos, entre outros, e evidências

científicas comprovam a possibilidade de sofrer um processo de migração do plastificante à superfície e entrar em contato com o sangue, fármacos e alimentos. Estudos realizados para analisar o comportamento destes materiais mostram que em casos em que a migração do plastificante ocorre em concentrações elevadas, pode trazer, por exemplo, prejuízos a saúde humana^{65 64 66 67 68}.

Alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, já que estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico nestes⁶⁹. Para o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão científico ligado à OMS (Organização Mundial da Saúde), o dioctil ftalato (DOP) ou di-(2-etilhexil) ftalato (DEHP) é, desde 2000, classificado como uma “substância que não pode ser considerada como causadora do câncer nos seres humanos”. Mesmo com tal recomendação, é crescente a restrição do uso desta substância como plastificante para polímeros e elastômeros pelo fato de apresentar em sua composição anéis aromáticos. A Figura 11, proposta por Leuchs apud Titow mostra a estrutura química de um ftalato entre as cadeias de PVC, na qual as cargas eletrostáticas são minimizadas pela presença do aditivo⁷⁰.

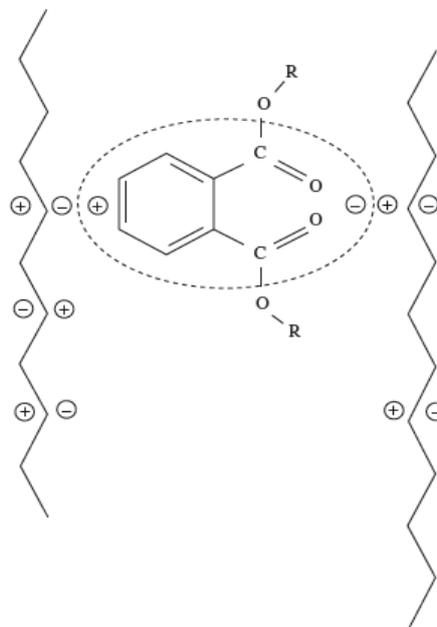


Figura 11: Representação química de um plastificante à base de ftalato sofrendo desbalanceamento eletrostático devido à eletronegatividade da cadeia do PVC⁷⁰.

Dois tipos de plastificantes são geralmente utilizados: os plastificantes primários que apresentam afinidade química com o polímero, atuando entre as macromoléculas poliméricas e

promovendo uma rápida gelificação, e os plastificantes secundários, que não apresentam afinidade química acentuada com o polímero, promovem melhor processamento do polímero e maior resistência ao impacto. Também podem servir de veículo para formação de plastissóis³⁹.

Os plastificantes são adicionados aos polímeros sintéticos para melhorar o fluxo durante o processamento. Eles também são usados para ampliar e modificar as propriedades dos polímeros naturais, auxiliando no processamento e melhorando as propriedades intrínsecas dos polímeros.

Os plastificantes apresentam-se tanto no estado líquido como no estado sólido, com baixo ponto de fusão e elevado ponto de ebulição. Quimicamente, os plastificantes estão relacionados com solventes de baixa volatilidade. Os líquidos apresentam elevada temperatura de ebulição, peso molecular médio entre 300 e 600 unidades, e cadeias de carbono lineares ou cíclicas (14-40 átomos de carbono)^{39 56}.

Em particular, os plastificantes fornecem:

- Propriedades de viscoelásticas que permitem rápida cobertura e baixa concentração de plastificante em plastissol;
- Pontos de fusão favoráveis, reduzindo os tempos de processamento e altas taxas de produção;
- Excelente resistência à oxidação;
- Excelente resistência à extração;
- Excelente resistência à abrasão³⁹.

Os plastificantes apresentam diversas classificações, podendo estes serem externos ou internos, e primários ou secundários.

Os plastificantes externos são pequenas substâncias voláteis, as quais interagem com as cadeias poliméricas. Entretanto, não ocorrem ligações químicas primárias entre o plastificante e o polímero, resultando na evaporação, migração ou extração dos plastificantes.

Já os plastificantes internos são partes integrantes das moléculas do polímero, tornando-se parte do produto seja pela formação de ligações primárias na copolimerização da estrutura do polímero ou pela ramificação com o polímero original⁷¹. Este tipo de plastificante geralmente apresenta estruturas volumosas, favorecendo a movimentação das cadeias poliméricas pelo aumento do volume livre. O aumento da mobilidade molecular ocorre pelo

afastamento das macromoléculas do polímero, reduzindo as quantidades de interações dipolo-dipolo presentes no PVC e, conseqüentemente, a redução da temperatura de transição vítrea (Tg) e o módulo elástico do polímero⁷².

Embora mais pronunciado para plastificantes internos, a forte dependência da temperatura nas propriedades finais do material é observada para ambos os tipos de plastificantes. A vantagem de utilizar os plastificantes externos em relação aos plastificantes internos é a habilidade em interagir com certas regiões ou átomos responsáveis diretamente pelas propriedades finais do produto⁷³.

Cada tipo de plastificante, utilizado isoladamente ou em combinação com outros agentes plastificantes, oferecem vantagens particulares durante o processamento ou nas propriedades finais do produto. O uso de plastificantes aumentam a flexibilidade aos polímeros rígidos, reduzindo a dureza e aumentando a resistência ao impacto, ou seja, tornando-os menos frágeis. Com a difusão das moléculas de plastificante entre as moléculas do polímero, ocorre o rompimento das ligações secundárias dipolo-dipolo e a formação de regiões com maior volume livre, promovendo assim uma maior movimentação molecular do polímero⁷³.

Os melhores plastificantes são tipicamente compostos orgânicos de baixo peso molecular em relação ao polímero para facilitar a dispersão, exibem volatilidade baixa o suficiente para evitar a rápida evaporação e perda dos efeitos pretendidos.

Os plastificantes também podem ser classificados como primária e secundária⁷⁴. Os plastificantes primários apresentam solubilidade a uma concentração elevada de polímero. Estes tipos de plastificantes agem isoladamente como o principal agente na plastificação, não sendo necessário a utilização de outro composto plastificante. O processo de gelificação do polímero ocorre rapidamente durante a faixa de temperatura do processamento sem que haja a exsudação do composto no material plastificado⁷⁴.

Já os plastificantes secundários apresentam uma menor capacidade de gelificação e compatibilidade limitada com o polímero, tornando-se necessária a incorporação de plastificantes primários para melhorar as propriedades do produto ou para reduzir o custo⁷⁵.

Os plastificantes reduzem a tensão a deformação, dureza, densidade, viscosidade e o carregamento eletrostático do polímero. Em contrapartida, ocorre o aumento da flexibilidade, resistência à fratura e constante dielétrica do polímero⁷⁶. Outras propriedades como o grau de cristalinidade, transparência óptica, condutividade elétrica, propagação de chama e resistência à degradação biológica também são afetadas⁷⁷.

2.2.3.1 Mecanismos de Plastificação

Plastificantes são definidos como solventes não voláteis que, quando adicionados aos materiais poliméricos, atuam no sentido de neutralizar as ligações secundárias, modificando as características de processamento e do produto final. A estrutura química do plastificante deve ser compatível com a do polímero a fim de permitir a difusão destas entre as macromoléculas e permanecer durante a aplicação do produto. A Figura 12 apresenta um esquema de um polímero sem e com plastificante⁵⁶.

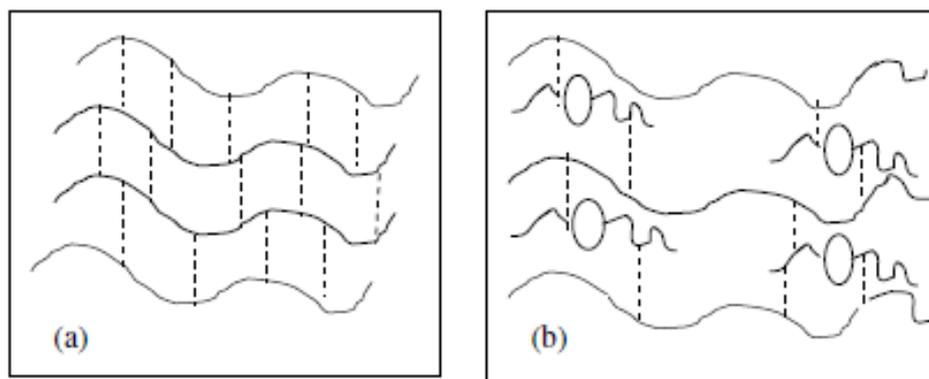


Figura 12: Esquema de forças de atração entre as cadeias poliméricas (a) sem plastificante, (b) com plastificante⁵⁶.

Os mecanismos de plastificação dos polímeros são relativamente complexos e há várias teorias que tentam elucidá-los. Dentre as mais aceitas, estão as teorias da lubrificação, do gel e do volume livre⁷⁸.

A teoria da lubrificação desenvolvida a partir do trabalho de Kirk-Patrick et al⁴⁸ está ligada à diminuição da resistência do polímero à deformação, como resultado da diminuição do atrito intermolecular existente entre os segmentos poliméricos e agindo como lubrificante facilitando o movimento das macromoléculas umas sobre as outras (lubrificação interna).

A teoria do gel desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle *apud* Rodolfo et al³⁷ propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de *van der Waals*, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação destas interações ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero. Em outras

palavras, a presença das moléculas do plastificante, em meio às cadeias poliméricas do PVC, promove a “quebra” das ligações dipolo-dipolo entre as últimas, criando novos dipolos entre o PVC¹ e o plastificante⁷⁹.

A teoria do Volume Livre permite analisar as interações entre o polímero e o plastificante que pode ser descrito como o espaço interno disponível para o movimento das macromoléculas poliméricas. Quando o polímero está a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g), há um aumento considerável do volume livre do polímero. Assim pode-se afirmar que a adição de um plastificante tem como objetivo reduzir a T_g dos polímeros e assim proporcionar maior movimentação molecular dos mesmos devido ao aumento do volume livre. Com a adição do plastificante, que normalmente é de massa molar inferior que a do polímero a ser plastificado haverá mais espaço livre entre as macromoléculas, e desta forma a T_g deste polímero diminuirá tornando o polímero muito mais flexível em temperaturas menores. Nos polímeros sem plastificante este fenômeno só ocorre com o aumento da temperatura⁶⁸.

Sendo assim, a adição de um plastificante, como mostrado na Figura 13, permite que um polímero apresente o mesmo comportamento na temperatura ambiente, quando comparado com a resina pura em temperaturas elevadas.

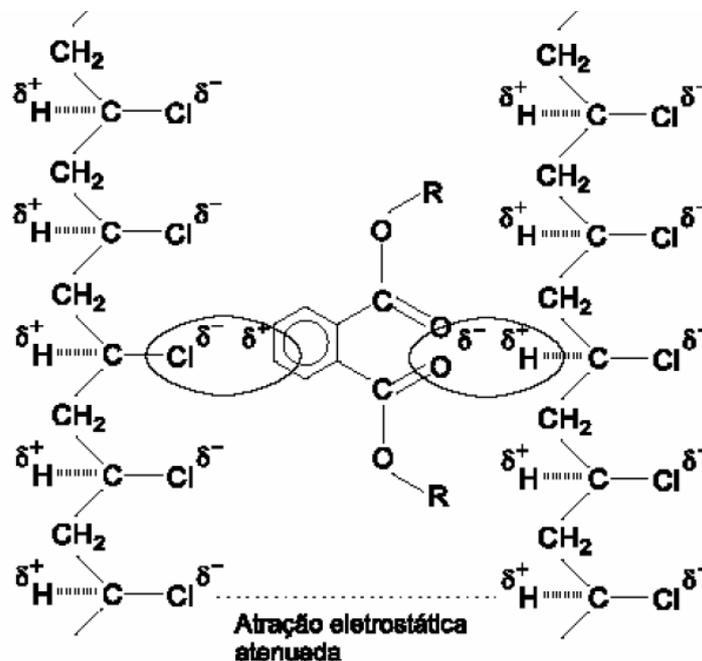


Figura 13: Esquema da atuação do plastificante na estrutura do PVC³⁷.

2.2.4 Aplicações Gerais

Os polímeros, por possuírem propriedades atrativas em relação a resistência e densidade, apresentam uma enorme gama de utilização nos mais diferentes setores. O poliuretano e seus derivados constituem uma das classes de polímeros mais versáteis da atualidade, permitindo a produção de materiais com um extenso espectro de propriedades físicas e químicas, com potencial para inúmeras aplicações⁸⁰. Os polímeros constituem uma importante classe de materiais, sendo como aditivo ou como agente substituinte^{3 20 81}.

Nas aplicações biomédicas, o PVC é principalmente utilizado como PVC flexível (P-PVC), cuja quantidade de plastificante pode atingir valores de até 50 % em peso da formulação total⁵².

O baixo custo e a facilidade na fabricação levaram a uma ampla aplicação do P-PVC em dispositivos em contato com sangue de uso único, estéril e descartável. Cerca de um terço dos dispositivos médicos descartáveis são fabricadas a partir de P-PVC, sendo estes passíveis de aplicação de uso único pré-esterelizados⁸².

A descartabilidade é uma das grandes vantagens do P-PVC, uma vez que uma única aplicação destes dispositivos médicos é fundamental para reduzir a ocorrência de doenças transmissíveis em transfusões. O P-PVC é usado também em dispositivos médicos que interagem, direta ou indiretamente, com fluidos corporais ou tecidos humanos. É largamente utilizado no armazenamento de derivados do sangue, devido ao efeito estabilizador deste material nas células vermelhas do sangue⁸³.

A vasta utilização do P-PVC em aplicações médicas acarretou em preocupações sobre o perfil de segurança deste material, fazendo com que cientistas avaliassem com precisão a sua toxicidade. O PVC é considerado inerte e listado como não carcinogênico pelas organizações ambientais e ocupacionais mais importantes como a OSHA, NIOSH, NTP dentre outras⁵³.

A toxicidade P-PVC pode ocorrer tanto a partir do polímero como do plastificante, uma vez que este material é comercialmente produzido com até 50% w/w da composição composta de aditivos. A quantidade intensa de plastificante no P-PVC levou os cientistas analisarem o papel do aditivo como uma questão extremamente importante e crítica para o perfil de segurança do material e para avaliar com precisão o seu efeito em organismos vivos e do meio ambiente⁵³.

Os plastificantes de PVC mais amplamente utilizados são ésteres de ftalato, em particular di (2-etil-hexil) ftalato (DEHP), que representam uma faixa de 40 a 50 % w/w da

massa de peças plásticas. Os ftalatos são responsáveis por 80% de toda a produção plastificante⁸⁴, sendo que o DEHP é o responsável por mais de 50% da produção mundial de ftalato⁸⁵.

Atualmente, o DEHP é considerado como o melhor aditivo para a plastificação e processamento do PVC, com custos competitivos para os fabricantes de biopolímeros. Um grave problema do DEHP, é a elevada lixiviação nos compostos de PVC quando em contato com fluidos corporais ou tecidos^{53 86}. O problema é agravado pela grande quantidade de plastificante presente no material comercial. Até agora, o uso de DEHP é regulamentada em aplicações médicas embora muitos estudos têm demonstrado sua toxicidade⁸⁷.

Até o momento, o DEHP não é considerado cancerígeno para os seres humanos exclusivamente por evidências indiretas, e seus efeitos a longo prazo ainda são incertas. Em animais de laboratório (roedores e primatas), tanto o DEHP como seu metabolito hemi-éster (mono (2 -etil-hexil) ftalato) (MEHP) produziram efeitos tóxicos em vários sistemas de órgãos, incluindo o fígado, o trato reprodutivo (testículos, ovários), rins, pulmões, e o coração ⁸⁷.

As alternativas ao uso do DEHP precisam manter as características de alto desempenho na plastificação e processamento de PVC e não induzir efeitos adversos sobre organismos vivos. Ftalatos contendo diferentes substituintes alifáticos foram analisados primeiro, devido às suas semelhanças estruturais com DEHP. Seu perfil de segurança é ainda mais incerto do que o DEHP, uma vez que têm sido menos estudados^{53 88}. Em geral, diferentes plastificantes não podem ser considerados como alternativas válidas ao DEHP em outras aplicações no P- PVC, tais como em brinquedos. No entanto, a descrição dos ftalatos mais promissores é relatado nesta análise para proporcionar uma perspectiva exaustiva sobre as alternativas de plastificantes DEHP. O desenvolvimento de plastificantes alternativos, tanto para a substituição do DEHP, quanto para os demais plastificantes que utilizam ftalato em sua composição, a fim de reduzindo a capacidade de lixiviação sem a perda do desempenho, apresenta-se grande importância⁵³.

Estudos de plastificantes de origem natural reduz as preocupações relacionadas à sua biocompatibilidade, mas hoje em dia é prejudicado por razões econômicas. Resíduos e recursos renováveis poderiam fornecer plastificantes baratos e seguros, como a melhor solução para as preocupações sobre o P-PVC^{53 55}.

As excelentes performances do DEHP na plastificação e processamento do PVC levou cientistas a investigar primeiro a classe de ftalatos como um recurso de plastificantes alternativos. A estratégia foi ajustar a natureza química das cadeias laterais do alquil de forma

a reduzir a lixiviação dos plastificantes para o meio circundante. As principais preocupações persistem e estão relacionados com o perfil toxicológico destes aditivos, uma vez que o seu comportamento, provavelmente seria semelhante ao do DEHP⁵³.

De fato, a legislação atual limita estritamente o uso de ftalatos nas aplicações importantes, tais como brinquedos e produtos de cuidados para crianças. Ftalatos de alto peso molecular, tais como o di-isononil ftalato (DINP), di-iso decil ftalato (DIDP) e di-n-octil ftalato (DNOP) são permitidos em concentrações inferiores a 0,1% em massa de material plastificado apenas em artigos infantis que não podem ser colocados na boca. Baixo peso molecular, incluindo os ftalatos (2-etil-hexil) ftalato (DEHP), di-n-butil ftalato (DBP) e butil-benzil ftalato (BBP) não são mais permitidas como plastificantes em qualquer tipo de brinquedos⁵³.

Derivados de citratos são uma classe de plastificantes atraente, uma vez que são obtidas a partir de ácido cítrico, um metabólito comum de plantas e animais. Citratos são relativamente caros e não apresentam quaisquer vantagens técnicas que se destaque em relação aos plastificantes derivados de ftalato⁵³. No entanto, sua origem natural e performance em geral, levou os cientistas a avaliar a sua viabilidade na substituição DEHP no P-PVC. Na verdade, eles já estão disponíveis há anos como plastificantes em dispositivos médicos, especialmente para sacos de armazenamento de sangue. Devido à sua estrutura alifática contendo três sítios funcionais carboxílicos passíveis de esterificação, uma ampla variedade de ésteres de citrato foi desenvolvida. Os citratos, que têm sido amplamente utilizados na produção de dispositivos médicos de PVC livres de DEHP sob o nome comercial de Vertellus Citroflex®. Citroflex A-4, um citrato de acetiltri-n-butil (ATBC), consiste em citrato com três grupos butila ligadas ao éster e um grupo acetil ligado ao grupo hidroxila terciário (Figura 14)⁵³.

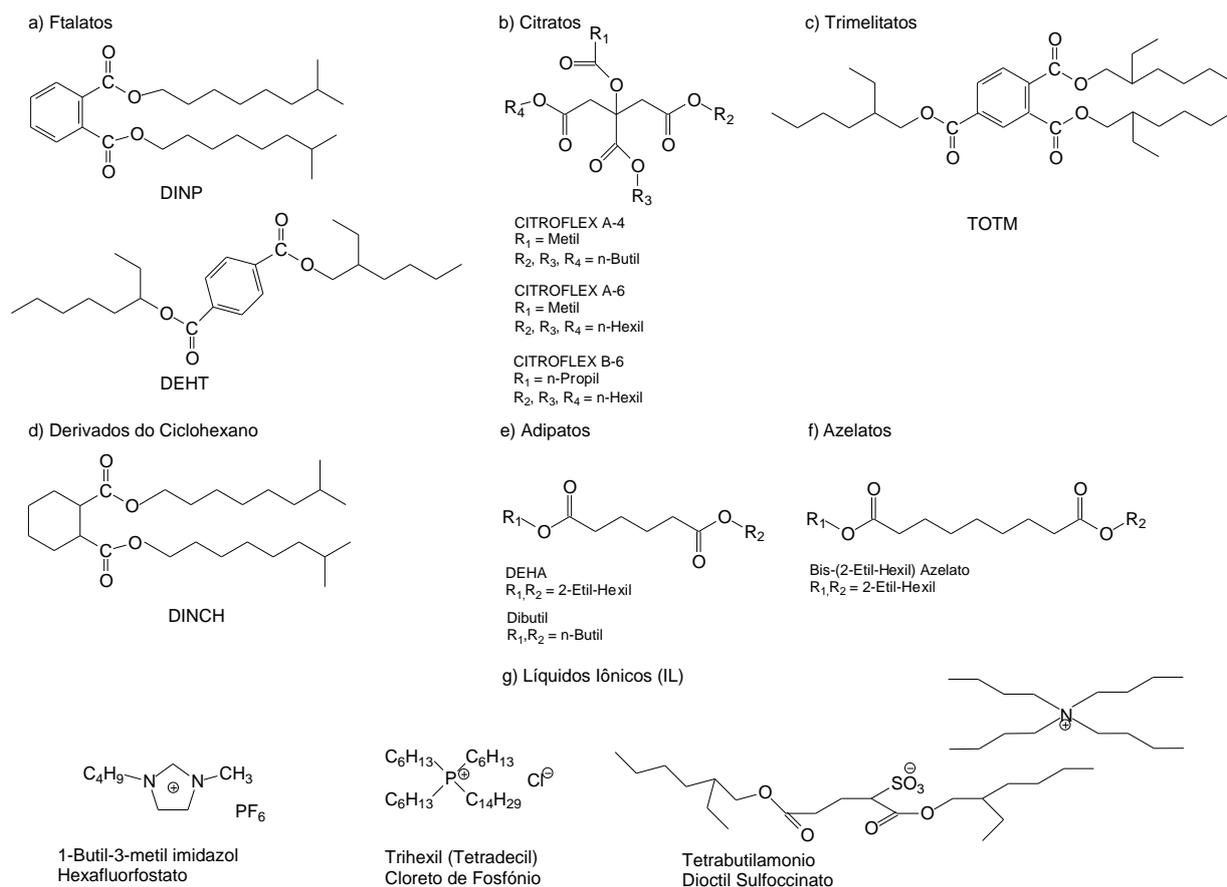


Figura 14: Estrutura química de plastificantes de baixo peso molar alternativos aos ftalatos⁵³.

2.2.5 Polímeros Alternativos ao PVC

Uma das formas alternativas utilizadas para minimizar a utilização do PVC é a possibilidade de substituí-lo por outros polímeros que apresentem propriedades semelhantes com ou sem aditivos. A necessidade de reduzir a utilização de aditivos, como plastificantes, através da substituição de compostos poliméricos é algo de grande valia, visando a redução na ocorrência de intoxicação provocada por estes, principalmente no que diz respeito a área médica. Além disso, ocorreria uma redução na emissão de substâncias cancerígenas, tais como monômero de cloreto de vinilo e dicloreto de etileno, produzidas durante a fabricação do PVC, e dioxinas e ácido clorídrico formados durante a combustão dos resíduos de PVC⁸⁹.

A substituição do PVC representa-se como uma tarefa desafiadora, pelo fato de que a boa performance aliada ao baixo custo deste polímero mostra-se atraente ao mercado consumidor. Qualquer alternativa do uso de diferentes materiais deve proporcionar um desempenho semelhante a um custo total comparável aos produzidos com PVC. Dentre os

requisitos que o composto polimérico substitutivo deverá apresentar, destacam-se ser intrinsecamente flexível, biocompatível e inerte durante o processo de esterilização⁵³.

Dentre os possíveis polímeros considerados alternativos ao PVC, destacam-se o copolímero de etileno - acetato de vinila (EVA), poliolefinas, poliuretanos e silicones (Figura 15).

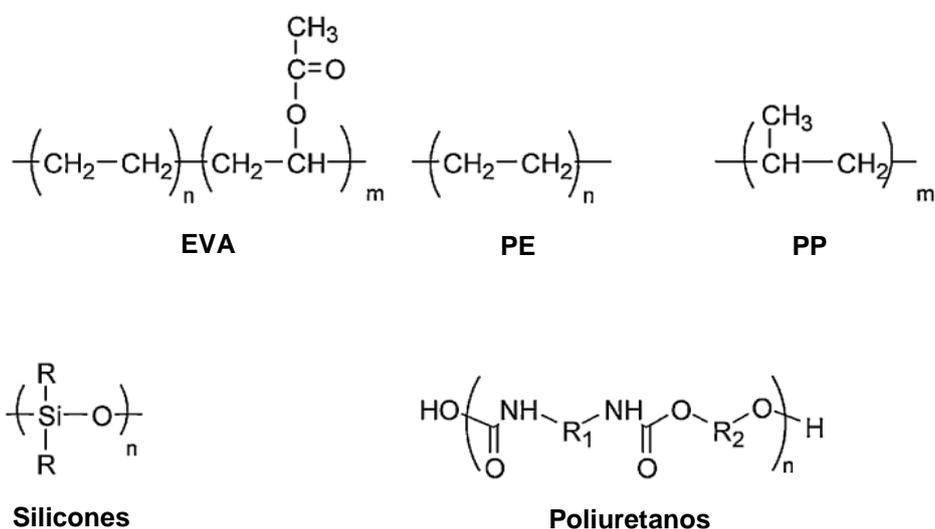


Figura 15: Estruturas químicas dos polímeros alternativos ao PVC plastificado⁵³.

Embora a maioria destes polímeros desempenhem eficiência semelhante ao PVC plastificado, o custo é o maior problema para a substituição. A Tabela 3 mostra as vantagens, desvantagens e toxicidade dos polímeros mencionados.

Tabela 3: Características dos polímeros estudados⁵³.

Polímeros Alternativos	Vantagens	Desvantagens	Toxicidade
EVA	<p>Biocompatível</p> <p>Boa flexibilidade</p> <p>Não necessita de plastificante</p> <p>Resistente a radiação UV</p> <p>Boa Durabilidade</p> <p>Capacidade de manter as propriedades ao longo tempo</p>	<p>Uso de conector de PVC-DEHP, expondo os pacientes ao DEHP</p>	<p>----</p>
PE	<p>Inerte</p> <p>Biocompatível</p> <p>Baixo custo</p>	<p>Necessita de estabilizantes</p>	<p>Sem dados sobre os efeitos de longa duração em humanos</p>
PP	<p>Biocompatível</p> <p>Alta transparência</p> <p>Boa propriedade de barreira</p> <p>Alta resistência a flexão</p> <p>Baixo custo</p>	<p>Necessita de estabilizantes</p>	<p>Sem dados sobre os efeitos de longa duração em humanos</p>
Silicone	<p>Biocompatível</p> <p>Boa Durabilidade</p> <p>Boa estabilidade térmica</p> <p>Baixa tensão superficial</p>	<p>Alto custo</p>	<p>Sem dados sobre perda de massa cefálica, pulmonar, etc depois da implantação em ratos.</p> <p>Sem dados sobre os efeitos de longa duração em humanos</p>
PU	<p>Biocompatível</p> <p>Boa Durabilidade</p> <p>Capacidade de ser esterilizado por óxido de etileno e radiação γ</p> <p>Baixo grau de trombogenicidade</p> <p>biodegradável</p>	<p>Alto custo</p>	<p>----</p>

O EVA compreende os copolímeros de etileno e acetato de vinila cujas composições das unidades monoméricas são variadas. A combinação dos monômeros resultam em diferentes características do material polimérico, apresentando assim inúmeras aplicações. De fato, o polímero apresenta características proeminentes, tais como boa flexibilidade, resistência à radiação UV, durabilidade e capacidade de reter as suas propriedades ao longo do tempo⁵².

A flexibilidade oriunda dos produtos à base de EVA, depende da concentração do comonômeros de acetato de vinila e não requer a adição de agentes plastificantes. Desta forma, eles podem ser utilizados para embalagem e administração de fluidos lipofílicos. Este material foi aprovado para recipientes de armazenamento de sangue, embora tenha demonstrado ser mais adequado em aplicações como dispositivos de administração parenteral e enteral⁵².

No entanto, a liberação de plastificantes é também encontrado com os dispositivos comerciais baseados em EVA, uma vez que estes são normalmente montados com conectores feitos em PVC-DEHP. Kambia et al.⁹⁰ investigou a exposição das crianças ao DEHP de kits de perfusão durante a nutrição parenteral de longo prazo contendo emulsões lipídicas. Este estudo revelou a liberação constante de DEHP a partir de sacos de EVA com conexões de PVC- DEHP e um aumento linear da lixiviação DEHP na saída da tubulação.

Enquanto o EVA mostrou-se como uma provável alternativa para o PVC, a concepção do design do dispositivo médico deve também levar em conta a segurança dos componentes adicionais⁹⁰.

As poliolefinas são, atualmente, os materiais mais utilizados no mundo para a fabricação de artefatos poliméricos, devido à sua relação custo, durabilidade e processamento. As propriedades mecânicas das resinas são diretamente dependente do método e das condições de síntese como temperatura , pressão e o tipo de catalisador utilizado⁵⁶.

A inércia das poliolefinas é adequada para aplicações que exigem as normas de segurança que vão desde produtos como embalagens para alimentos a próteses ortopédicas. As modificações na estrutura do polímero promovem ao produto final a flexibilidade semelhante ao P-PVC sem a necessidade de plastificantes⁵³.

No entanto, as poliolefinas comerciais necessitam da adição de estabilizantes antioxidantes para manter as suas características físico-químicas durante o processamento e aumentar o tempo de vida dos produtos. Da mesma forma que os artefatos de PVC apresentam a problemática da migração do plastificante, a extensão da migração de antioxidantes e produtos de baixo peso molecular presentes nas poliolefinas também se mostram preocupantes⁵³.

Neste momento, a maioria dos estudos têm se dedicado ao uso de poliolefinas em embalagens de alimentos⁹¹, enquanto há pouca informação disponível sobre o impacto desses materiais no ramo da medicina^{92 93}. O uso de antioxidantes em produtos destinados a aplicações de contato em seres humanos é estritamente regulado por questões de saúde e testes de toxicidade obrigatórios exigidos por autoridades e governos^{94 95}.

Pesquisa vem concentrando esforços no estudo de antioxidantes naturais (biológicos) e em reduzir a lixiviação de aditivos através da incorporação adequada destes na matriz polimérica⁹⁴, o que representaria uma questão altamente decisiva para a substituição do P-PVC por olefinas.

O avanço da tecnologia dos catalizadores metallocênicos tem levado ao desenvolvimento de materiais de poliolefina ainda mais barato⁹⁶. Pela tecnologia de metalloceno, é possível obter o polímero com uma arquitetura molecular precisa e uma distribuição de peso molecular estreita. Um bom controle das propriedades finais do material permitiria a preparação de poliolefinas com uma melhor flexibilidade sem o uso de plastificantes tóxicos. O principal inconveniente destes materiais é a sua origem petroquímica e sua disposição^{96 97}.

Os diferentes tipos de polietileno (PE) são resinas termoplásticas, inertes, biocompatíveis e não tóxico⁹¹. Além destas características, destacam-se a flexibilidade, custos, fácil processamento e compatibilidade com outros diversos polímeros. A utilização deste tipo de material vai desde a indústria de embalagens a utilização de compósitos na área biomédica.

Em relação a infusão, blendas co-extrudadas de PE e P-PVC são produzidas a fim de reduzir a rigidez e opacidade do PE. O alto grau de cristalinidade no caso do PE de alta densidade proporciona ao produto translucidez ou opacidade, característico de polímeros semicristalinos. Desta forma, a inércia química proveniente do PE (revestimento externo) combinada com a flexibilidade do P-PVC mostra-se atraente para a produção de dispositivos médicos⁹³.

No entanto, mais uma vez, estudos demonstram que a co-extrusão de P-PVC/PE apresentam níveis de plastificante lixiviados comparáveis aos de PVC puro, quando submetidos ao contato com emulsões lipídicas, promovendo assim a extração do composto^{93 98 99}. Loff et al. compararam os desempenhos do PE puro, PVC puro e dispositivos produzidos por co-extrusão de PVC/PE. Os autores demonstraram que o produto co-extrudado apresenta-se mais seguro⁹³. Estas observações foram confirmadas posteriormente pelos mesmos autores, mediante comparação da toxicidade do PVC em relação aos dispositivos médicos produzidos somente

com PE. A metodologia empregada foi a administração de emulsão lipídica continuamente durante 3 semanas para coelhos, utilizando sistemas de infusão de PVC ou PE. O grupo submetido ao sistema utilizando dispositivos de PVC apresentaram múltiplas consequências após exposição ao material, enquanto que o grupo submetido ao PE, somente efeitos secundários foram detectados¹⁰⁰.

Outro polímero frequentemente estudado para a substituição do P-PVC é o Polipropileno (PP). Este polímero é um termoplástico com excelentes características no que diz respeito a transparência, boa propriedade de barreira e elevada resistência à flexão, fazendo com que estes tornem-se adequados a aplicações médicas. Tais aplicações incluem tubos, sacos e (especialmente na Europa) nutrição parenteral e filmes de diálise¹⁰¹. A resistência relacionada a processos que envolvam irradiação é relativamente pobre, devido à presença de átomos de carbono terciários, promovendo uma maior facilidade na formação de radicais livres na cadeia principal do polímero. Desta forma, a necessidade de adicionar a formulação do PP aditivos como antioxidantes e inibidores de radicais livre provenientes da degradação oxidativa faz-se necessária. Desta forma, os perfis de segurança na utilização do PP relacionados a lixiviação destes aditivos são questões a serem resolvidas para o uso seguro do PP em aplicações médicas¹⁰¹.

Existe ainda uma classe de polímeros, na qual a unidade monomérica, em sua cadeia principal, é composta por átomos de silício e oxigênio dispostos alternadamente chamados de polisiloxanos. Na cadeia lateral, os átomos de silício estão geralmente ligados a grupos orgânicos (por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos).

Atualmente, este tipo de polímero é uma das classes mais exaustivamente testada e amplamente utilizada em biomateriais, devido à sua biocompatibilidade intrínseca e estabilidade. Propriedades tais como estabilidade térmica, baixa tensão superficial e a hidrofobicidade faz com que os polisiloxanos sejam considerados como excelentes materiais para a produção de cateteres e outros dispositivos médicos⁹⁵. Eles têm sido aplicados com sucesso em cateteres de curta e longa permanência, máquinas de diálise e oxigenadores de sangue¹⁰².

Cateteres e tubos de polisiloxano são considerados mais estáveis do que aqueles feitos de PVC, fazendo deste uma proposta como um dos polímeros alternativos mais adequados para a produção de dispositivos médicos com período de exposição curto^{103 104}.

Os poliuretanos (PU) são uma família de polímeros sintéticos obtidas por meio da reação de poliadição entre um di-isocianato com um poliol na presença de um catalisador. Utilizando diferentes estruturas referentes a estes dois componentes, é possível obter uma ampla gama de produtos cujas propriedades finais estão relacionadas com as estruturas químicas características dos monômeros.

Da mesma forma que os polisiloxanos, poliuretanos possuem uma maior durabilidade do que o PVC, sendo assim excelentes alternativas em relação ao PVC, na produção de dispositivos médicos usados em longos tempos de serviço. Vários trabalhos têm relatado estudos comparativos sobre a durabilidade de dispositivos de PVC, PU e polisiloxanos.

Todos os pesquisadores concordaram que ocorre um melhor desempenho de tubos feitos de PU e silicones em relação a seus homólogos de PVC, enquanto que dados conflitantes foram obtidos por comparação entre a durabilidade dos polisiloxanos com o PU ^{105 106 107}.

Os poliuretanos têm sido propostos como uma alternativa válida ao PVC nas bolsas de sangue, principalmente devido ao seu baixo grau de trombogenicidade e capacidade de ser esterilizada por qualquer óxido de etileno e por irradiação γ , sem qualquer degradação apreciável ¹⁰⁸. Os dados de toxicidade de poliuretanos são hoje limitados e, principalmente, sobre a exposição e produção de espumas. Os potenciais efeitos à saúde devido ao uso de PU em dispositivos médicos não foram totalmente avaliados, tornando necessário a investigação mais aprofundada sobre possíveis aplicações⁵³.

Ao final desta vasta possibilidade de aplicações, potenciais polímeros substituintes do PVC plastificado na área médica, Corrêa et. al¹⁰⁹ descrevem que polímeros como PU, PVC, EVA e silicones vem se destacando na indústria calçadista. Neste setor, a utilização dos polímeros proporciona ao produto final características diferenciadas se comparadas aos calçados confeccionados em couro¹⁰⁹. Alguns polímeros utilizados para confecção de calçados devem ser termofixos (ligações cruzadas entre as macromoléculas) a fim de não escoarem sob as tensões imposta pelo uso¹¹⁰.

2.3 MATERIAIS BALÍSTICOS

As blindagens empregadas como proteção contra o impacto de projéteis de armas de fogo são denominadas “blindagens balísticas”. O termo “blindagem balística” também é empregado para proteção de estilhaços provenientes de armas de fogo. Estilhaços são

fragmentos de material com elevada energia cinética oriundos da detonação de um artefato explosivo ou da quebra de um alvo pelo impacto do projétil¹¹¹.

Os materiais produzidos para proteção (blindagem) são dispositivos projetados para impedir a penetração de agente em um alvo. Qualquer material poderá ser empregado como blindagem, desde que apresente características que permitam a absorção a energia de impacto¹¹¹.

Em relação a obtenção de materiais com foco na proteção balística, inúmeras pesquisas com o objetivo de produzir polímeros com maior resistência à tração e módulo de elasticidade foram realizadas na década de 60¹¹².

As poliamidas e os poliésteres representavam os maiores avanços em termos de fibras sintéticas pelo fato de apresentarem cadeias moleculares flexíveis, facilitando o grau de orientação pelo estiramento da fibra após a fiação em fusão¹¹².

Em 1965, um método para a produção de polímeros com cadeia linear estendida foi desenvolvido por cientistas da empresa DuPont, que observaram que o polímero poli-p-benzamida formava soluções líquidas cristalinas devido à simples repetição de sua estrutura molecular. Este desenvolvimento, que permitiu a obtenção linear dos anéis benzênicos, abriu caminho para a formulação atual da poliaramida. As moléculas de poliaramida, desta maneira, ficam naturalmente estendidas, tomam a forma de um bastão e originam ótimas fibras¹¹².

Existem vários tipos de poliaramidas, que, usualmente, são divididas pelo modo como os grupos amida se ligam com as posições dos anéis aromáticos. Dentre elas, destaca-se as para-aramida (Figura 16) que características como baixa densidade, baixa condutividade elétrica, alta resistência química, excelente estabilidade dimensional, resistência à chama e, em especial, elevada resistência à tração¹¹³.

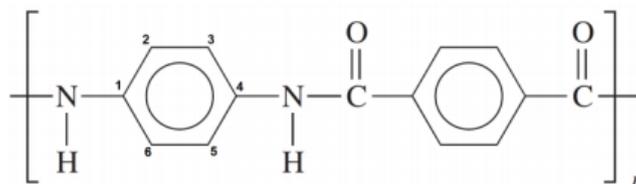


Figura 16: Estrutura da para-aramida¹¹⁴.

Deste modo, este material é aplicado principalmente em equipamentos de proteção balística, vestuário para resistir a elevadas cargas abrasivas e altas temperaturas, cordas, freios, etc¹¹³.

Outro polímero que se destaca em relação a proteção balística é a resina epóxi. Os epóxis estão enquadrados na classe dos polímeros termofixos (ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes). As moléculas com anel C-O-C rígido são a base de sua formação. Essas moléculas são polimerizadas pela ação de agentes de cura com a finalidade de iniciar e propagar o processo de reticulação¹¹⁵.

Dentre suas principais características, destacam-se a excelente combinação das propriedades mecânicas, estabilidade dimensional, excelente resistência à corrosão e baixo custo¹¹⁶. A aplicação das resinas epóxi utilizados na proteção balística em compósitos reforçados com fibras, onde a matriz (resina) influencia de forma significativa o desempenho da estrutura balística, mesmo que a quantidade de matriz presente em tais compósitos seja pequena (de 20 a 25% em volume). A presença da matriz tem o notável efeito de apresentar grande resistência ao movimento das fibras, mantendo-os unidos e aumentando consideravelmente a resistência a ruptura¹¹⁷.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho visa a obtenção de polímeros e plastificantes derivados do óleo de soja e do seu biodiesel epoxidados, utilizando anidrido succínico (ASUC) / 2-Metil Imidazol (2MI) e 4,4-diaminodifenilmetano (DDM).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a obtenção dos polímeros e plastificantes a base do óleo de soja e seu biodiesel epoxidados, são objetivos específicos deste trabalho:

- Produzir o Biodiesel do óleo de soja;
- Epoxidar o óleo de soja e seu Biodiesel;
- Caracterizar os produtos obtidos na transesterificação e epoxidação por RMN ¹H, FTIR e GPC;
- Realizar o estudo cinético da polimerização por DSC;
- Calcular os parâmetros cinéticos da polimerização;
- Caracterizar os produtos por RMN ¹H, GPC e FTIR;
- Caracterizar o comportamento térmico por TGA;
- Incorporar os Plastificantes no PVC;
- Realizar o estudo de Envelhecimento Acelerado por Calor e Dimensional;
- Determinar a Dureza Shore A;
- Caracterizar o comportamento visco-elástico por DMA;
- Comparar os diferentes plastificantes em relação ao plastificante DOP;
- Evidenciar características de blindagem balística dos polímeros.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os sistemas utilizados neste trabalho foram estudados com o objetivo de produzir produtos de aplicações distintas, tendo como a finalidade a substituição de plastificantes comerciais, polímeros para indústria calçadista e para proteção balística. A ordem dos reagentes utilizados e os procedimentos experimentais estão disposto de acordo com as etapas do projeto.

4.1 MATERIAIS

O óleo utilizado no trabalho foi o óleo de soja marca Soya comercializado pela Bunge C.O. (São Paulo, Brasil) para fins alimentícios.

Na etapa de transesterificação, foram utilizados metanol (CH_3OH 99,9% P.A.), hidróxido de potássio (KOH 85% P.A.) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 98% P.A.) marca Synth (São Paulo, Brasil).

Na etapa de epoxidação, foram utilizados peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30% w/w) marca Synth (São Paulo, Brasil) e ácido fórmico (HCOOH 85% P.A) marca Dinâmica (São Paulo, Brasil).

A purificação dos materiais epoxidados foi feita utilizando água destilada produzida no laboratório, carbonato de sódio (Na_2CO_3 99% P.A.) marca Synth (São Paulo, Brasil) na forma de solução aquosa (10% m/v) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 99% P.A.) marca Dinâmica (São Paulo, Brasil).

Na etapa de polimerização, foram utilizados anidrido succínico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 99% P.A.) da empresa Merck (Rio de Janeiro, Brasil), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 99% P.A.) da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e 4,4' diaminodifenilmetano ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 99% P.A.) comercializada pela Aralsul (Porto Alegre, Brasil).

Na produção de laminados de Poli(cloreto de vinila) ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), foram utilizados a resina SP1000K75 da empresa Braskem (Porto Alegre, Brasil), ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 98%) marca cosmoquímica (São Paulo, Brasil), estabilizante térmico Plastabil®, marca Inbra (São Paulo, Brasil) e di-octil ftalato (DOP) ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 99% P.A.) marca Braskem (Porto Alegre, Brasil).

As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foram feitas utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3 99,8% P.A.) com tetrametilsileno (0,03% w/w) da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

4.2 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental divide-se basicamente em duas partes: a primeira referente às modificações químicas dos materiais de partida utilizados no trabalho e a segunda a obtenção dos produtos obtidos a partir dos diferentes tipos de sistemas estudados.

4.2.1 Transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada utilizando a metodologia TDSP¹, onde são feitas duas catálises, básica e ácida, consecutivamente. Em um reator, foi adicionado o óleo de soja e aquecido à temperatura de 65°C sob agitação/refluxo constante. Após estabilizar a temperatura, foi adicionado uma solução de metanol e hidróxido de potássio previamente preparada, sendo esta a espécie ativa responsável pela catálise básica, realizada durante 1 hora.

A razão molar óleo:álcool foi de 1:12. A segunda etapa foi a catálise ácida, na qual foi adicionado uma solução de ácido sulfúrico em metanol com duração de 1 hora e 30 minutos, permanecendo a temperatura de 65°C.

A mistura foi resfriada a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e as fases separadas por decantação. A fase inferior, composta por glicerol e sal (sulfato de potássio) foi descartada adequadamente e a superior, composta por uma mistura de ésteres-metílicos (biodiesel) e metanol, foi purificada e concentrada nas etapas posteriores.

A purificação do biodiesel foi feita pela extração do solvente (metanol) utilizando rotavapor a 80°C e sucessivas etapas de lavagens com água destilada a fim de remover traços de glicerol e sal. Após a purificação, o produto permaneceu por aproximadamente 14 horas em sulfato de sódio anidro para a remoção de traços de água decorrentes das lavagens. A remoção do sulfato de sódio foi feita por filtração a vácuo e por gravidade.

4.2.2 Epoxidação

Foram adicionados em um reator o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio adicionado gota a gota à temperatura ambiente sob agitação e refluxo constante. O sistema foi aquecido a temperatura de 60°C para a formação do ácido perfórmico. Em seguida, foi adicionado lentamente (aproximadamente 1 minuto e 30 segundos) o composto a ser epoxidado, biodiesel ou óleo de soja, mantendo a temperatura de 60°C durante 2 horas. A proporção molar utilizada de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações foi de 20/2/1².

Ao finalizar a reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente em água corrente e as fases separadas por decantação. A fase inferior (fase aquosa) foi descartada adequadamente.

A purificação da fase superior (orgânica) foi realizada utilizando água destilada e solução aquosa de carbonato de sódio 10% m/v. No caso do biodiesel, foi adicionado 20mL de água destilada e, após seu descarte, feito a medição de pH. Caso apresentasse pH ácido, 10mL da solução de carbonato de sódio era adicionada ao composto. Após o pH ser ajustado em torno de 7, os produtos foram transferidos para um erlenmeyer no qual foi adicionado o sulfato de sódio anidro, permanecendo por 14 horas. A remoção do sulfato de sódio foi feita por filtração a vácuo e por gravidade. O processo de purificação foi oneroso para o epóxido oriundo do óleo soja em comparação ao biodiesel, necessitando de mais tempo para a separação de fases.

4.2.3 Preparação das Amostras

A preparação das amostras segue uma sequência, onde foram preparadas as amostras utilizando o DDM como iniciador/reticulante e depois as amostras utilizando ASUC como reticulante e 2MI como iniciador. A produção dos plastificantes não será detalhada por motivos de sigilo de patente. A Tabela 4 apresenta as frações molares dos sistemas OSE/DDM e BDES/DDM utilizadas neste trabalho.

Tabela 4. Frações molares dos sistemas B e D.

Legenda: B (OSE/DDM), D (BDES/DDM), OSE (óleo de soja epoxidado), BDES (biodiesel epoxidado), DDM (4,4' diaminodifenilmetano).

Sistema B			Sistema D		
Amostra	X _{OSE}	X _{DDM}	Amostra	X _{BDES}	X _{DDM}
B1	0,80	0,20	D1	0,80	0,20
B2	0,75	0,25	D2	0,75	0,25
B3	0,67	0,33	D3	0,67	0,33
B4	0,50	0,50	D4	0,50	0,50
B5	0,33	0,67	D5	0,33	0,67
B6	0,25	0,75	D6	0,25	0,75
B7	0,20	0,80	D7	0,20	0,80

As amostras foram preparadas em tubos de ensaio em pequenas quantidades sob agitação magnética e temperatura de 90°C (temperatura de fusão do DDM). Após a homogeneização, foram pipetadas amostras de 5 a 10mg em panelinhas e para as análises de DSC. A Tabela 5 mostra as frações molares dos sistemas A (OSE:ASUC) e E (BDES:ASUC), utilizando a fração molar de 4×10^{-3} do 2MI constante.

Tabela 5. Frações molares dos sistemas A e E.

Legenda: A (OSE:ASUC), E (BDES:ASUC), OSE (óleo de soja epoxidado), BDES (biodiesel epoxidado), ASUC (anidrido succínico).

Sistema A			Sistema E		
Amostra	X _{OSE}	X _{ASUC}	Amostra	X _{BDES}	X _{ASUC}
A1	0,80	0,20	E1	0,80	0,20
A2	0,75	0,25	E2	0,75	0,25
A3	0,67	0,33	E3	0,67	0,33
A4	0,50	0,50	E4	0,50	0,50
A5	0,33	0,67	E5	0,33	0,67
A6	0,25	0,75	E6	0,25	0,75
A7	0,20	0,80	E7	0,20	0,80
A8	0,17	0,83	---	---	---
A9	0,14	0,86	---	---	---
A10	0,12	0,88	---	---	---
A11	0,11	0,89	---	---	---
A12	0,10	0,90	---	---	---
A13	0,09	0,91	---	---	---
A14	0,08	0,92	---	---	---
A15	0,04	0,96	---	---	---

A preparação das amostras e das panelinhas foi feita de forma semelhante aos outros sistemas, porém a temperatura utilizada foi 140°C (temperatura de fusão do anidrido).

4.2.4 Plastificação do PVC

O plastificante foi incorporado no PVC utilizando um misturador (Figura 17) desenvolvido no Instituto Federal do Rio Grande do Sul.



Figura 17: Misturador utilizado na preparação das amostras de PVC.

A resina de PVC foi introduzida no misturador juntamente com o estabilizante térmico a fim de não degradar o PVC. Após 20 minutos de agitação, a mistura aquecida pelo atrito (aproximadamente 40°C), recebe o ácido esteárico, o OSE (plastificante secundário) e o plastificante produzido, permanecendo por 8 minutos sob agitação até completa homogeneização. A massa polimérica é retirada do recipiente e laminada no misturador de rolos previamente aquecido a 120°C por 15 minutos até sua fusão completa e resfriada a temperatura ambiente.

As composições utilizadas nas amostras para avaliar o comportamento do plastificante estão demonstradas na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6: Composições utilizadas nas amostras de PVC (em php).

Amostra	Zref	Z1	Z2	Z3	Z4
PVC	100	100	100	100	100
OSE	10	10	0	10	10
DOP	100	0	0	0	0
Plastificante 1	0	100	100	0	0
Plastificante 2	0	0	0	100	0
Plastificante 3	0	0	0	0	100
Ácido esteárico	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Estabilizante térmico	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

4.2.5 Síntese dos Polímeros

Com o intuito de realizar a etapa de polimerização sob as mesmas condições experimentais, foi desenvolvido um sistema de aquecimento micro controlado capaz de controlar a temperatura, taxa de aquecimento e isoterma (Figura 18).



Figura 18: Forno e Controlador de Temperatura Utilizado na Polimerização.

De acordo com parâmetros termodinâmicos obtidos por DSC, foi possível determinar a temperatura ideal para a polimerização dos sistemas. As composições mais próximas da condição estequiométrica foram colocadas em formas de silicone fechadas sob agitação

magnética. Para os sistemas A e E, a temperatura utilizada foi de 180°C durante 10 minutos, e para o sistema D, temperatura de 200°C durante 40 minutos, ambos com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Para os sistemas B (OSE:DDM), foi feito um estudo do aumento da massa molar em relação a temperatura e tempo de reação. As temperaturas utilizadas foram 165°C e 180°C durante 2, 4 e 6 horas resfriados a temperatura ambiente e caracterizados por GPC. Os valores de temperatura foram determinados pelo fato de estar no intervalo de temperatura que ocorre o pico exotérmico da reação, conforme analisado por DSC.

4.2.6 Síntese dos Plastificantes

A produção dos plastificantes foi feita em um reator bitubular sob agitação e refluxo, utilizando banho de silicone a uma determinada temperatura e tempo. Foram utilizadas diferentes composições químicas e os produtos caracterizados por diferentes técnicas.

4.2.7 Técnicas de Caracterização

As etapas anteriores à polimerização foram analisadas por RMN ¹H equipamento Varian Modelo Inova - 300 MHz preparadas em CDCl₃, utilizando o tetrametilsilano como referência e FTIR utilizando Espectrofotômetro no Infravermelho marca Perkin Elmer modelo Spectrum 400 por transmitância, na faixa entre 4.000 a 600 cm⁻¹, com 16 varreduras. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio presentes nos espectros de RMN ¹H foram determinados o grau de conversão das reações de transesterificação e epoxidação.

As análises de GPC foram realizadas em um equipamento GPC Viscotek VE 2001 com detector de índice de refração Viscotek TDA 302. O equipamento possui colunas de poliestireno/divinilbenzeno e as curvas de calibração foram obtidas com poliestireno, usando tetrahidrofurano como diluente.

As medidas de DSC foram realizadas no aparelho modelo Q2000 marca TA Instruments utilizando painéis de alumínio herméticos. A massa utilizada foi de aproximadamente 5mg, na faixa de temperatura de 30°C a 220°C e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂. O método de Barret foi utilizado para calcular a energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius para as amostras dos quatro sistemas consideradas estequiométricas. Trata-se de um método não isotérmico (dinâmico) que permitem avaliar o comportamento cinético da reação de polimerização em uma única ou múltiplas varreduras dinâmicas.

Os métodos não isotérmicos registram o comportamento da amostra quando submetida ao aquecimento a uma taxa de aquecimento constante¹¹⁸. Além disso, os processos reacionais podem ser acompanhados em uma ampla faixa de temperatura e os vários estágios da reação podem ser observados em um único experimento.

Durante a reação de polimerização, ocorre a liberação de calor (pico exotérmico) em uma análise de DSC, ocasionando uma conversão representada pela Equação 1:



Onde, A é o reagente, B é o produto após a conversão; ΔH_T é o calor total liberado durante a reação e k é a constante de velocidade¹³.

A velocidade é medida pela diminuição da concentração do reagente ou pelo aumento da concentração dos produtos e o coeficiente de velocidade, k, é função da temperatura, dado pela equação de Arrhenius muitas vezes expressa na forma logarítmica (Equação 2):

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (2)$$

Onde, E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8.314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta (K), A é o fator pré-exponencial (s⁻¹)¹¹⁹.

A utilização do método de Barrett permite determinar os parâmetros cinéticos e avaliar as etapas de iniciação, propagação e desaceleração da reação de polimerização, considerando esta como de primeira ordem (n=1)¹³.

A constante k é definida no método de Barrett pela Equação 3:

$$k = (dH/dt)/(H_T - H) \quad (3)$$

Onde, dH/dt corresponde a variação de calor envolvido na reação, H_T corresponde ao calor total e H é o calor parcial envolvido no instante de tempo t.

Dividindo e multiplicando o denominador da equação 3 por H_T obtém-se a Equação 4:

$$k = \frac{dH/dt}{H_T \cdot (1 - \alpha)} \quad (4)$$

ou na forma logarítmica (Equação 5):

$$\ln k = \ln \left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T} \right) - \ln(1 - \alpha) \quad (5)$$

Onde α corresponde ao grau de conversão representado pela Equação 6 abaixo:

$$\alpha = \frac{H - H_0}{H_T - H_0} = \frac{\text{calor parcial liberado na reação}}{\text{calor total liberado na reação}} \quad (6)$$

A equação 6 corresponde Equação 7, quando $n=1$:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (7)$$

Desta forma, a constante k é dependente da temperatura pela equação de Arrhenius e a Equação 8 da reta pode ser obtida:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (8)$$

Onde A é o fator pré-exponencial (fração de colisões que tem energia suficiente para reagir), E é a energia de ativação, T a temperatura da amostra e R é a constante dos gases.

Utilizando este modelo matemático, é possível plotar um gráfico de $\ln k$ vs $1/T$, onde o coeficiente angular corresponde a razão $-E/R$ e o coeficiente linear ao $\ln A$ ¹²⁰.

A análise de TGA foi realizada no equipamento modelo Q50 marca TA Instruments na faixa de 30°C a 900°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂.

O ensaio de dureza Shore A foi realizado utilizando durômetro digital ShoreA modelo GS-709 a 24°C de acordo com a norma ASTM D2240 em triplicata.

As amostras foram submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado por calor, segundo a norma ABNT-NBR 15170, nas quais ficaram condicionadas em uma estufa a temperatura de 50°C durante 168 horas. Em um intervalo de 24 horas, as amostras foram pesadas e suas dimensões aferidas com o auxílio de um paquímetro, a fim de verificar a migração do plastificante para a superfície do material e verificar alterações dimensionais.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo Norma ASTM D882 recomendada para filmes com espessura inferior a 10mm. A velocidade de tração foi de 500mm.

min^{-1} em uma máquina de ensaio EMIC modelo DL 2000, utilizando-se uma célula de carga de 500N, com extensômetro tipo TRD 15, e o programa Tesc Versão 3.01 para o ajuste e tratamento de dados. Foram utilizados três corpos-de-prova de cada amostra com dimensões especificadas pela norma e espessura de 1mm, para determinação dos valores médios e respectivos desvios padrão. O equipamento calcula e registra os resultados de ensaio automaticamente utilizando as Equações 9 e Equação 10 para cálculo de tensão de ruptura (T_R , em MPa) e alongamento específico na ruptura (A_R , em %), além dos valores de força máxima na ruptura (F_R , em N).

$$T_R = F_R/e.L \quad (9)$$

$$A_R = ((L-L_0)/L_0).100 \quad (10)$$

Onde e é a espessura do corpo-de-prova (mm), L a distância final entre as garras do equipamento (mm), L_0 a distância inicial entre as garras do equipamento (mm).

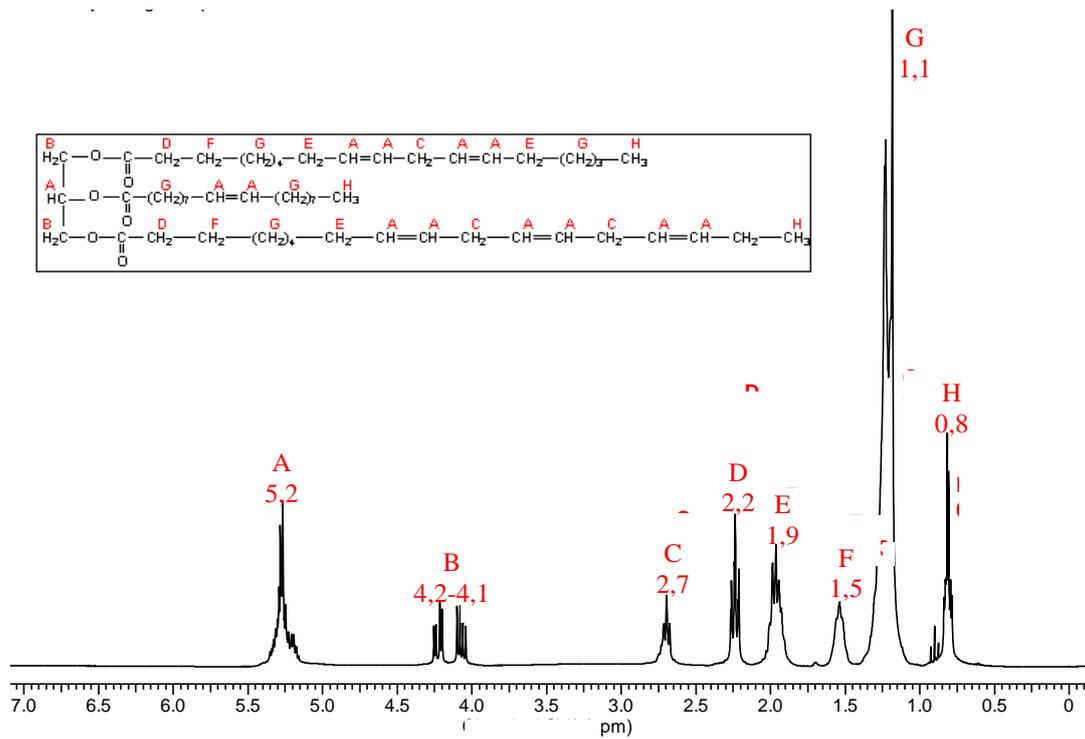
Os ensaios de DMA foram realizados em um equipamento marca TA Instruments modelo Q800 em corpos de prova com geometria retangular de 35,8 x 12,4 mm. Os experimentos foram executados no modo *multi-frequency strain* no intervalo de temperatura de -50°C a 60°C, taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ e frequência de 1Hz. As temperaturas de transição vítrea das amostras foram determinadas através do máximo pico do $\tan\delta$ (razão do módulo de perda / módulo de armazenamento).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

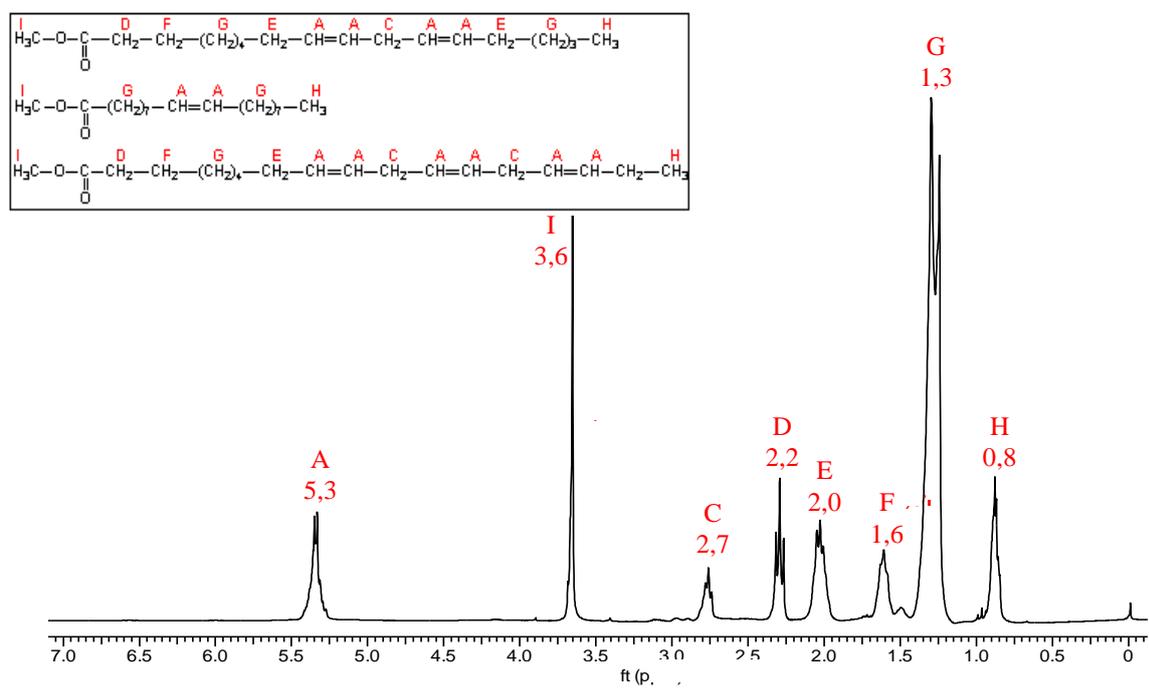
Primeiramente, serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais de partida obtidos das etapas anteriores a reação de obtenção dos plastificantes e dos polímeros. Após a interpretação dos dados obtidos por RMN ¹H, FTIR e GPC, será realizada a discussão do estudo cinético da reação de polimerização por DSC dos sistemas propostos, utilizando o método de Barret. Este estudo é de grande importância para a determinação dos sistemas mais próximos da condição estequiométrica e dos parâmetros termodinâmicos da reação de polimerização. Além disso, serão discutidas as alterações dos gráficos de FTIR referente aos grupos funcionais presentes nos produtos obtidos. Adicionalmente, serão discutidos os resultados da estabilidade térmica por TGA, bem como a variação da massa molar e polidispersão por GPC. Por fim, o estudo do processo de envelhecimento e estabilidade dimensional do plastificante por ensaio de envelhecimento acelerado por calor e análise de dureza shore A.

5.1 CARACTERIZAÇÃO POR RMN ¹H

A caracterização por RMN ¹H tem como finalidade a identificação da estrutura química do óleo de soja, biodiesel e epóxidos provenientes dos mesmos. Através dos espectros de RMN ¹H apresentados na Figura 19, é possível observar os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios das moléculas do óleo de soja, biodiesel, epóxi-ésteres e óleo de soja epoxidado.



(a)



(b)

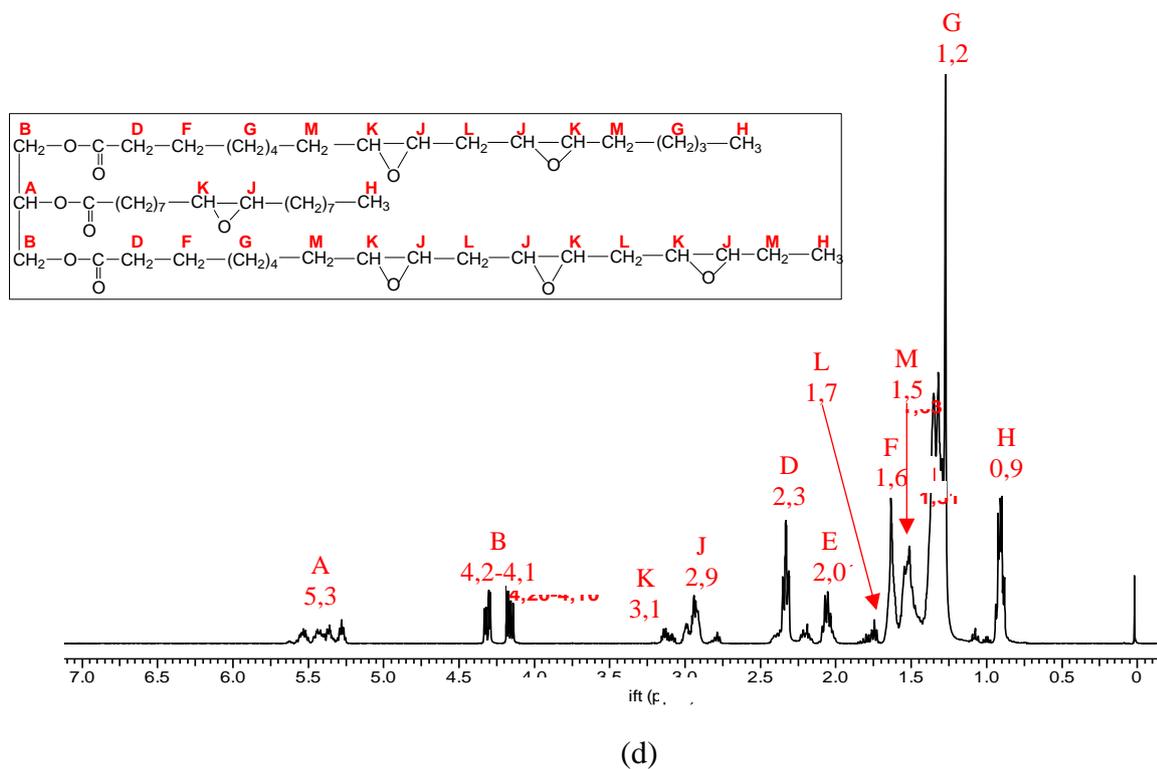
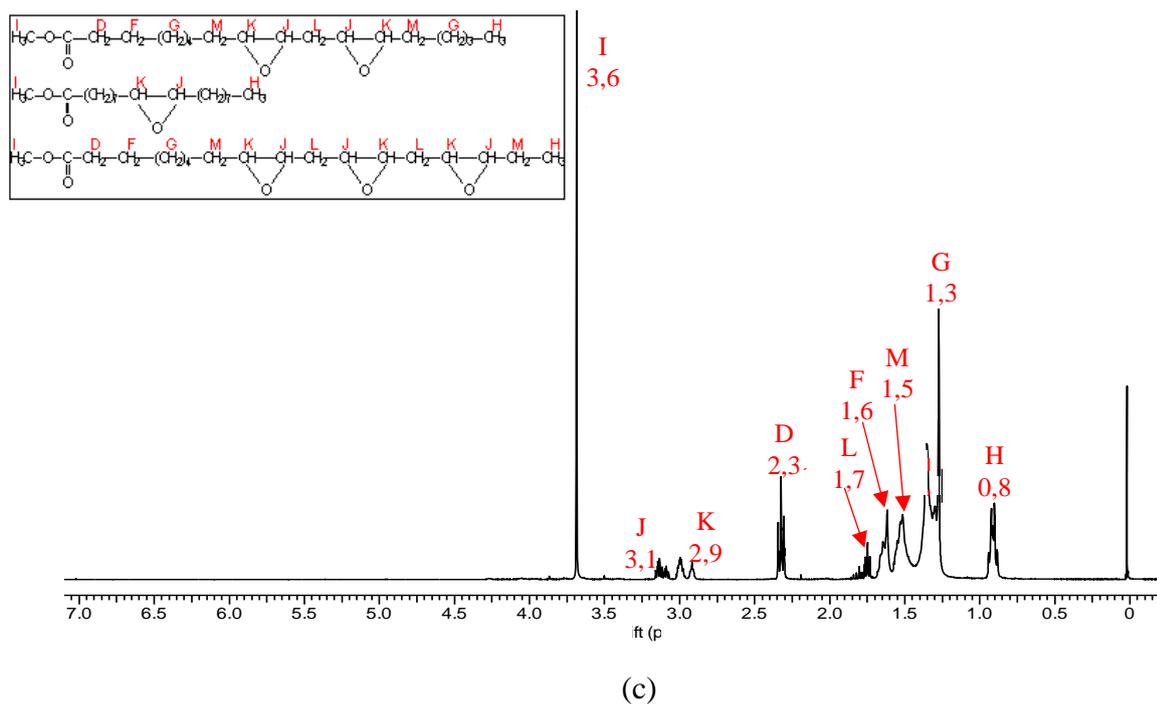


Figura 19: Espectros de RMN ^1H do (a) óleo de soja, (b) biodiesel, (c) BDES, (d) OSE com seus respectivos deslocamentos químicos.

Utilizando a metodologia TDSP, foi obtido o biodiesel do óleo de soja, como analisado na Figura 19b, onde observamos o desaparecimento do sinal que corresponde aos hidrogênios vizinhos ao fragmento da molécula de glicerol (pico B - $\delta = 4,1-4,2$ ppm) em relação ao espectro do óleo de soja, item (a), e o surgimento do pico I ($\delta = 3,6$ ppm) correspondente aos hidrogênios vizinhos do grupo éster metílico (-OCH₃)^{10 21}.

No espectro da Figura 19c, referente ao epóxido do biodiesel, observa-se o desaparecimento do pico A ($\delta = 5,2$ ppm) que corresponde aos hidrogênios vizinhos as insaturações e o surgimento dos picos J e K ($\delta = 3,0$ e $2,9$ ppm respectivamente) correspondentes aos hidrogênios epoxidílicos. Os picos L ($\delta = 1,6$ ppm) e M ($\delta = 1,4$ ppm) estão relacionados aos hidrogênios do grupo metileno entre os anéis epóxi e vizinhos aos mesmos, respectivamente^{17 23}.

O pico H ($\delta = 0,9$ ppm) corresponde aos hidrogênios da metila terminal da cadeia e os picos F e G ($\delta = 1,6$ e $1,1$ ppm) são atribuídos aos hidrogênios dos grupamentos metilênicos internos à cadeia de ácido graxo do triglicerídeo¹⁵. Na Figura 19d, observa-se ainda a permanência do sinal A ($\delta = 5,3$ ppm) referente ao hidrogênio da molécula de glicerol.

Inicialmente, foram realizados os cálculos do número médio de insaturações por molécula (NDi) no óleo de soja (Figura 19a) e seu biodiesel (Figura 19b) utilizando a Equação 11 e a Equação 12 respectivamente:

$$NDi = 100x \frac{(A-1)}{2} \quad (11)$$

$$NDi = 100x \frac{(A)}{2} \quad (12)$$

Onde A corresponde a área abaixado pico A relacionado às insaturações.

No caso da Equação 11, foi subtraído 1 Hidrogênio do fragmento de glicerol presente na molécula do óleo de soja. Os valores obtidos do NDi para o óleo de soja e seu biodiesel foi de 4,1 e 1,3 insaturações respectivamente.

Em relação aos cálculos da conversão das insaturações em anel epóxi decorrente da epoxidação e seletividade, foram utilizadas as Equações 13 e 14^{21 2}:

$$Convers\~ao(\%) = 100x \frac{ND_i - ND_r}{ND_i} \quad (13)$$

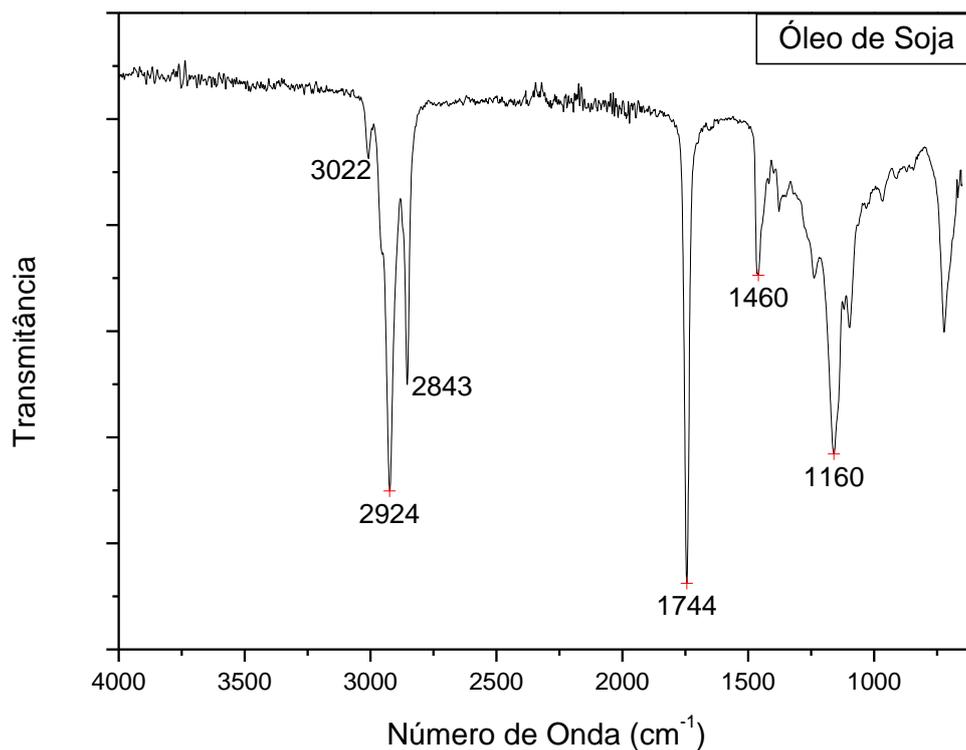
$$Seletividade(\%) = 100x \frac{J+K}{2} \quad (14)$$

Onde, ND_i é o número de insaturações iniciais (4,1 para o óleo de soja e 1,3 para o biodiesel), ND_r o número de insaturações residuais calculada pela área abaixo do pico A, J e K os valores da área abaixo dos picos J e K respectivamente.

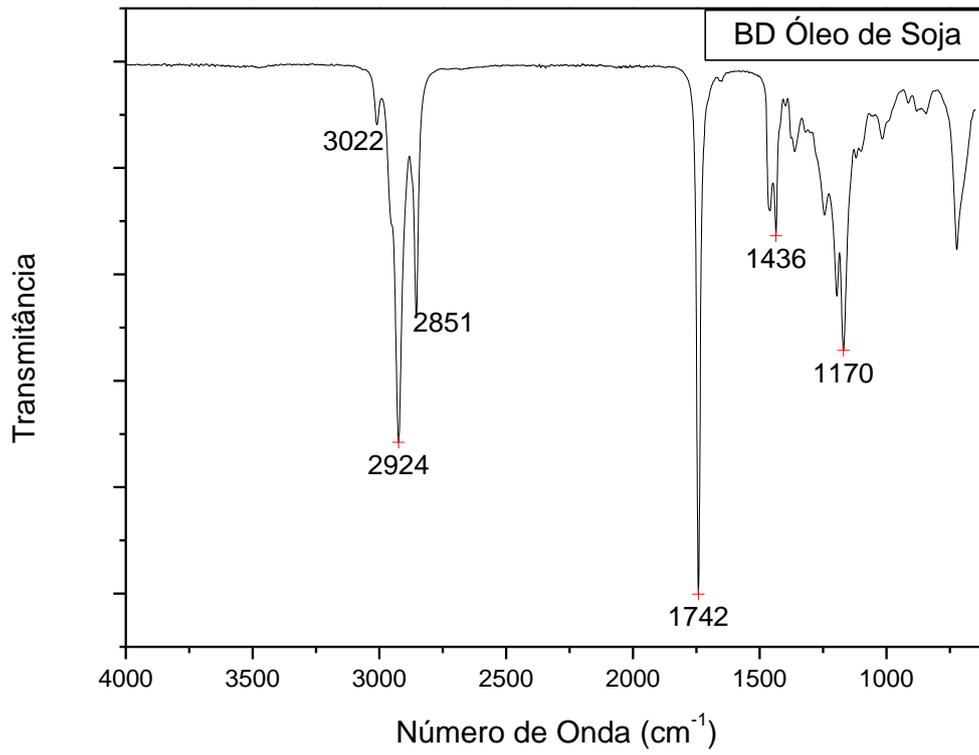
Os valores de conversão para o BDES e o OSE foram de 94% e 70%, bem como de seletividade que foram respectivamente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR E GPC

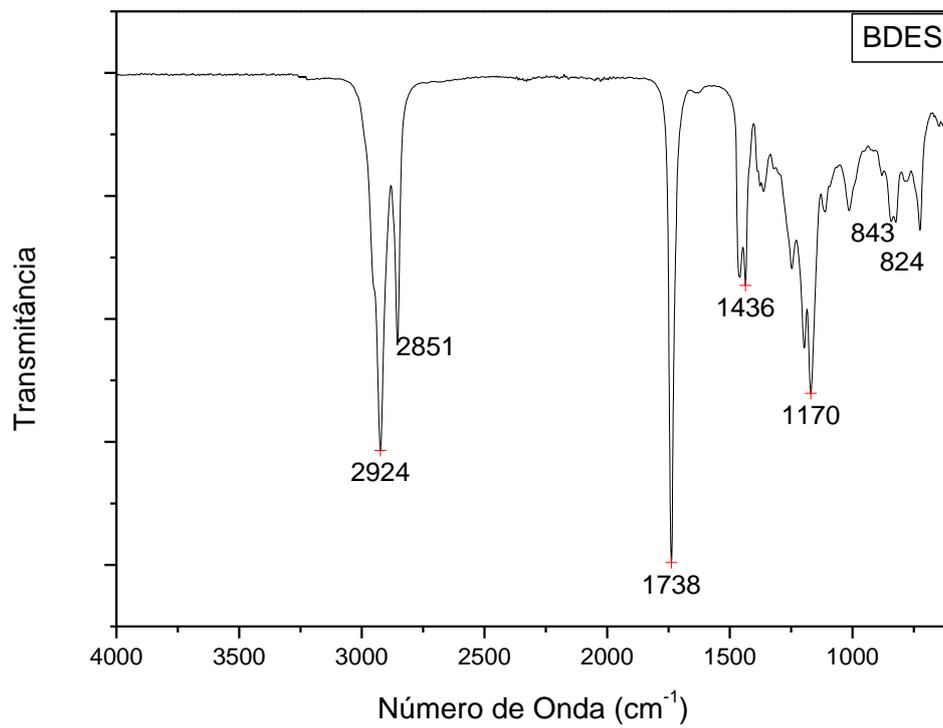
As análises de FTIR tem como objetivo a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais de partida, bem como a identificação de hidroxilas provenientes da abertura prematura do anel epoxidílico. A importância do surgimento da banda na região próximo a 3500cm^{-1} em relação a caracterização dos epóxidos ser referente ao grupo OH^2 ⁸, resultando na redução da reatividade da molécula²¹. A Figura 20 apresenta os gráficos do óleo de soja, biodiesel e dos epóxidos utilizados neste trabalho.



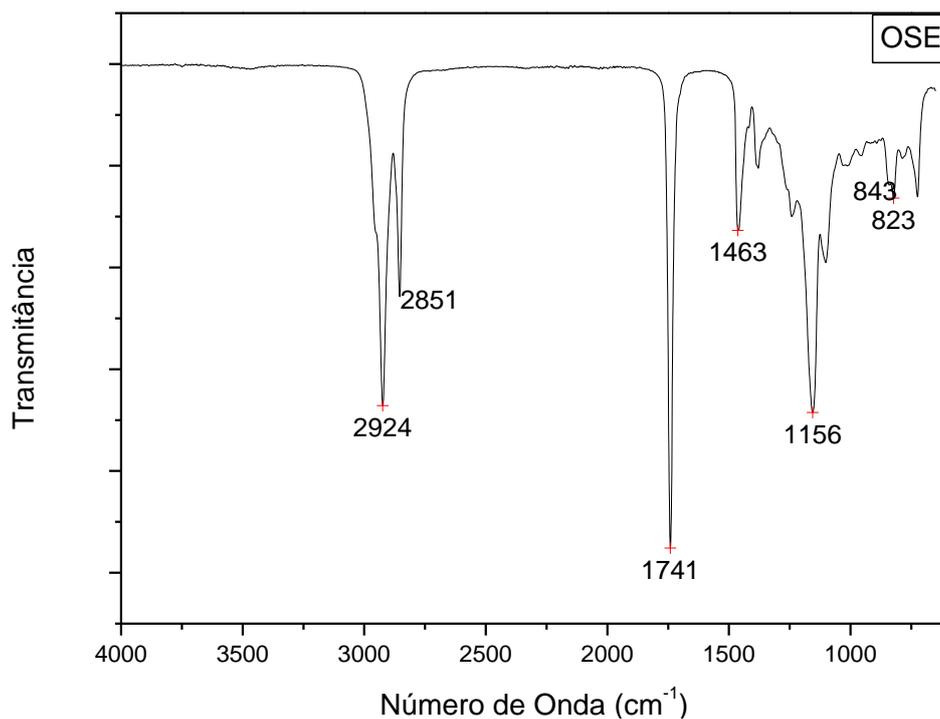
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20: Gráficos de FTIR (a) óleo de soja, (b) BD do óleo de soja, (c) BDES e (d) OSE.

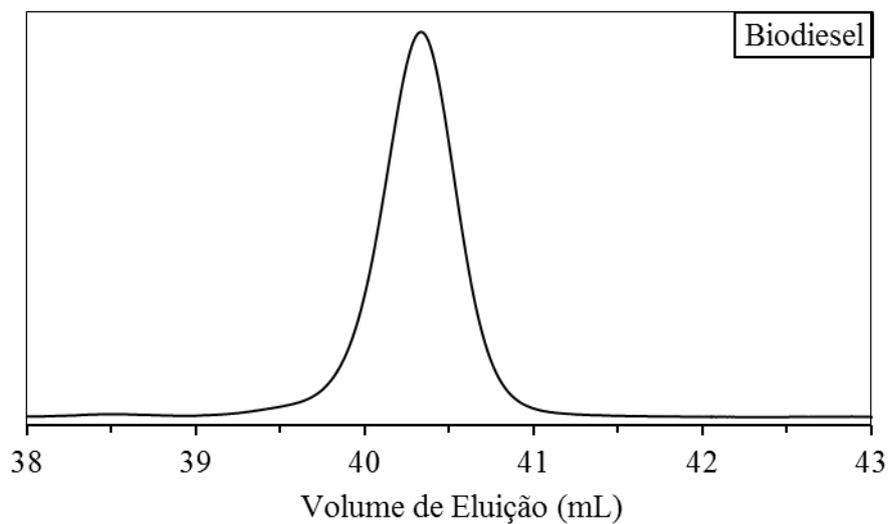
Nos espectros de FTIR referentes ao óleo de soja e biodiesel (Figura 20a e Figura 20b) observa-se um pico de pequena intensidade em 3022 cm^{-1} , referente a vibração axial dos hidrogênios vinílicos (insaturações). Este pico desaparece nos espectros dos epóxidos, visto que ocorre a formação do anel epoxidílico. Os sinais nas regiões 2924 e 2851 cm^{-1} , que aparecem nos quatro espectros, correspondem às deformações axiais das ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metilênicos (CH_2). Em 1460 cm^{-1} (Figura 19a) e 1436 cm^{-1} (Figura 20b) identificam-se as vibrações referentes às ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metílicos terminais (CH_3)^{12 11}.

Os sinais intensos na região próxima a 1740 cm^{-1} correspondem a deformações axiais de carbonilas de ésteres alifáticos. Na região próxima a 1150 cm^{-1} está associado a função éster relativo a deformação axial da ligação- σ carbono-oxigênio^{9 10}.

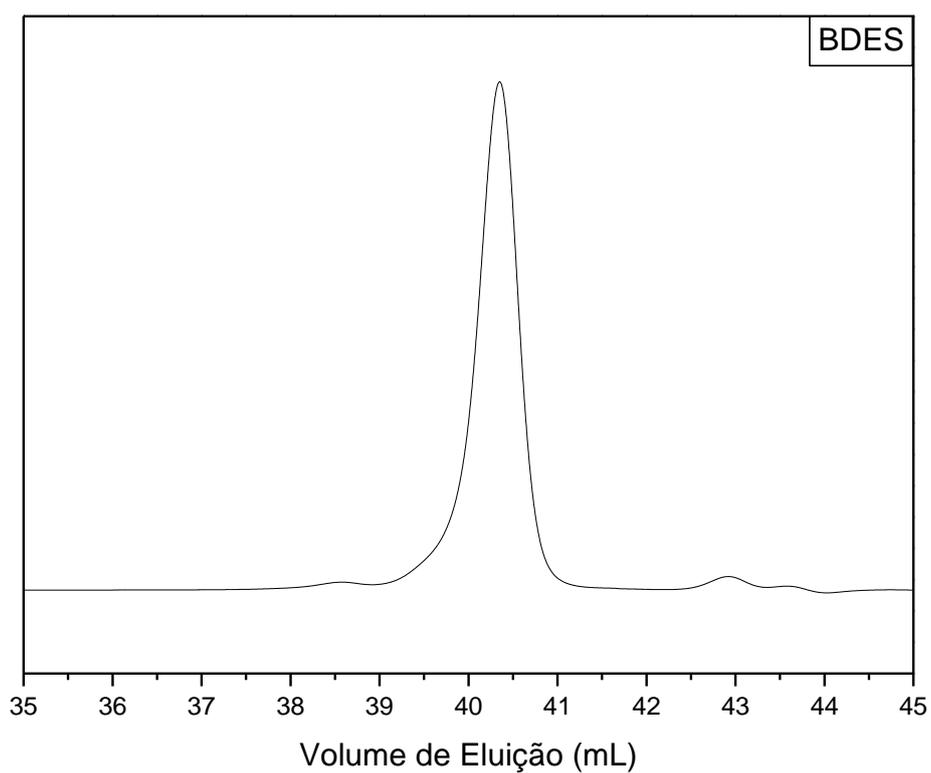
A análise de FTIR dos epóxidos (Figura 20c e Figura 20d), é possível observar os picos em 843 e 824 cm^{-1} referentes a vibração dos anéis epóxidos¹², indicando a conversão das insaturações.

A caracterização por GPC nos forneceu dados de massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) apresentados no decorrer do texto. Além disso, a determinação do M_w

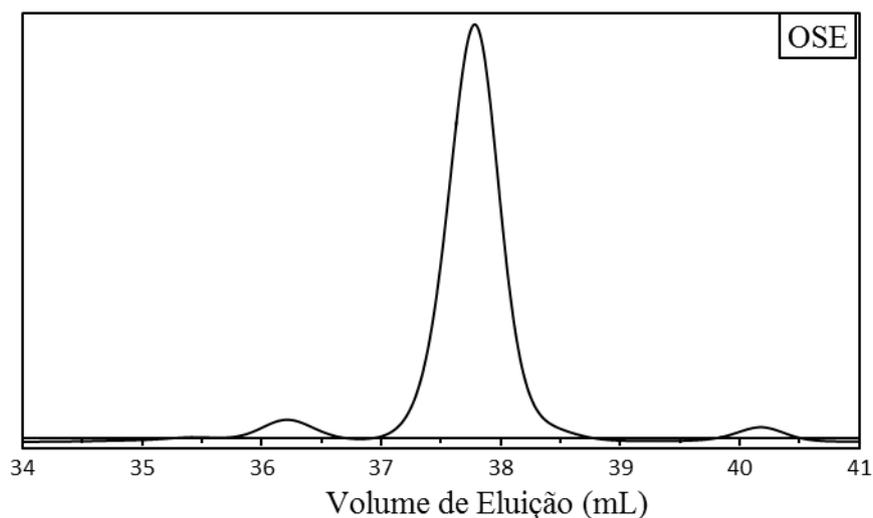
auxiliou nos cálculos referentes às etapas de estudo cinético por DSC e polimerização dos sistemas. A Figura 21 mostra as curvas de GPC referentes ao biodiesel, BDES e OSE.



(a)



(b)



(c)

Figura 21: Curvas de GPC (volume de eluição)mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) do (a) biodiesel, (b) BDES e (c) OSE.

Através das curvas de GPC, é possível observar que ocorre um sensível aumento do Mw do BDES em relação ao biodiesel, 374 e 332g.mol⁻¹ respectivamente, sendo este relacionado a oxigênio inserido na forma de anel epoxidílico nas insaturações. O valor do Mw para o OSE foi de 1.319 g.mol⁻¹. O comportamento monomodal das curvas atribui-se ao fato de que os diferentes produtos apresentam majoritariamente espécies com Mw semelhantes, e os valores de polidispersão variaram de 1,081 e 1,170.

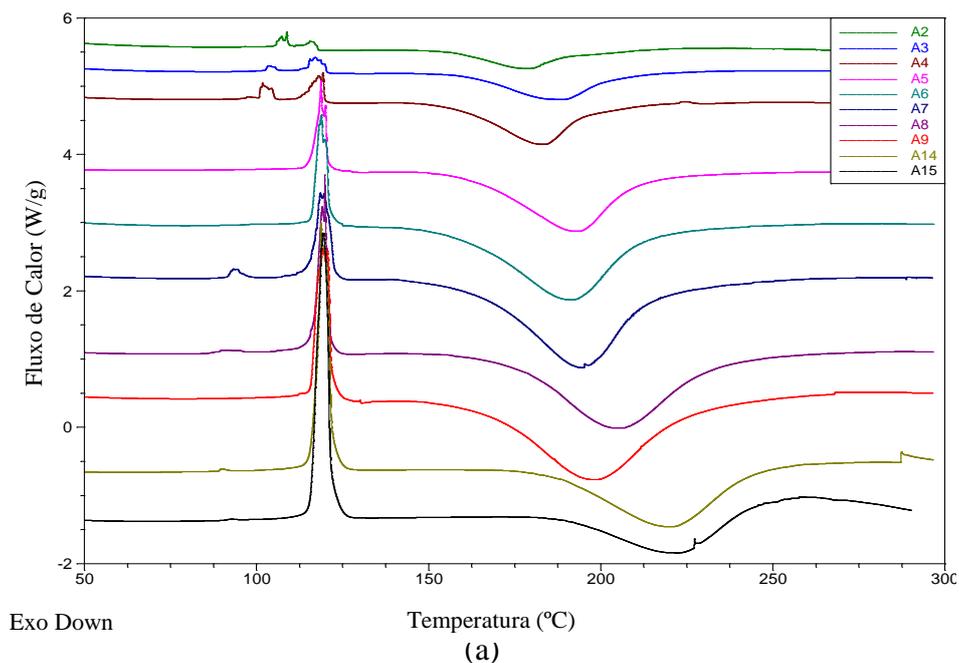
5.3 ESTUDO CINÉTICO POR DSC

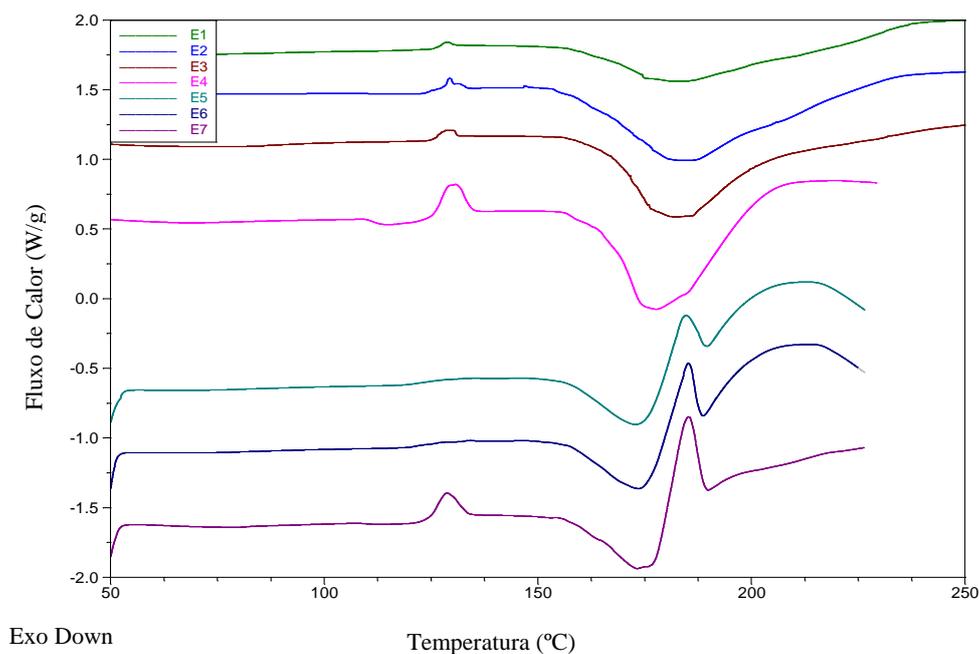
A técnica de DSC é amplamente utilizada para investigar o comportamento cinético da reação de polimerização. Existem diversas formas de determinar os parâmetros cinéticos por calorimetria utilizando métodos isotérmicos (ou dinâmico) e não isotérmicos¹³.

A análise utilizando o método não-isotérmico permite avaliar o comportamento cinético da reação de polimerização e temperaturas de início (T_{onset}), máxima conversão (T_{min}) e final da reação (T_{final}), registrando o comportamento da amostra quando aquecida a uma taxa de aquecimento constante¹³. Este método é subdividido em experimentos que utilizam uma única varredura e os que utilizam múltiplas varreduras dinâmicas. A fusão dos reagentes é caracterizada pelo pico endotérmico (absorção de energia) e a reação de polimerização pelo pico exotérmico (liberação de energia).

5.3.1 Polimerização dos Sistemas OSE:ASUC e BDES:ASUC

Foram realizadas análises de DSC para os sistemas A e E, variando as composições de epóxico e anidrido de acordo com a Tabela 4. Através da integração do pico exotérmico, foi determinada a energia de entalpia envolvida na polimerização dos produtos, sendo considerada a composição estequiométrica a amostra que apresentar maior valor. O pico endotérmico está relacionado a fusão do anidrido succínico, não sendo de grande importância a integralização do mesmo para este trabalho. Os termogramas são apresentados na Figura 22.

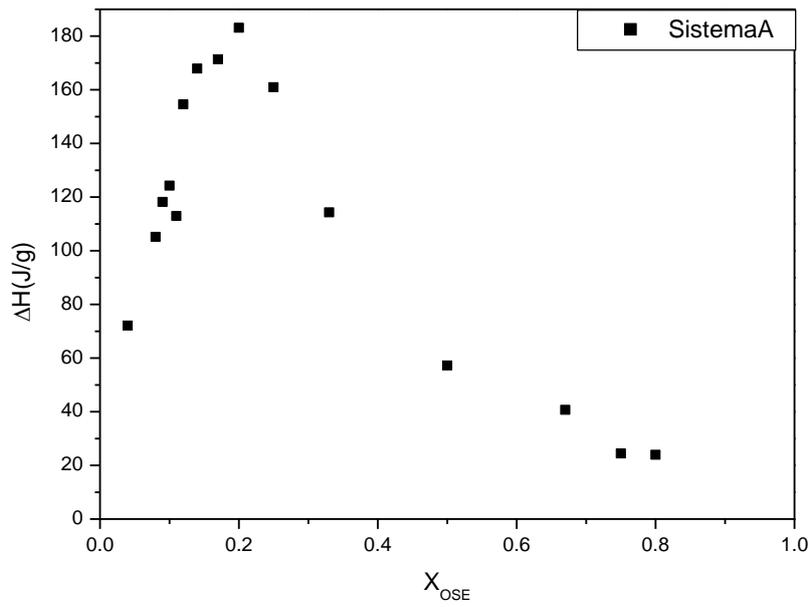




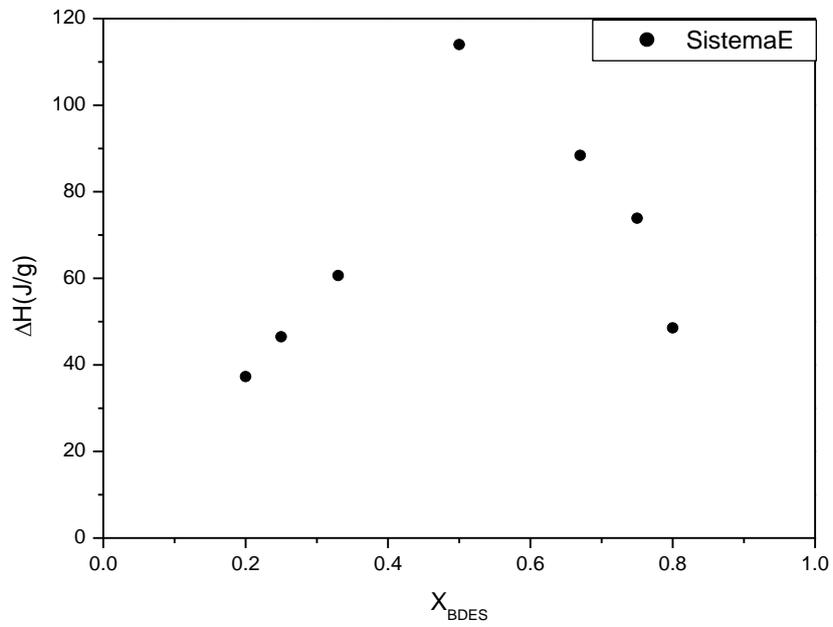
(b)

Figura 22: Termogramas do (a) sistema A(OSE:ASUC) e (b) sistema E(BDES:ASUC).

Através dos termogramas, foi possível obter os valores da energia de entalpia das amostras e os parâmetros termodinâmicos. A dependência dos valores da entalpia em relação a composição molar pode ser analisada na Figura 23 e o método de Barret permite determinar os parâmetros cinéticos da polimerização através do gráfico $1/T$ (K^{-1}) vs. $\ln K(s^{-1})$ ¹³ como mostrado na Figura 24. Tais parâmetros cinéticos são determinados utilizando a região linear da curva cinética para os sistemas próximos as respectivas composições estequiométricas. Os valores obtidos neste estudo são apresentados na Tabela 7.

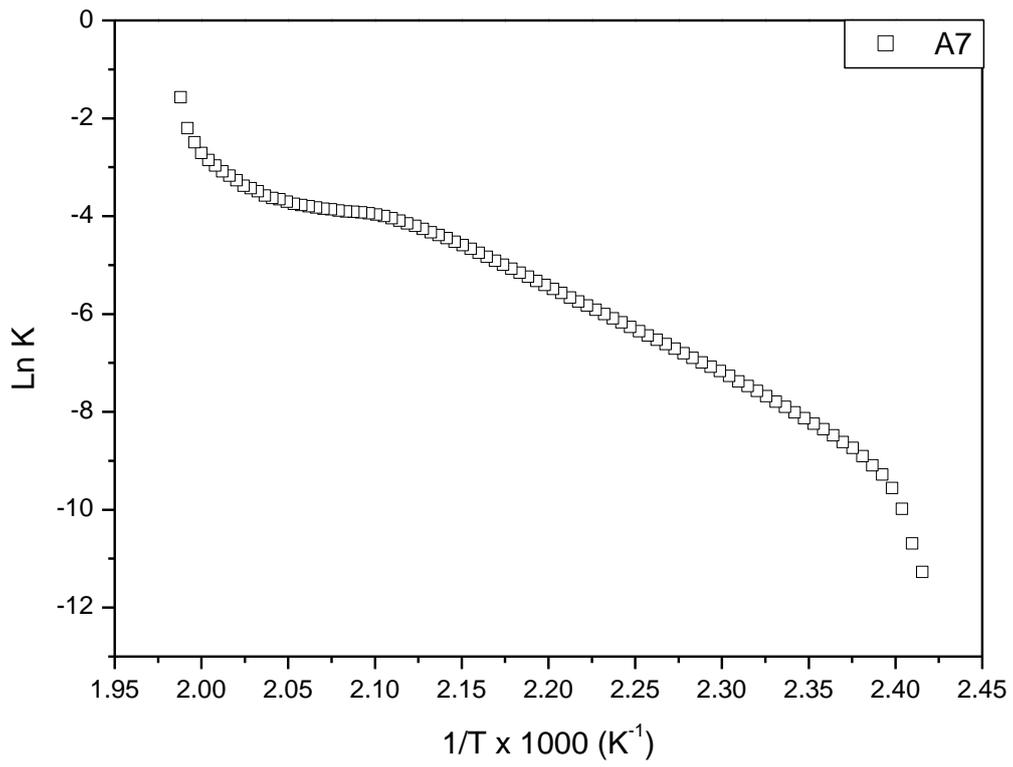


(a)

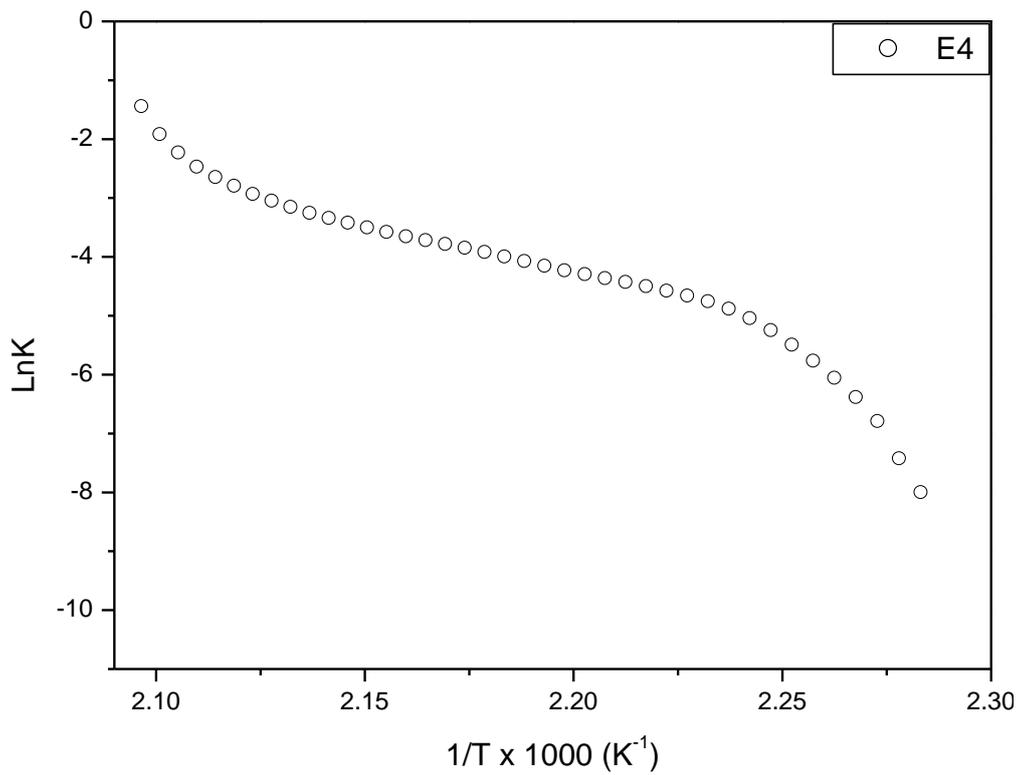


(b)

Figura 23: Dependência da entalpia de formação em relação a fração molar de epóxido dos sistemas (a) A e (b) E.



(a)



(b)

Figura 24: Curvas cinéticas das amostras estequiométricas dos sistemas (a) A e (b) E.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas A(OSE:ASUC) e E(BDES:ASUC).

Amostra	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{min}}(^{\circ}\text{C})$
A1 (4:1)	23,94	161,79	181,65
A2 (3:1)	24,45	160,59	177,03
A3 (2:1)	40,68	163,84	184,59
A4 (1:1)	57,21	161,89	182,03
A5 (1:2)	114,30	165,47	191,48
A6 (1:3)	161,00	162,37	191,12
A7 (1:4)	183,10	167,09	194,16
A8 (1:5)	171,40	178,05	203,71
A9 (1:6)	167,90	173,41	198,77
A10 (1:7)	154,60	181,58	205,28
A11 (1:8)	113,00	193,00	218,94
A12 (1:9)	124,30	195,08	223,17
A13 (1:10)	118,20	193,23	219,51
A14 (1:11)	105,20	194,77	221,59
A15 (1:20)	72,12	196,32	223,43
E1 (4:1)	48,55	167,80	184,45
E2 (3:1)	73,89	164,42	182,62
E3 (2:1)	88,41	166,92	182,96
E4 (1:1)	114,00	166,66	178,34
E5 (1:2)	60,63	159,13	174,47
E6 (1:3)	46,49	160,54	176,67
E7 (1:4)	37,30	159,66	174,44

De acordo com os dados obtidos nas análises de DSC, os dois sistemas escolhidos para a obtenção dos polímeros foram as amostras A7 e E4 pelo fato de apresentarem os mais elevados valores de ΔH . O valor mais alto da entalpia de formação está relacionado com a composição química mais próxima a estequiométrica dos sistemas estudados. A T_{onset} é definida como a temperatura de início da reação, a qual é obtida pelo encontro da linha de base com a linha reta traçada no ponto mais inclinado da metade inicial da curva e a temperatura mínima (T_{min}) do pico exotérmico representa o ponto onde a velocidade da reação atinge seu valor máximo¹²⁰.

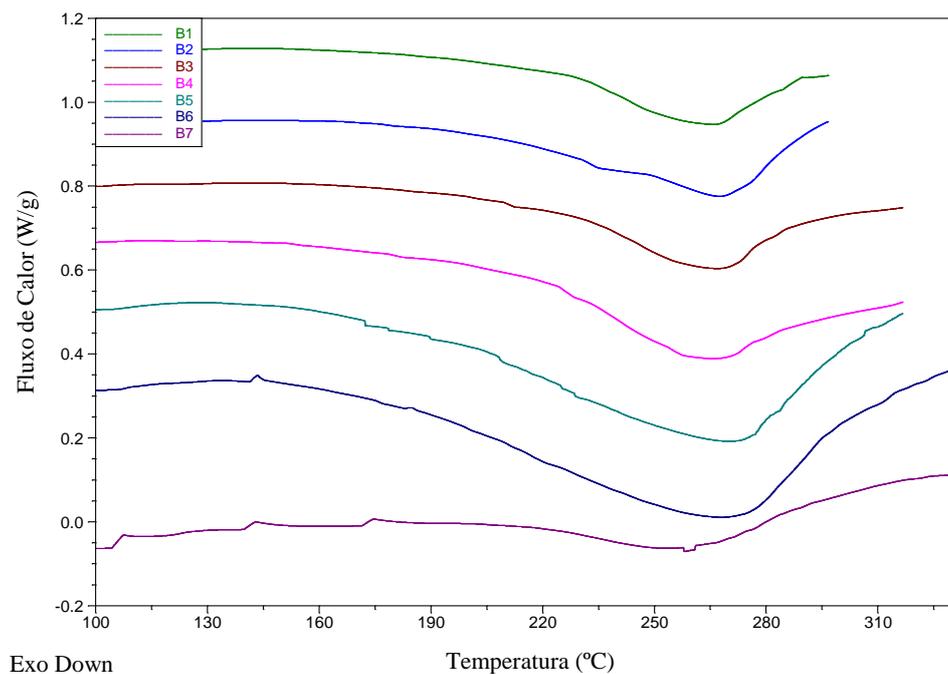
Através das análises de RMN ¹H, foi determinado que o óleo de soja possui 4,1 insaturações por molécula e o OSE conversão de 70%, o que resulta em 2,8 anéis por molécula. Já para o BDES possui 1,3 insaturação e conversão de 94% em epóxido, resultando em 1,2 anéis epóxido por molécula. Cada anel epoxidílico possui funcionalidade 2, logo, a amostra A7 apresenta para cada 1,4 anéis, 1 molécula de anidrido, e a amostra E4 para 1,2 anéis, 1 molécula de anidrido.

O fator pré-exponencial ou fator de frequência (s^{-1}) descreve a frequência total das colisões entre as moléculas reagentes ou de outra maneira, a frequência de tentativas para superar uma barreira de energia do processo e o termo $(-E/RT)^{119}$.

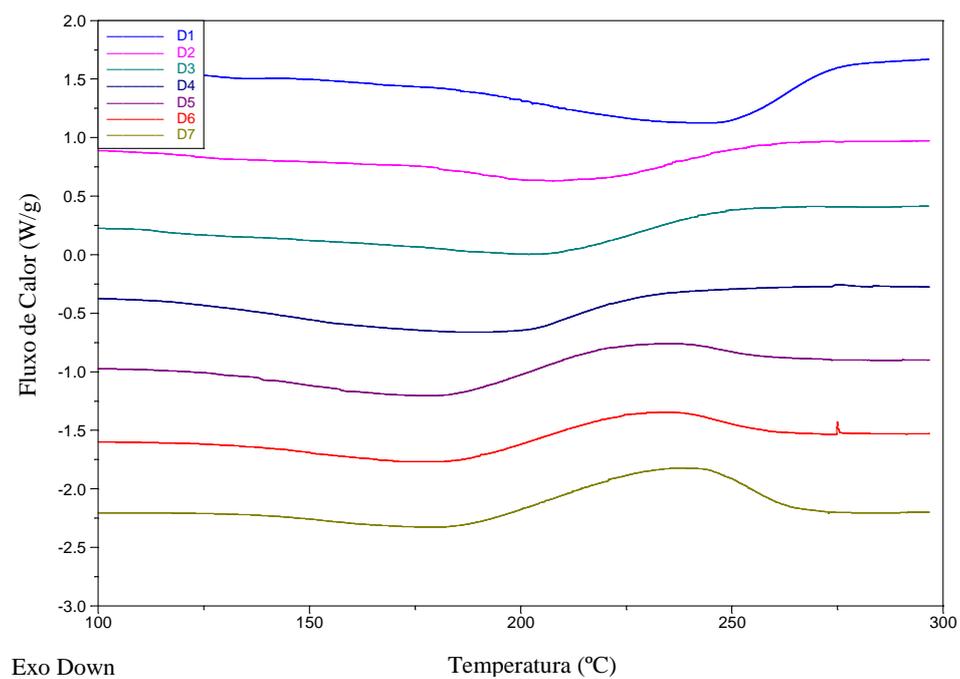
Utilizando a metodologia de Barret, a amostra A7 (OSE:ASUC), o valor da energia de ativação (E_a) foi de 144,98KJ/mol e o fator pré-exponencial (LnA) $32,92s^{-1}$. Já a amostra E4 (BDES:ASUC), os valor de E_a e LnA foram de 126,50KJ/mol e $29,22s^{-1}$ respectivamente.

5.3.2 Polimerização dos Sistemas OSE:DDM e BDES:DDM

O mesmo método de análise aplicado nos sistemas utilizando ASUC e 2MI foi realizado para os sistemas onde o DDM é utilizado como iniciador/reticulante. A Figura 25 mostra os termogramas das amostras, variando a concentração dos reagentes de acordo com a Tabela 3 e os valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos dispostos na Tabela 8.



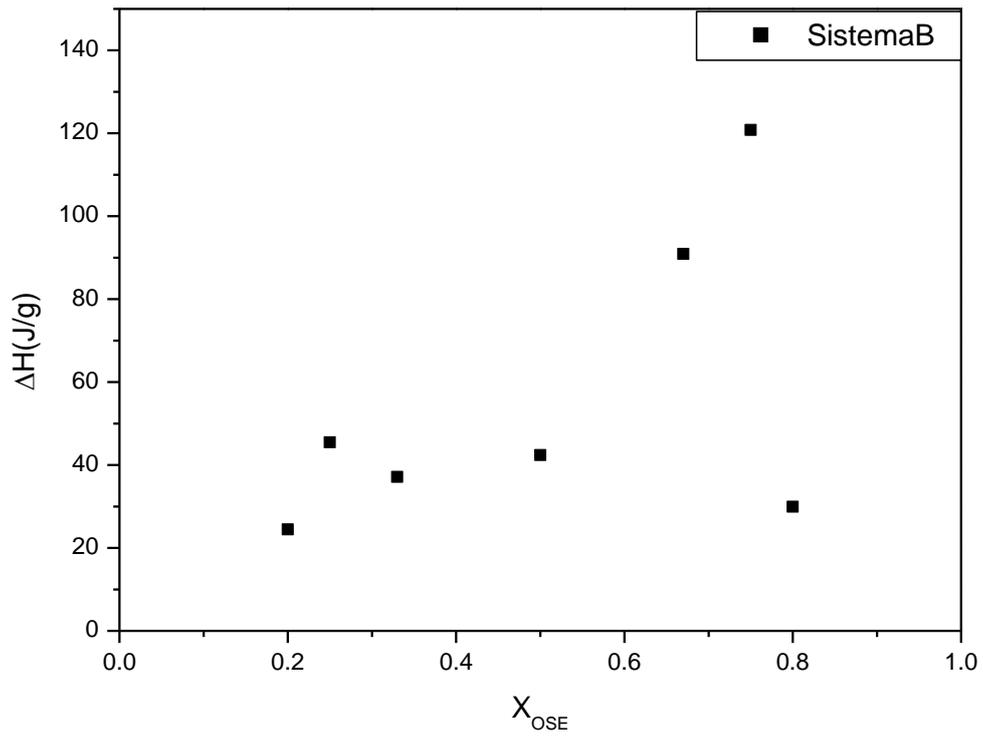
(a)



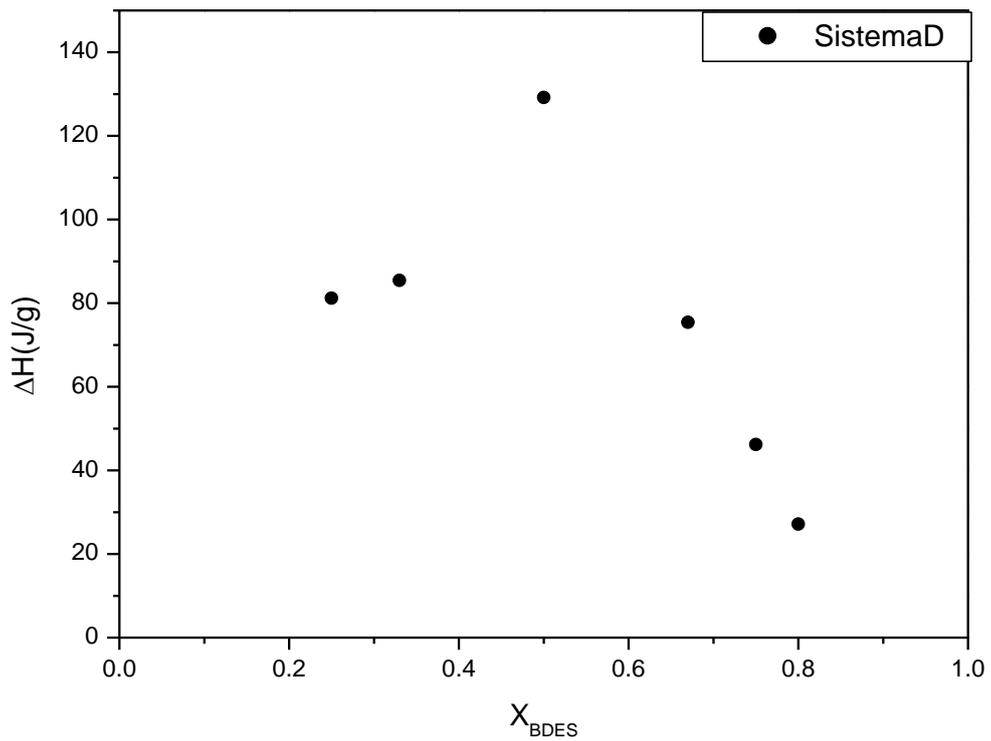
(b)

Figura 25: Termogramas dos sistemas (a) B(OSE:DDM) e (b) D(BDES:DDM).

Analisando os valores da entalpia de formação das amostras, é possível traçar o gráfico da dependência dos valores da entalpia em relação a composição molar (Figura 26) e utilizar a metodologia de *Barret* na determinação dos parâmetros cinéticos da polimerização (Figura 27). Os valores obtidos neste estudo são apresentados na Tabela 8.

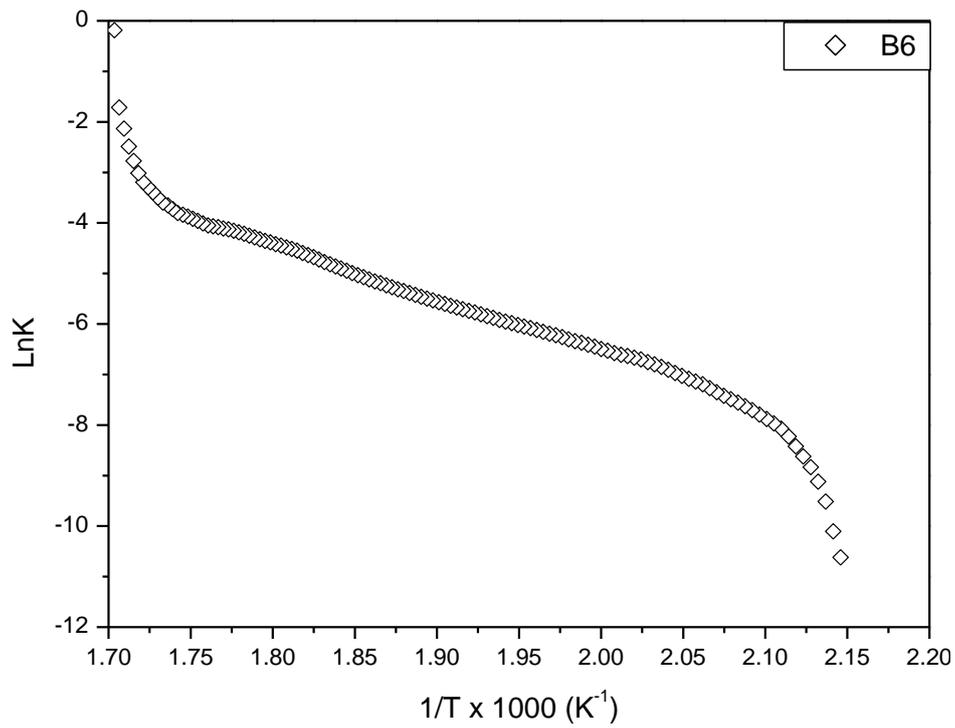


(a)

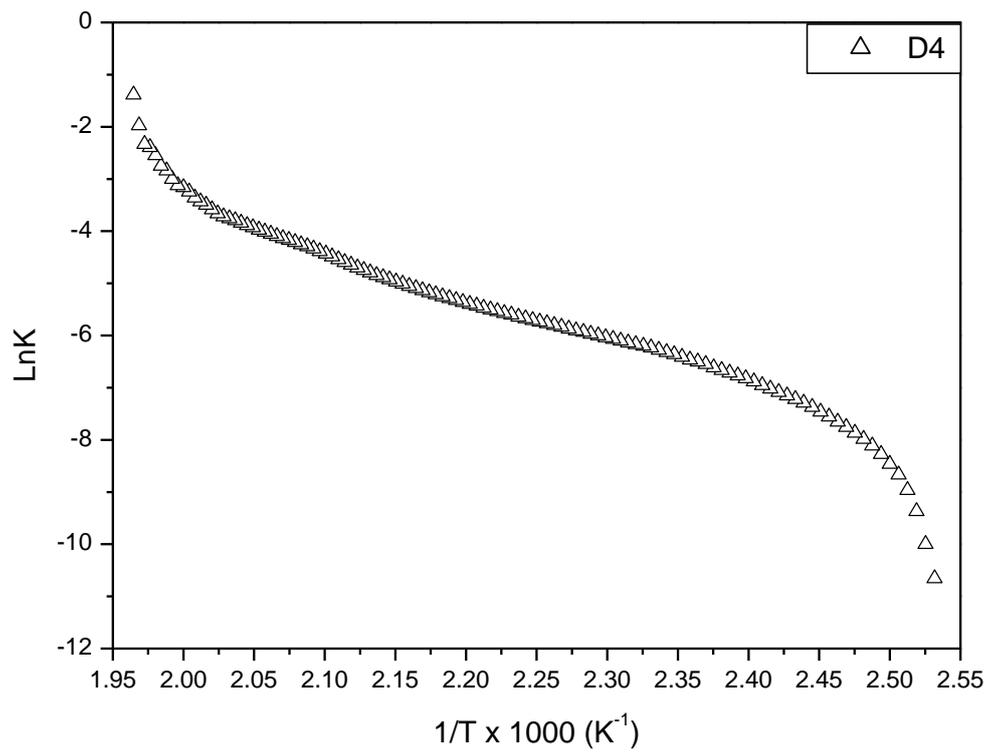


(b)

Figura 26: Variação da entalpia de formação em relação a fração molar de epóxido dos sistemas (a) B e (b) D.



(a)



(b)

Figura 27: Gráfico do $1/T$ (K^{-1}) vs. $\text{Ln}K$ (s^{-1}) das amostras estequiométricas dos sistemas (a) B e (b) D.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas B e D.

Amostra	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{min}}(^{\circ}\text{C})$
B1 (4:1)	24,36	230,29	265,61
B2 (3:1)	45,48	219,06	268,15
B3 (2:1)	37,13	227,19	265,49
B4 (1:1)	42,42	222,88	256,89
B5 (1:2)	90,93	211,53	273,15
B6 (1:3)	120,80	193,01	269,49
B7 (1:4)	29,93	206,87	260,76
D1 (4:1)	136,10	186,23	246,96
D2 (3:1)	81,19	172,04	217,48
D3 (2:1)	85,45	157,25	208,88
D4 (1:1)	129,2	122,14	193,68
D5 (1:2)	75,43	133,36	182,23
D6 (1:3)	46,19	141,67	182,58
D7 (1:4)	27,17	143,85	182,12

Os valores determinados para a E_a e $\ln A$ do sistema B6 (OSE:DDM) foi de 85,47KJ/mol e $13,98\text{s}^{-1}$ respectivamente, e para o sistema BDES:DDM, a amostra D4 apresentou valores de 63,68KJ/mol e $11,57\text{s}^{-1}$.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTIFICANTES POR FTIR E GPC

Foram produzidos três tipos de plastificante utilizando materiais de partida e parâmetros reacionais distintos entre si. As amostras foram caracterizadas por FTIR e GPC, e os resultados serão discutidos no decorrer desta seção. O uso de fontes renováveis para a obtenção de plastificantes livres de ftalatos tem sido amplamente estudada nas últimas décadas^{121 122 123 124 125 126 81 127 128 129 130}. O polímero escolhido neste trabalho foi o PVC, visto que o mesmo é o

terceiro mais utilizado nas indústrias que atuam desde o setor calçadista a indústria biomédica. O fato do PVC ser uma resina termoplástica rígida, seu processamento necessita de aditivos capazes de facilitar o processo de moldagem sem que ocorra perda de propriedades e degradação do mesmo.

A técnica de FTIR foi utilizada neste trabalho com o intuito de identificar e caracterizar grupos funcionais necessários para desempenhar a finalidade de plastificação, sem que ocorra a migração do composto para a superfície do produto. Uma das dificuldades em desenvolver plastificantes para este tipo de polímero é a obtenção de compostos capazes de formar ligações secundárias com o cloro, presente na unidade repetitiva cloreto de vinila, e aumentar o espaçamento entre as cadeias poliméricas³⁷. Na Figura 28, podemos analisar o espectro de FTIR do PVC.

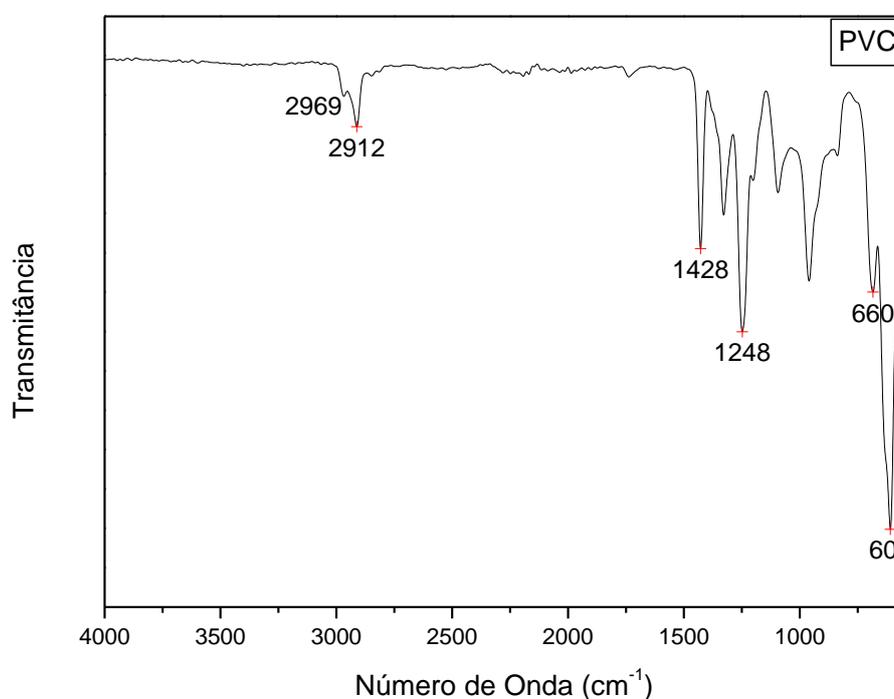
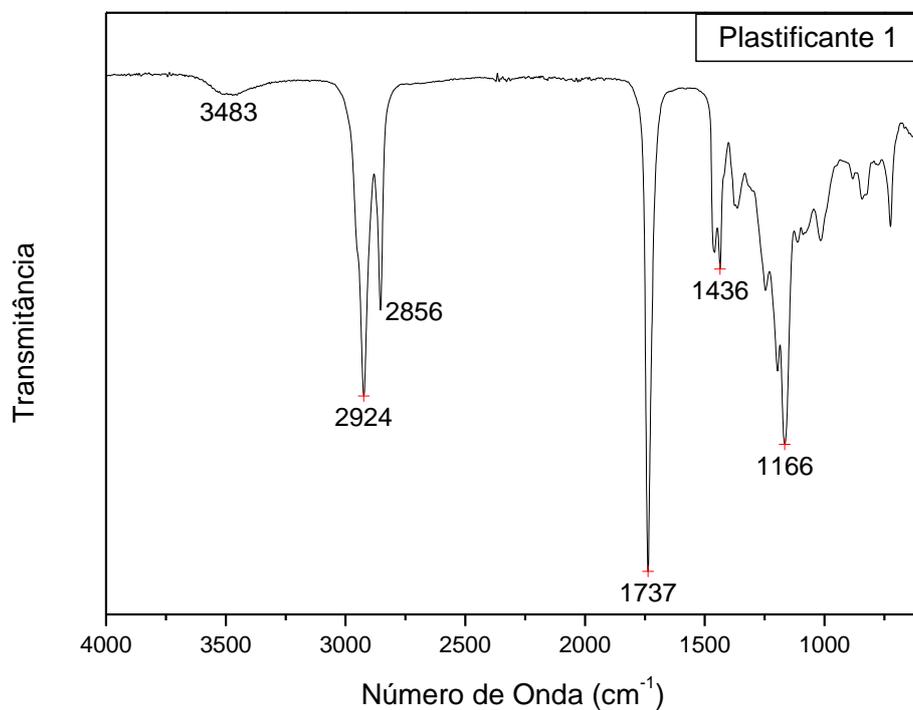


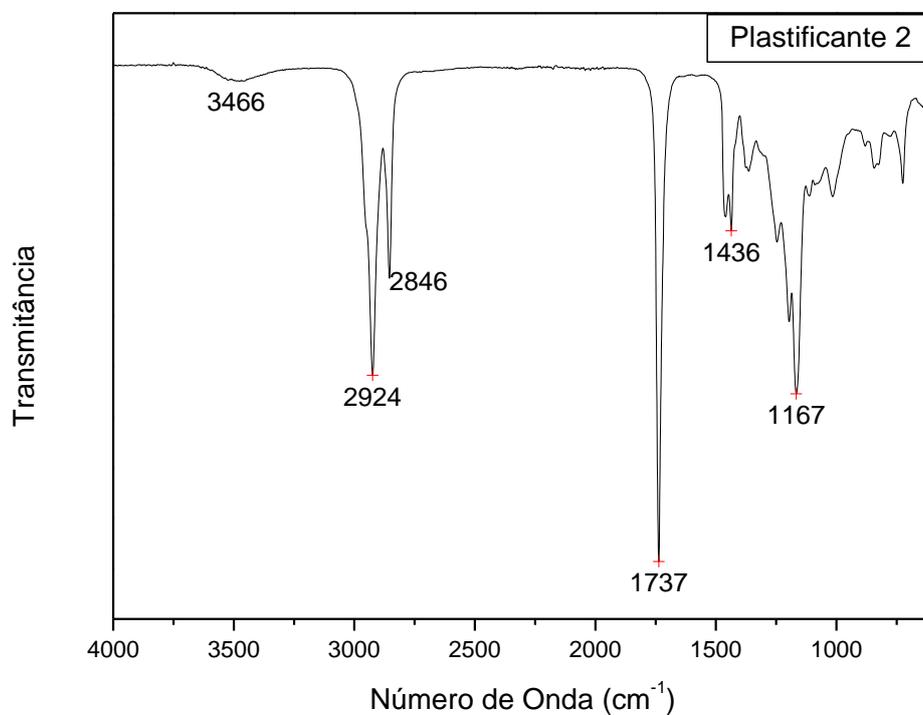
Figura 28: Espectro de FTIR do PVC não processado.

Os picos na região entre 2969 e 2912 cm^{-1} correspondem ao estiramento do C-H, sendo que o de maior intensidade está relacionado ao estiramento assimétrico e o de menor o estiramento simétrico. Os picos próximos a 1428 cm^{-1} e 1248 cm^{-1} estão associados ao C-H alifático e ao C-H próximo do Cl respectivamente. Finalmente, os picos na região compreendida entre 660 e 609 cm^{-1} correspondem a ligação C-Cl¹¹⁰. A redução do sinal correspondente ao estiramento C-H se deve pelo fato do Cl ser muito eletronegativo¹¹⁰.

Os plastificantes 1 e 2 foram desenvolvidos utilizando o mesmo material de partida, porem em condições reacionais diferentes. A Figura 29 mostra o espectro de FTIR dos dois materiais.



(a)



(b)

Figura 29: Espectro de FTIR do (a) plastificante 1 e (b) plastificante 2.

A ocorrência de um pico alargado de pouca intensidade em 3483 cm^{-1} (Figura 29a) e 3466 cm^{-1} (Figura 29b) corresponde a formação de hidroxilas (-OH) atribuído a abertura do anél epóxi presente na estrutura do plastificante², sendo este responsável pela interação intermolecular do plastificante e a resina de PVC. Esta interação secundária pode ser a responsável pela permanência do composto entre as cadeias do PVC, comprovada pelo ensaio de envelhecimento acelerado por calor. Os sinais em 2924 e 2846 cm^{-1} correspondem às deformações axiais das ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metilênicos (CH_2), cuja a intensidade está associada a longas cadeias de carbono. Os sinais intensos na região próxima a 1740 cm^{-1} correspondem a deformações axiais de carbonilas de ésteres alifáticos. Em 1436 cm^{-1} , identificam-se as vibrações referentes às ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metílicos terminais (CH_3). O grupo carboxílico identificado na região próxima a 1167 cm^{-1} está associado a função éster relativo a deformação axial da ligação- σ carbono-oxigênio. Comparados com o material de partida, percebe-se um deslocamento para a esquerda do grupamento metílico terminal e da carbonila. Este deslocamento está associado a presença de grupos vizinhos interferentes, diferentemente do que ocorria no espectro do material de partida^{2 21 12 10}.

O plastificante 3 foi obtido utilizando os mesmos parâmetros reacionais que o plastificante 2 porém, com material de partida diferente. A incorporação deste na massa polimérica foi mais eficiente no misturador, apresentando melhor homogeneização da massa. A análise de FTIR do plastificante está demonstrada na Figura 30.

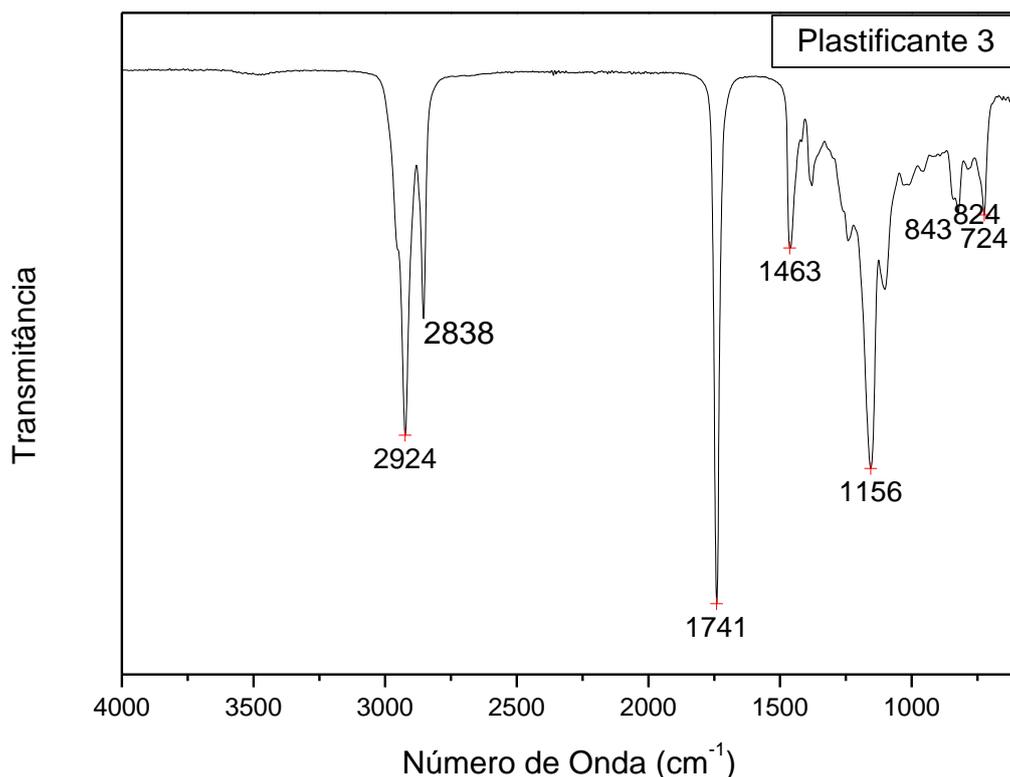
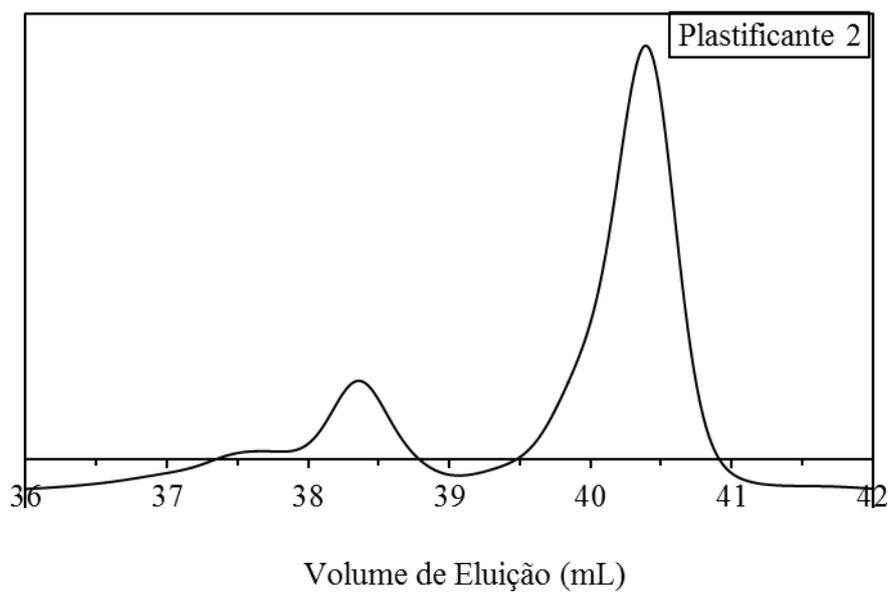


Figura 30: Espectro de FTIR do plastificante 3.

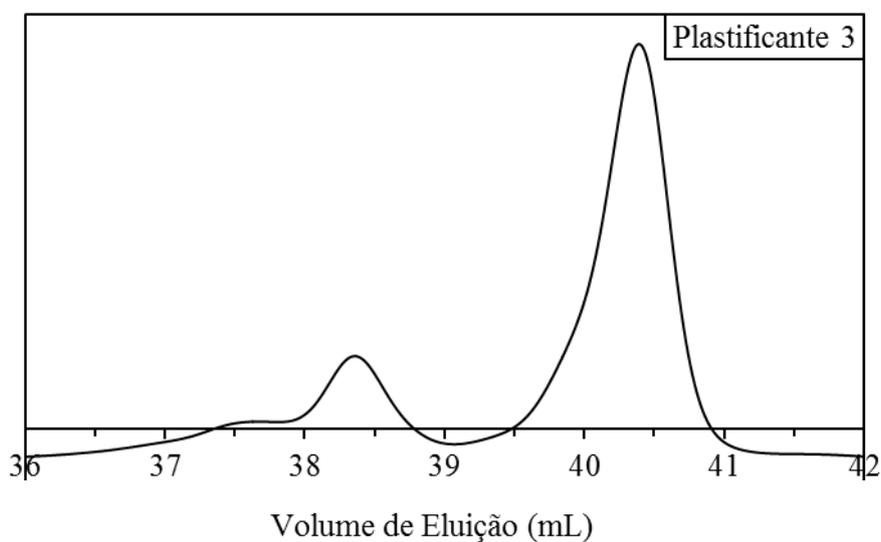
O estudo comparativo qualitativo entre o plastificante 3 em relação ao plastificante 1 e 2, é possível observar um pico menos intenso na região próxima a 3500cm^{-1} . Esta região do espectro está associada as hidroxilas provenientes da abertura do anél epóxico sendo, no caso do plastificante 3, um pico menos pronunciado, evidenciando uma menor quantidade de grupos OH.

Da mesma forma, os picos em 843 e 824cm^{-1} ¹² referentes a vibração dos anéis epóxidos apresentam maior intensidade no plastificante 3 em relação aos plastificantes 1 e 2, sendo possível afirmar a maior ocorrência de anéis epóxidos.

Através das análises de GPC dos plastificante 2 e 3 (Figura 31), foi possível observar um aumento considerável do Mw, visto que os mesmos não apresentam o mesmo material de partida. Em relação ao plastificante 1, o mesmo apresentou valores muito próximos em comparação ao plastificante 2, não sendo desta forma ser relevante a discussão dos resultados.



(a)



(b)

Figura 31: Gráficos de GPC (a) plastificante 2 e (b) plastificante 3.

Com os dados obtidos pelo gráfico do plastificante 2, é possível observar que houve um aumento do Mw referente a primeira população em relação ao material base, com o valor de $1.357 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta população por sua vez, possui menor quantidade quando comparado com a segunda. A fração majoritária do sistema possui o valor de Mw de $346 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ comprovando a formação de hidroxilas (δ 3,4-3,7ppm) e anéis epoxidílicos residuais (δ 3,1-2,9ppm)¹³¹ identificado por RMN ^1H apresentado na Figura 32.

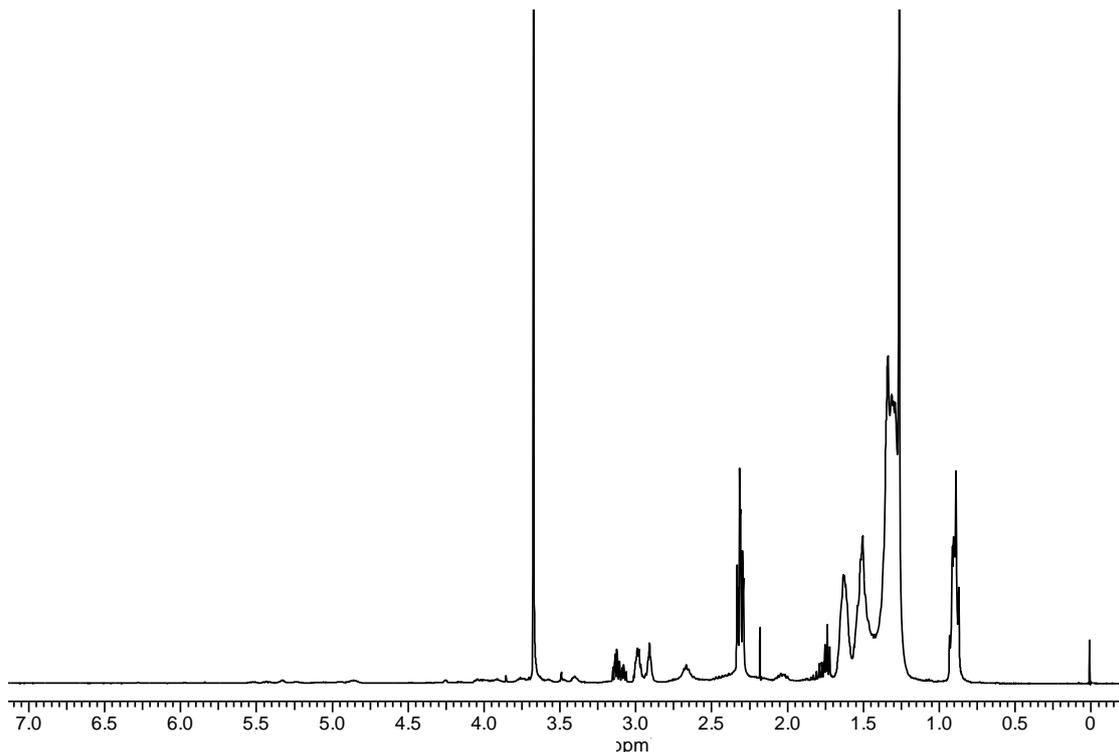


Figura 32: Espectro de RMN ^1H do plastificante 2.

No espectro, é possível observar a permanência dos picos em 3,10 e 2,90 ppm de menor intensidade, quando comparado ao material de partida, correspondentes aos hidrogênios do anel epóxido.

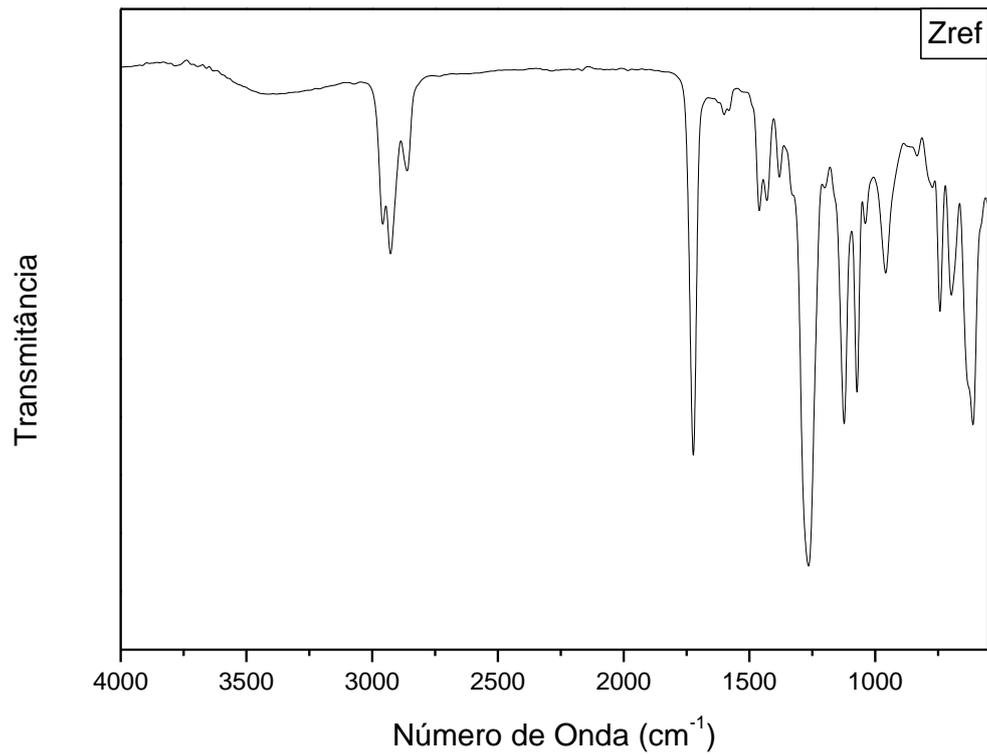
Na Figura 31b, referente ao gráfico de GPC do plastificante 3, é possível comprovar que houve um aumento de três vezes o M_w inicial na primeira população, resultando no valor de 4.000 g.mol^{-1} e um sensível aumento para o sinal mais intenso, com M_w de 1.365 g.mol^{-1} .

5.5 ANÁLISE DE FTIR E TGA DAS AMOSTRAS DE PVC

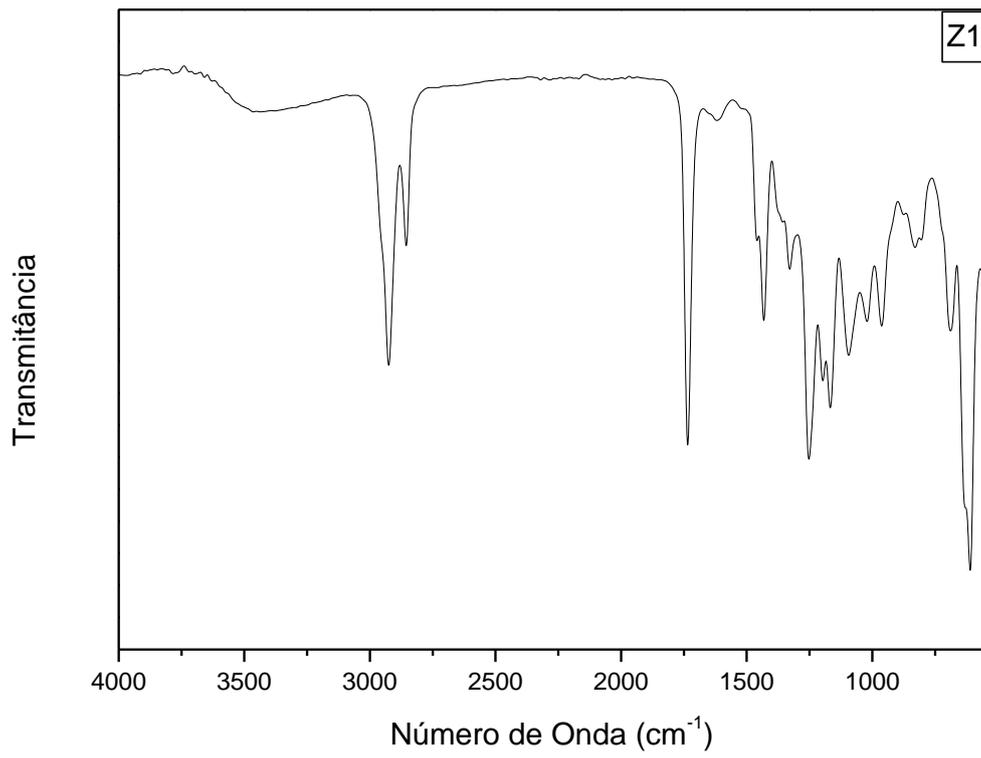
Foram preparadas e caracterizadas diversas amostras utilizando diferentes concentrações dos componentes, tendo como objetivo elucidar a influência dos plastificantes desenvolvidos em comparação ao plastificantes utilizados comercialmente. De acordo com a Tabela 6, a amostra Zref foi considerada como a amostra padrão, visto que a mesma utiliza o DOP como plastificante primário e o OSE como plastificante secundário. Os valores em massa do estabilizante térmico, ácido esteárico e PVC não foram alterados para fins de comparação com as amostras obtidas utilizando diferentes plastificantes. O mesmo procedimento experimental foi utilizado para a mistura mecânica das amostras, respeitando os tempos de

adição dos componentes, ordem pelos quais foram incorporados e temperaturas envolvidas. Após a mistura e homogeneização, a etapa de obtenção das lâminas por laminador de rolos foi realizada da mesma forma em relação ao tempo de mistura e processamento.

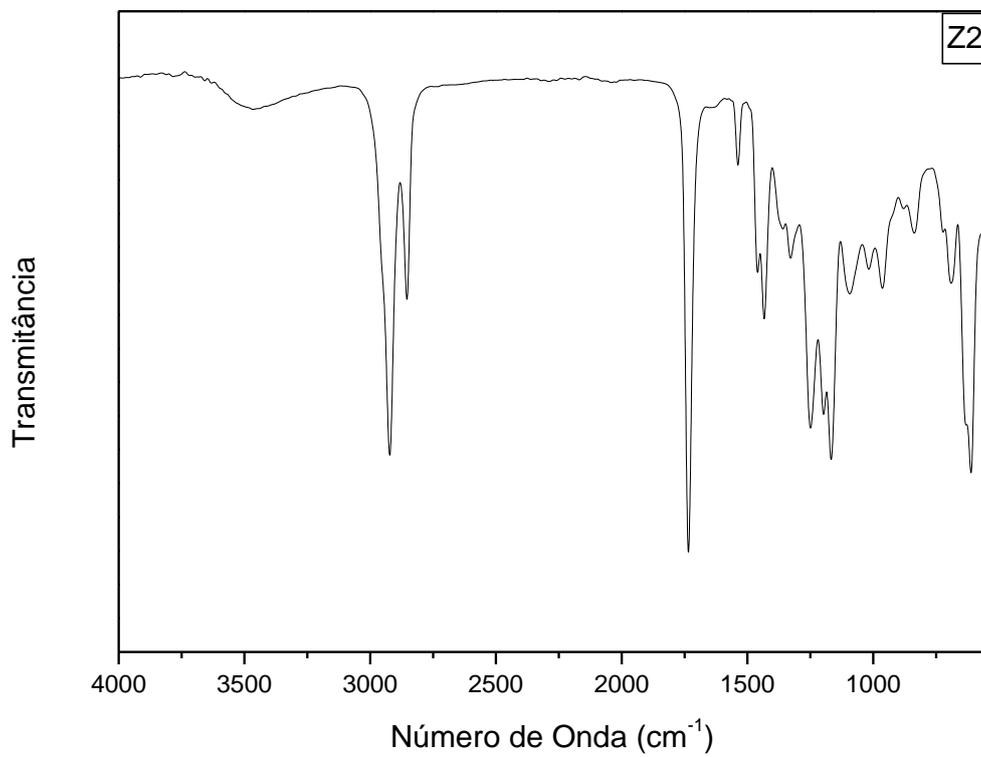
As amostras foram analisadas por FTIR e TGA, tendo como objetivo a identificação dos grupos funcionais presentes, intensidade dos picos de interesse, estabilidade térmica do PVC sem aditivos e a influência dos plastificantes em relação ao material puro. A Figura 33 mostra os espectros das cinco amostras produzidas neste trabalho, de acordo com a Tabela 6.



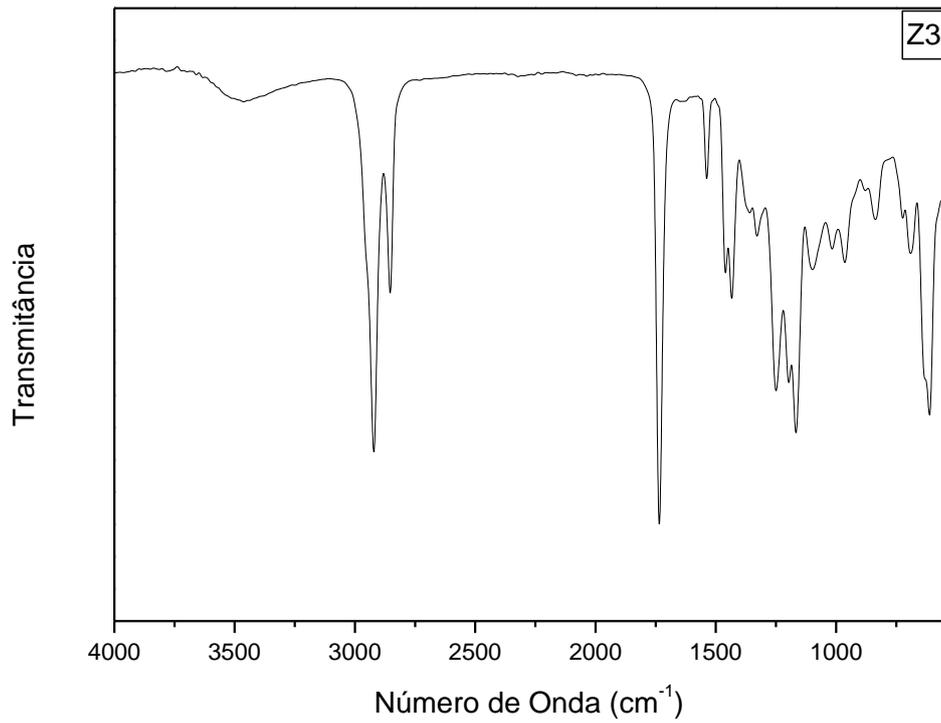
(a)



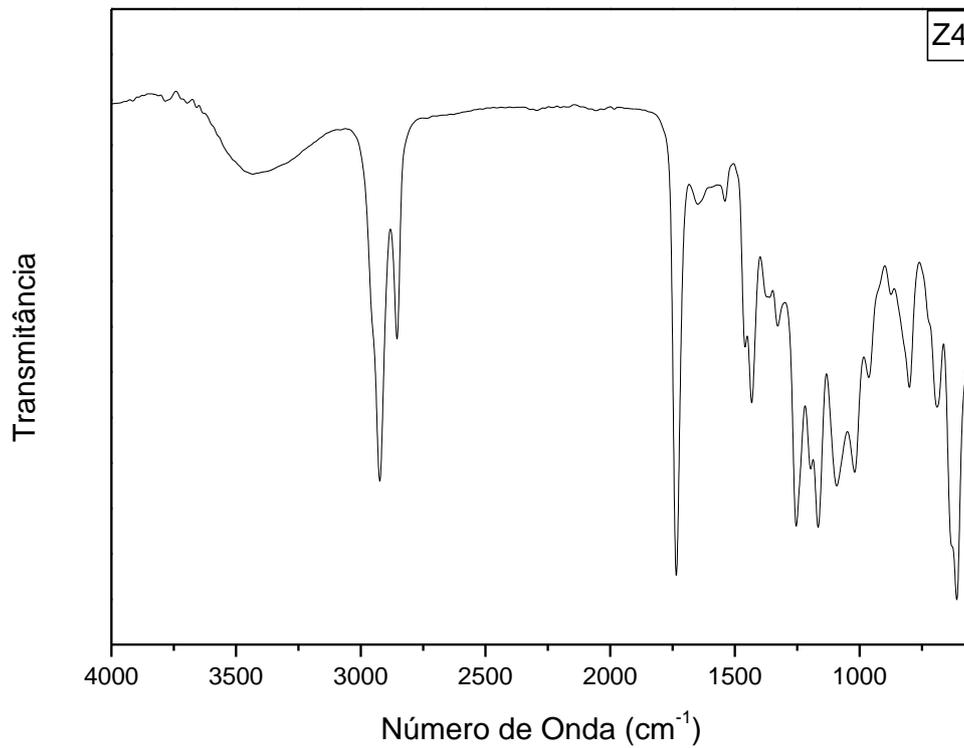
(b)



(c)



(d)



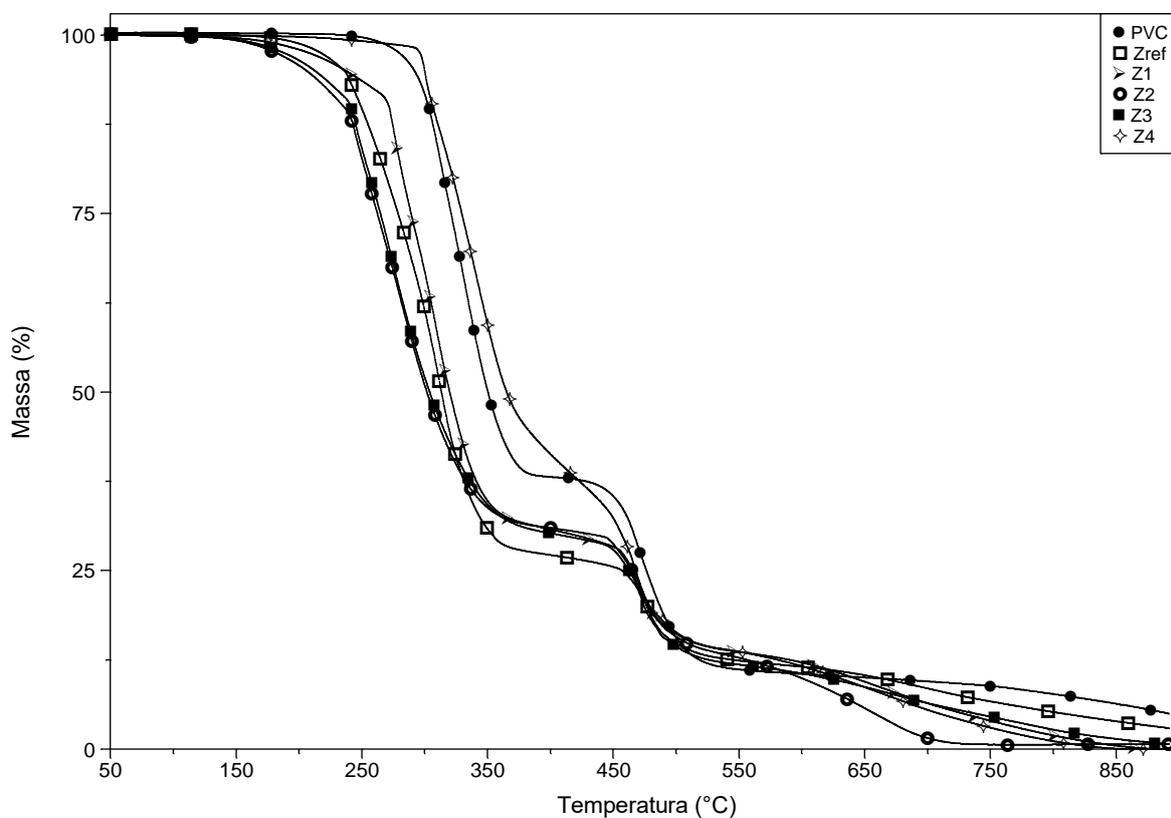
(e)

Figura 33: Espectros de FTIR do PVC plastificado referentes a (a) Zref, (b) Z1, (c) Z2, (d) Z3 e (e) Z4.

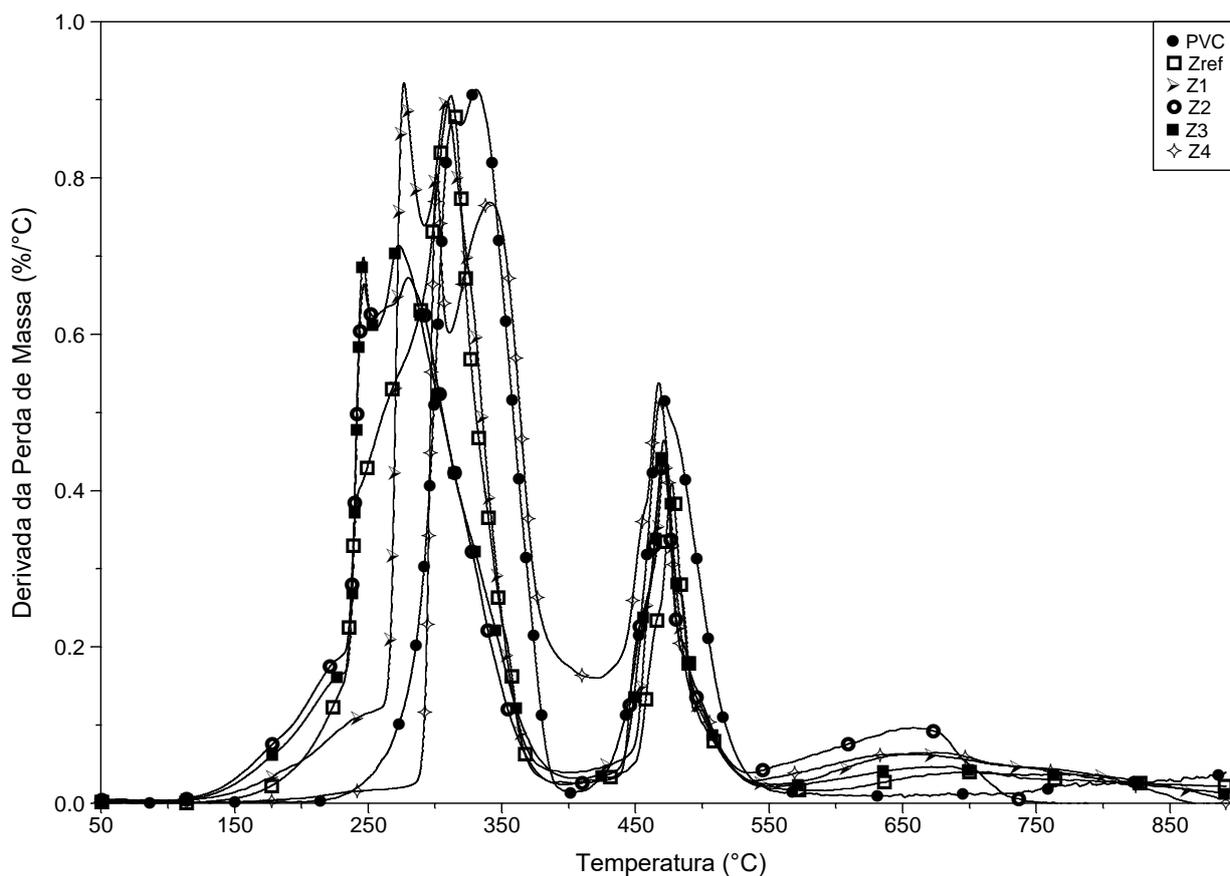
Observando o espectro da amostra considerada padrão (Figura 33a), é possível identificar um pico próximo a 3000cm^{-1} referente ao C-H aromático e um pico na região de 745cm^{-1} referente a deformação C-H do anel aromático fora do plano. O pico em torno de 1260cm^{-1} refere-se ligação C-H em fase do anel aromático¹³².

Em relação aos espectros da Figura 33, podemos observar um pico de absorção em 3500cm^{-1} de maior intensidade na amostra Z4 em relação as amostras Z1, Z2 e Z3. Este aumento está associado ao grupo $-\text{OH}$ responsável pela interação dipolo-dipolo com o átomo de Cl presente na molécula do PVC, ocasionando uma maior resistência a migração do plastificante. O aumento na intensidade do pico se deve ao aquecimento da resina de PVC durante o processamento, resultando na formação de ligações com o oxigênio, fenômeno também relatado por De Paoli¹³³.

As análises de TGA do PVC não plastificado e das amostras foram realizadas, tendo como objetivo identificar possíveis mudanças no perfil da curva de degradação térmica do PVC e avaliar a estabilidade térmica dos materiais. A Figura 34 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas da perda de massa em relação a temperatura (DTG) do PVC não plastificado e do PVC plastificado de acordo com a Tabela 6.



(a)



(b)

Figura 34: Análise de TGA das (a) curvas termogravimétricas e (b) as respectivas derivadas de perda de massa em relação a temperatura das amostras.

Observando a curva termogravimétrica do PVC, é possível observar a estabilidade térmica até a temperatura de 230°C, ocorrendo a primeira perda de massa relacionada a quebra da ligação C-Cl. O cloro radicalar (Cl^*) reage com o hidrogênio, formando ácido clorídrico (HCl). A reação é acompanhada pela perda de brilho e drástica descoloração do polímero, decorrente da absorção de luz da cadeia principal formada pela estrutura $-\text{C}=\text{C}-$. A segunda perda de massa é decorrente da quebra das ligações da estrutura acima mencionada¹³².

De acordo como os termogramas, foi possível avaliar a influência dos diferentes plastificantes em relação a estabilidade térmica das amostras, como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Perdas de massa em relação a faixa de temperatura das amostras de PVC.

Amostra	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
PVC	1	230-395	61,46
	2	420-548	27,07
	Cinzas	548-900	11,47
Zref	1	183-378	71,70
	2	445-539	13,12
	Cinzas	539-900	15,18
Z1	1	257-379	60,98
	2	447-538	14,59
	Cinzas	538-900	24,43
Z2	1	193-388	64,58
	2	439-534	17,82
	3	534-738	12,78
	Cinzas	738-900	4,82
Z3	1	189-390	66,84
	2	436-543	16,98
	Cinzas	543-900	16,18
Z4	1	282-408	58,71
	2	428-533	22,34
	Cinzas	533-900	18,95

Os dados mostram que ocorre uma variação na faixa de temperatura da primeira e segunda perda de massa. Em relação a amostra referência (Zref), é possível afirmar que as amostras utilizando o plastificante desenvolvido neste trabalho aumentaram a estabilidade térmica do PVC. No que diz respeito a primeira perda, relacionada a quebra da ligação C-Cl originando a formação do radical Cl*, o plastificante 2 (Z4) aumentou a estabilidade térmica do composto de PVC, apresentando assim melhor desempenho.

5.6 ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO POR CALOR E ESTABILIDADE DIMENSIONAL

De acordo com a norma ABNT NBR 15170 de 2013, foram preparados 10 corpos-de-prova com dimensões de 50,0x50,0 mm das amostras Zref, Z1, Z2, Z3 e Z4, dos quais 5 destes foram submetidos a temperatura de 50°C durante 168 horas (7 dias) e os outros 5 corpos-de-prova condicionados em ambiente climatizado e ao abrigo da luz, conforme descrito na norma.

A variação de massa e área dos corpos-de-prova foram calculados utilizando a equação (15):

$$V(\%) = (R_f - R_i) / R_i \times 100 \quad (15)$$

Onde V(%) é a variação dos resultados, expressa em porcentagem (%), R_f é o resultado do material envelhecido, expresso pela unidade do ensaio, R_i é o resultado do material não-envelhecido, expresso pela unidade do ensaio.

Após 168 horas, as dimensões e massas foram medidas e os resultados mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Variação da massa e área das amostras

Amostra	Valor de Massa (g)		Variação de Massa (%)	Valor da Área (mm ²)		Variação da Área (%)
	0h	168h		0h	168h	
Zref	2,051	2,045	0,29	2401,0	2425,5	1,02
Z1	2,574	2,562	0,40	2401,0	2410,8	0,41
Z2	2,249	2,234	0,66	2401,0	2410,8	0,41
Z3	3,314	3,296	0,54	2401,0	2410,6	0,40
Z4	2,609	2,607	0,08	2401,0	2410,4	0,39

As amostras não apresentaram variação visual em relação a textura e coloração. Analisando os valores obtidos, a amostra Z4 apresentou os valores mais satisfatórios em relação a amostra Zref e as demais amostras.

Através das análises de FTIR e GPC, é possível constatar que a amostra Z4 apresentou melhores resultados por possuir algumas características químicas importantes. Em relação a análise de FTIR, é possível uma comparação qualitativa entre as amostras no que diz respeito ao pico próximo a 3500cm⁻¹, referente ao grupamento OH. A amostra Z4 apresentou um sinal de maior intensidade, evidenciando uma maior quantidade de hidroxilas responsáveis pela formação de ligações dipolo-dipolo com as macromoléculas do PVC. Em relação as análises de

GPC, a molécula da amostra Z4 apresentou maior massa molar M_w e consequentemente maior viscosidade, sendo esta não mensurada neste trabalho.

Da mesma forma que as interações secundárias entre o átomo de Cl e o OH, impede a migração do plastificante para a superfície do material, como comprovado no teste de envelhecimento acelerado por calor, com variação de massa de 0,08% para a amostra Z4.

5.7 ENSAIO DE DUREZA SHORE A

O ensaio de dureza shore A foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, onde a leitura do medidor do durômetro foi feita após 5 segundos da estabilização do indicador digital do aparelho. O ensaio foi feito a temperatura ambiente de 23°C em três diferentes regiões das amostras submetidas ou não ao processo de envelhecimento acelerado por calor, sendo a espessura das mesmas superior a 3 milímetros.

O estudo da dureza tem como base comparativa os valores apresentados pela amostra Zref pelo fato do DOP ser amplamente utilizado na indústria como plastificante primário do PVC. Conforme a norma ABNT NBR 15170, os valores obtidos da análise se apresentam sob duas condições: após 72 horas condicionados a 23°C e após 168 horas a 50°C em estufa, como demonstrado na Tabela 11.

Tabela 11: Valores de dureza shore A

Legenda: M1 (medida 1), M2 (medida 2), M3 (medida 3).

Amostra	23°C 72h				50°C 168h			
	M1	M2	M3	Média	M1	M2	M3	Média
Zref	58	57	61	59	63	60	59	61
Z1	61	59	59	60	64	61	62	62
Z2	52	50	49	50	50	51	53	51
Z3	41	41	42	41	42	40	43	42
Z4	42	43	45	43	46	42	43	44

O valor do índice de dureza está relacionado a resistência da ponteira do durômetro em penetrar a amostra, ou seja, quanto maior o valor registrado, mais rígido é o material. Analisando os valores das médias antes e após o processo de envelhecimento, não foi possível identificar uma variação significativa dos valores de dureza.

Ao compararmos as amostras estudadas, a amostra Z3 e Z4 apresentaram os menores valores em relação a variação de massa (0,08%), enquanto que a amostra Zref apresentou uma variação de 3,29% proveniente do processo de envelhecimento. Relacionando os resultados obtidos de outras análises e a diferença nominal da dureza shore A, é evidente que o plastificante 3 é o composto potencialmente substitutivo do DOP.

5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

As amostras foram analisadas em triplicata e os valores obtidos foram comparados com a amostra referência (Zref) que possui em sua composição o plastificante comercial DOP. A Figura 35 apresenta o gráfico em barras dos valores médios de σ_R (em MPa) obtidos nos ensaios mecânicos.

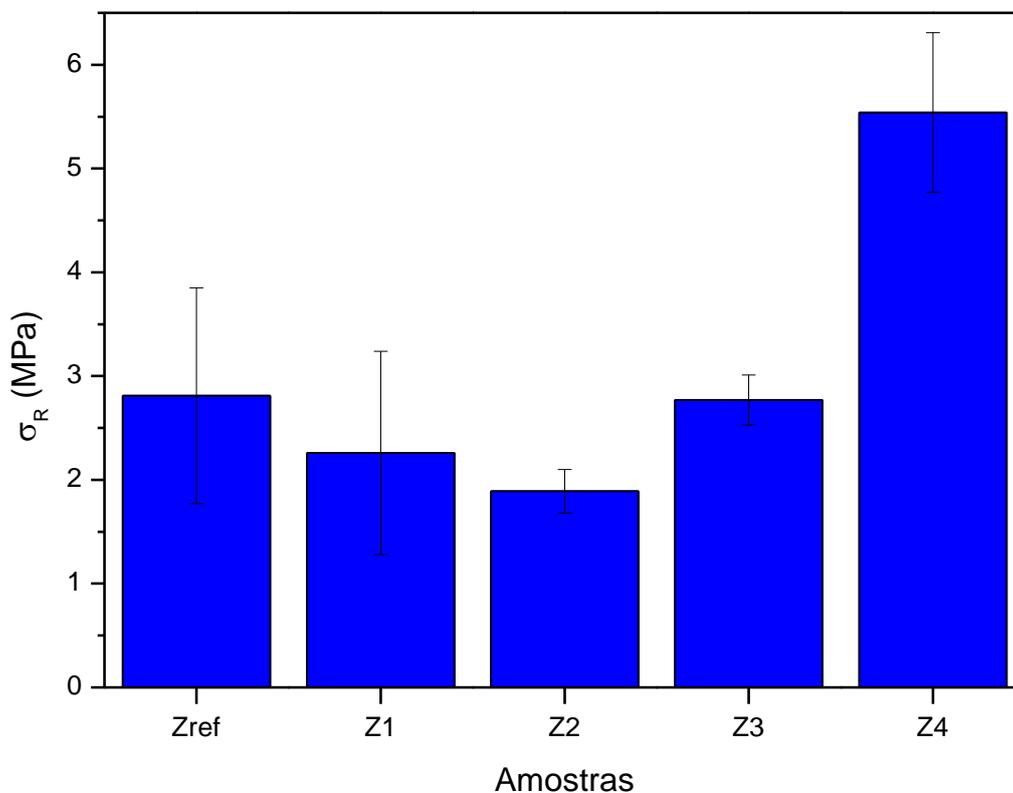


Figura 35: Média dos valores de σ_R (MPa) das amostras.

O cálculo da tensão máxima de ruptura leva em consideração a área da seção útil do corpo-de-prova submetida a força de tração. Este parâmetro é de extrema importância no que diz respeito a aplicação do material pelo fato de que diferentes produtos apresentam espessuras distintas entre si. Podemos destacar que a amostra referência (Zref) apresentou o valor médio de 2,81MPa, enquanto que a amostra de melhor desempenho (Z4) o valor de 5,54MPa, o que representa o dobro da referência.

O fato do plastificante possuir um maior valor de M_w , quando comparado aos outros plastificantes e ao DOP, promove uma maior quantidade de centros de interação dipolo-dipolo entre polímero-plastificante, dificultando a movimentação molecular e aumentando a resistência do material.

Os dados relacionados ao alongamento até a ruptura dos corpos-de-prova (A_R) estão demonstrados no gráfico da Figura 36.

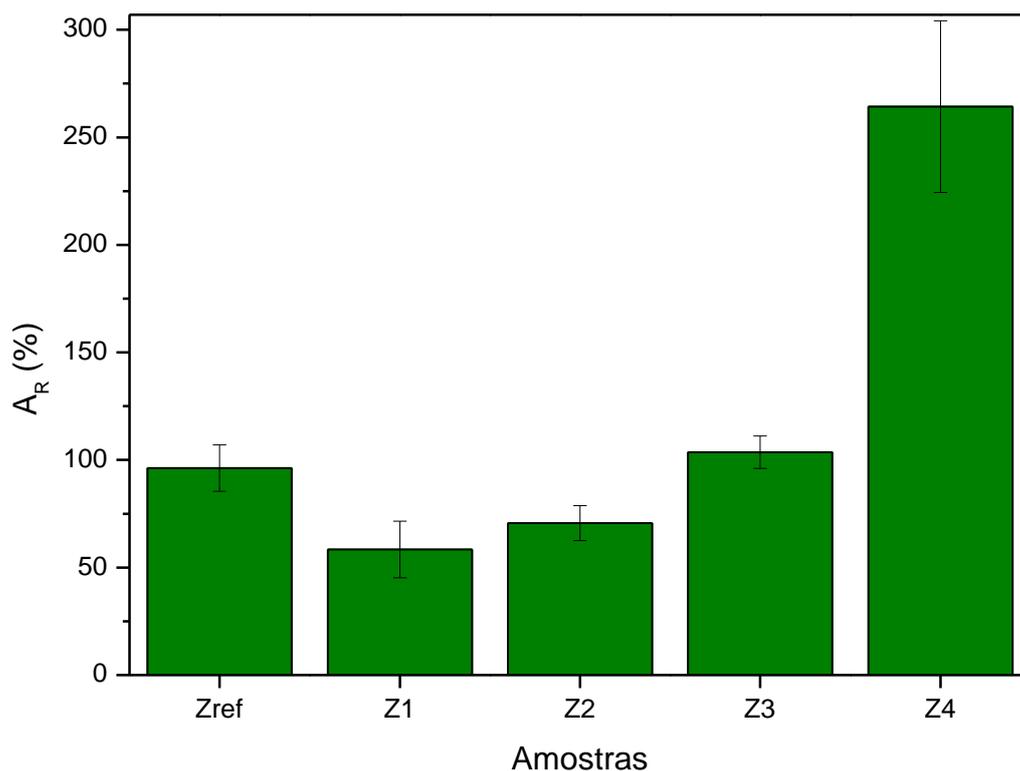


Figura 36: Dados do A_R (%) para as diferentes amostras.

Analisando a estrutura molecular do DOP e do plastificante 3, verifica-se que o DOP possui uma estrutura química mais compacta e rígida em virtude da presença do anel aromático (carbonos com configuração sp^2 - estrutura planar) como mostra a Figura 37.

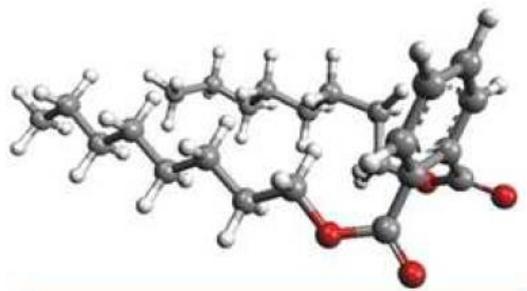


Figura 37: Estrutura química do DOP ¹³⁴.

Já o plastificante 3 oriundo do óleo vegetal possui uma estrutura que pode assumir um elevado número de configurações característicos dos três carbonos sp^3 pertencentes ao glicerol (Figura 38).

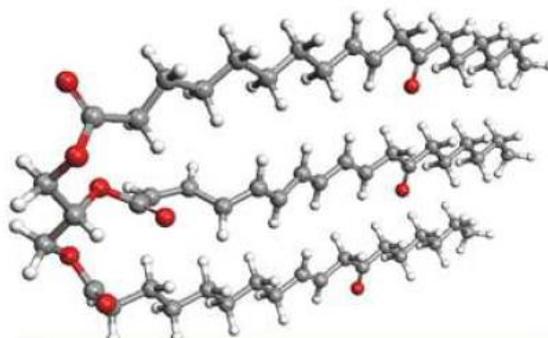


Figura 38: Estrutura química do óleo vegetal ¹³⁴.

Caso ocorra uma rotação de 180° de uma longa cadeia carbônica proveniente do ácido graxo, uma estrutura relativamente mais linear é obtida. Essa maior mobilidade das cadeias do óleo de soja também se reflete na mobilidade das macromoléculas do polímero PVC. Outro aspecto importante é que, de acordo com a teoria do volume livre, o maior volume do plastificante 3 em comparação ao DOP faz com que ocorra um maior afastamento das macromoléculas do PVC, reduzindo a interação polímero-polímero e aumente a interação plastificante-polímero. Tal mobilidade contribui para o aumento significativo do A_R , sendo pouco significativo para as amostras que utilizaram os plastificantes oriundos do biodiesel epoxidado do óleo de soja ^{134 39}.

5.9 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A resposta das amostras plastificadas frente a uma solicitação dinâmica controlada em laboratório indica o comportamento dinâmico mecânica destes materiais quando em uso. Os valores dos módulos de armazenamento G' , referente a componente elástica (resistência à deformação em resposta a força aplicada), de perda G'' , corresponde a energia dissipada na forma de calor (movimentos moleculares) e $Tan\delta$, relacionada pela faixa de temperatura onde ocorre a mudança do estado sólido vítreo para sólido elástico^{12 135 136}, foram obtidos por DMA.

De acordo com a Figura 39 abaixo, é possível observar o comportamento do módulo de armazenamento G' das amostras em questão.

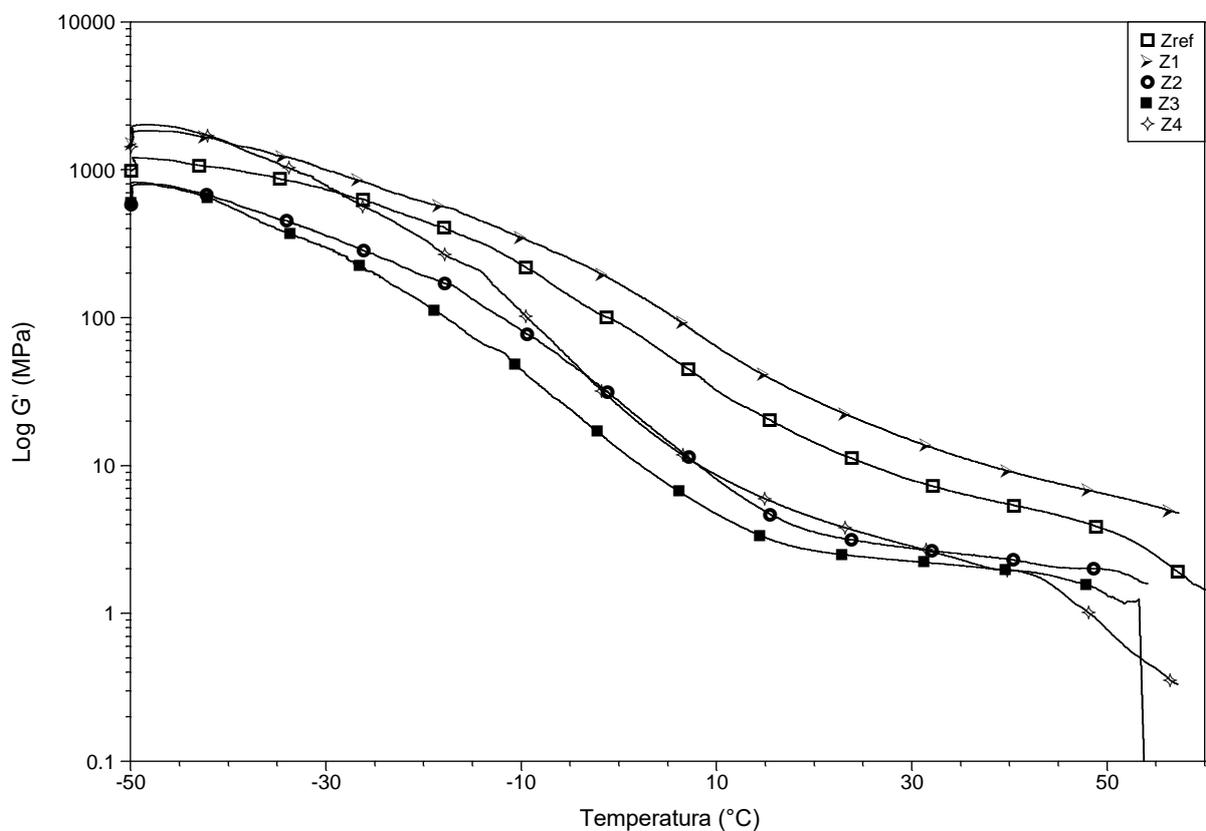


Figura 39: Log de G' em relação a temperatura das amostras.

A amostra que apresentou melhor desempenho em relação a referência Zref foi a amostra Z4, no qual podemos analisar comparativamente na Figura 40.

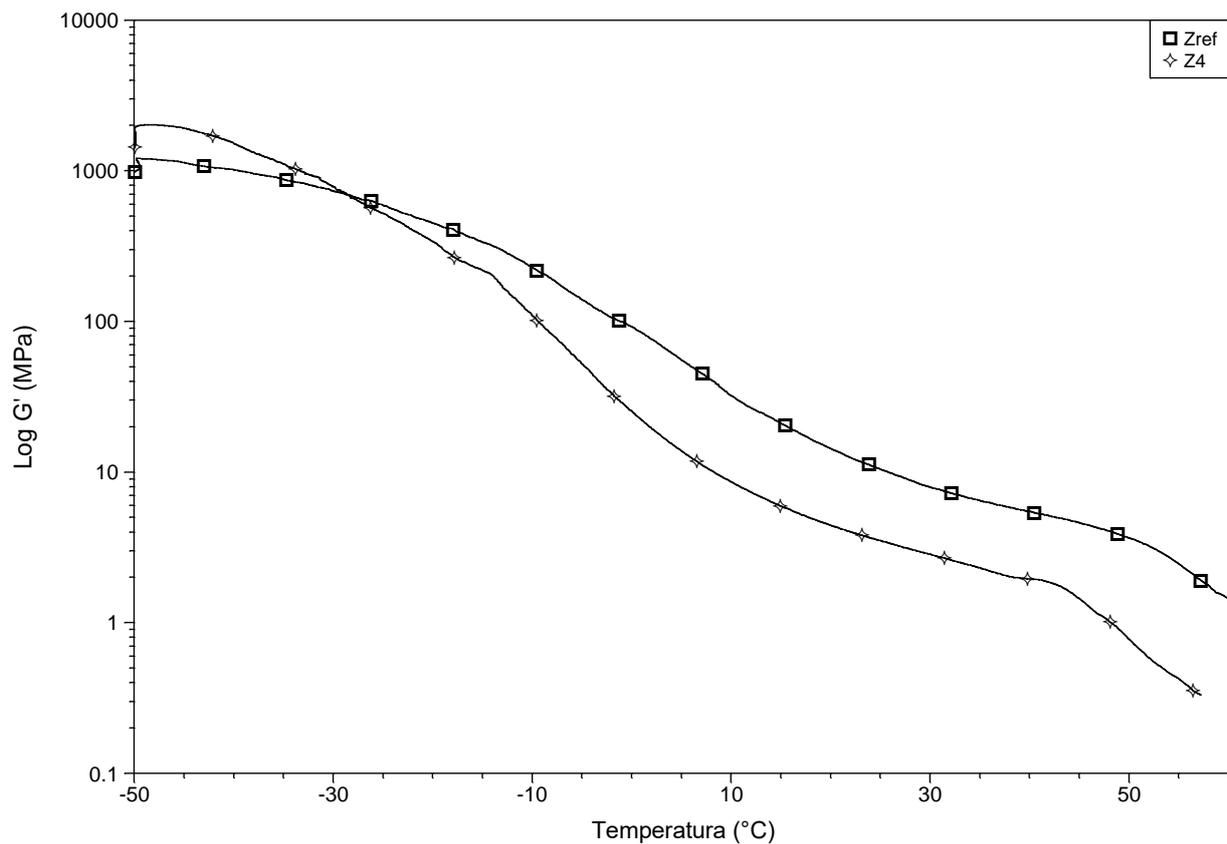


Figura 40: Log de G' em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.

O módulo de armazenamento refere-se à rigidez do material, sendo que quanto maior o valor de G' mais rígido é o material. O valor de G' está relacionado a interação polímero-polímero em materiais que não possuem em sua composição aditivos capazes de se difundirem entre as macromoléculas e alterarem propriedades mecânicas dos polímeros^{136 12}.

Aspectos como volume livre e microestruturas devem ser levados em consideração pelo fato de que estruturas mais compactadas apresentam, no caso dos termoplásticos, um maior número de interações secundárias, reduzindo a mobilidade das macromoléculas.

Analisando os gráficos do comportamento do módulo de armazenamento em relação a temperatura, foi possível obter os dados presentes na Tabela 12.

Tabela 12: Dados relativos as análises de DMA referente ao módulo de armazenamento.

Amostra	T1(°C)	G'(MPa)	T2(°C)	G'(MPa)
Zref	-47,00	1.200	20,00	14
Z1	-47,00	1.829	20,00	28
Z2	-47,00	797	20,00	4
Z3	-47,00	817	20,00	3
Z4	-47,00	2018	20,00	4

Com base nos dados apresentados na Tabela 12, é possível elucidar, considerando as amostras Zref e Z4, que na temperatura de -47°C a amostra com o plastificante 3 apresenta maior G' do que a amostra plastificada com o DOP. Este comportamento está relacionado a redução movimentos de curto alcance oriunda da rotação e vibração de grupos terminais e grupos metila da molécula do polímero e do plastificante^{12 136}. Além disso, ocorre o congelamento do movimento das cadeias poliméricas em virtude da baixa temperatura.

Com a elevação da temperatura até 20°C, é possível identificar uma redução considerável do módulo G', sugerindo que esta redução está atrelada a maior facilidade de movimentação das macromoléculas. Esta temperatura foi utilizada visto que o *plateau* elástico apresentar-se constante, sendo assim o comportamento do material estável. O valor do G' foi menor para a Z4 do que a Zref, podendo este fator estar associado ao tamanho da molécula do plastificante em questão e por não apresentar em sua estrutura agentes redutores de mobilidade como o anel aromático.

A Figura 41 e a Figura 42 apresentam os gráficos do módulo de perda G'' em relação a temperatura das amostras e os gráficos da amostra Zref e Z4 respectivamente.

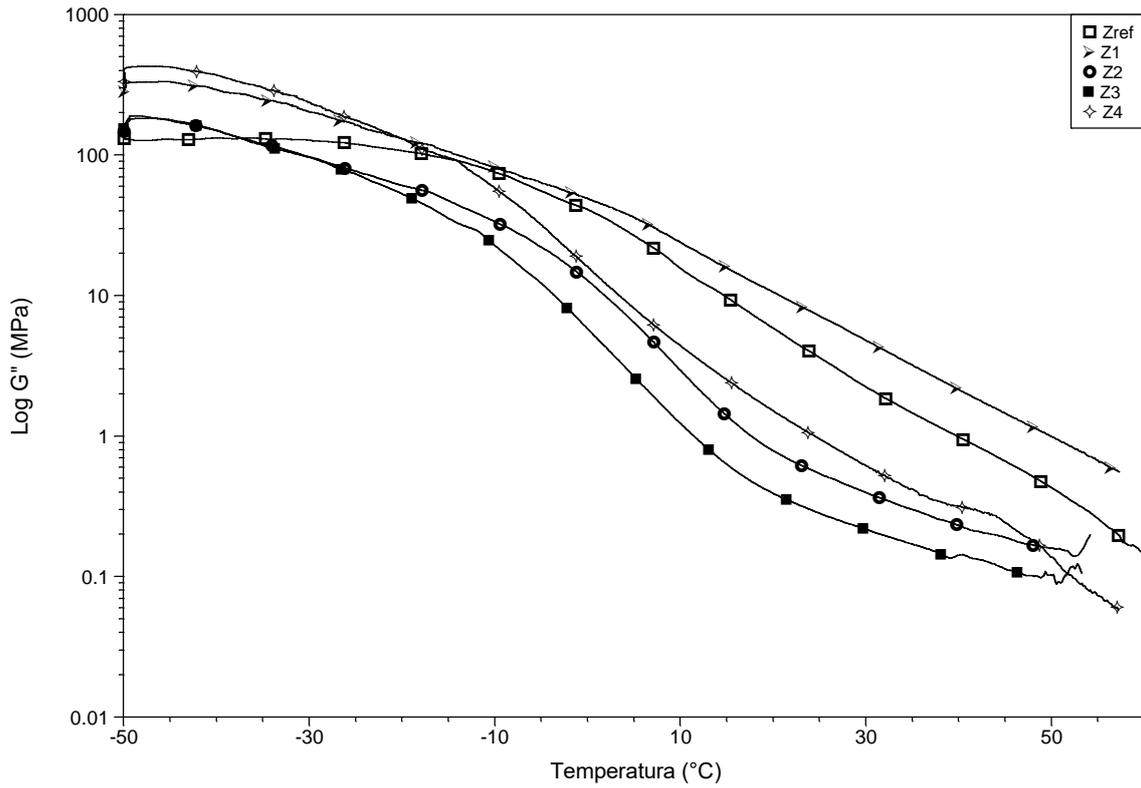


Figura 41: Log de G'' em relação a temperatura das amostras.

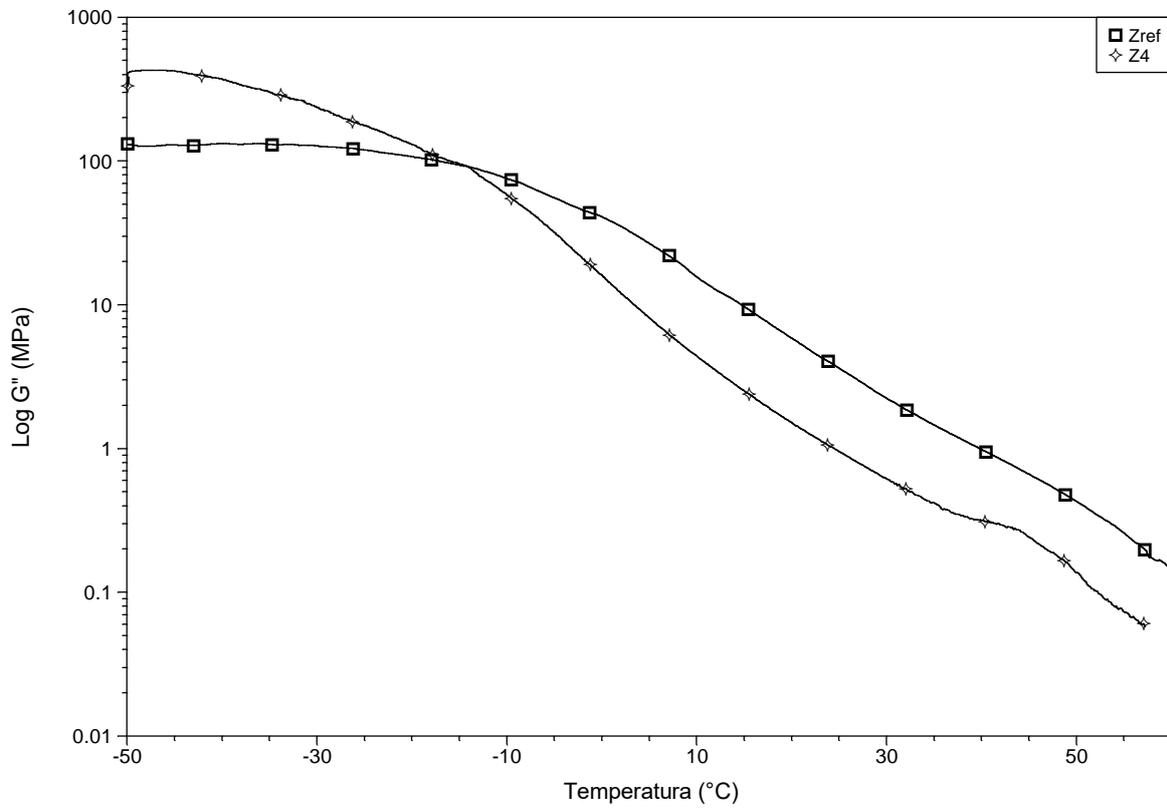


Figura 42: Log de G'' em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.

Analisando os gráficos acima, foram obtidos os valores do módulo de perda G'' e os dados das amostras apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Módulo de Perda G'' das amostras em relação a temperatura.

Amostra	T1(°C)	G'' (MPa)	T2(°C)	G'' (MPa)
Zref	-47,00	131	20,00	6
Z1	-47,00	330	20,00	11
Z2	-47,00	183	20,00	1
Z3	-47,00	190	20,00	0,5
Z4	-47,00	428	20,00	1

Conforme observamos, as amostras apresentaram características semelhantes as apresentadas no módulo de armazenamento. Do ponto de vista molecular, o módulo de perda está associado a capacidade de absorver energia pela dissipação da mesma promovida por movimentos intermoleculares.

Sperling et al.¹³⁷ usando a teoria de contribuição de grupos propuseram que a energia mecânica dissipada por um determinado polímero durante um ciclo em um experimento dinâmico-mecânico é dependente dos grupos presentes na cadeia polimérica, e que estes grupos absorvem determinadas quantidades de energia.

O valor do G'' da amostra Zref foi maior do que o valor da Z4. Isso significa dizer que quanto maior o módulo, mais viscoso é o material, acarretando em uma maior absorção de energia. A presença do anel aromático na composição do DOP aumenta o espaçamento entre as moléculas do polímero, aumentando assim o volume livre do sistema, propiciando uma maior absorção da energia e dissipação na forma de calor¹³⁸.

A Figura 43 e 44 mostram o comportamento do $\text{Tan}\delta$ das amostras em relação a variação da temperatura das amostras obtidas e a comparação entre a amostra Zref e Z4 respectivamente. O $\text{Tan}\delta$ é a relação entre o módulo de perda G'' e o módulo de armazenamento G' resultando em importantes propriedades como a T_g . A temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos é considerada por muitos autores como a principal propriedade dos polímeros^{81 126}.

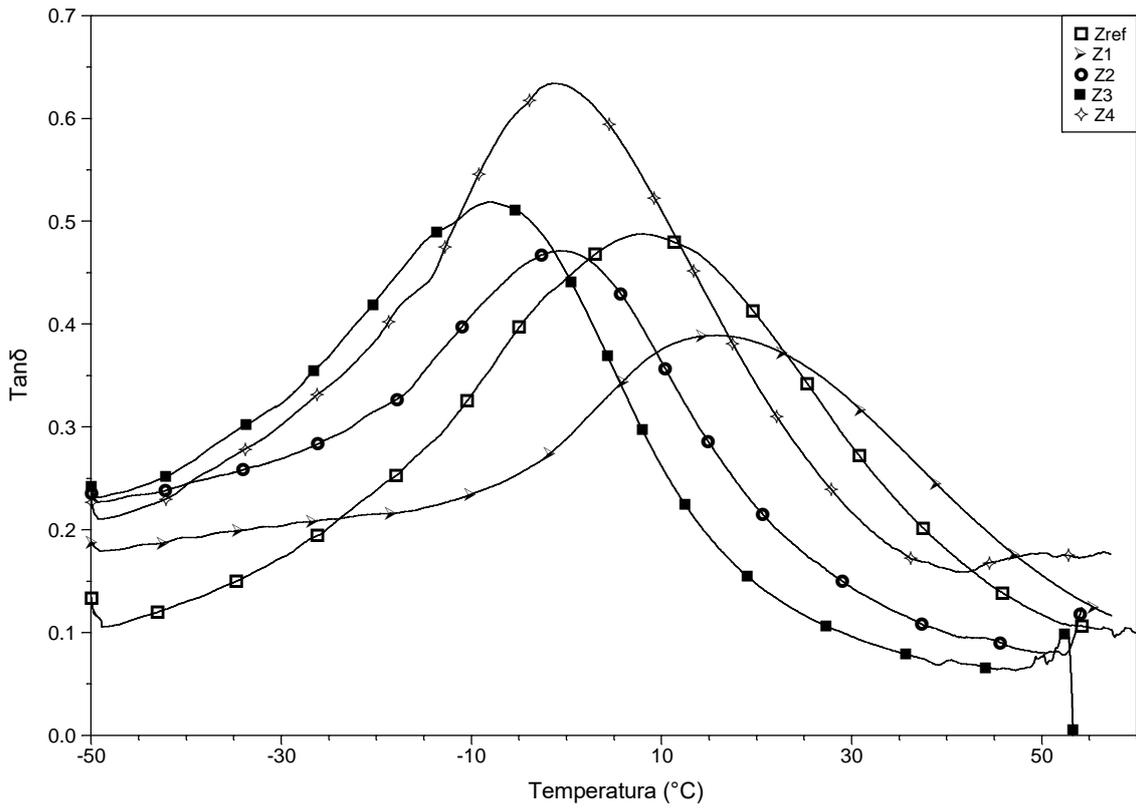


Figura 43: Gráficos de $Tan\delta$ em relação a temperatura das amostras.

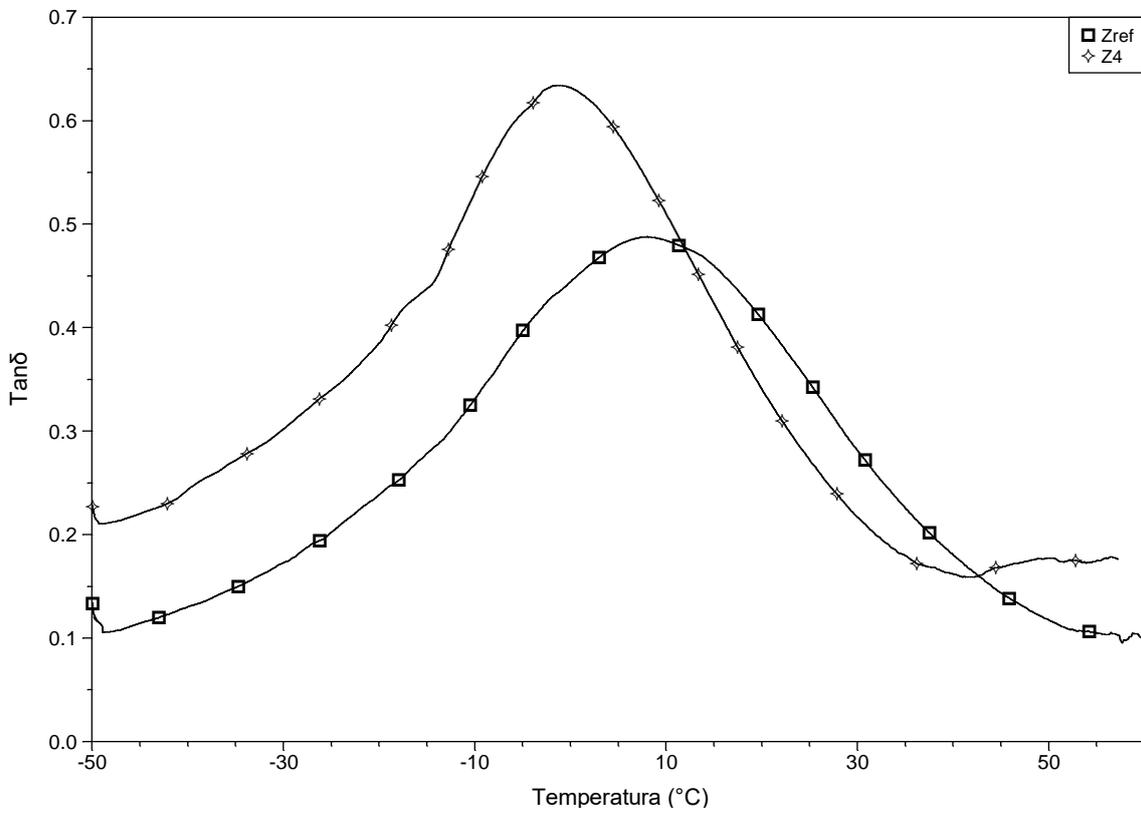


Figura 44: Gráficos de $Tan\delta$ em relação a temperatura das amostras Zref e Z4.

Somente observou-se a existência de uma transição bem definida correspondente a transição primária α , que é atribuída a temperatura de transição vítrea do material.

A altura e a área sob a curva da $\text{Tan}\delta$ indicam a quantidade total de energia que pode ser absorvida pelo material. Quanto maior a área sob a curva de $\text{Tan}\delta$, maior é o grau de mobilidade molecular, o qual traduz em melhores propriedades plastificantes dos compostos em questão¹². Esta maior capacidade de plastificação é previsto devido a flexibilidade da cadeia do plastificante 3 em relação ao DOP.

Transições secundárias, como β e γ , referentes a segmentos terminais ou moléculas não difundidas entre as cadeias poliméricas não foram detectadas, demonstrando uma excelente homogeneidade na incorporação dos aditivos no PVC na faixa de temperatura estudada. Os dados relativos as Tg's estão demonstrados na Tabela 14 abaixo.

Tabela 14: Valores da Tg das amostras.

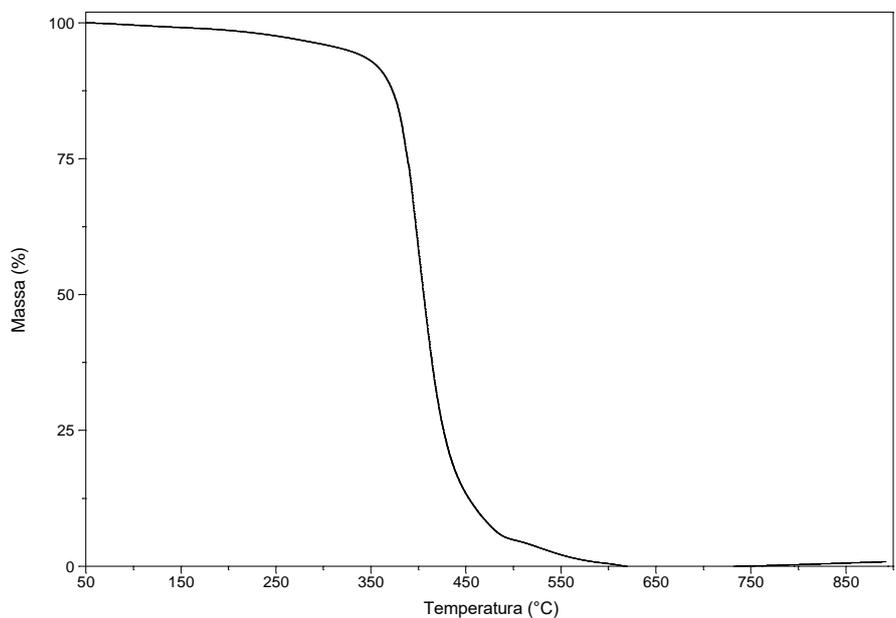
Amostra	Tg (°C)
Zref	8
Z1	16
Z2	-1
Z3	-8
Z4	-1

De acordo com os dados obtidos na Tabela 14, é possível fazer uma comparação entre a amostra Zref e a amostra Z4. Em relação aos valores obtidos através dos gráficos de $\text{Tan}\delta$ versus T, a Z4 apresentou uma redução significativa da Tg com o valor de -1°C comparado com o valor de 8°C da amostra Zref. No que diz respeito a altura e a área sob o pico de $\text{Tan}\delta$ (Figura 44), podemos observar que o plastificante 3 promove uma maior mobilidade das macromoléculas do polímero PVC em relação ao DOP.

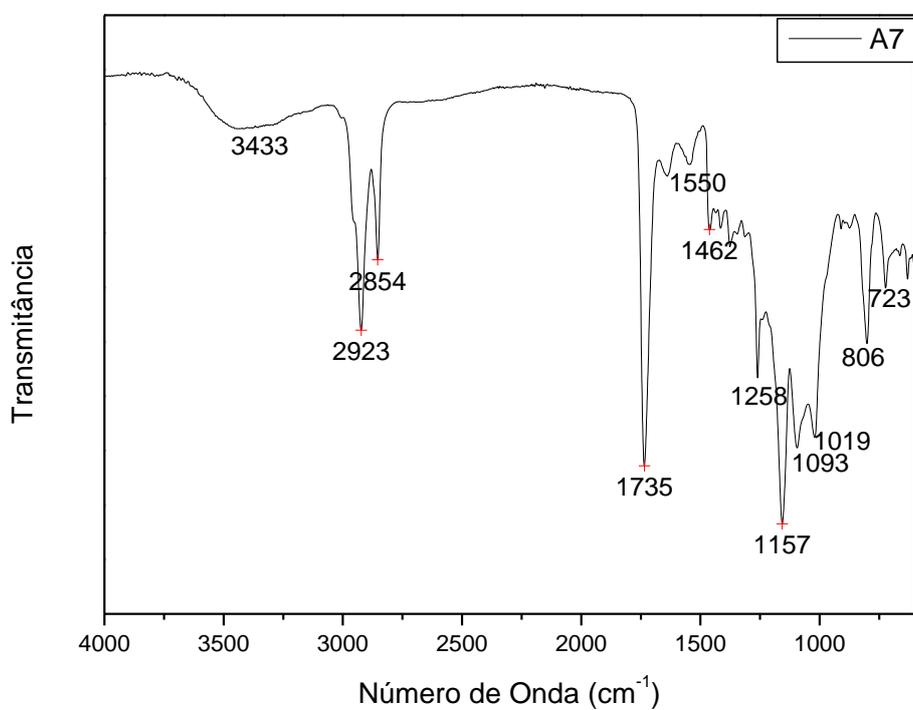
Uma forma de avaliar sua eficiência de plastificação é através da análise da área e da largura dos picos das curvas de $\text{tan}\delta$ versus T, associados normalmente à transição vítrea. Quanto mais largo o pico $\text{tan}\delta$ versus T para uma determinada relaxação, mais largo será o espectro de relaxação do material, sendo que uma faixa mais ampla de frequência poderá ser absorvida por este material¹³⁹.

5.10 ANÁLISE DO POLÍMERO

O produto obtido na condição mais próxima da estequiométrica do sistema OSE:ASUC, amostra A7, não apresentou solubilidade nos solventes tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, metanol, clorofórmio deuterado e acetona deuterada, impossibilitando as análises de RMN ^1H e GPC. A amostra A7 foi caracterizada por TGA e FTIR como mostrado na Figura 45.



(a)



(b)

Figura 45: Análise de (a) TGA e (b) FTIR da amostra A7.

Observando o termograma da análise de TGA, é possível observar um único evento de perda de massa no intervalo de temperatura de 340°C a 498°C, sendo este intervalo, o mesmo apresentado pelo material partida, no caso o OSE. Desta forma, a estabilidade térmica do produto não foi alterada consideravelmente com a polimerização.

A análise de FTIR (Figura 45b) mostra que houve o desaparecimento dos picos em 843 e 824 cm^{-1} ¹² referentes a vibração dos anéis epóxidos, indicando que ocorreu a abertura total destes grupos. O aparecimento dos picos nas regiões próximas a 1550, 1258, 1093, 1019, 806 e 723 cm^{-1} estão relacionados aos grupos C=O e -C-O- do anidrido¹³⁸. Na região próxima a 3433 cm^{-1} observa-se um pico alargado proveniente do estiramento do grupo -OH indicando a reação de di-hidroxilação do anel epóxido, reduzindo o grau de reticulação do sistema.

Para os sistemas que utilizam o DDM, a amostra D4 (BDES:DDM) não apresentou aumento considerável nos valores de Mw em relação ao Mw do BDES. O fato de não ocorrer o aumento da massa molar pode estar associado a menor estabilidade térmica do BDES quando comparado ao OSE.

Tal estabilidade térmica é comprovada através das análises de TGA (Figura 46) e descrita na Tabela 15.

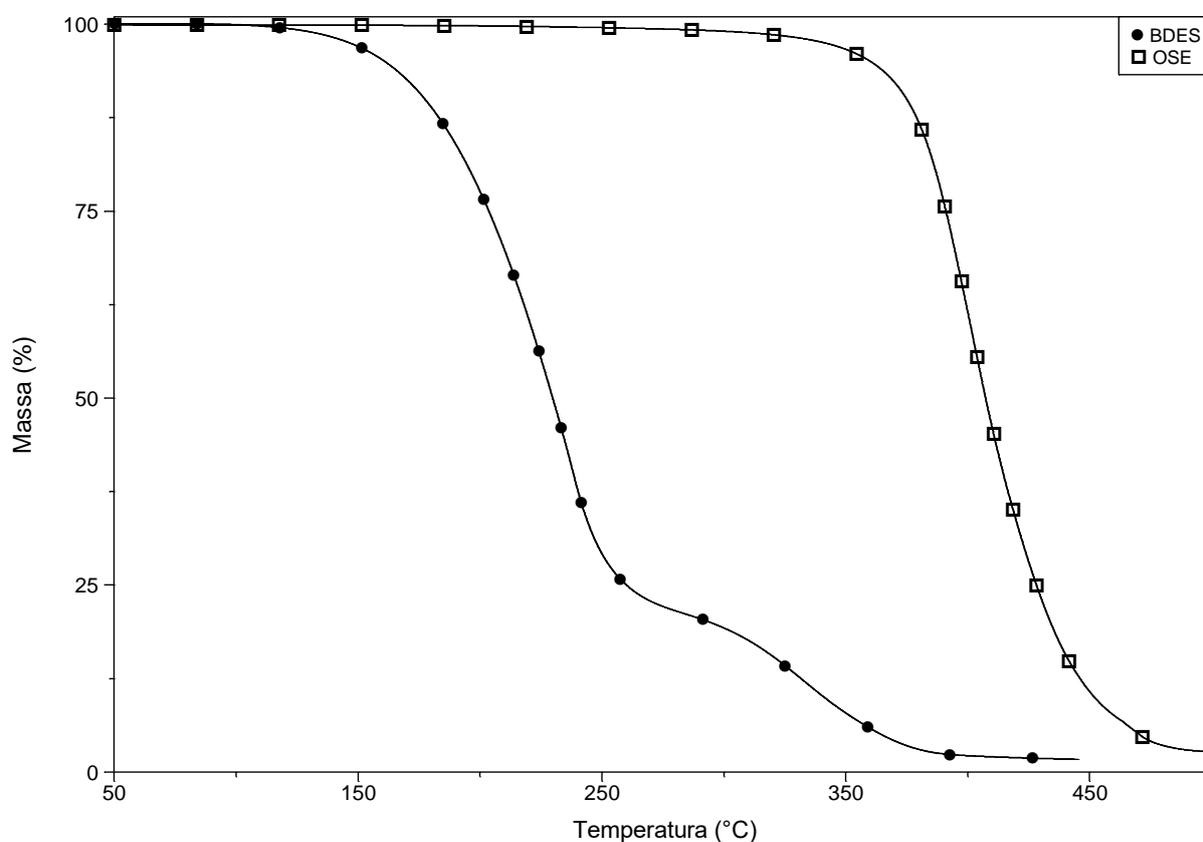


Figura 46: Análise termogravimétrica do OSE e BDES.

Tabela 15: Dados das perdas de massa em relação a faixa de temperatura.

Amostra	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
OSE	1	333-496	95,22
	Cinzas	496-500	4,78
BDES	1	152-280	73,86
	2	280-392	19,15
	Cinzas	392-500	0,65

O estudo do aumento da massa da amostra B6 (OSE:DDM) foi realizado utilizando as temperaturas de 165°C e 180°C durante 2, 4 e 6 horas. A necessidade deste estudo se faz pertinente pelo fato de que estudos iniciais, utilizando a temperatura de 200°C durante 40 minutos, apresentar polimerização parcial do sistema. Após 40 minutos, foi coletado uma alíquota da amostra e caracterizada. A reação permaneceu a temperatura de 200°C até completar 4 horas. Não foi possível identificar um aumento significativo de viscosidade, sendo este aumento diretamente proporcional ao aumento de Mw. Este fato foi identificado experimentalmente e os dados obtidos por GPC demonstram uma distribuição multimodal dos valores de Mw e valores entre 400 g.mol⁻¹ e 14.000 g.mol⁻¹ (Figura 47).

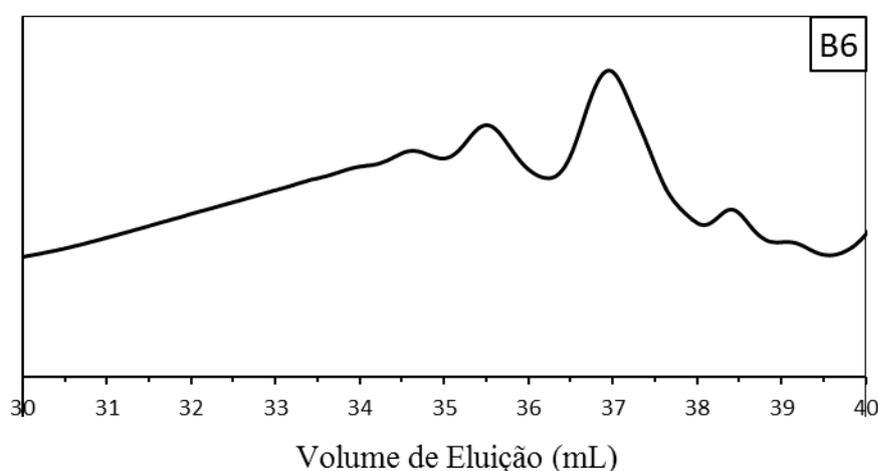


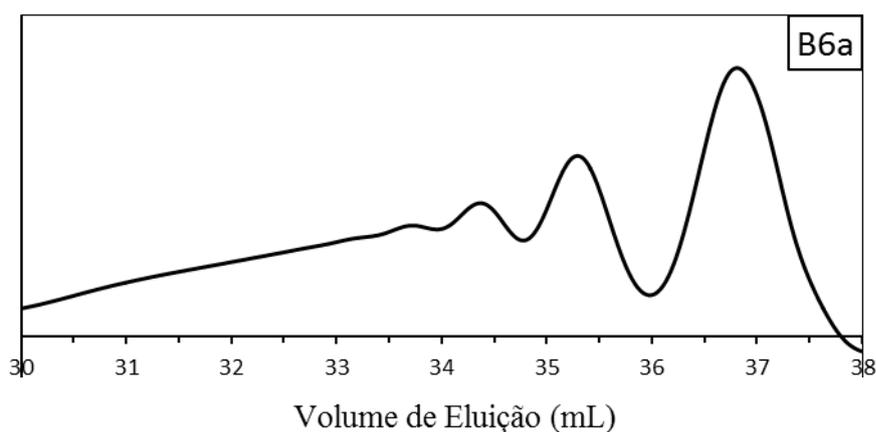
Figura 47: Análise de GPC da amostra B6 (OSE:DDM) polimerizada a 200°C por 40 minutos

As amostras foram analisadas com a mesma proporção molar dos reagentes, variando as condições reacionais como citado acima, de acordo com a Tabela 16 abaixo.

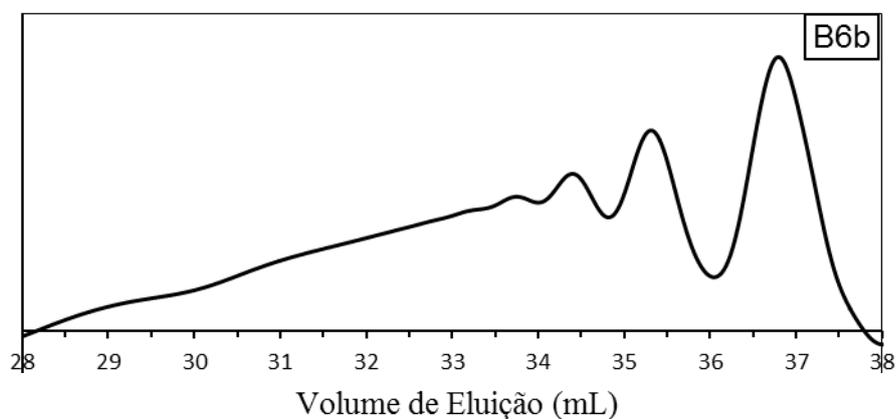
Tabela 16: Condições experimentais das amostras.

Amostra	Temperatura (°C)	Intervalo de Tempo (h)
B6a	165	2
B6b	165	4
B6c	180	2
B6d	180	4
B6e	180	6

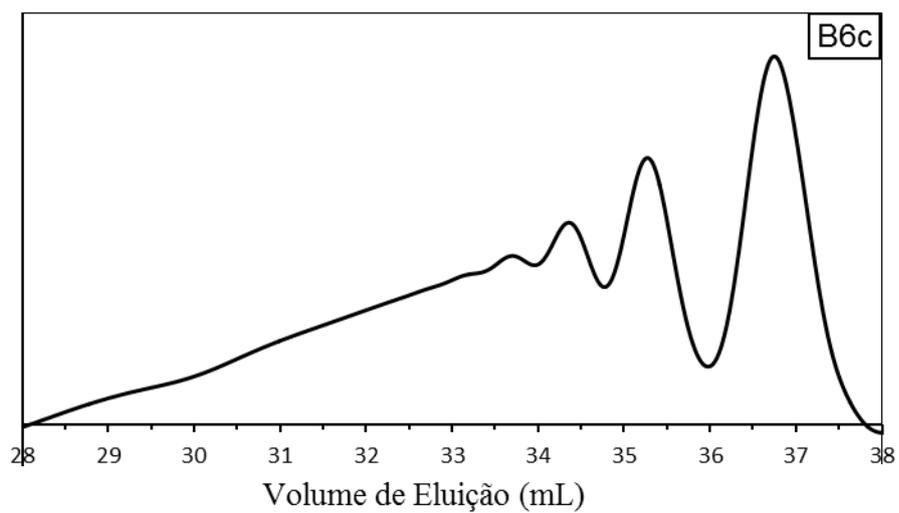
As temperaturas utilizadas foram determinadas com base na análise de DSC, onde foi possível identificar parâmetros termodinâmicos como T_{onset} e T_{min} da amostra considerada mais próxima da condição estequiométrica. A massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) foi determinada por GPC utilizando THF como solvente, demonstrado nos gráficos abaixo (Figura 48).



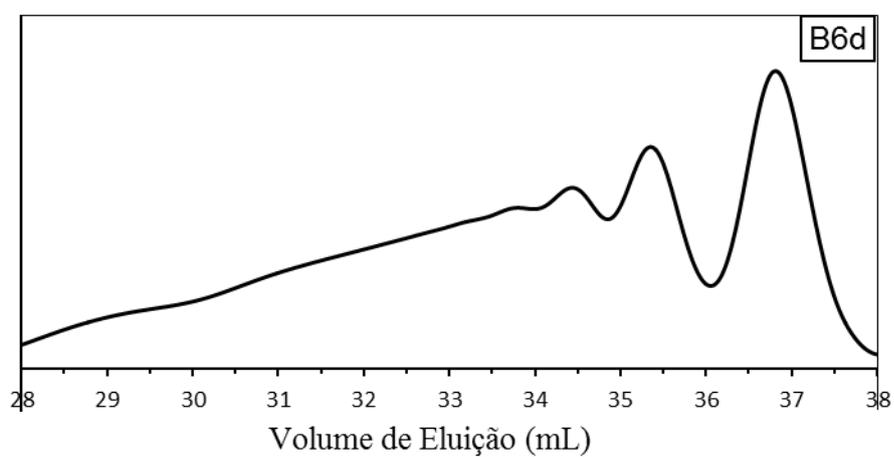
(a)



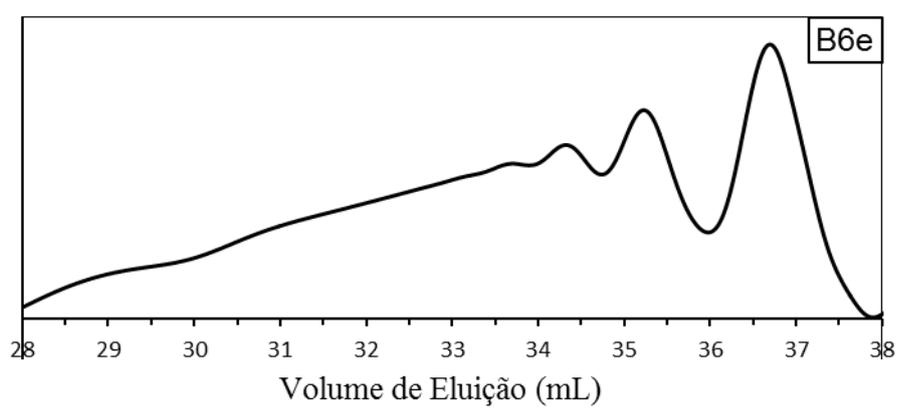
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 48: Análise de GPC das amostras (a) B6a, (b) B6b, (c) B6c, (d) B6d, (e) B6e.

Os gráficos de GPC apresentam as mesmas características em relação aos picos identificados, porém os valores da Mw com valores distintos como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Valores de Mw e polidispersão em função da temperatura e tempo.

Amostra	Temperatura (°C)	Intervalo de Tempo (h)	Mw (daltons)	Mw/Mn
B6a	165	2	21.250	1.624
B6b	165	4	26.870	1.952
B6c	180	2	22.580	1.732
B6d	180	4	25.290	1.849
B6e	180	6	28.800	1.956

Observando os dados é possível concluir que, para a amostra B6 cuja a razão molar OSE:DDM de 1:3, a melhor condição reacional estudada é a reação ocorrendo na temperatura de 180°C durante 6 horas.

A amostra B6 (OSE:DDM) foi caracterizada por FTIR e RMN ¹H como observado nas Figuras 49 e Figura 50.

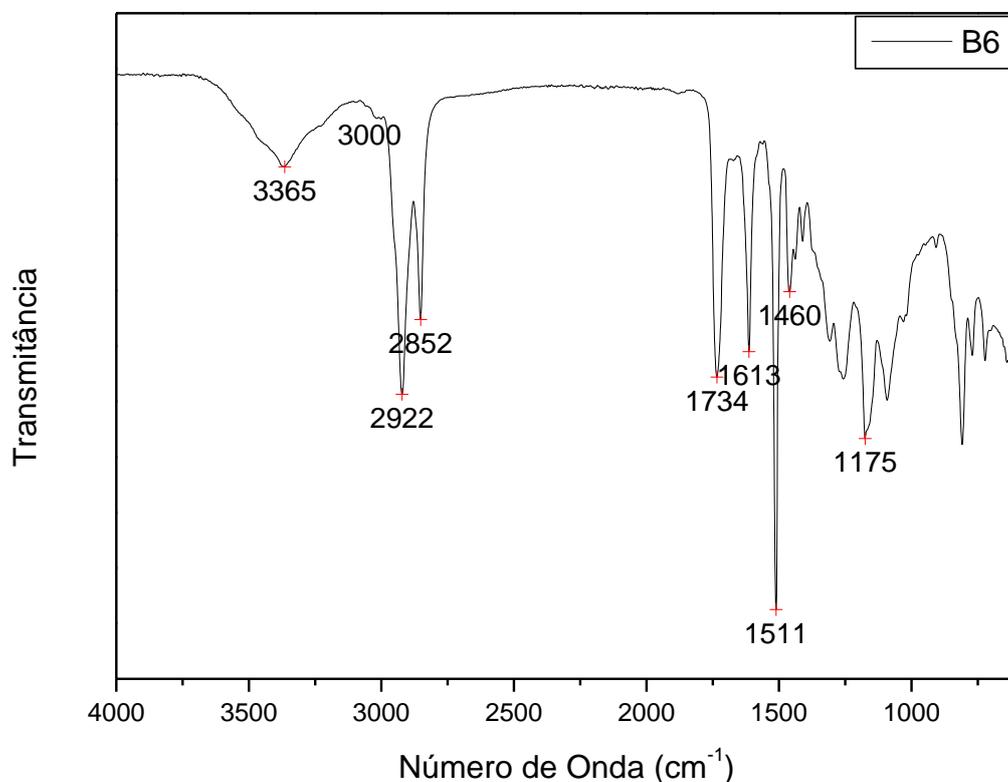


Figura 49: Análise de FTIR da amostra B6.

No espectro, é possível observar um pico alargado na região de 3365cm^{-1} correspondente ao estiramento axial simétrico e assimétrico do grupo N-H da amina primária (DDM). Na região de 3000cm^{-1} , é possível observar um pico pouco pronunciado referente ao C-H aromático e os picos em 1613 , 1511 , 1460cm^{-1} referentes ao grupo C-C aromático do grupo fenila²⁵.

Os sinais nas regiões 2922 e 2852cm^{-1} são referentes às deformações axiais das ligações- σ carbono-hidrogênio dos grupamentos metilênicos^{12 11}. O sinal em 1734cm^{-1} corresponde a deformações axiais da carbonila dos ésteres alifáticos. O grupo carboxílico em 1175cm^{-1} está associado a função éster relativo a deformação axial da ligação- σ carbono-oxigênio^{9 10}. Da mesma forma, é possível observar o desaparecimento dos picos em 843 e 824cm^{-1} referentes a vibração dos anéis epóxidos¹².

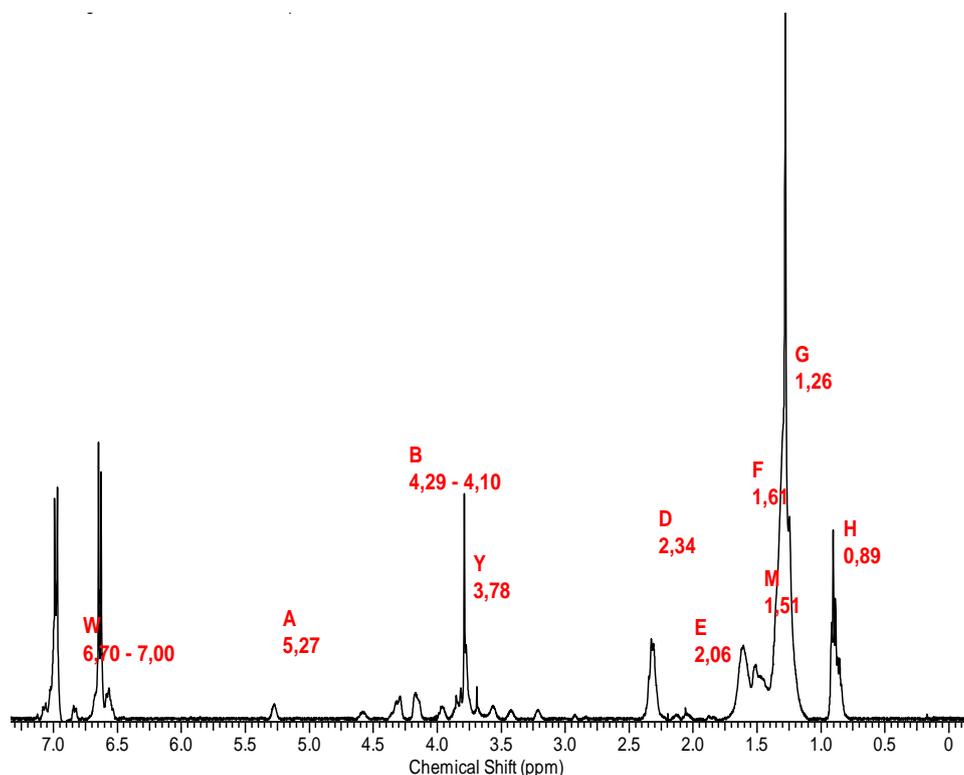


Figura 50: Análise de RMN ^1H da amostra B6.

A caracterização por RMN ^1H mostra o surgimento dos sinais característicos dos hidrogênios vizinhos ao anel aromático ($\delta = 6,70 - 7,00\text{ppm}$) e os hidrogênios da molécula CH_2 ($\delta = 3,78\text{ppm}$) do DDM^{140 24}.

Comercialmente, o DDM é utilizado como endurecedor do DGEBA, sendo este composto por dois anéis epoxidílicos terminais. O OSE possui anéis epoxidílicos sequenciais

nas moléculas dos ácidos graxos pertencentes ao triglicerídeo, resultando em um impedimento espacial importante na síntese polimérica. Esta característica pode estar associada ao fato de que os valores de Mw não apresentarem valores relativamente mais altos quando comparados a materiais termofixos.

Através da caracterização via GPC, identificação dos grupos funcionais por FTIR e a estrutura química por RMN ^1H remete a acreditar que o polímero apresenta características de proteção balística. Isso se dá pelo fato de que a estrutura química formada é composta de longas cadeias de carbono, oriundas do OSE, reticuladas com anéis aromáticos, provenientes do DDM. Esta reticulação é resultado da abertura dos anéis epoxidílicos (OSE) na presença de uma diamina aromática primária (DDM). As longas cadeias carbônicas são responsáveis pela maior maleabilidade do polímero enquanto que os anéis aromáticos o componente que promove a rigidez do mesmo.

Testes não padronizados utilizando diferentes calibres foram realizados nas amostras B6e e os resultados preliminares demonstram potenciais indícios do material apresentar proteção balística (Figura 51).

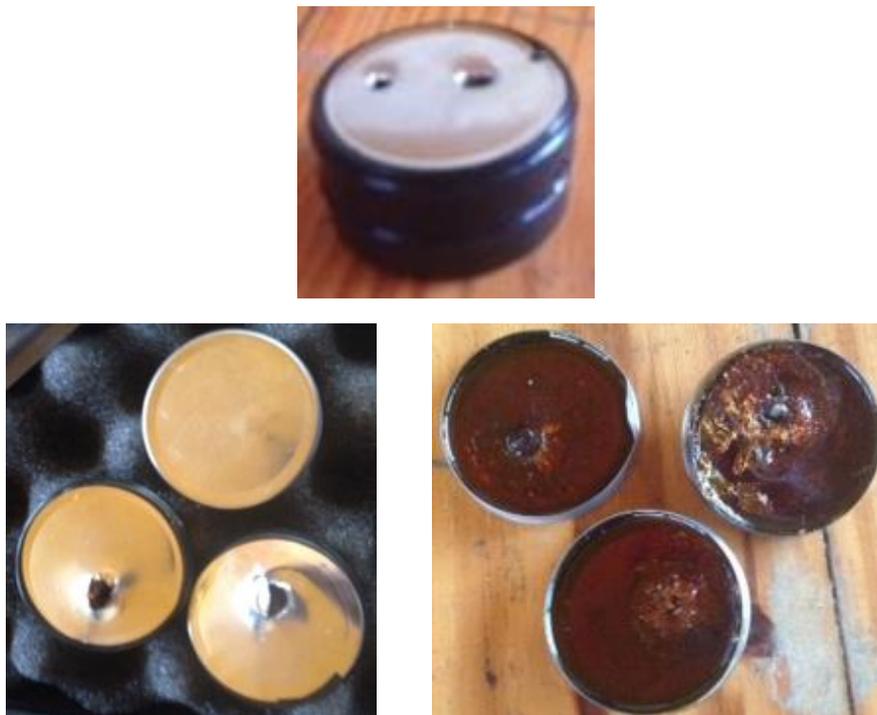


Figura 51: Fotos de testes não-padronizados relacionados a proteção balística.

A necessidade de estudos futuros utilizando o polímero formado, com ou sem diferentes cargas de reforço, são necessários, não sendo este o objetivo central deste trabalho.

6 CONCLUSÕES

As metodologias utilizadas para a transesterificação do óleo vegetal e a epoxidação do óleo de soja e do biodiesel proveniente do mesmo utilizando uma nova rota de síntese foi realizada com sucesso. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de RMN ¹H, GPC e FTIR, possibilitando o cálculo do grau de conversão e seletividade dos produtos obtidos. Valores estes importantes para o cálculo das composições utilizadas na etapa de polimerização e estudo cinético dos sistemas.

As análises de DSC demonstraram o comportamento cinético das composições propostas neste trabalho em relação a variação da entalpia de formação dos produtos. Estes resultados propiciaram a comprovação da composição mais próxima da estequiométrica dos sistemas estudados. Os parâmetros termodinâmicos determinados pela técnica auxiliaram na etapa de polimerização, onde parâmetros reacionais importantes como temperatura de reação e taxa de aquecimento. Estes valores obtidos, tanto os parâmetros cinéticos como os termodinâmicos, mostraram-se coerentes e concordantes como os estudos existentes na literatura²⁴.

A utilização de diferentes materiais de partida para a produção dos plastificantes foi comprovada e o estudo cinético referente aos sistemas OSE/ASUC/2MI e BDES/ASUC/2MI foi de grande importância. Com a determinação dos parâmetros reacionais e termodinâmicos, foi possível produzir os três diferentes plastificantes caracterizado por diferentes técnicas.

Não houve a necessidade de uma etapa de purificação na produção dos plastificantes. O comportamento distinto entre os três plastificantes foi identificado e correlacionado com suas respectivas estruturas químicas, possibilitando um melhor entendimento de qual plastificante teve maior eficiência. A análise de DMA possibilitou analisar o comportamento dos produtos a baixas temperaturas e determinar os valores das T_g's das amostras estudadas, sendo esta propriedade considerada por muitos autores como a mais importante dos polímeros.

O aumento pouco pronunciado da massa molar, formação de hidroxilas e preservação dos anéis epóxidos dos plastificantes observado por RMN ¹H e FTIR são fatores responsáveis pelo melhor desempenho do plastificante 3. Tais características resultam na utilização do mesmo como plastificante primário. O grupo hidroxila é o responsável pela baixa taxa de migração do plastificante. A massa molar relativamente baixa, quando comparado a polímeros, permite que o plastificante se difunda entre as macromoléculas do PVC e aumente o espaçamento entre elas. Este aumento resulta em uma menor interação dipolo entre as macromoléculas do PVC e ao surgimento de ligações de hidrogênio com a molécula do plastificante, aumentando a

compatibilidade. A estabilidade térmica das amostras em relação ao produto comercialmente utilizado (DOP) não apresentou alteração significativa.

O fato do plastificante 3 apresentar hibridização sp^3 na sua estrutura química faz com que o mesmo apresente uma maior quantidade de possíveis conformações espaciais, resultando em uma melhor difusibilidade entre as cadeias poliméricas. Esta característica foi de vital importância quando comparamos com a estrutura do DOP, pois o mesmo apresenta hibridização sp^2 em sua estrutura.

Em tese, foi possível descrever e apresentar um novo plastificante oriundo de fontes renováveis capaz de substituir de forma alternativa o uso de plastificantes aromáticos para o PVC, como o DOP.

No caso do sistema OSE:ASUC, foi possível identificar uma maior eficiência na produção dos polímeros termofixos, visto que o mesmo não apresentou solubilidade em diferentes solventes. Aspectos relacionados a suas características visuais demonstram a possibilidade alternativa na substituição de polímeros já utilizados na indústria calçadista, no caso do PU.

A escolha do OSE como material de partida foi feita pelo fato do mesmo mostrar-se eficiente na produção dos polímeros, ser vendido comercialmente e por representar um menor número de etapas no processo produtivo.

Em relação aos produtos obtidos utilizando DDM como iniciador/reticulante, foi possível realizar um estudo do aumento da massa molar em relação a diferentes valores de tempo e temperatura de reação. O aumento da massa molar e a caracterização das estruturas químicas formadas foram realizadas com sucesso neste trabalho.

Desta forma, ao observar que a estrutura era constituída de longas cadeias carbônicas ligadas a importantes estruturas aromáticas proveniente dos dois anéis aromáticos do DDM, algumas propriedades finais foram evidenciadas. A combinação entre estas cadeias e estruturas endurecedoras, no caso dos anéis aromáticos, promoveu uma rigidez molecular, aumento do volume livre e estabilidade térmica por se tratar de polímeros termofixos.

Em relação a proteção balística, os ensaios não padronizados utilizando armamento de diferentes calibres foram realizados e nos auxiliaram na comprovação dos indícios sobre o uso destes materiais na produção de material a prova de balas. Vale salientar que todas as amostras testadas não possuíam em sua composição aditivos responsáveis por aumentar a resistência mecânica dos polímeros. A necessidade de um maior aprofundamento em relação ao comportamento e resultados obtidos se faz necessário.

A utilização de diferentes reagentes químicos e materiais de partida resultou em basicamente três tipos de produtos distintos entre si. A alteração da fração molar dos reagentes, não alterando parâmetros reacionais, permitiu obter produtos capazes tanto de aumentar a flexibilidade de polímeros intrinsecamente rígidos, como de suportar solicitações altamente dinâmicas no caso do impacto de projéteis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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 Process. Technol.* **2009**, *90* (4), 599.
2. Lehnen, D. R., Guzatto, R., Defferrari, D., Albornoz, L. L., Samios, D., Solvent-Free Biodiesel Epoxidation. *Environ. Chem. Lett.* **2014**, *12* (2), 335.
3. Ashby, R. D., Solaiman, D. K. Y., Poly(hydroxyalkanoate) Biosynthesis from Crude Alaskan Pollock (*Theragra chalcogramma*) Oil. *J. Polym. Environ.* **2008**, *16* (4), 221.
4. Metzger, J. O., Bornscheuer, U., Lipids as Renewable Resources: Current State of Chemical and Biotechnological Conversion and Diversification. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71* (1), 13.
5. Guner, F. S., Yagci, Y., Erciyas, A. T., Polymers from Triglyceride Oils. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 633.
6. Gandini, A., Lacerda, T. M., From Monomers to Polymers from Renewable Resources: Recent Advances. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *48*, 1.
7. Eichhorn, S. J., Gandini, A., Materials from Renewable Resources. *MRS Bull.* **2010**, *35* (3), 187.
8. Santos, E. F., Oliveira, R. V. B., Reiznautt, Q. B., Samios, D., Nachtigall, S. M. B., Sunflower-Oil Biodiesel-Oligoesters/Poly lactide Blends: Plasticizing Effect and Ageing. *Polym. Test* **2014**, *39*, 23.
9. Reiznautt, Q. B., Garcia, I. T. S., Samios, D., Oligoesters and Polyesters Produced by the Curing of Sunflower Oil Epoxidized Biodiesel with Cis-Cyclohexane Dicarboxylic Anhydride: Synthesis and Characterization. *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.* **2009**, *29* (7), 2302.
10. Angeloni, L. M. Polímeros Obtidos a partir do Biodiesel Epoxidado dos Óleos de Oliva e Soja: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2011**.
11. Costa, M. B. R. Estudo do Processo e dos Produtos da Polimerização de Biodiesel do Óleo de Soja com Anidrido Ftálico e 2-Metil-Imidazol Utilizando Biodiesel como Solvente. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2011**.
12. Costa, A. P. O. Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico-Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2001**.
13. Martini, D. D., Braga, B. A., Samios, D., On the Curing of Linseed Oil Epoxidized Methyl Esters with Different Cyclic Dicarboxylic Anhydrides. *Polymer* **2009**, *50* (13), 2919.
14. Nicolau, A., Mariath, R. M., Martini, E. A., Martini, D. D., Samios, D., The Polymerization Products of Epoxidized Oleic Acid and Epoxidized Methyl Oleate With Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride and Triethylamine as the Initiator: Chemical Structures, Thermal and Electrical Properties. *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.* **2010**, *30* (7), 951.
15. Guzatto, R., Martini, T. L., Samios, D., The use of a Modified TDSP for Biodiesel Production from Soybean, Linseed and Waste Cooking Oil. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92* (10), 2083.

16. Cazarolli, J. C., Guzzato, R., Samios, D., Peralba, M. D. R., Cavalcanti, E. H. D., Bento, F. M.; Susceptibility of Linseed, Soybean and Olive Biodiesel to Growth of the Deteriogenic Fungus *Pseudallescheria Boydii*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2014**, *95*, 364.
17. Nicolau, A., Samios, D., Piatnick, C. M. S., Reiznautt, Q. B., Martini, D. D., Chagas, A. L.; On the Polymerisation of the Epoxidised Biodiesel: The Importance of the Epoxy Rings Position, the Process and the Products. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (7), 1266.
18. Kuo, M. C., Chou, T. C.; Epoxidation of Oleic-Acid with Oxygen in the Presence of Benzaldehyde using Heterogenized Homogeneous Co-Type Ion-Exchange Membrane as Catalyst. *Can. J. Chem. Eng.* **1990**, *68* (5), 831.
19. Piazza, G. J., Foglia, T. A., Nunez, A., Enantioselective Conversion of Linoleate Hydroperoxide to an Alpha,Beta-Epoxy Alcohol by Niobium Ethoxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75* (8), 939.
20. Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luhs, W., Machmuller, G., Metzger, J. O., Klaas, M. R., Schafer, H. J., Schneider, M. P.; New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39* (13), 2206.
21. Reiznautt, Q. B. Oligômeros de Ésteres e Poliésteres Derivados de Epóxi-Ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2008**.
22. Nicolau, A., Mariath, R. M., Samios, D.; Study of the Properties of Polymers Obtained from Vegetable Oil Derivatives by Light Scattering Techniques. *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **2009**, *29* (2), 452.
23. da Roza, M. B., Nicolau, A., Angeloni, L. M., Sidou, P. N., Samios, D.; Thermodynamic and Kinetic Evaluation of the Polymerization Process of Epoxidized Biodiesel with Dicarboxylic Anhydride. *Mol. Phys.* **2012**, *110* (11-12), 1375.
24. Srivastava, R., Srivastava, D.; Preparation and Thermo-Mechanical Characterization of Novel Epoxy Resins Using Renewable Resource Materials. *J. Polym. Environ.* **2015**, *23* (3), 283.
25. Riesel, I. C. Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGEBA/DDM através de Análise Térmica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **1997**.
26. Demirbas, A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey. *Energy Conv. Manag.* **2003**, *44* (13), 2093.
27. Ma, F. R., Hanna, M. A.; Biodiesel Production: A Review. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70* (1), 1.
28. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H.; Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92* (5), 405.
29. Chisti, Y., Biodiesel from Microalgae. *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25* (3), 294.
30. Ciesielski, S., Mozejko, J., Pisutpaisal, N.; Plant Oils as Promising Substrates for Polyhydroxyalkanoates Production. *J. Clean Prod.* **2015**, *106*, 408.
31. May, C. Y., Liang, Y. C., Foon, C. S., Ngan, M. A., Chuah, C. H., Basiron, Y.; Key Fuel Properties of Palm Oil Alkyl Esters. *Fuel* **2005**, *84* (12-13), 1717.
32. Yusuf, N., Kamarudin, S. K., Yaakub, Z.; Overview on the Current Trends in Biodiesel Production. *Energy Conv. Manag.* **2011**, *52* (7), 2741.

33. Mofijur, M., Atabani, A. E., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Masum, B. M.; A Study on the Effects of Promising Edible and Non-Edible Biodiesel Feedstocks on Engine Performance and Emissions Production: A Comparative Evaluation. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *23*, 391.
34. Mofijur, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Hazrat, M. A., Liaquat, A. M., Shahabuddin, M., Varman, M.; Prospects of Biodiesel from *Jatropha* in Malaysia. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16* (7), 5007.
35. Papanikolaou, S., Aggelis, G.; *Yarrowia Lipolytica*: A Model Microorganism used for the Production of Tailor-Made Lipids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (6), 639.
36. Papanikolaou, S., Aggelis, G.; Lipids of Oleaginous Yeasts - Part II: Technology and Potential Applications. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113* (8), 1052.
37. Rodolfo, A. J., Nunes, L.R., Ormanji, W.; *Tecnologia do PVC*. 2^a ed.; Pró Editores Associados: São Paulo, **2006**.
38. Harper, C. A., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*. 4^a ed.; McGraw-Hill: New York, **2004**.
39. Madaleno, E., Rosa, D.S., Zawadzki, S.F., Pedrozo, T.H., Ramos, L.P.; Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de Pvc. *Polímeros: Ciências e Tecnologia* **2009**, *19* (4), 263.
40. Bauer, R. S., The Versatile Epoxies. *Chemtech* **1980**, *10* (11), 692.
41. Mark, H. F., A Century of Polymer Science and Technology. *Acs Symposium Series* **1985**, *285*, 3.
42. Bouillon, N., Pascault, J. P., Tighzert, L.; Influence of Different Imidazole Catalysts on Epoxy-Anhydride Copolymerization and on their Network Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38* (11), 2103.
43. Jisova, V., Curing Mechanism of Epoxides by Imidazoles. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34* (7), 2547.
44. Shechter, L., Wynstra, J.; Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides. *Industrial and Engineering Chemistry* **1956**, *48* (1), 86.
45. Matejka, L., Lovy, J., Pokorny, S., Bouchal, K., Dusek, K.; Curing Epoxy-Resins with Anhydrides - Model Reactions and Reaction-Mechanism. *J. Polym. Sci. Pt. A-Polym. Chem.* **1983**, *21* (10), 2873.
46. Raghavachar, R., Letasi, R. J., Kola, P. V., Chen, Z., Massingill, J. L.; Rubber-Toughening Epoxy Thermosets with Epoxidized Crambe Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76* (4), 511.
47. Rodrigues, M. R. A. Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi (Araldit F) com Anidrido Ftálico e Trietilamina como Iniciador. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **1991**.
48. Nass, L. I., Heiberger, C.A., *Encyclopedia of PVC: conversion and fabrication processes*. 2^a ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.
49. Hakkarainen, M., New PVC Materials for Medical Applications - The Release Profile of PVC/Polycaprolactone-Polycarbonate Aged in Aqueous Environments. *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, *80* (3), 451.
50. Nass, L. I., Heiberger, C. A.; In *Gas Permeability Studies on Poly(Vinyl Chloride) Based Polymer Blends Intended for Medical Applications.*, 2^a ed.; Dekker, M., Ed. New York, **1986**; Vol. **1**.
51. Rabello, M. S., *Aditivação de Polímeros*. Artliber: São Paulo, **2000**.

52. Anonymous. Polyvinyl Chloride (PVC) Dominating the Medical Devices and Packaging Markets. <http://www.reportlinker.com/p0336649/Medical-Polymers-Market-to-2015---Polyvinyl-Chloride-PVC-Dominating-the-Medical-Devices-and-Packaging-Markets.html>.
53. Chiellini, F., Ferri, M., Morelli, A., Dipaola, L., Latini, G.; Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(Vinyl Chloride) in Medical Devices Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (7), 1067.
54. Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook*. 5a ed.; Hanser Publishers: Munich, **2000**.
55. Marcilla, A., Garcia, S., Garcia-Quesada, J. C.; Migrability of PVC Plasticizers. *Polym. Test* **2008**, 27 (2), 221.
56. Balzer, P. S. Estudo Comparativo do Efeito Plastificante de Policaprolactona e Dioctil Ftalato em Poli (Cloreto de Vinila). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2009**.
57. Shah, B. L., Shertukde, V. V.; Effect of Plasticizers on Mechanical, Electrical, Permanence, and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90 (12), 3278.
58. Vincent, W. W., *Plastics in Medical Tubing Applications – Manufacturing Considerations*. *Biomaterials* **1981**, 2, 194.
59. Liang, H., Favis, B. D., Yu, Y. S., Eisenberg, A.; Correlation Between the Interfacial Tension and Dispersed Phase Morphology in Interfacially Modified Blends Of LLDPE And PVC. *Macromolecules* **1999**, 32 (5), 1637.
60. Zhang, Y. B., Leblanc-Boily, V., Zhao, Y., Prud'homme, R. E.; Wide Angle X-Ray Diffraction Investigation of Crystal Orientation in Miscible Blend of Poly(Epsilon-Caprolactone)/Poly(Vinyl Chloride) Crystallized Under Strain. *Polymer* **2005**, 46 (19), 8141.
61. Lim, L. T., Tung, M. A.; Vapor Pressure of Allyl Isothiocyanate and its Transport in PVDC/PVC Copolymer Packaging Film. *J. Food Sci.* **1997**, 62 (5), 1061.
62. Pal, S. N., Ramani, A. V., Subramanian, N.; Gas-Permeability Studies on Poly(Vinyl Chloride) based Polymer Blends Intended for Medical Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46 (6), 981.
63. Sunny, M. C., Ramesh, P., George, K. E.; Use of Polymeric Plasticizers in Polyvinyl Chloride to Reduce Conventional Plasticizer Migration for Critical Applications. *J. Elastomer Plast.* **2004**, 36 (1), 19.
64. Zacharewski, T. R., Meek, M.D., Clemons, J.H., Wu, Z.F., Fielden M.R., Matthews, J.B.; Examination of the in Vitro and in Vivo Estrogenic Activities of Eight Commercial Phthalate Esters. *Toxicol. Sci.* **1998**, 46, 282.
65. Ackley, D. C., Effects of Di-isononyl Phthalate, Di-2-ethylhexyl Phthalate, and Clofibrate in Cynomologus Monkeys. *Toxicol. Sci.* **2000**, 56, 181.
66. Rubin, R. J., Ness, P. M.; What Price Progress? An Upgrade on Vinyl Plastic Bags. *Transfusion* **1989**, 29, 358.
67. Rubin, R. J., Schiffer, C. A.; Fate in Humans of Plasticiser DEHP Arising from Trasnfusion Platelets Stored in Vinyl Plastic Bags. *Transfusion* **1976**, 16, 330.
68. Lakshimi, S., Jayakrishnan, A.; Migration Resistant, Blood – Compatible Plasticized PVC for Medical and Related Applications. *Artificial Organ* **1998**, 22, 222.

69. Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, E., Phthalates: Toxicology and Exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* **2007**, 210 (5), 623.
70. Titow, W. V., *PVC Technology*. 1^a ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, **1984**.
71. Frados, J., *Plastics Engineering Handbook*. Van Nostrand Reinhold: New York, **1976**.
72. Subramanian, M. N., *Plastics Additives and Testing*. Scrivener Publishing LLC, John Wiley & Sons: Massachusetts, **2013**.
73. Sothornvit, R., Krochta, J.M., *Plasticizers in Edible Films and Coatings*. Academic Press: London, **2005**.
74. Krauskopf, L. G., *Monomeric Plasticizers*. Wiley: New York, **1993**.
75. Chanda, M., Roy, S.K., *Plastic Polymers Handbook*. Dekker: New York, **1986**.
76. Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. Wiley: New York, **1993**.
77. Bialecka-Florjanczyk, E., Florjanczyk, Z., *Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution*. Elsevier: New York, **2007**.
78. Carraher Jr., C. E., *Polymer Chemistry*. Sixth Edition ed.; Marcel Dekker Inc.: Florida, EUA, **2003**.
79. Wickson, E. J., *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*. 2^a ed.; John Wiley & Sons: New York, **1993**.
80. Domenech, S. C., Soldi, V., Córdova, J., Ávila, A.O.V., Reciclagem de Poliuretanos - Técnica e Alternativas. *Revista Tecnicouro* **2004**, p 42.
81. Jia, P. Y., Bo, C. Y., Zhang, L. Q., Hu, L. H., Zhang, M., Zhou, Y. H., Synthesis of Castor Oil Based Plasticizers Containing Flame Retarded Group and their Application in Poly (Vinyl Chloride) as Secondary Plasticizer. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 28, 217.
82. Azwar, E., Yin, B., Hakkarainen, M., Liquefied Biomass Derived Plasticizer for Polylactide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, 88 (5), 897.
83. Tickner J.A., R. M., Haiama N., Lappe M., Hunt P., The Use of di(2-Ethylhexyl) Phthalate in PVC Medical Devices: Exposure, Toxicity and Alternatives. *Lowell Center for Sustainable Production* **1999**, p 73.
84. Wypych, G., *Handbook of Plasticizers*. Wypych G Editor: Toronto, **2004**.
85. Kamrin, M. A., Phthalate Risks, Phthalate Regulation, and Public Health: A Review. *J. Toxicol. Env. Health-Pt b-Crit. Rev.* **2009**, 12 (2), 157.
86. (a) Ferri, M., Chiellini, F., Pili, G., Grimaldi, L., Florio, E. T., Pili, S., Cucci, F., Latini, G., Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate Migration from Irradiated Poly(Vinyl Chloride) Blood Bags for Graft-vs-Host Disease Prevention. *Int. J. Pharm.* **2012**, 439 (1-2), 358; (b) Marcella, F., Federica, C., Giorgio, P., Luca, G., Florio, E. T., Stefania, P., Francesco, C., Giuseppe, L., Di-(2-Ethylhexyl)-Phthalate Migration from Irradiated Poly(Vinyl Chloride) Blood Bags for Graft-vs-Host Disease Prevention. *Int. J. Pharm.* **2012**, 430 (1-2), 86.
87. Tickner, J. A., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M., Rossi, M., Health Risks Posed by Use Of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: A Critical Review. *Am. J. Ind. Med.* **2001**, 39 (1), 100.
88. Mosarof, M. H., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Ashraful, A. M., Rashed, M. M., Imdadul, H. K., Monirul, I. M., Implementation of Palm Biodiesel Based on Economic Aspects, Performance, Emission, and Wear Characteristics. *Energy Conv. Manag.* **2015**, 105, 617.

89. Wagner, J. C., Green, A. E. S.; Correlation of Chlorinated Organic-Compound Emissions from Incineration with Chlorinated Organic Input. *Chemosphere* **1993**, *26* (11), 2039.
90. Kambia, K., Dine, T., Gressier, B., Bah, S., Germe, A. F., Luyckx, M., Brunet, C., Michaud, L., Gottrand, F.; Evaluation of Childhood Exposure to Di(2-Ethylhexyl) Phthalate from Perfusion Kits During Long-Term Parenteral Nutrition. *Int. J. Pharm.* **2003**, *262* (1-2), 83.
91. Dopico-Garcia, M. S., Lopez-Vilarino, J. M., Gonzalez-Rodriguez, M. V.; Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (8), 3225.
92. Marcato, B., Guerra, S., Vianello, M., Scalia, S.; Migration of Antioxidant Additives from Various Polyolefinic Plastics Into Oleaginous Vehicles. *Int. J. Pharm.* **2003**, *257* (1-2), 217.
93. Loff, S., Subotic, U., Reinicke, F., Wischmann, H., Brade, J.; Extraction of Di-Ethylhexyl-Phthalate from Perfusion Lines of Various Material, Length and Brand by Lipid Emulsions. *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.* **2004**, *39* (4), 341.
94. Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P.; Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization-Trends and Future Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (6), 479.
95. Al-Malaika, S.; Perspectives in Stabilisation of Polyolefins. *Long-Term Properties of Polyolefins* **2004**, *169*, 121.
96. Atiqullah, M., Tinkl, M., Pfaendner, R., Akhtar, M. N., Hussain, I.; Synthesis of Functional Polyolefins using Metallocenes: A Comprehensive Review. *Polym. Rev.* **2010**, *50* (2), 178.
97. Sunny, M. C., Ramesh, P., Mohanan, P. V., George, K. E.; Metallocene Based Polyolefin: A Potential Candidate for the Replacement of Flexible Poly (Vinyl Chloride) in the Medical Field. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21* (9), 621.
98. Bagel-Boithias, S., Sautou-Miranda, V., Bourdeaux, D., Tramier, V., Boyer, A., Chopineau, J.; Leaching of Diethylhexyl Phthalate from Multilayer Tubing Into Etoposide Infusion Solutions. *Am. J. Health-Syst. Pharm.* **2005**, *62* (2), 182.
99. Bourdeaux, D., Sautou-Miranda, V., Bagel-Boithias, S., Boyer, A., Chopineau, J.; Analysis by Liquid Chromatography and Infrared Spectrometry of Di(2-Ethylhexyl)Phthalate Released by Multilayer Infusion Tubing. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2004**, *35* (1), 57.
100. Loff, P. D. S., Subotic, U., Oulmi-Kagermann, J., Kranzlin, B., Reinecke, M. F., Staude, C.; Diethylhexylphthalate Extracted by Typical Newborn Lipid Emulsions from Polyvinylchloride Infusion Systems Causes Significant Changes in Histology of Rabbit Liver. *J. Parenter. Enter. Nutr.* **2007**, *31* (3), 188.
101. Sastri, V. R., *Plastics in Medical Devices. Properties, Requirements and Applications.* William Andrew/Elsevier: Burlington, **2010**.
102. Anonymous. The Immunotoxicity of Silicone. <http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=03E82B79-FF50-8E65-2104927658C2EF01>.
103. Subotic, U., Hannmann, T., Kiss, M., Brade, J., Breitkopf, K., Loff, S.; Extraction of the Plasticizers Diethylhexylphthalate And Polyadipate from Polyvinylchloride Nasogastric Tubes Through Gastric Juice and Feeding Solution. *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.* **2007**, *44* (1), 71.
104. Mair, A. A., Mair, E. A.; Can Plastic Tracheotomy Tubes Harm Baby Boys? *Otolaryngol. Head Neck Surg.* **2009**, *140* (1), 13.

105. Bjorling, G., Axelsson, S., Johansson, U. B., Lysdahl, M., Markstrom, A., Schedin, U., Aune, R. E., Frostell, C., Karlsson, S.; Clinical Use and Material Wear of Polymeric Tracheostomy Tubes. *Laryngoscope* **2007**, *117* (9), 1552.
106. Backman, S., Bjorling, G., Johansson, U. B., Lysdahl, M., Markstrom, A., Schedin, U., Aune, R. E., Frostell, C., Karlsson, S.; Material Wear of Polymeric Tracheostomy Tubes: A Six-Month Study. *Laryngoscope* **2009**, *119* (4), 657.
107. Sartori, S., Trevisani, L., Nielsen, I., Tassinari, D., Ceccotti, P., Abbasciano, V.; Longevity of Silicone and Polyurethane Catheters in Long-Term Enteral Feeding via Percutaneous Endoscopic Gastrostomy. *Aliment. Pharmacol. Ther.* **2003**, *17* (6), 853.
108. Simmchen, J., Ventura, R., Segura, J.; Progress in the Removal of Di-2-Ethylhexyl - Phthalate as Plasticizer in Blood Bags. *Transf. Med. Rev.* **2012**, *26* (1), 27.
109. Corrêa, A. R. *BNDES Setorial*; Rio de Janeiro, **2001**; p 95.
110. Francisquetti, E. L. Obtenção e Propriedades de Misturas Poliméricas a Partir de POE/EVA/PVC. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2012**.
111. Bittencourt, G. A. Efeito da Radiação Gama em Blindagens Balísticas Compósitas de Poliaramida. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, **2011**.
112. Yang, H. H., *Kevlar Aramid Fiber*. John Wiley & Sons: London, **1993**.
113. Wiebeck, H., Harada, J.;, *Plásticos de Engenharia*. Artliber: São Paulo, **2005**.
114. Hearle, J. W. S., *High-Performance Fibers*. CRC Press: Boca Raton, **2001**.
115. Askeland, D. R., Phulé, P.P.;, *Ciência e Engenharia dos Materiais*. Cengage Learning: **2008**.
116. Milanezi, T. L. *Comportamento Balístico da Fibra de Rami em Blindagem Multicamada*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, **2015**.
117. Gopinath, G., Zheng, J.Q., Batra, R.C.;, Effect of Matrix on Ballistic Performance of Soft Body Armor. *Compos. Struct.* **2012**, *94*, 2696.
118. Prime, R. B., Differential Scanning Calorimetry of the Epoxy Cure Reaction. *Polym. Eng. Sci.* **1973**, *13* (5), 365.
119. Xu, W. B., Bao, S.P., Shen, S.J.;, Curing Kinetics of Epoxy Resin-Imidazole-Organic Montmorillonite Nanocomposites Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88* (13), 2932.
120. Martini, D. D. Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de Linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2010**.
121. Aouachria, K., Massardier-Nageote, V., Belhaneche-Bensemra, N.;, Thermal Stability and Kinetic Study of Rigid and Plasticized Poly(Vinyl Chloride)/Poly(Methylmethacrylate) Blends. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2015**, *21* (2), 102.
122. Bee, S. T., Mok, W. R., Lee, T. S., Tee, T. T., Issabayeva, G., Rahmat, A. R.;, Evaluation Performance of Multiple Plasticizer Systems on the Physicomechanical, Crystallinity and Thermogravimetry of Polyvinyl Chloride. *J. Polym. Eng.* **2014**, *34* (6), 521.
123. Chaudhary, B. I., Nguyen, B. D., Zamanskiy, A., Dialkyl Furan-2,5-Dicarboxylates, Epoxidized Fatty Acid Esters and their Mixtures as Bio-Based Plasticizers for Poly(Vinylchloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (32).

124. Choi, W., Chung, J. W., Kwak, S. Y.; Unentangled Star-Shape Poly(epsilon-caprolactone)s as Phthalate-Free PVC Plasticizers Designed for Non-Toxicity and Improved Migration Resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (14), 11118.
125. Daniels, P. H., Cabrera, A.; Plasticizer Compatibility Testing: Dynamic Mechanical Analysis and Glass Transition Temperatures. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2015**, *21* (1), 7.
126. Gholami, A., Hajian, M., Rafiemanzelat, F., Zanjanijam, A. R.; Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Composites: Influence of Different Nanofillers as Antimigration Agents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (39).
127. Kurusu, R. S.; Siliki, C. A.; David, E.; Demarquette, N. R.; Gauthier, C.; Chenal, J. M.; Incorporation of plasticizers in sugarcane-based poly(3-hydroxybutyrate)(PHB): Changes in microstructure and properties through ageing and annealing. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *72*, 166-174.
128. Mao, D., Chaudhary, B. I., Sun, B., Shen, C. Y., Yuan, D. M., Dai, G. C., Li, B., Cogen, J. M.; Absorption and Migration of Bio- Based Epoxidized Soybean Oil and its Mixtures with Tri(2-Ethylhexyl) Trimellitate in Poly(Vinylchloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (19).
129. Sander, M. M., Nicolau, A., Guzatto, R., Samios, D., Plasticiser Effect of Oleic Acid Polyester on Polyethylene and Polypropylene. *Polym. Test* **2012**, *31* (8), 1077.
130. Ourique, P. A., Gril, J. M. L., Guillaume, G. W., Wanke, C. H., Echeverrigaray, S. G., Bianchi, O.; Synthesis and Characterization of the Polyols by Air Oxidation of Soybean Oil and its Effect on the Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Vinyl Chloride) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (24).
131. Guzatto, R. Biodiesel Etílico Derivado de Óleo e Gorduras Residuais: Obtenção, Caracterização, Comparação com outras Fontes e Aplicação como Matéria-Prima na Síntese de Epóxidos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2014**.
132. Mark, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2^a ed.; Springer: New York, **2000**.
133. De Paoli, M. A., *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2^a ed.; ArtLiber: São Paulo, **2008**.
134. Souza, A. A. Avaliação de Plastificantes Alternativos em Composições de Borracha. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2011**.
135. Gheller, J. J. Influência da Microestrutura, Sistemas de Cura e Aditivos sobre as Propriedades dos TPV's a base de PP/EPDM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2001**.
136. Silva, R. P. Estudos das Propriedades de Nanocompósitos de PVC em Função das Variáveis de Processamento por Injeção. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2009**.
137. Chang, M. C. O., Thomas, D. A., Sperling, L. H.; Group Contribution Analysis of the Damping Behavior of Homopolymers, Statistical Copolymers, and Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylic, Vinyl, and Styrenic Mers. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1988**, *26* (8), 1627.
138. Deng, J., Liu, X. Q., Li, C., Jiang, Y. H., Zhu, J.; Synthesis and Properties of a Bio-Based Epoxy Resin From 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA). *RSC Adv.* **2015**, *5* (21), 15930.
139. Cassu, S. N., Felisberti, M. I.; Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. *Quím. Nova* **2005**, *28* (2), 255.
140. Yang, P., Gu, Y.; Synthesis of a Novel Benzoxazine-Containing Benzoxazole Structure and its High Performance Thermoset. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124* (3), 2415.

