

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAURA DE ANDRADE SOUZA

**SÍNTESE DE DERIVADOS OLEICOS E RICINOLEICOS E SUA
APLICAÇÃO COMO PLASTIFICANTE PARA PVC E
BIOLUBRIFICANTES**

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti
Coorientador

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 15 de setembro de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAURA DE ANDRADE SOUZA

**SÍNTESE DE DERIVADOS OLEICOS E RICINOLEICOS E SUA
APLICAÇÃO COMO PLASTIFICANTE PARA PVC E
BIOLUBRIFICANTES**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti
Coorientador

Porto Alegre, 15 de setembro de 2021

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2016 a agosto de 2021. Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Síntese Orgânica e de Polímeros (SINPOL) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e junto ao grupo AK Maier, localizado na cidade de Tübingen, Alemanha, sob orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold e coorientação do Professor Doutor Edson Luis Francisquetti. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares
de Luna

Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki

Profa. Dra. Nádyá Pesce da
Silveira

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
(Orientador- UFRGS)

Prof. Dr. Edson Luis Francisquetti
(Coorientador - IFRS)

Laura de Andrade Souza

Dedico este trabalho a minha família, meu alento de todos os dias, minha base para não desistir e ter força para persistir. Em especial aos meus pais, Cezar e Vera e meus irmãos Vitor e Rodrigo.

“A família é onde começa a vida e o amor nunca acaba”.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, que me mostrou que nem tudo é como eu quero e menos ainda como prevejo, e que as vezes os caminhos mais tortuosos são os mais certos. Obrigada por me dar a força necessária para finalizar esta etapa.

Agradeço meu orientador Cesar Petzhold, por ser tão humano e entender minhas limitações, por me ajudar e me dar suporte durante todo o doutorado e principalmente por nunca deixar de acreditar que eu conseguiria. Professor, tu és um exemplo para mim, do que eu quero me tornar.

Ao meu coorientador Edson Francisquetti, quero agradecer por sempre estar presente e disponível. Obrigada pelo incentivo em começar o doutorado e mais ainda em continuar! Obrigada, também, pela paciência e disponibilidade em me ajudar toda vez que era necessário.

Ao IFRS pela oportunidade e pela infraestrutura disponibilizada durante o desenvolvimento desta tese. Agradeço ainda, meus queridos colegas de laboratório - Bruno, Everton, Fernandinho, Gilmar e Jonas – por terem acolhido minhas atividades durante esses anos, para que eu pudesse me dedicar somente ao doutorado. Meus mais sinceros agradecimentos.

Agradeço também ao Rafael Dalagnol, que me ajudou muito no início do doutorado, com paciência no uso dos equipamentos.

À UFRGS, por ter proporcionado ensino de qualidade.

Ao SINPOL, do Instituto de Química da UFRGS, por ceder a infraestrutura bem como os equipamentos necessários.

Aos colegas do laboratório pela ajuda, conversas e momentos de descontração.

Aos professores Vinicius Veronese, Marly Jacobi e Douglas Gamba pelas dicas e correções realizadas na qualificação.

A professora Nágila Ricardo por ter me indicado no projeto PROBRAL, pelo qual tive a chance de crescer pessoal e profissionalmente durante um ano de estudos na Alemanha.

A Universidade de Tübingen pela infraestrutura para desenvolvimento e caracterização dos derivados vegetais. Ao professor Dr. Martin Maier pela orientação. A Telma e Maria pela ajuda nos experimentos realizados. A Magdalena pela ajuda na resolução das burocracias envolvidas no doutoramento sanduíche.

A CAPES pela bolsa de doutoramento sanduíche concedida no período em que estive em deslocamento.

Ao Professor Murilo de Luna, pela realização das análises de tribologia.

A Denise Ramos, pela realização das análises de estabilidade oxidativa e corrosividade. Ainda, obrigada pela amizade e parceria durante a jornada na Alemanha. Tua amizade, paciência e companheirismo foram indispensáveis durante este período.

Ao meu amigo Diego Wander, que nos primeiros anos de doutoramento me abraçou em Porto Alegre, abrindo as portas da sua casa.

Aos meus amigos, gostaria de dizer que vocês foram fundamentais nesses anos. Quero deixar aquele abraço bem apertado aos meus amados de todo dia: Clarissa, Liane, Luana, Lucinda, Mariane e Simone. Obrigada principalmente por viverem esse doutorado comigo.

Ao meu amado, Leonardo, agradeço o apoio, a ajuda e principalmente a paciência durante a finalização da tese.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento e desenvolvimento desta tese, meus mais sinceros agradecimentos.

Sumário

Agradecimentos.....	V
Lista de Figuras.....	XI
Lista de Tabelas	XIV
Siglas e Abreviaturas	XV
Resumo	XVII
Abstract	XVIII
1 Introdução	19
2 Objetivos.....	21
2.1 Objetivos Gerais	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3 Estado da Arte.....	22
3.1 Recursos Fósseis versus Renováveis	22
3.2 Composição e Modificação de Óleos Vegetais (OV).....	22
3.3 Plastificantes para PVC	28
3.3.1 Breve histórico do poli(cloreto de vinila) -PVC	28
3.3.2 Síntese, Características e Propriedades do PVC	29
3.3.3 Plastificantes	31
3.3.4 Teoria da Plastificação do PVC	34
3.3.5 Uso de Óleos Vegetais como Plastificantes	35
3.4 (Bio) Lubrificantes	39
3.4.1 Histórico do Uso de Lubrificantes.....	39
3.4.2 Propriedades dos Óleos Lubrificantes	40
3.4.3 Biolubrificantes	41
3.4.4 Estudo de Derivados Vegetais como Óleos Base para Biolubrificantes	41
4 Parte Experimental	43

4.1 Procedimentos Experimentais	43
4.1.1 Síntese do trioleato de trimetilolpropano epoxidado- EPO	43
4.1.2 Síntese do dioleato de ciclohexanodimetanol epoxidado- CHD-EPO	44
4.1.3 Síntese do ricinoleato de 2-etilhexila -EHRO	45
4.1.4 Síntese do ricinoleato 2-etilhexila epoxidado - TEPO	45
4.1.5 Síntese dos ricinoleato 2-etilhexila amino funcionalizados- ANIL e ANIS..	46
4.1.6 Síntese do ricinoleato de 2-etilhexila acilado e epoxidado- HEX.....	48
4.1.7 Preparação dos Compostos de PVC	49
4.1.7.1 Formulações e Obtenção dos Corpos de Prova com os Derivados Oleicos	50
4.1.7.2 Formulações e Obtenção dos Corpos de Prova com os Derivados Ricinoleicos.....	50
4.2 Instrumentação e Métodos de Caracterização	51
4.2.1 Caracterização dos Derivados Vegetais.....	51
4.2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	51
4.2.1.2 Espectrometria de Massas	52
4.2.1.3 Índice de Acidez (IA).....	52
4.2.1.4 Viscosidade Dinâmica, Cinemática, Índice de Viscosidade e Densidade	53
4.2.1.5 Estabilidade Oxidativa (TGA-O ₂)	53
4.2.1.6 Análise de Corrosividade em Cobre	53
4.2.1.7 Análise Tribológica.....	53
4.2.2 Análises para Caracterização do PVC Plastificado	54
4.2.2.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	54
4.2.2.2 Ensaio de Dureza (Shore A)	54
4.2.2.3 Ensaio Mecânico de Tração	54
4.2.2.4 Ensaios de Migração do Plastificante	54
4.2.3 Análises Utilizadas para Caracterização dos Derivados Vegetais e do PVC Plastificado	55
4.2.3.1 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N ₂)	55
4.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
5 Discussão dos Resultados	57

5.1 Caracterização Estrutural dos Derivados Vegetais	58
5.1.1 Caracterização Estrutural dos Derivados Oleicos	58
5.1.1.1 Caracterização Estrutural do TMP-to e do EPO.....	58
5.1.1.2 Caracterização Estrutural do CHD-AO e CHD-EPO	62
5.1.2 Caracterização Estrutural dos Derivados Ricinoleicos.....	64
5.1.2.1 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila - EHRO	66
5.1.2.2 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila epoxidado - TEPO	70
5.1.2.3 Caracterização Estrutural dos ricinoleatos de 2-etilhexila amino funcionalizados- ANIL e ANIS	74
5.1.2.4 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila acilado e epoxidado - HEX.....	76
5.1.3 Conclusão Parcial	79
5.2 Caracterização Térmica dos Derivados Vegetais	80
5.2.1 Caracterização Térmica dos Derivados Oleicos.....	80
5.2.1.1 Análise de Termogravimetria em Atmosfera Inerte (TGA).....	80
5.2.1.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	82
5.2.2 Caracterização Térmica dos Derivados Ricinoleicos	83
5.2.2.1 Análise de Termogravimétrica (TGA) em Atmosfera Inerte	83
5.2.2.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	85
5.2.3 Conclusão Parcial	86
5.3 Aplicação dos Derivados Oleicos como Plastificantes Primários.....	87
5.3.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	87
5.3.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	88
5.3.3 Dureza Shore A	91
5.3.4 Ensaio Mecânico de Tração	92
5.3.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N ₂).....	94
5.3.6 Resistência à Migração	97
5.3.7 Conclusão Parcial	98
5.4 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Plastificante Primário	100
5.4.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	100
5.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	101

5.4.3 Dureza Shore A	102
5.4.4 Ensaio Mecânico de Tração	104
5.4.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N ₂)	105
5.4.6 Resistência à Migração	108
5.4.7 Conclusão Parcial	109
5.5 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Plastificante Secundário	110
5.5.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	110
5.5.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)	110
5.5.3 Dureza Shore A	111
5.5.4 Ensaio Mecânico de Tração	112
5.5.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N ₂)	113
5.5.6 Resistência à Migração	114
5.5.7 Conclusão Parcial	115
5.6 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Biolubrificantes	117
5.6.1 Índice de Acidez	117
5.6.2 Viscosidade Dinâmica, Cinemática e Índice de Viscosidade	118
5.6.3 Massa Específica (Densidade)	120
5.6.4 Estabilidade Oxidativa	120
5.6.5 Ponto de Fluidez (Pour-Point)	122
5.6.6 Análise de Corrosividade	123
5.6.7 Análise Tribológica	125
5.6.8 Conclusão parcial	128
6 Considerações Finais	130
7 Referências	132
ANEXO 1- Espectros de RMN e Cromatogramas de Espectrometria de Massas	146
ANEXO 2- Termogramas de TGA e DSC	159
ANEXO 3- Tabela de Padrão de Viscosidade (SAE, ISO-VG)	160
ANEXO 4- Estrutura química dos compostos do trabalho	161

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química genérica do óleo vegetal	23
Figura 2: Reações mais comuns no óleo de mamona.....	24
Figura 3: Perácidos mais comuns utilizados em reações de epoxidação	25
Figura 4: Esquema da formação do perácido in situ	26
Figura 5: Polaridade da molécula de PVC	30
Figura 6: Interações entre o PVC e o plastificante DOP	32
Figura 7: Estrutura química do ftalato de dioctila (DOP).....	33
Figura 8: Estrutura química do ciclohexanoato de dioctila (DOCH)	34
Figura 9: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do EPO.....	43
Figura 10: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do CHD-EPO.....	44
Figura 11: Esquema da reação de transesterificação para obtenção do EHRO	45
Figura 12: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do TEPO.....	46
Figura 13: Esquema da reação de abertura do epóxido com amina	47
Figura 14: Esquema da reação de acilação para obtenção do ACIHEX.....	48
Figura 15: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do HEX	49
Figura 16: Misturador desenvolvido no IFRS-Campus Farroupilha, vista superior	49
Figura 17: Gravata obtida através da plastificação do PVC com derivados oleicos	50
Figura 18: Fluxograma de organização dos resultados.....	57
Figura 19: Numeração dos hidrogênios e carbonos utilizada na análise de RMN dos derivados oleicos.....	58
Figura 20: Esquema da reação de esterificação do trimetilopropano com ácido oleico	59
Figura 21: Esquema do mecanismo de epoxidação utilizando ácido per fórmico	60
Figura 22: Comparação dos espectros de RMN- ¹ H do TMP-to e EPO (400 MHz, CDCl ₃).....	61
Figura 23: Reação de abertura do epóxido com ácido fórmico	62
Figura 24: Comparação dos espectros de RMN- ¹ H do CHD-AO e CHD-EPO (CDCl ₃ , 400 MHz)	64
Figura 25: Numeração adotada para os derivados ricinoleicos na análise de RMN	65
Figura 26: Estrutura química do 2-etil-1-hexanol	66
Figura 27: Mecanismo da reação de transesterificação para obtenção do EHRO.....	67
Figura 28: Comparação dos espectros de RMN- ¹ H do OM e EHRO	68

Figura 29: Principais interações entre os hidrogênios vizinhos do EHRO	69
Figura 30: Espectro de COSY do composto EHRO (400 MHz, CDCl ₃)	69
Figura 31: Comparação entre os espectros de RMN- ¹ H do EHRO e do TEPO	71
Figura 32: Espectro de COSY do composto TEPO.....	72
Figura 33: Par de enantiômeros do TEPO	73
Figura 34: Espectro bidimensional de HSQC do TEPO (400MHz, CDCl ₃)	73
Figura 35: Esquema da abertura do epóxido com aminas	74
Figura 36: Comparação entre os espectros de RMN- ¹ H do ANIL e ANIS (CDCl ₃ , 400 MHz)	75
Figura 37: Esquema do mecanismo da reação de acilação com anidrido hexanóico	77
Figura 38: Comparação entre os espectros de RMN- ¹ H do EHRO, ACIHEX e HEX (CDCl ₃ , 400 MHz).....	78
Figura 39: Curvas de TGA e DTG dos derivados oleicos	81
Figura 40: Curvas do segundo aquecimento dos derivados oleicos, obtido por DSC...	83
Figura 41: Curvas de TGA e DTG dos derivados ricinoleicos	84
Figura 42: Curvas do segundo aquecimento do DSC dos derivados ricinoleicos.....	85
Figura 43: Curvas do segundo aquecimento no DSC dos compostos de PVC com os derivados oleicos.....	87
Figura 44: Curvas de tan δ dos materiais plastificados (Corpos de prova com: A- DOCH e/ou EPO, B- CHD-EPO).....	89
Figura 45: Curvas de TGA e DTG dos corpos de prova com plastificantes oleicos	95
Figura 46: Comparativo das análises realizadas nos corpos de prova plastificados	98
Figura 47: Curvas do segundo aquecimento do DSC dos filmes plastificados com derivados ricinoleicos e DOCH.....	100
Figura 48: Curvas de tan δ dos filmes com 50PCR de plastificante	101
Figura 49: Termogramas de TGA dos filmes com 50PCR de plastificante	106
Figura 50: Comparação dos resultados obtidos para formulações com 50PCR	109
Figura 51: Curvas de tan δ dos filmes com plastificante secundário TEPO, HEX e ANIL.	110
Figura 52: Curvas de TGA e DTG dos filmes com plastificantes secundários	113
Figura 53: Comparativo das análises dos filmes 5015 com o 50 DOCH	116
Figura 54: Curvas de TGA e DTG dos derivados ricinoleicos	121
Figura 55: Padrão de cores para comparação da corrosividade ao cobre	124

Figura 56: Lâminas de cobre após o período de análise.....	124
Figura 57: Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio das amostras	126
Figura 58: Comparativo do tamanho da cicatriz de desgaste das esferas	127
Figura 59: Comparação entre os biolubrificantes.....	128
Figura 60: Espectro de RMN- ¹ H do TMP-to (400MHz, CDCl ₃).....	146
Figura 61: Espectro de massas do TMP-to (ESI).....	146
Figura 62: Espectro de RMN- ¹ H do EPO (400MHz, CDCl ₃).....	147
Figura 63: Espectro de massas do EPO (ESI).....	147
Figura 64: Espectro RMN- ¹ H do CHD-AO (400MHz, CDCl ₃).....	148
Figura 65: Espectro de massa do CHD-AO (ESI).....	148
Figura 66: Espectro de hidrogênio do CHD-EPO (400MHz, CDCl ₃).....	149
Figura 67: Espectro de massas do CHD-EPO.....	149
Figura 68: Espectro RMN- ¹ H do óleo de mamona (400MHz, CDCl ₃)	150
Figura 69: Espectro de RMN- ¹ H do EHRO (400MHz, CDCl ₃)	150
Figura 70: Espectro de RMN- ¹³ C do EHRO (100MHz, CDCl ₃)	151
Figura 71: Espectro de HSQC do EHRO (400MHz, CDCl ₃)	151
Figura 72: Espectro de massa do EHRO (ESI)	152
Figura 73: Espectro de RMN- ¹ H do TEPO (400MHz, CDCl ₃)	152
Figura 74: Espectro de RMN- ¹³ C do TEPO (100 MHz, CDCl ₃)	153
Figura 75: Espectro de massas do TEPO.....	153
Figura 76: Espectro de RMN- ¹ H do composto ANIL (400 MHz, CDCl ₃).....	154
Figura 77: Espectro de RMN- ¹³ C do ANIL (100 MHz, CDCl ₃).....	154
Figura 78: Espectro de massa do ANIL.....	155
Figura 79: Espectro de RMN- ¹ H do ANIS (CDCl ₃ , 400MHz).....	155
Figura 80: Espectro de RMN- ¹³ C do ANIS (100 MHz, CDCl ₃).....	156
Figura 81: Espectro de massas do ANIS.....	156
Figura 82: Espectro de RMN- ¹ H do ACIHEX (400MHz, CDCl ₃)	157
Figura 83: Espectro de RMN- ¹ H do HEX (400MHz, CDCl ₃).....	157
Figura 84: Espectro de massa do HEX.....	158
Figura 85: Gráfico de TGA da resina sp1000 (Braskem)	159
Figura 86: Curvas do segundo aquecimento do DSC dos filmes 5015	159
Figura 87: Estrutura química dos compostos da tese	161

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais	23
Tabela 2: Principais aditivos, suas respectivas funções e exemplos mais empregados .	31
Tabela 3: Quantidade de amina utilizada, aparência e rendimento do respectivo produto	48
Tabela 4: Quantidade de plastificante presente em cada formulação, em PCR	50
Tabela 5: Rótulos e quantidade de plastificantes utilizados, em PCR	51
Tabela 6: Deslocamento químico dos carbonos acoplados aos respectivos hidrogênios	70
Tabela 7: Dados de rendimento em massa dos derivados vegetais e seletividade da epoxidação	79
Tabela 8: Temperaturas de degradação inicial e máxima dos derivados oleicos	81
Tabela 9: Dados de degradação do TGA dos derivados ricinoleicos	84
Tabela 10: Tg dos compostos plastificados com os derivados oleicos obtidas por DMA	89
Tabela 11: Valores de Dureza Shore A do PVC plastificado	91
Tabela 12: Propriedades mecânicas dos compostos de PVC plastificados	93
Tabela 13: Dados de TGA dos compostos com CHD-EPO, DOCH, EPO	96
Tabela 14: Porcentagem de perda de massa dos materiais imersos n-heptano	98
Tabela 15: Temperatura de transição vítrea dos filmes, determinada por DMA	101
Tabela 16: Medidas de dureza Shore A dos filmes.	103
Tabela 17: Dados do ensaio mecânico de tração dos filmes	104
Tabela 18: Dados da análise de TGA dos filmes com 50PCR de plastificante	106
Tabela 19: Perda mássica em porcentagem em diferentes meios	108
Tabela 20: Dados de ensaio de tração dos filmes 5015 com plastificante secundário	112
Tabela 21: Dados de TGA dos filmes com plastificante secundário	114
Tabela 22: Perda de massa em n-heptano e papel filtro	115
Tabela 23: Índice de acidez dos derivados TEPO, ANIL, ANIS e HEX	117
Tabela 24: Dados de viscosidade e densidade dos derivados do óleo de mamona	118
Tabela 25: Massa específica dos biolubrificantes	120
Tabela 26: Dados de TGA dos óleos TEPO, ANIL, ANIS e HEX.	122
Tabela 27: Padrões de viscosidade SAE e ISO-VG de lubrificantes	160

Siglas e Abreviaturas

ABIPLAST- Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ACILHEX- Ricinoleato de 2-etilhexila epoxidado e acilado
ANIL- Fenilamina ricinoleato de 2-etilhexila
ANIS- Metoxifenilamina ricinoleato de 2-etilhexila
CHD- Ciclohexano dimetanol
CHD-EPO- Ciclohexano dimetanol epoxidado
COSY- Espectroscopia de correlação
DBP- Ftalato de dibutila
DEHP- Dietilhexil ftalato
DMA- Análise dinâmico mecânica
DOA- Dioctil adipato
DOCH- Ciclohexanoato de dioctila
DOP- Ftalato de dioctila
DSC- Calorimetria exploratória diferencial
ESI- ionização por eletrospray
FDA- Food and drug administration
EHRO- Ricinoleato de 2-etilhexila
EPA- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
EPO- Trioleato de trimetilopropano epoxidado
HEX- Ricinoleato de 2-etilhexila epoxidado e acilado
HSQC- Correlação heteronuclear única quântica
IA- Índice de acidez
MVC- Monômero cloreto de vinila
OM- Óleo de mamona
OSE- Óleo de soja epoxidado
OV- Óleos vegetais
PCR- Partes por cem de resina
PVC- Poli(cloreto de vinila)
PVDC- Poli(cloreto de vinilideno)
RMN- Ressonância magnética nuclear
SEC/GPC- Cromatografia de permeação em gel
TEPO- Ricinoleato de 2-etilhexila epoxidado

Tg- Transição vítrea

TGA- Análise termogravimétrica

TMP- Trimetilol propano

TMP-to- Trioleato de trimetilol propano

Resumo

O presente estudo apresenta a síntese de compostos derivados de óleos vegetais e suas aplicações como plastificante e lubrificante, visando a substituição de materiais de origem fóssil (petrolífera), os quais vem se mostrando cada vez mais nocivos ao meio ambiente. Sendo assim, a primeira etapa do trabalho consistiu na síntese de derivados oleicos epoxidados (EPO, CHD-EPO), a partir do trioleato de trimetilopropano (TMP-to) e do dioleato de ciclohexanodimetanol (CHD-AO), e na avaliação da sua viabilidade como bioplastificante para o poli(cloreto de vinila) - PVC. Após a caracterização estrutural e térmica, os compostos epoxidados foram testados como plastificantes, através da preparação de corpos de prova com formulações contendo 50 partes por cem de resina (PCR). No caso do EPO também foram avaliadas misturas com o plastificante comercial de origem petroquímica ciclohexanoato de dioctila (DOCH), em proporções que variaram de 10 até 40 PCR, totalizando 50PCR de plastificante total. Através de análises de DSC, DMA, dureza Shore A, resistência à tração, TGA e migração em solvente, foi possível constatar que a plastificação do PVC foi mais eficiente para a mistura contendo quantidades iguais de ambos plastificantes (25EPO/25DOCH). Para o CHD-EPO, uma substituição total foi possível, gerando um PVC plastificado com menor temperatura de transição vítrea (T_g) e dureza, maior alongamento na ruptura e estabilidade térmica superior ao PVC plastificado com 50PCR de DOCH. A segunda etapa deste trabalho consiste na modificação do óleo de mamona através de reações de transesterificação (EHRO), epoxidação (TEPO), abertura do epóxido com aminas aromáticas (ANIL, ANIS) e/ou acilação seguida da epoxidação (HEX), denominados derivados ricinoleicos. Estes derivados foram testados como plastificantes primários e secundários do PVC, e o éster HEX apresentou as melhores propriedades nas duas condições, sobretudo como plastificante secundário. As propriedades do filme com 50PCR de DOCH adicionado de 15PCR de HEX apresentou propriedades excelentes de elasticidade sem perder as propriedades de plastificação. Os derivados ricinoleicos também foram submetidos a análises físico-químicas e tribológica para avaliar sua aplicabilidade como biolubrificantes. O derivado ANIS foi o óleo que exibiu propriedades físico-químicas e tribológica mais promissoras para a aplicação como biolubrificantes.

Palavras-chave: Plastificante; PVC; DOCH; óleo de mamona; ácido oleico; biolubrificantes; epoxidação.

Abstract

The present study shows the synthesis of compounds derived from vegetable oils and their applications as plasticizers and lubricants, aiming at the substitution of petrochemical compounds, which have been proving more and more environmentally unfriendly. Thus, the first stage of the work consists of the synthesis of epoxidized oleic derivatives (EPO, CHD-EPO), from trimethylolpropane trioleate (TMP-to) and cyclohexanedimethanol dioleate (CHD-AO), and the evaluation of its viability as bio plasticizer for PVC. After the structural and thermal characterization, the epoxidized compounds were tested as plasticizers, through the manufacture of specimens with formulations containing 50 parts per hundred of resin (PCR). In the case of EPO, mixtures with the commercial plasticizer from petrochemical origin (dioctyl cyclohexanoate - DOCH) were also investigated, in proportions from 10 to 40 PCR, totaling 50PCR of total plasticizer. Through DSC, DMA, Shore A hardness, tensile strength, TGA, and solvent migration analyzes, it was possible to verify that PVC plasticization occurred more efficiently for the 25EPO/25DOCH mixture. For CHD-EPO, a total replacement was possible, and the plasticized PVC presents a lower glass transition temperature (T_g) and hardness, an increase in elongation and thermal stability. The second stage of this work consists of modifying castor oil through transesterification reactions (EHRO), epoxidation (TEPO), ring opening of the epoxide with aromatic amines (ANIL, ANIS), and/or acylation followed by epoxidation (HEX), called ricinoleic derivatives. These derivatives were tested as primary and secondary PVC plasticizers, and the HEX ester showed the best properties in both conditions, especially as a secondary plasticizer. The properties of the film with 50PCR DOCH plus 15PCR HEX showed excellent elasticity properties without losing the plasticization properties. Ricinoleic derivatives were also subjected to physical-chemical and tribological analyzes to assess their applicability as vegetable lubricants. The derivative ANIL exhibited the most promising physicochemical and tribological properties for application as bio-lubricants.

Keywords: Plasticizer; PVC; DOCH; castor oil; oleic acid; biolubricants; epoxidation.

1 Introdução

A crescente preocupação em se adequar às necessidades do setor econômico e social vem despertando a busca por novas tecnologias, as quais estão fielmente relacionadas às propriedades físicas e químicas dos materiais disponíveis ¹. Porém, mesmo com avanços significativos em diversas áreas de pesquisa, muitos projetos ainda podem ser desenvolvidos, principalmente utilizando recursos renováveis.

Cada vez mais, se torna necessária a adoção de práticas sustentáveis no desenvolvimento de novas tecnologias, que induzam a busca por materiais alternativos aos petroquímicos com a finalidade de mitigar os riscos ambientais ². Além disso, o aumento do custo e o possível esgotamento do petróleo fazem com que o uso de matérias-primas renováveis ganhe cada vez mais visibilidade, principalmente em virtude da sustentabilidade, do baixo custo e da disponibilidade imediata ³.

Perante isso, é natural que haja a ânsia por utilizar materiais renováveis na criação de novas tecnologias. Dentre os recursos renováveis mais empregados destacam-se os óleos vegetais, que são os mais utilizados na indústria química. Porém, a viabilidade de uso da maioria destes “*in natura*” não é alta, ocasionando na necessidade de modificá-los quimicamente, por meio de reações químicas, e assim aumentar seu espectro de uso ⁴.

As diferentes rotas sintéticas utilizadas para modificar os óleos vegetais geram produtos com características muito diferentes entre si, e isso faz com que a gama de aplicações destes óleos seja aumentada. Dentre estas pode-se citar o uso como plastificante para poli(cloreto de vinila) (PVC) ⁵ ou base para biolubrificantes ⁶.

¹ Ronconi, E. P. (2015). Economia verde, novas tecnologias e sustentabilidade: discussão sobre as energias renováveis com base no ordenamento jurídico brasileiro. *Tese de Doutorado*, Universidade Do Vale Do Itajaí, Brasil.

² Aly, K. I., Sun, J., Kuckling, D., and Younis, O. (2020). Polyester resins based on soybean oil: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27(9), 1-8.

³ Moreno, M., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M., and Cádiz, V. (2013). Flame retardant high oleic sunflower oil-based thermosetting resins through aza- and phospho-michael additions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(8), 1808-1815.

⁴ Su, Y., Lin, H., Zhang, S., Yang, Z., and Yuan, T. (2020). One-step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings. *Polymers*, 12(5), 1165.

⁵ Pedrozo, T. H. (2014). Desenvolvimento e aplicação de plastificantes alternativos para PVC obtidos a partir de modificações do óleo de soja. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil.

⁶ Masudi, A., and Muraza, O. (2018). Vegetable oil to biolubricants: review on advanced porous catalysts. *Energy & Fuels*, 32(10), 10295-10310.

O PVC é o um dos polímeros termoplásticos mais consumidos no mundo, mas para que ocorra seu processamento é necessário o uso de alguns aditivos, dentre os quais destacam-se os plastificantes, que são responsáveis pela processabilidade e flexibilidade do PVC ⁷. O PVC plastificado destaca-se no setor de embalagens, brinquedos, isolamento de fios elétricos, móveis, artigos para decoração, materiais para construção civil, na produção de peças para automóveis, entre outros ⁸.

Somado a isso, os óleos vegetais modificados ganham cada vez mais espaço na síntese de produtos que funcionam como base para biolubrificantes. No mundo, cerca de 40 milhões de toneladas de lubrificantes são utilizadas anualmente e em torno da metade termina em rios, terra ou mar, como resíduos poluentes, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA ⁹. Muitos deles, por serem derivados do petróleo, são resistentes à biodegradação e representam uma ameaça ao meio ambiente por sua toxicidade ¹⁰. Uma das soluções para modificar essa situação é a substituição dos óleos minerais por lubrificantes sintéticos biodegradáveis ¹¹.

Portanto, este estudo foi motivado pelo anseio de substituir total ou parcialmente os materiais fósseis, por meio da modificação de óleos vegetais, auxiliando na resolução de problemas ambientais. De maneira sucinta, este estudo visa contribuir de forma positiva para o aumento da sustentabilidade na área de plastificantes para PVC e biolubrificantes.

⁷ Liu, Y., Zhou, C., Li, F., Liu, H., and Yang, J. (2020). Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050. *Resources, Conservation and Recycling*, 154, 104584.

⁸ Hakkarainen, M. (2003). New PVC materials for medical applications—the release profile of PVC/polycaprolactone–polycarbonate aged in aqueous environments. *Polymer degradation and stability*, 80(3), 451-458.

⁹ <https://www.editorastilo.com.br/o-aumento-dos-biolubrificantes/> . Acessado em 15/12/2020.

¹⁰ Mercurio, P., Negri, A. P., Burns, K. A., and Heyward, A. J. (2004). The ecotoxicology of vegetable versus mineral based lubricating oils: 3. Coral fertilization and adult corals. *Environmental Pollution*, 129(2), 183-194.

¹¹ Silva, J. A. C. (2012). Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo central deste trabalho é sintetizar moléculas derivadas do ácido oleico (derivados oleicos) e do óleo de mamona (derivados ricinoleicos) e aplicá-las como plastificantes para PVC. Além do mais, têm-se por objetivo avaliar as propriedades físico-químicas dos derivados ricinoleicos e verificar sua viabilidade como base para biolubrificantes.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo central deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram traçados.

- ✓ Epoxidar os derivados oleicos;
- ✓ Transesterificar o óleo de mamona com 2-etilhexanol e epoxidar o éster obtido;
- ✓ Promover a abertura do anel epóxido dos derivados ricinoleicos com aminas aromáticas;
- ✓ Acilar a hidroxila do éster transesterificado com anidrido hexanóico;
- ✓ Caracterizar estrutural e termicamente os produtos sintetizados;
- ✓ Avaliar a aplicação dos derivados oleicos e ricinoleicos como plastificantes primários de PVC;
- ✓ Avaliar a aplicação dos derivados ricinoleicos como plastificante secundário de PVC;
- ✓ Caracterizar os compostos de PVC obtidos;
- ✓ Avaliar os derivados ricinoleicos como base de biolubrificantes.

3 Estado da Arte

3.1 Recursos Fósseis *versus* Renováveis

Os recursos fósseis são considerados não renováveis, pois sua formação ocorre ao longo de milhares de anos e, portanto, não podem ser recuperados após utilização. Além disso, a queima destes compostos libera monóxido de carbono – um gás do efeito estufa. Isto impacta negativamente no meio ambiente, na saúde humana e, ainda, contribui para as mudanças climáticas¹². Ao mesmo tempo, o iminente esgotamento das fontes fósseis corrobora para a procura de novas tecnologias a partir de recursos renováveis, que possuam menor impacto ambiental¹³. Esses problemas instigam os pesquisadores a explorar fontes renováveis alternativas.

A pesquisa pela substituição de fontes fósseis por renováveis faz com que a viabilidade técnica destes materiais seja considerada, mas também deve haver a facilidade econômica além da disponibilidade das matérias primas a serem utilizadas¹⁴.

O uso de óleos vegetais como alternativa aos compostos petroquímicos é uma opção vantajosa, por serem prontamente disponíveis e oferecerem facilidade no processamento, alta funcionalidade química e custo relativamente baixo¹⁵. O interesse nos óleos vegetais vem crescendo cada vez mais, já que suas fontes são muito vastas e apresentam amplo potencial para síntese de diversos produtos¹⁶.

3.2 Composição e Modificação de Óleos Vegetais (OV)

Os óleos vegetais são aqueles extraídos de plantas e são constituídos por ésteres formados através da reação entre a glicerina e diferentes ácidos graxos, estes triésteres são chamados de triglicerídeos. Sua estrutura genérica está mostrada na Figura 1.

¹² Qazi, A., Hussain, F., Rahim, N. A., Hardaker, G., Alghazzawi, D., Shaban, K., and Haruna, K. (2019). Towards sustainable energy: a systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions. *IEEE Access*, 7, 63837-63851.

¹³ Mizik, T., & Gyarmati, G. (2021). Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. *Clean Technologies*, 3(1), 19-36.

¹⁴ Cremonez, P. A., Teleken, J. G., and Weiser Meier, T. (2021). Potential of Green Diesel to Complement the Brazilian Energy Production: A Review. *Energy Fuels*, 35, 176-186.

¹⁵ Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., and Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71, 91-143.

¹⁶ Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., and Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211-245.

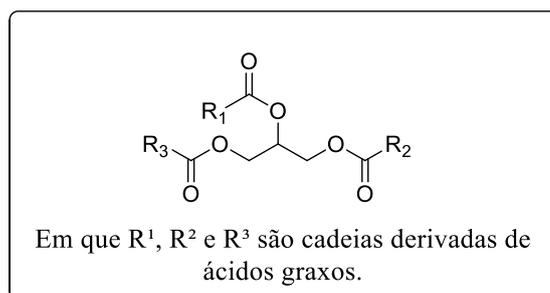


Figura 1: Estrutura química genérica do óleo vegetal

Fonte: Adaptado de Atabani et al.¹³.

Os ácidos graxos dos óleos vegetais apresentam estruturas químicas que possuem de 8 a 24 átomos de carbono. Estes ácidos podem ser saturados ou apresentar até 7 insaturações. Estas diferenças se dão de acordo com o vegetal do qual são extraídos¹⁷. Em sua maioria, os ácidos graxos possuem um número par de carbonos, geralmente 18, e ligações duplas de configuração *cis*¹⁸. As estruturas moleculares dos ácidos graxos mais importantes e sua principal fonte de obtenção estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais

Nome do ácido	Fórmula Molecular	Estrutura Química	Fonte (%)
Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂		Linhaça (45-50%)
Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂		Girassol (Até 75%)
Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Oliva (Até 80%)
Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₃		Mamona (Até 90%)

Fonte: Adaptado de Güner et al. e Jorge et al.¹⁹.

Embora os óleos vegetais apresentem vantagens, eles podem exibir alguns problemas relativos à oxidação e à estabilidade térmica, e uma das formas de sanar essa

¹⁷ Belgacem, M. N., and Gandini, A. (2008). Materials from vegetable oils: major sources, properties, and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 39-66.

¹⁸ Petrović, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109-155.

¹⁹ Güner, F. S., Yağcı, Y., and Erciyes, A. T. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633-670.

desvantagem advém de modificações nos sítios reativos do triglicerídeo ²⁰. A Figura 2 exibe a estrutura química do óleo de mamona, que possui o ácido ricinoleico como ácido graxo principal, e nesta estrutura estão apontados os sítios reativos bem como as modificações mais comuns que podem ser realizadas em cada um ²¹.

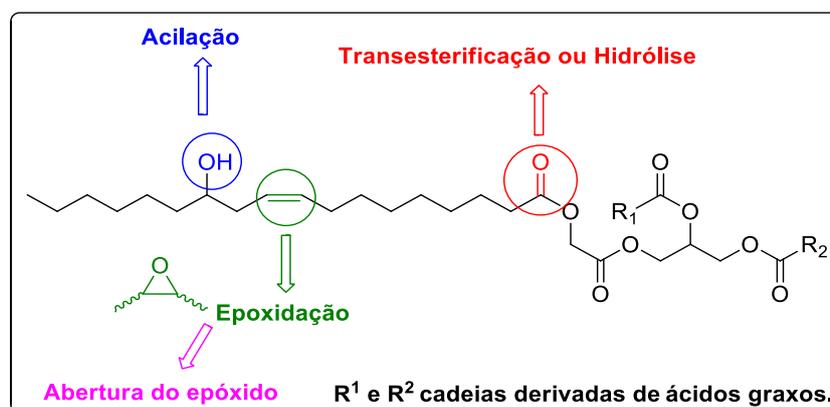


Figura 2: Reações mais comuns no óleo de mamona

Fonte: Do autor, (2021).

A modificação mais utilizada nos OV e, normalmente a primeira a ser realizada, se dá na transformação da carboxila do éster através da reação de transesterificação ou hidrólise. Na transesterificação, ocorre a reação do óleo com álcoois de cadeias curtas ou longas, na presença de um catalisador básico, gerando ésteres e glicerol. Um exemplo clássico dessa reação é a obtenção de biodiesel, ésteres metílicos de ácidos graxos. Já na hidrólise, acontece a reação com bases ou ácidos para a obtenção dos ácidos graxos livres, os quais são também muito utilizados como materiais de partida para síntese dos biocombustíveis ²².

Geralmente, a transesterificação direta dos óleos ou a esterificação dos ácidos graxos é realizada com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol. Porém, os álcoois de cadeia longa são considerados mais interessantes na estrutura dos ésteres finais. Ao considerar algumas aplicações que necessitem de um óleo com maior viscosidade, fluidez ou mesmo estabilidade oxidativa, uma ótima opção é o uso de

²⁰ Erhan, S. Z., Sharma, B. K., Liu, Z., and Adhvaryu, A. (2008). Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(19), 8919-8925.

²¹ Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., and El-Shibiny, A. (2018). *Journal of Applied Polymer Science*, 135(20), 46270.

²² Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34.

álcoois com cadeias que possam de 8 a 24 carbonos podendo ser lineares ou ramificados ²³.

A funcionalização das insaturações dos ésteres através da epoxidação também vem ganhando destaque, uma vez que os óleos epoxidados servem como intermediários versáteis para síntese de novos produtos, devido à alta reatividade do anel oxirano ²⁴. Os óleos epoxidados são industrialmente aplicados como estabilizantes ou plastificantes de PVC, agentes de cura em tintas, como intermediários para produção de poliuretanos ou resinas epoxídicas e até mesmo como precursores na síntese de óleos base para biolubrificantes ²⁵.

Desde os anos 50, a epoxidação convencional também denominada epoxidação de Prilezhaev ²⁶ pode ser utilizada para a inserção de epóxido nos óleos vegetais. Este método convencional de epoxidação utiliza perácidos, sendo que os principais são o ácido perfórmico, o peracético e o *m*-cloroperbenzóico (Figura 3).



Figura 3: Perácidos mais comuns utilizados em reações de epoxidação

Fonte: Do autor, (2021).

Os ácidos perfórmico e peracético podem ser formados *in situ* durante a reação de epoxidação, a partir de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico ou acético, através do mecanismo apresentado na Figura 4.

²³ Ferreira, A. R., Silvestre-Albero, J., Maier, M. E., Ricardo, N. M., Cavalcante Jr, C. L., and Luna, F. M. T. (2020). Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. *Molecular Catalysis*, 488, 110888.

²⁴ Shuangfei, C., and Lisheng, W. (2011). Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H-functional Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 57-63.

²⁵ Samios, D., Pedrotti, F., Nicolau, A., Reiznautt, Q. B., Martini, D. D., and Dalcin, F. M. (2009). A Transesterification Double Step Process—TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 599-605.

²⁶ Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., and Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology*, 7(17), 3659-3675.

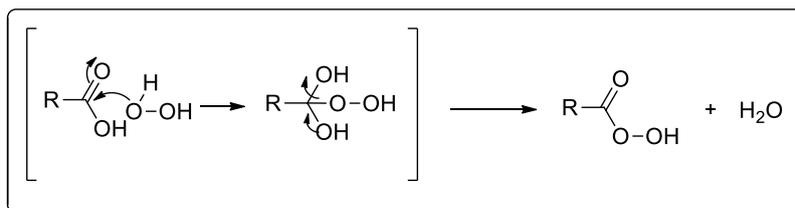


Figura 4: Esquema da formação do perácido *in situ*

Fonte: Do autor, (2021).

Nesta reação, a carboxila atua como o sítio eletrofílico e o oxigênio do peróxido como nucleofílico e a reação inicia com o ataque do oxigênio do peróxido na carboxila. Após a perda de uma molécula de água, ocorre a formação da espécie ativa para a epoxidação, o perácido ²⁷.

Contudo, entre os perácidos gerados *in situ*, o ácido perfórmico é preferível ao ácido peracético, pois este último necessita da adição de um ácido forte e corrosivo como catalisador (ex.: HNO₃, HCl, H₂SO₄) e temperaturas mais elevadas para sua obtenção, podendo posteriormente ocasionar a hidrólise do anel oxirano formado. Embora os perácidos benzóicos tenham uma alta atividade na epoxidação, caracterizam-se por um custo elevado e dificuldade de separação do óleo e da fase aquosa ^{26,28}.

A abertura do anel epóxido com diferentes nucleófilos gera produtos com diferentes funcionalidades, aumentando a gama de aplicação do derivado vegetal ²⁹. A literatura mostra que a presença de aminas aromáticas as aminas aromáticas possuem ação antioxidante ³⁰.

Os antioxidantes retardam o processo de degradação do material (óleo ou polímero), inibindo a formação de radicais através da doação de um hidrogênio, o qual impede a etapa de propagação oxidativa. A capacidade de fornecer esse hidrogênio é essencial para a atividade antioxidante, sendo assim, aminas aromáticas primárias são indicadas para este fim, pois possuem maior capacidade de eliminar os radicais livres ³¹.

²⁷ Köckritz, A., & Martin, A. (2008). Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *European journal of lipid science and technology*, 110(9), 812-824.

²⁸ Armylisas, A. N., Hazirah, M. S., Yeong, S. K., and Hazimah, A. H. (2017). Modification of olefinic double bonds of unsaturated fatty acids and other vegetable oil derivatives via epoxidation: A review. *Grasas y Aceites*, 68(1), 174.

²⁹ Karmakar, G., Ghosh, P., Kohli, K., Sharma, B. K., & Erhan, S. Z. (2020). Chemicals from Vegetable Oils, Fatty Derivatives, and Plant Biomass. *Innovative Uses of Agricultural Products and Byproducts*, 1-31.

³⁰ Pospíšil, J. (1995). Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization. *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR*, 87-189.

No ácido ricinoleico, a hidroxila presente no carbono 12, faz com que o óleo de mamona e seus derivados apresentem propriedades diferenciadas, devido à maior possibilidade de interações intermoleculares. Dependendo da aplicação, esta característica é desejável, porém quando há necessidade de um produto com menor viscosidade podem ser realizadas modificações na hidroxila, como por exemplo a acilação com anidridos, para que as ligações de hidrogênio intermoleculares sejam evitadas³². Ainda, alguns estudos indicam que a presença da hidroxila reduz a compatibilidade dos plastificantes com alguns polímeros e, por isso, necessitam ser modificadas e transformadas em ésteres³³.

A mamona, possui 90% de ácido ricinoleico na sua composição, é uma planta de fácil adaptação, podendo crescer nos mais variados solos, adaptando-se a diferentes condições climáticas. Por isso, óleo de mamona vem recebendo cada vez mais atenção como um bloco de construção para diversos materiais funcionais, por apresentar alta lubricidade, alta viscosidade e baixo ponto de congelamento, além da alta miscibilidade com álcoois^{34,35}.

Baseado nisso, este trabalho irá utilizar o óleo de mamona como matéria prima para modificações químicas nos sítios reativos apresentados pelo ácido ricinoleico, além de testá-lo em duas aplicações: plastificante para poli(cloreto de vinila) (PVC) e base para biolubrificante. Além do óleo de mamona, também será realizado o estudo de derivados oleicos como plastificantes para PVC, uma vez que suas propriedades lubrificantes já são esclarecidasⁿ. Portanto, os próximos tópicos irão discorrer sobre as aplicações que serão avaliadas nesta tese.

³¹ Rashed, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Rahman, M. M., Imdadul, H. K., and Rashedul, H. K. (2016). Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of *Moringa olifera* biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. *Renewable Energy*, 94, 294-303.

³² Ogunniyi, D. S. (2006). Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97(9), 1086-1091.

³³ Fu, Q., Long, Y., Gao, Y., Ling, Y., Qian, H., Wang, F., and Zhu, X. (2019). Synthesis and properties of castor oil based plasticizers. *RSC Advances*, 9(18), 10049-10057.

³⁴ Geethanjali, G., Padmaja, K. V., and Prasad, R. B. (2016). Synthesis, characterization, and evaluation of castor oil-based acylated derivatives as potential lubricant base stocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(34), 9109-9117.

³⁵ Osorio-González, C. S., Gómez-Falcon, N., Sandoval-Salas, F., Saini, R., Brar, S. K., and Ramírez, A. A. (2020). Production of Biodiesel from Castor Oil: A Review. *Energies*, 13(10), 2467.

ⁿ: Produto dioleato de dimetilolpropano sob patente nº BR 10 2020 022527 8 e Trioleato de Trimetilolpropano: CAS nº 11138-60-6.

3.3 Plastificantes para PVC

3.3.1 Breve histórico do poli(cloreto de vinila) -PVC

A história do poli (cloreto de vinila), conhecido pela abreviação PVC, teve início em 1835, quando Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC). Passados 80 anos, seu aluno Regnault relatou a formação de um pó branco após a exposição do MVC à luz solar e acreditou que havia sintetizado o PVC. Porém, após análise desse pó, constatou-se que se tratava do poli(cloreto de vinilideno) - PVDC.

Em 1872, houve o primeiro registro da obtenção do PVC a partir da polimerização do MVC, quando Baumann detalhou a mudança do monômero para um produto sólido branco induzida pela luz. As propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidiam com as propriedades apresentadas para o PVC³⁶.

Em 1912, com o desuso do acetileno na iluminação pública alemã, o excesso desse material despertou interesse na sua utilização, visto que era encontrado em abundância no carbureto de cálcio da Alemanha ³⁷. Assim, Fritz Klatte descreveu o procedimento básico para produção comercial do PVC, a partir da síntese do MVC pela reação do gás acetileno com o cloreto de hidrogênio e, em 1915, elucidou sua polimerização via radicais livres, por iniciadores do tipo peróxidos orgânicos ³⁸.

A empresa alemã Chemische Fabrik, onde Klatte trabalhava, patenteou essa descoberta, porém não obteve sucesso na construção de equipamentos para o processamento do PVC, pois se mostrou instável frente ao aquecimento devido à perda de ácido clorídrico. Tal fato levou a suspensão da manutenção das patentes e, assim, abriu caminho para que outras empresas produzissem o PVC²¹.

No ano de 1926, o pesquisador W. Semon Goodrich descobriu que misturando o PVC com fosfato de tricresila ou ftalato de dibutila, hoje conhecidos como plastificantes, era possível processar o PVC e torná-lo altamente flexível e de aspecto borrachoso. Desse modo, Semon desenvolveu o primeiro elastômero termoplástico para utilização no revestimento de cabos elétricos durante a crise da borracha ²⁴.

³⁶ Braun, D. (2001). PVC—origin, growth, and future. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(4), 168-176.

³⁷ Nass, L. I. (1992). *Encyclopedia of PVC: Compounding Processes, Product Design, and Specifications*. CRC Press. 3.

³⁸ Rodolfo Jr, A., Nunes, L. R., and Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC. Proeditores/Braskem, São Paulo*, 2, 447.

A obtenção do PVC através do acetileno perdeu força com a crescente utilização do petróleo como fonte de energia em detrimento do carvão. A matéria-prima da síntese do PVC mudou e, na década de 50, o etileno passou a ser utilizado como intermediário na síntese do monômero cloreto de vinila ³⁹.

Conforme a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2019, a resina de PVC era a segunda mais consumida no Brasil, com um consumo anual de 13,6% do total de resinas produzidas ⁴⁰. O alto consumo se dá pela capacidade deste polímero interagir com uma gama de aditivos disponíveis, os quais conferem propriedades diferenciadas. As diferentes características obtidas no processamento tornam o PVC útil como insumo em diversas áreas, como suplementos médicos, embalagens, calçados e construção civil ⁴¹.

3.3.2 Síntese, Características e Propriedades do PVC

Para sintetizar o PVC, primeiramente, é necessário obter seu monômero, monocloreto de vinila (MVC). A síntese deste monômero pode ser conduzida por três rotas: do etano, do acetileno e do eteno/cloro. Esta última também é conhecida como processo balanceado e é a mais utilizada em escala industrial, sendo um processo que emprega reações de cloração e oxidação do eteno ⁴².

Após a obtenção do MVC, este é polimerizado para a síntese da resina de PVC e isso pode ocorrer através da polimerização em suspensão, emulsão ou em massa, sendo que cerca de 80% das resinas são obtidas pelo processo em suspensão ⁴³. Neste processo, o MVC é disperso na forma de gotas com diâmetro entre 30 e 150 µm, em meio a uma fase aquosa contínua, com uma vigorosa agitação e na presença de um agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação ocorre nas gotas em suspensão por um mecanismo via radicais livres. O polímero é obtido na forma de lama (*slurry*) que, após secagem, se transforma em um pó branco e seco, denominado resina ³⁸. A resina obtida por suspensão é constituída de grãos, cujo

³⁹ Teixeira, E. G. (2013). Análise do mercado brasileiro de PVC utilizado na construção civil. *Trabalho de Conclusão de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

⁴⁰ http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf Acessado em: 16-12-2020.

⁴¹ <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic> Acessado em 16-12-2020.

⁴² Davies, C. J., Miedziak, P. J., Brett, G. L., & Hutchings, G. J. (2016). Vinyl chloride monomer production catalysed by gold: A review. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(10), 1600-1607.

⁴³ <https://guichon-valves.com/faqs/pvc-polyvinyl-chloride-manufacturing-process-of-polyvinyl-chloride-pvc/> Acessado em 16-12-20.

tamanho pode variar de 50 a 200 μm , e isso permite que os aditivos sejam facilmente agregados à resina ⁴⁴.

As reações de polimerização resultam em produtos não uniformes que possuem diferentes tamanhos de cadeias, por isso, um parâmetro, denominado valor K, foi introduzido como um valor de referência para o comprimento médio das cadeias de PVC. Este valor K é adimensional e obtido através da medida da viscosidade relativa da solução de PVC em ciclohexanona, em g/mL, e os valores podem variar entre 55 e 75. Tipicamente, valores de K entre 55 e 64 são utilizados em aplicações rígidas e, superiores a 65, em aplicações flexíveis. À medida que o valor de K aumenta, ocorre o aumento da massa molar média do polímero e o aumento do poro do grão ⁴⁵.

A presença do átomo de cloro no PVC diminui a mobilidade da cadeia e torna a molécula altamente polar e capaz de interagir via ligações de hidrogênio (Figura 5) ⁴⁵, resultando em um polímero rígido e quebradiço, porém com alta afinidade com diferentes categorias de aditivos ⁴⁶.

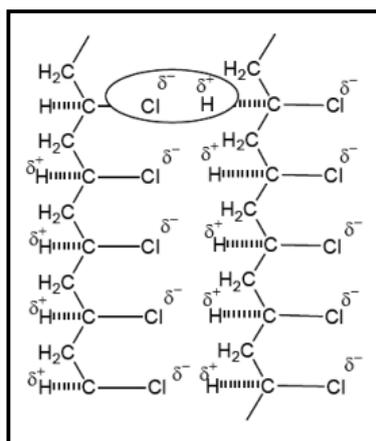


Figura 5: Polaridade da molécula de PVC

Fonte: Retirado da referência ³⁸.

O processo no qual os aditivos são adicionados na resina de PVC é normalmente chamado de formulação e a mistura resultante designada de composto de PVC. Os principais aditivos usados no PVC são os lubrificantes externos, estabilizantes térmicos

⁴⁴ Alves, J. P., and Rodolfo Jr, A. (2006). Analysis of the gelation process of suspension PVC resins and compounds. *Polímeros*, 16(2), 165-173.

⁴⁵ Sousa, A. F. A. (2017). Otimização das formulações de PVC. *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Porto, Portugal.

⁴⁶ Rodolfo Jr, A., and Mei, L. H. I. (2007). Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. *Polímeros*, 17(3), 263-275.

e os plastificantes. Este último merece destaque por conferir flexibilidade de acordo com o teor utilizado na formulação ⁴⁷. A Tabela 2 sumariza a função de alguns aditivos na formulação do PVC, bem como exemplos dos mais empregados ³⁸.

Tabela 2: Principais aditivos, suas respectivas funções e exemplos mais empregados

Aditivos	Função na formulação	Exemplos
Lubrificante Externo	Diminuir a fricção entre o PVC e o recipiente de mistura.	Ácido Esteárico Estearato de Cálcio
Estabilizante térmico	Inibir as reações de degradação.	Estearatos de cálcio e zinco
Plastificante	Modificar a dureza e a flexibilidade.	Ftalato de dioctila (DOP) Ciclohexanoato de dioctila (DOCH) Óleo de soja epoxidado (OSE)

Fonte: Adaptado da referência 38.

Os aditivos incorporados às formulações de PVC são quantificados em PCR, ou seja, partes por cem de resina, isto representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina ⁴⁸. A seguir, será mostrada a função do plastificante, foco deste estudo, e algumas publicações que mostram tentativas de substituição de plastificantes comerciais por derivados de óleos vegetais.

3.3.3 *Plastificantes*

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) ⁴⁷, plastificante é uma substância que ao ser incorporada a um material (geralmente plástico ou elastômero) aumenta sua flexibilidade, processabilidade e/ou capacidade de alongamento.

Os plastificantes são utilizados para facilitar o processamento de materiais poliméricos, alterando suas propriedades térmicas, como temperatura de transição vítrea (Tg), bem como suas propriedades mecânicas de alongamento e elasticidade ²¹.

⁴⁷ Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A., and Berard, M. T. (2005). *PVC handbook* (Vol. 184). Munich: Hanser.

⁴⁸ Agnelli, J. (2000). Glossário de termos aplicados a polímeros. *BRASKEM* (2^o ed.).

O plastificante, ao ser adicionado à matriz polimérica, provocará um afastamento das cadeias macromoleculares, dificultando as interações entre as moléculas, ou seja, a presença de um plastificante entre as cadeias interrompe suas interações dipolo-dipolo, e cria novos dipolos entre o polímero e o plastificante (Figura 6)⁴⁹.

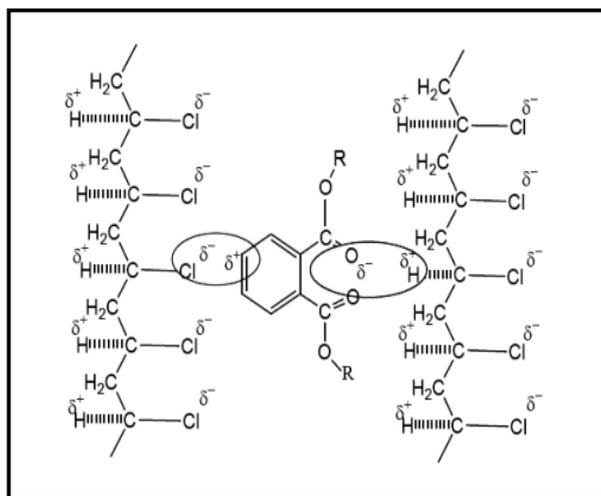


Figura 6: Interações entre o PVC e o plastificante DOP

Fonte: Do autor, (2021).

Para um plastificante modificar as propriedades do polímero base, ele deve ser incorporado na matriz polimérica e isso pode ser realizado através de dois procedimentos, dependendo da resina utilizada⁵⁰. A resina obtida por emulsão é utilizada, principalmente, para formação de plastissóis, e consiste na dispersão da resina do PVC no plastificante. Já as resinas obtidas por suspensão, devido ao tamanho dos poros, são utilizadas na formação de *dry blends*, processo que consiste na incorporação do plastificante pela resina em temperaturas que variam de 80 a 100 °C³⁸.

Os plastificantes podem ser divididos em dois tipos: primários e secundários. A compatibilidade é uma propriedade essencial do plastificante e os mais importantes são aqueles, que sozinhos, são compatíveis com o polímero sob todas as condições. Estes são denominados primários, e como exemplo há os ftalatos. Já os plastificantes secundários não são completamente compatíveis com o polímero sob todas as condições

⁴⁹ Madaleno, E., Rosa, D. D. S., Zawadzki, S. F., Pedrozo, T. H., & Ramos, L. P. (2009). Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. *Polímeros*, 19(4), 263-270.

⁵⁰ Barroso, E. G., Duarte, F. M., Couto, M., & M. Maia, J. (2008). A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(1), 664-673.

e devem ser utilizados acompanhados do primário e em concentrações limitadas, como é o caso do óleo de soja epoxidado (OSE) ⁵¹.

Dentre os plastificantes primários mais utilizados destacam-se os ftalatos, com 80% de consumo na indústria de PVC, devido à boa compatibilidade com a resina e a alta eficiência na plastificação ⁵². O ftalato de dioctila (DOP), também conhecido como ftalato de di(2-etilhexila) (DEHP), representado na Figura 7, é o mais utilizado, empregado desde 1955 em produtos médicos ⁵³.

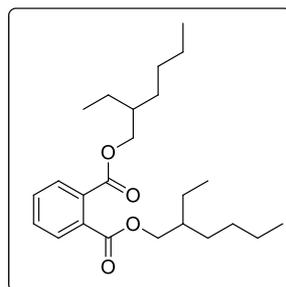


Figura 7: Estrutura química do ftalato de dioctila (DOP)

Fonte: Do autor, (2021).

A quantidade de DOP em produtos de PVC flexível pode alcançar até 50% em peso e, por ser uma molécula pequena que não está quimicamente ligada na matriz do PVC, torna-se uma fonte de riscos e perigos de contaminação pela simples difusão para os meios ou fluidos em contato. A restrição de uso do DOP como plastificante é cada vez maior. Nos EUA a Agência de Proteção Ambiental (EPA) já proibiu o seu uso em brinquedos que vão à boca de crianças ⁵⁴. Atualmente, existem muitos plastificantes alternativos ao DOP, sendo um deles o ciclohexanoato de dioctila, conhecido por DOCH ou DHECH (Figura 8) ⁵⁵.

⁵¹ Daniels, P. H. (2009). A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of vinyl and additive technology*, 15(4), 219-223.

⁵² Ma, Y., Liao, S., Li, Q., Guan, Q., Jia, P., and Zhou, Y. (2020). Physical and chemical modifications of poly (vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration-Still on the run. *Reactive and Functional Polymers*, 147, 104458.

⁵³ Chiellini, F., Ferri, M., Morelli, A., Dipaola, L., and Latini, G. (2013). Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in polymer science*, 38(7), 1067-1088.

⁵⁴ <http://www.braskem.com.br> Acesso em: 25-01-19.

⁵⁵ Bui, T. T., Giovanoulis, G., Cousins, A. P., Magnér, J., Cousins, I. T., and de Wit, C. A. (2016). Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. *Science of the Total Environment*, 541, 451-467.

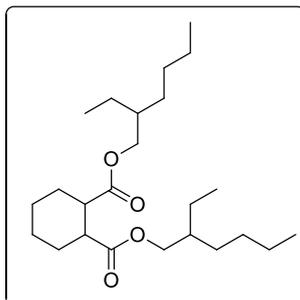


Figura 8: Estrutura química do ciclohexanoato de dioctila (DOCH)

Fonte: Do autor, (2021).

Schilling et al.⁵⁶ descobriram que o DOCH é mais compatível com o PVC em formulações com alto conteúdo de plastificante (100 partes ou mais) e a mistura de DOCH com outros plastificantes mostrou um melhor desempenho na faixa de 60-120 PCR. Portanto, a substituição do DOCH por um biocomposto derivado de fonte renovável se torna interessante, visto que é possível reduzir o custo final do produto ao utilizar menor quantidade de plastificante, e também por possuir as características inerentes a um biomaterial.

Além do que, com o aumento das restrições nas políticas ambientais e com a escassez do petróleo, cada vez mais, opta-se por utilizar plastificantes verdes e não tóxicos no PVC⁵⁷.

3.3.4 Teoria da Plastificação do PVC

Existem várias teorias que explicam a plastificação do PVC, sendo as mais aceitas: a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre⁵⁸. A teoria da lubrificação, desenvolvida a partir do trabalho de Kirk-Patrick³⁷, propõe que o plastificante atua como um lubrificante molecular, permitindo que as cadeias do polímero se movam livremente umas sobre as outras e supõe que no polímero não plastificado não há movimento livre entre as cadeias.

Desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle *apud* Rodolfo et al.³⁸, a teoria do gel propõe que o plastificante atua sobre as forças de Van der Waals, atenuando-as e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. Isso ocorre devido ao

⁵⁶ Schilling III, C. L., and Kelly, K. K. *U.S. Patent Application No. 15/786,661* (2018).

⁵⁷ Jamarani, R., Erythropel, H. C., Nicell, J. A., Leask, R. L., and Marić, M. (2018). How green is your plasticizer?. *Polymers*, 10(8), 834.

⁵⁸ Carraher Jr, C. E. (2003). *Seymour/Carraher's polymer chemistry*, 16. CRC press.

distanciamento das cadeias poliméricas, causado pelo posicionamento do plastificante entre elas ²¹.

A teoria do volume livre busca explicar a redução da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero com a adição do plastificante. O volume livre no polímero é originado pelo movimento molecular da cadeia polimérica (principal ou segmentos) ou dos grupos terminais poliméricos. Abaixo da temperatura de transição vítrea, os polímeros apresentam movimentos moleculares limitados e é por isso que o PVC não plastificado é duro e rígido. A adição de plastificante ao polímero confere movimentos à cadeia que conseqüentemente vão aumentar o volume livre tornando o composto de PVC mais flexível, e isto é refletido na diminuição da T_g do material ⁵¹.

Esse fato foi observado no trabalho de Navarro et al. ⁵⁹, que mostraram que a temperatura de transição vítrea passa de -35 °C para 40 °C ao ligar covalentemente o DOP às cadeias de PVC. Com isto, os autores dificultaram ainda mais a mobilidade da cadeia tornando o material mais rígido.

3.3.5 Uso de Óleos Vegetais como Plastificantes

Um dos primeiros registros da tentativa de empregar um composto de fonte renovável como plastificante em polímeros sintéticos data de 1865, quando se adicionou óleo de caroço de algodão e de mamona ao nitrato de celulose, porém sem sucesso. Somente no ano de 1920, os ésteres de ácido ftálico foram aplicados com eficiência como plastificantes ⁶⁰. Há cada vez mais interesse na descoberta de um plastificante primário de origem vegetal que seja completamente compatível com o PVC ⁶¹.

Entre os óleos vegetais utilizados como plastificantes, há um destaque para o óleo de soja epoxidado (OSE), dado que é um dos plastificantes verdes não tóxicos reconhecido pela FDA (Food and Drugs Administration) ⁵⁷. Entretanto, a pesquisa por novos plastificantes a partir do OSE, ou de outras fontes renováveis, vem ganhando espaço nos últimos anos ⁶².

⁵⁹ Navarro, R., Perez Perrino, M., Gomez Tardajos, M., & Reinecke, H. (2010). Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration. *Macromolecules*, 43(5), 2377-2381.

⁶⁰ Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., and Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254-263.

⁶¹ Chen, J., Li, X., Wang, Y., Li, K., Huang, J., Jiang, J., and Nie, X. (2016). Synthesis and application of a novel environmental plasticizer based on cardanol for poly (vinyl chloride). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 488-497.

⁶² Jia, P., Xia, H., Tang, K., and Zhou, Y. (2018). Plasticizers derived from biomass resources: A short review. *Polymers*, 10(12), 1303.

Diante disso, Jia et al.⁶³ efetuaram a síntese de ésteres a partir de um poliol do óleo de soja, utilizando glicerina ou pentaeritritol na reação de transesterificação, com posterior acilação das hidroxilas e epoxidação das ligações duplas. Os ésteres derivados do pentaeritritol apresentaram melhor desempenho como plastificante de PVC do que ésteres de glicerina, diminuindo a Tg e melhorando a elasticidade do material. Devido à alta massa molar do plastificante, ocorreu também uma melhoria da estabilidade térmica e da resistência à migração.

Em 2018, Zheng et al.⁶⁴ transesterificaram ésteres metílicos do óleo de soja residual de frituras com 2-etilhexanol e, posteriormente, realizaram a epoxidação para testá-los como plastificantes para PVC. A formulação com o plastificante mostrou aumento no desempenho mecânico e térmico, enquanto a resistência à migração foi ligeiramente diminuída. O éster epoxidado mostrou ser uma alternativa eficaz ao DOP, substituindo cerca de 40% do plastificante total em formulações com 40 PCR.

Feng et al.⁶⁵ prepararam um bioplastificante de PVC através da reação de transesterificação do óleo de soja residual com metanol, seguido da reação de epoxidação e posterior abertura do epóxido com ácido tereftálico, ácido adípico ou ácido benzóico. A introdução dos grupos aromáticos ou alifáticos na molécula aumentou sua polaridade, resultando na melhora da compatibilidade entre o plastificante e a resina de PVC, atingindo valores de Tg inferiores ao PVC plastificado com DOP. Além disso, os filmes apresentaram melhora no alongamento e na estabilidade térmica.

Um estudo sobre a atuação do éster metílico epoxidado do óleo de soja como plastificante para PVC foi publicado por Luo et al.⁶⁶. Os autores concluíram que esses ésteres podem substituir o plastificante DOP, apresentando melhorias na elasticidade, estabilidade térmica e resistência à migração nos filmes com 50 PCR de plastificante.

⁶³Jia, P., Zhang, M., Hu, L., and Zhou, Y. (2016). Green plasticizers derived from soybean oil for poly (vinyl chloride) as a renewable resource material. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(3), 1080-1087.

⁶⁴ Zheng, T., Wu, Z., Xie, Q., Fang, J., Hu, Y., Lu, M., ... and Ji, J. (2018). Structural modification of waste cooking oil methyl esters as cleaner plasticizer to substitute toxic dioctyl phthalate. *Journal of Cleaner Production*, 186, 1021-1030.

⁶⁵ Feng, G., Ma, Y., Zhang, M., Jia, P., Liu, C., and Zhou, Y. (2019). Synthesis of bio-base plasticizer using waste cooking oil and its performance testing in soft poly (vinyl chloride) films. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(2), 99-110.

⁶⁶ Luo, X., Chu, H., & Liu, M. (2020). Synthesis of Bio-Plasticizer from Soybean Oil and Its Application in Poly (Vinyl Chloride) Films. *Journal of Renewable Materials*, 8(10), 1295-1304.

O óleo de soja residual de cozinha foi utilizado por Jiang et al.⁶⁷ para sintetizar o éster metílico acetilado (AC-FAME-TAE), o qual se mostrou um eficiente plastificante para o PVC. Através da análise de DSC, pode-se constatar que o éster apresentou uma excelente plastificação, além da melhoria das propriedades mecânicas, estabilidade térmica e resistência à migração.

A modificação do óleo de soja residual e a aplicação como bioplastificante também foi reportada por Cai et al.⁶⁸. Os autores sintetizaram um éster com alto teor de epóxido provenientes da epoxidação da ligação dupla e da reação da carboxila com o organoclorado epícloridrina e, assim, obtiveram bons resultados de plastificação. Houve melhora das propriedades térmicas e mecânicas em relação ao filme utilizando o DOP, além de apresentar menor temperatura de transição vítrea (T_g).

O ácido oleico, presente na maioria dos óleos vegetais, serviu como material de partida para síntese de ésteres que posteriormente foram testados como plastificantes de PVC por Liu et al.⁶⁹. Pelos testes, os filmes com os plastificantes oleatos apresentaram maior estabilidade térmica do que ao utilizar adipato de dioctila (DOA) ou mesmo o DOP. Os autores ressaltam que os plastificantes apresentaram uma ótima resistência à migração, além de propiciar boa flexibilidade dos filmes a baixas temperaturas, o que aumenta a faixa de aplicação deles.

Além do óleo de soja, muitos estudos estão sendo realizados com o óleo de mamona e um exemplo é o estudo de Jia et al.⁷⁰. Os autores prepararam ésteres de polioliol à base de óleo de rícino e aplicaram como plastificante de PVC. As propriedades dos materiais plastificados foram avaliadas e comparadas com os plastificantes comerciais ftalato de dioctila (DOP) e óleo de soja epoxidado (OSE). Os ésteres do óleo de rícino melhoraram significativamente a estabilidade térmica dos materiais. Além disso, a plastificação é mais eficiente quando comparado com o DOP e com o OSE, em formulações com 40 PCR.

⁶⁷ Liu, D., Shen, Y., Wai, P. T., Agus, H., Zhang, P., Jiang, P., and Zhao, M. (2021). An efficient plasticizer based on waste cooking oil: Structure and application. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(13), 50128.

⁶⁸ Cai, D. L., Yue, X., Hao, B., and Ma, P. C. (2020). A sustainable poly (vinyl chloride) plasticizer derived from waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122781.

⁶⁹ Liu, D., Shen, Y., Jiang, P., Wai, P. T., Zhang, Z., Zhang, P. and Zhao, H. (2021). An efficient cold-resistant strategy: Synthesis and application of green cold-resistant bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride). *European Polymer Journal*, 142, 110154.

⁷⁰ Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Feng, G., Bo, C., and Zhou, Y. (2015). Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly (vinyl chloride). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(9), 2187-2193.

O óleo de mamona também foi utilizado por Fu et al.³³, que sintetizaram uma série de plastificantes, através de reações de epoxidação e acilação da hidroxila com anidrido acético e anidrido benzóico. Após a análise dos filmes, os autores concluíram que o óleo de mamona, epoxidado e acilado com anidrido acético, apresentou um excelente desempenho como plastificante em comparação com os filmes utilizando DOP e OSE, aumentando a estabilidade térmica e a resistência à migração.

Gosh et al.⁷¹ sintetizaram um plastificante através da esterificação do ácido graxo de mamona com o álcool furfurílico, obtendo o éster FA-COFA, que foi testado como plastificante secundário em filmes de PVC. Os filmes foram formulados utilizando a combinação deste éster com o ftalato de dibutila (DBP) e, através das análises térmicas e mecânicas, concluíram que é possível substituir até 80% do plastificante comercial com o FA-COFA. Além disso, o aumento do teor de plastificante vegetal acarretou o aumento da biodegradabilidade dos filmes, mostrando que o éster pode ser utilizado como plastificante em embalagens biodegradáveis.

A partir da acilação com diferentes anidridos e da epoxidação da dupla do éster ricinoleato de metila, Zhang et al.⁷² reportaram a eficiência na plastificação do PVC com este produto. Os testes de propriedades mecânicas indicaram que o filme plastificado com os ésteres vegetais, em especial o derivado com anidrido acético, apresentou maior alongamento na ruptura.

Exposto isso, este trabalho traz a síntese de moléculas inéditas para o uso como plastificantes para PVC. Os derivados oleicos, anteriores à epoxidação, bem como o ricinoleato de 2-etilhexila insaturado e epoxidado²⁴ já foram reportados como biolubrificantes, mas a aplicação como plastificantes é inteiramente nova. Avaliando as propriedades relatadas pelos autores acima e, devido à similaridade estrutural entre os compostos utilizados como bioplastificantes nos estudos mencionados, se torna muito promissor a substituição do plastificante petroquímico DOCH pelos derivados sintetizados nesta tese.

⁷¹ Mukherjee, S., and Ghosh, M. (2020). Performance Evaluation and Biodegradation Study of Polyvinyl Chloride Films with Castor Oil-based Plasticizer. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 97(2), 187-199.

⁷² Zhang, H., Zhu, F., Fu, Q., Zhang, X., and Zhu, X. (2019). Mechanical properties of renewable plasticizer based on ricinoleic acid for PVC. *Polymer Testing*, 76, 199-206.

3.4 (Bio) Lubrificantes

Os óleos base representam 90% do volume de um lubrificante acabado, que é constituído por um pacote de aditivos dentre os quais se destacam: os detergentes, dispersantes, inibidores de corrosão, melhoradores do índice de viscosidade, antioxidantes e produtos antidesgaste ⁷³.

Os óleos base usados na formulação de lubrificantes em geral podem ter origem mineral, sintética ou vegetal. Os minerais são aqueles derivados do petróleo e basicamente formados por hidrocarbonetos, podendo apresentar traços de enxofre, nitrogênio e metais, sendo, portanto, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Os óleos sintéticos também são derivados petrolíferos e incluem as poliolefinas e alguns ésteres ⁷³. Quando os óleos vegetais ou seus derivados são usados para este fim são chamados de biolubrificantes ⁷⁴.

Os óleos de origem fóssil, embora possuam propriedades físicas adequadas para lubrificação, não são renováveis e muitas vezes são tóxicos para o meio ambiente e seres humanos ⁷⁵. Portanto, os óleos vegetais se mostram muito promissores na substituição de lubrificantes de origem fóssil, devido à sua abundância, baixo custo e bom desempenho, aliados ao apelo ambiental ⁷⁶.

3.4.1 Histórico do Uso de Lubrificantes

O uso de lubrificantes vem desde a antiguidade, quando a civilização começou a utilizar óleos para reduzir a energia necessária ao deslizar um objeto sobre o outro. E há registros de que a graxa, óleo ou lama foram utilizados como lubrificantes desde 2400 a.C ⁷⁷.

⁷³ a) <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Manual-de-Oleos-Basicos-Lubrificantes.pdf> b) Lathi, P. S., & Mattiasson, B. (2007). Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 207-212.

⁷⁴ Rios, Í. C., Cordeiro, J. P., Arruda, T. B., Rodrigues, F. E. A., Uchoa, A. F., Luna, F. M. T., ... and Ricardo, N. M. (2020). Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. *Industrial Crops and Products*, 145, 112000.

⁷⁵ Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., & Patel, J. V. (2017). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil-based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 65-70.

⁷⁶ Fox, N. J., and Stachowiak, G. W. (2007). Vegetable oil-based lubricants—a review of oxidation. *Tribology International*, 40(7), 1035-1046.

⁷⁷ Nie, J. (2012). *Synthesis and evaluation of polyol based biolubricants from vegetable oils*. Doctoral dissertation, University of Saskatchewan, Canada.

As gorduras animais e os óleos vegetais foram pioneiras na lubrificação de tornos, polias ou engrenagens. Porém, durante a revolução industrial, com a inserção de máquinas pesadas, o uso de lubrificantes teve um crescimento exponencial e, com o avanço do uso do petróleo, os óleos minerais começaram a ser empregados para este fim⁴⁷.

Ghobadian et al.⁷⁸ relatam que mais de 85% da produção de lubrificantes no mundo se dá através do uso do petróleo, sendo que de 5 a 10 milhões de toneladas são lançadas anualmente no meio ambiente por meio de incineração acidental, processo de refino, esgoto, resíduos urbanos ou industriais. Do montante de resíduos gerados, cerca de 50% têm contato direto com o solo e a água, contaminando-os e tornando-se uma ameaça para os seres vivos. A preocupação ambiental e com a saúde acaba influenciando diretamente no crescente interesse no desenvolvimento de lubrificantes de base biológica.

3.4.2 Propriedades dos Óleos Lubrificantes

Os lubrificantes são capazes de reduzir o atrito e o desgaste de superfícies móveis. A medida dessa capacidade é denominada de lubricidade. Ao reduzir o desgaste do material, o lubrificante estende a vida operacional da superfície e, ao reduzir o atrito, reduz a energia necessária para movimentar as peças⁷⁹. Para isso, atuam normalmente formando uma película protetora entre as superfícies⁸⁰.

Um bom lubrificante deve possuir um alto índice de viscosidade, alto ponto de ebulição, boa estabilidade térmica, um baixo ponto de congelamento, alta capacidade de prevenir a corrosão e uma alta resistência à oxidação^{81,82}. Estas propriedades podem ser medidas através de análises térmicas como TGA e DSC, além de medidas físico-químicas para obtenção de dados de viscosidade, densidade, índice de acidez e resistência à corrosão.

⁷⁸ Dehghani Soufi, M., Ghobadian, B., Atashgaran, M., Mousavi, S. M., and Najafi, G. (2019). Biolubricant production from edible and novel indigenous vegetable oils: mainstream methodology, and prospects and challenges in Iran. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(3), 838-849.

⁷⁹ Caines, A. J., Haycock, R. F., and Hillier, J. E. (2004). *Automotive Lubricants Reference Book*. John Wiley and Sons, 34.

⁸⁰ Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Rashid, S. A., and Jan, B. M. (2015). A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 177-184.

⁸¹ Kuratomi, T., and Nagano, K. (2009). *Patent No. 2009/0233824 A1*. United States.

⁸² Mobarak, H. M., Mohamad, E. N., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K. A. H., Habibullah, M., and Ashraful, A. M. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 33, 34-43.

3.4.3 Biolubrificantes

A maioria dos biolubrificantes são triésteres derivados de óleos vegetais, mais precisamente triglicerídeos, e por possuírem maior polaridade do que os lubrificantes petroquímicos, se destacam pela afinidade com o metal. Em comparação com os óleos minerais, os óleos vegetais geralmente apresentam uma alta lubricidade, alto índice de viscosidade, alto ponto de ebulição e baixas perdas por evaporação⁸³.

No entanto, a baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais devido à presença, principalmente, do hidrogênio- β na porção do glicerídeo, limita seu uso, tornando essencial a realização de modificações químicas para minimizar a instabilidade térmica do óleo⁸⁴. O óleo de mamona, também chamado de óleo de rícino, se mostra uma ótima alternativa para a síntese de óleos base para biolubrificantes. Pois além da maior lubricidade possui maior estabilidade térmica quando comparado com outros óleos vegetais⁸⁵.

3.4.4 Estudo de Derivados Vegetais como Óleos Base para Biolubrificantes

Alguns derivados vegetais já vêm sendo estudados como biolubrificantes por muito pesquisadores como é o caso de Rios et al.⁷⁴ que buscaram, através da reação de acilação do ricinoleato de etilhexila, melhorar a estabilidade oxidativa em relação ao óleo. Esse éster apresentou uma melhora de até seis vezes na estabilidade oxidativa em relação ao óleo puro, comprovando que a diminuição do número de sítios reativos aumenta a resistência à oxidação. Além disso, o ponto de congelamento do éster foi 42 °C menor do que o do óleo vegetal, aumentando a aplicabilidade do material.

Em 2016, Geethanjal et al.³⁴ prepararam uma variedade de produtos derivados do óleo de mamona e mostraram que a acilação da hidroxila com anidridos faz com que os óleos apresentem melhorias no ponto de fluidez, índice de viscosidade, estabilidade em emulsões, entre outras características fundamentais para aplicações industriais desses materiais.

⁸³ Masripan, N. A., Salim, M. A., Omar, G., Mansor, M. R., Saad, A. M., Hamid, N. A., ... and Dai, F. (2020). Vegetable Oil as Bio-Lubricant and Natural Additive in Lubrication: A Review. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 13.

⁸⁴ Moreira, D. R., Chaves, P. O. B., Ferreira, E. N., Arruda, T. B. M. G., Rodrigues, F. E. A., Neto, J. F. C., ... and Ricardo, N. M. P. S. (2020). Moringa polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant. *Industrial Crops and Products*, 158, 112937.

⁸⁵ Madankar, C. S., Pradhan, S., and Naik, S. N. (2013). Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. *Industrial Crops and Products*, 43, 283-290.

Rios et al.⁷⁴ sintetizaram novos óleos como base para biolubrificantes a partir do ácido ricinoleico, obtido da hidrólise do óleo de mamona. A síntese ocorreu através da reação de esterificação, epoxidação e abertura do epóxido com água ou com butanol. Após a caracterização dos produtos, os resultados indicaram maior estabilidade térmica e oxidativa da molécula onde o epóxido foi aberto com butanol. O produto aberto com água apresentou melhores valores de viscosidade e melhor estabilidade térmica.

Os ésteres metílicos, a partir do óleo de mamona ou de canola, foram empregados por Encinar et al.⁸⁶ que realizaram a transesterificação destes com diferentes álcoois de cadeia longa, para a produção de óleos base para biolubrificantes. Os óleos sintetizados apresentaram algumas propriedades melhores que os minerais, como o ponto de fulgor e, além disso, ficou demonstrado que a presença da hidroxila do óleo de mamona faz com que os ésteres possuam maior viscosidade em comparação com o óleo de canola.

A utilização de derivados do óleo de mamona como base para biolubrificantes já é amplamente descrita na literatura e, este trabalho busca verificar a aplicabilidade dos ésteres inéditos sintetizados. As reações de abertura do epóxido com aminas aromáticas é um diferencial para este estudo, visto que, nos biolubrificantes são utilizados aditivos aminados como antioxidantes, mas não há relatos na literatura de biolubrificantes com aminas aromáticas na sua estrutura. Por isso, optou-se por integrar essas duas funções em uma única molécula para verificar se suas propriedades antioxidantes são pronunciadas.

⁸⁶ Encinar, J. M., Nogales-Delgado, S., Sánchez, N., and González, J. F. (2020). Biolubricants from rapeseed and castor oil transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: Production and characterization. *Catalysts*, 10(4), 366.

4 Parte Experimental

4.1 Procedimentos Experimentais

Com exceção do produto EPO, que foi sintetizado no laboratório SINPOL da UFRGS, todas as demais reações foram realizadas no laboratório da Universidade de Tübingen, na Alemanha. A descrição das sínteses será precedida de um esquema para melhor visualização.

4.1.1 Síntese do trioleato de trimetilolpropano epoxidado- EPO

Este produto foi sintetizado de acordo com a Figura 9, baseado no procedimento descrito por Lehnen et al. ⁸⁷. A síntese se deu através da epoxidação do trioleato de trimetilolpropano (TMP-to).

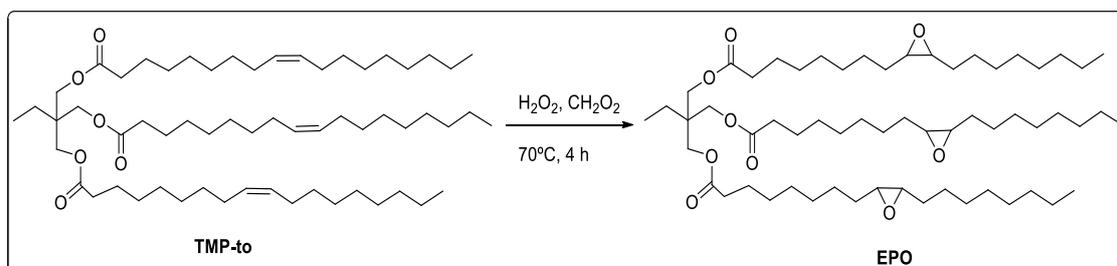


Figura 9: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do EPO

Fonte: Do autor, (2021).

A reação foi realizada em um balão de fundo redondo tritubulado, sob agitação mecânica na temperatura de 70°C . O éster TMP-to (30 g, 97,2 mmol de duplas, Chemax[®]) foi misturado com ácido fórmico (CH_2O_2 , 7,32 mL, 194,4 mmol, Merck[®]) seguido da adição, gota a gota por 1 hora, do peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , solução aquosa 30%, 198,5 mL, 1,9 mol, Nuclear[®]). Manteve-se uma razão estequiométrica molar de 1: 2: 20 (dupla ligação: ácido fórmico: peróxido de hidrogênio) e a mistura reacional ficou por 4 horas em agitação sob temperatura de 70°C . Ao findar o tempo reacional, foram adicionados 200 mL de uma solução aquosa de bissulfito de sódio (NaHSO_3 , 10% m/v, Synth[®]) e a mistura foi agitada por 15 min. Após isso, foram adicionados 100 mL de acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Synth[®]), para aumento do volume da fase orgânica, a qual foi lavada três vezes com 100 mL de água destilada e mais duas

⁸⁷ Lehnen, D. R., Guzzato, R., Defferrari, D., Albornoz, L. L., and Samios, D. (2014). Solvent-free biodiesel epoxidation. *Environmental Chemistry Letters*, 12(2), 335-340.

vezes com 100 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl, Synth[®]). Após o descarte da fase aquosa, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro (MgSO₄, Synth[®]), filtrada e concentrada em um evaporador rotatório. O produto isolado é um óleo castanho, com rendimento em massa de 55%.

4.1.2 Síntese do dioleato de ciclohexanodimetanol epoxidado- CHD-EPO

O produto CHD-EPO foi sintetizado partir da epoxidação do dioleato de ciclohexanodimetanol (CHD-AO) como mostra a Figura 10, o procedimento utilizado foi o mesmo descrito para o EPO ⁸⁷.

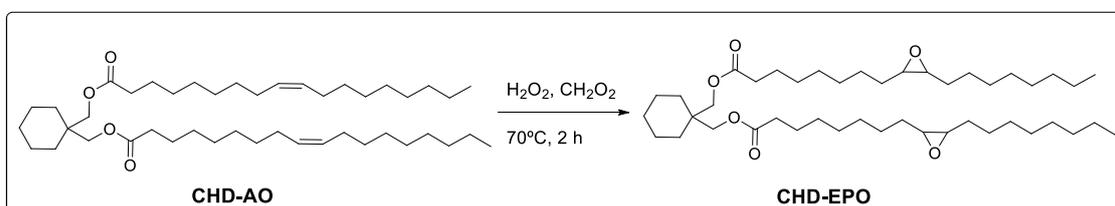


Figura 10: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do CHD-EPO

Fonte: Do autor, (2021).

A reação procedeu em um balão de fundo redondo tritubulado, sob agitação mecânica a 70 °C por 2 horas. O CHD-AO (30 g, 89,1 mmol de duplas, doado pela UFC) foi misturado com ácido fórmico (CH₂O₂, 7,0 mL, 178,3 mmol, Merck[®]) e adicionado, gota a gota, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂, solução aquosa 30%, 182 mL, 1,8 mol). Manteve-se a razão molar de 1: 2: 20 (dupla ligação: ácido fórmico: peróxido de hidrogênio). O tratamento da reação para isolamento do produto foi realizado conforme descrito para o EPO e o produto isolado foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel (Sigma-Aldrich[®]) e a mistura de solventes 20: 80 acetato de etila: éter de petróleo, previamente destilados. Após a purificação, o produto foi obtido como um óleo amarelo claro, com rendimento em massa de 65%.

4.1.3 Síntese do ricinoleato de 2-etilhexila -EHRO

A reação de transesterificação do óleo de mamona com o 2-etilhexanol seguiu o procedimento descrito por Meneghetti et al.⁸⁸ e está mostrado na Figura 11.

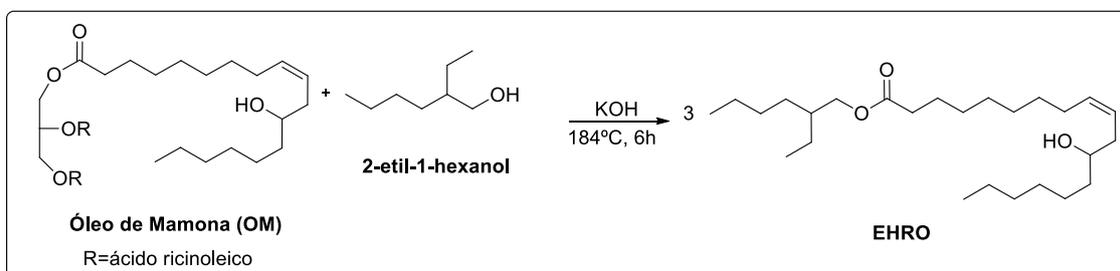


Figura 11: Esquema da reação de transesterificação para obtenção do EHRO

Fonte: Do autor, (2021).

O óleo de mamona (30 g, 96,42 mmol de éster, Farmaquímica[®]), 2-etil-1-hexanol (482,1 mmol, 25,1 mL, Fluka[®]), numa proporção de 5 mols de álcool para cada grupo éster do óleo, e o catalisador (KOH, 0,3 g, 1% m/m de óleo, Sigma-Aldrich[®]) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL e agitados vigorosamente, para homogeneização da mistura. A reação prosseguiu por 6 horas na temperatura de 184 °C. Passado o tempo reacional, 100 mL de acetato de etila foram adicionados e a fase orgânica foi lavada uma vez com 100 mL de solução aquosa de ácido fosfórico (5% m/v, Sigma-Aldrich[®]) e três vezes com 100 mL de água deionizada. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO₄ (Sigma-Aldrich[®]), filtrada e concentrada no evaporador rotatório. O álcool em excesso foi destilado utilizando uma coluna de destilação com uma pressão de 5 mbar e temperatura de 100 °C. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando como fase móvel a mistura de solventes 20:80 acetato de etila : éter de petróleo, previamente destilados, e isolado como óleo castanho com 86% de rendimento.

4.1.4 Síntese do ricinoleato 2-etilhexila epoxidado - TEPO

A síntese do TEPO a partir do EHRO se deu através do procedimento descrito para o EPO⁸⁷ e está demonstrado na Figura 12.

⁸⁸ Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E., de Lira Silva, L., ... and de Oliveira, L. G. (2006). Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, 20(5), 2262-2265.

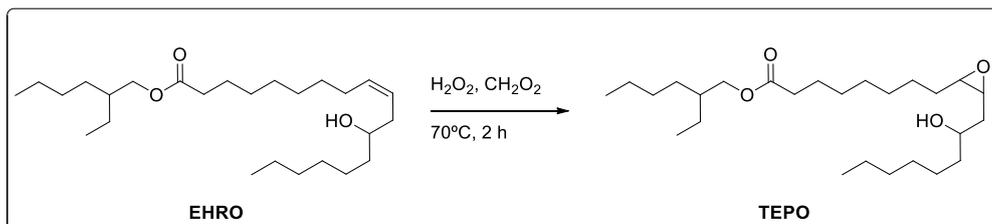


Figura 12: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do TEPO

Fonte: Do autor, (2021).

O ricinoleato de 2-etilhexila (EHRO) (30 g, 73,2 mmol) foi misturado com ácido fórmico (CH_2O_2 , 5,5 mL, 146,3 mmol, Sigma-Aldrich[®]) e em seguida foi adicionado, gota a gota, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 149,4 mL, 1,46 mol, solução aquosa 30%, Merck[®]), e deixou-se sob agitação por 2 horas na temperatura de 70 °C. Decorrido o tempo reacional, foi isolado o produto da reação, através de extração líquido-líquido utilizando acetato de etila e água destilada. Após secagem, filtração e evaporação do solvente, o produto foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando sílica gel (Sigma-Aldrich[®]) e a fase móvel com 20% de acetato de etila em éter de petróleo. O produto puro é um óleo amarelado e possui rendimento reacional em massa de 76%.

4.1.5 Síntese dos ricinoleato 2-etilhexila amino funcionalizados- ANIL e ANIS

Para a síntese dos dois produtos amino funcionalizados ANIL e ANIS, foi utilizado o procedimento reacional de abertura de epóxido descrito por Pachón et al.⁸⁹, e a Figura 13 mostra a reação de síntese.

⁸⁹ Pachón, L. D., Gamez, P., van Brussel, J. J., and Reedijk, J. (2003). Zinc-catalyzed aminolysis of epoxides. *Tetrahedron Letters*, 44(32), 6025-6027.

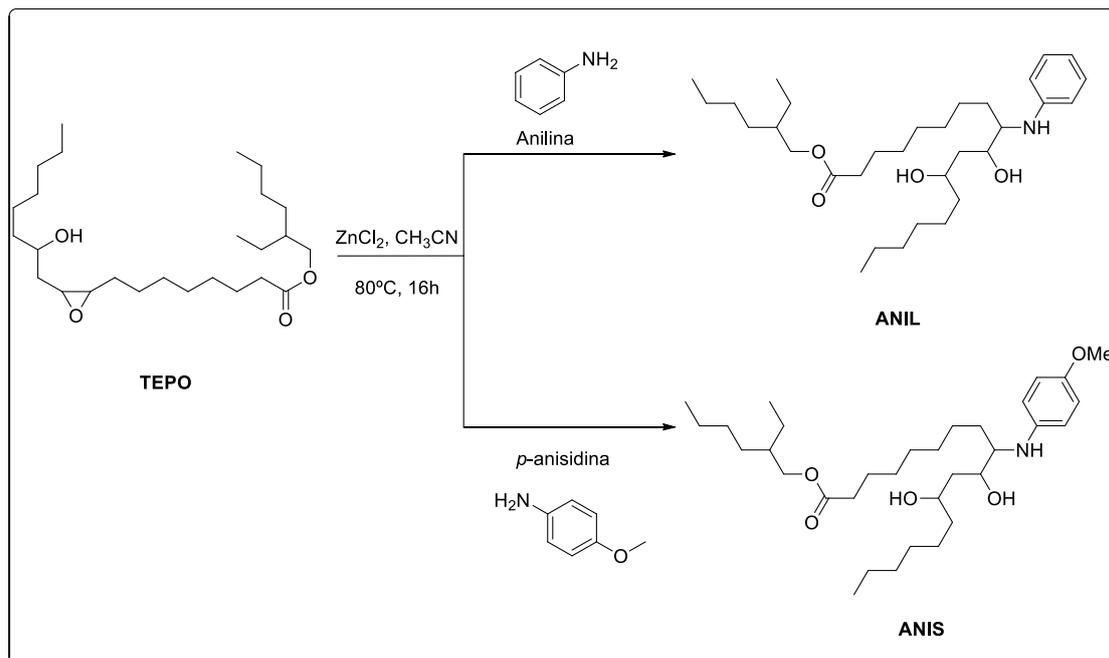


Figura 13: Esquema da reação de abertura do epóxido com amina

Fonte: Do autor, (2021).

O epóxi éster (TEPO) (30 g, 70,4 mmol) juntamente com a respectiva amina (105,63 mmol) e o catalisador (ZnCl₂, 0,0047g, 0,35 mmol, Sigma-Aldrich[®]) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 50 mL de acetonitrila (CH₃CN, destilada no laboratório). A reação foi conduzida a 80 °C com agitação magnética durante 16 h. Após o tempo reacional, a mistura de reação foi arrefecida à temperatura ambiente e dissolvida em 100 mL de acetato de etila. A purificação da mistura se deu com duas lavagens com 100 mL de água deionizada e duas com 100mL de solução NaCl (saturada, Sigma-Aldrich[®]). O produto foi seco com MgSO₄ anidro (Sigma-Aldrich[®]), filtrado e concentrado em um evaporador rotatório. Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica utilizando como fase móvel 20% de acetato de etila em éter de petróleo, solventes destilados no laboratório. A Tabela 3 mostra a quantidade de amina utilizada em cada reação, bem como a aparência do produto formado e seu rendimento em massa.

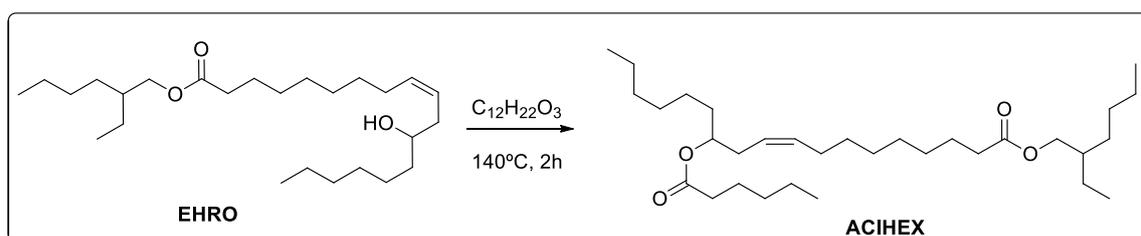
Tabela 3: Quantidade de amina utilizada, aparência e rendimento do respectivo produto

Amina (Sigma-Aldrich®)	Quantidade Utilizada	Aparência do Produto	Rendimento
Anilina (líquida)	12 mL	Óleo Marrom	90%
<i>p</i> -anisidina (sólida)	13 g	Óleo Preto	85%

Fonte: Do autor, (2021).

4.1.6 Síntese do ricinoleato de 2-etilhexila acilado e epoxidado- HEX

O derivado HEX foi produzido em duas etapas: acilação e epoxidação. A primeira etapa consiste na acilação da hidroxila do EHRO, com anidrido hexanóico, para produção do ACIHEX, como demonstrado na Figura 14. Essa síntese foi realizada conforme descrita por Fu et al.³³.

**Figura 14:** Esquema da reação de acilação para obtenção do ACIHEX

Fonte: Do autor, (2021).

O ricinoleato de 2-etilhexila-EHRO (30 g, 73,1 mmol) e o anidrido hexanóico (C₁₂H₂₂O₃, 43,7 mL, 190,2 mmol, Fluka®) foram adicionados a um balão de 200 mL e agitados a 140 °C durante 2 h. Depois desse tempo, a mistura reacional foi dissolvida em acetato de etila e lavada duas vezes com 100 mL de solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (Na₂CO₃, Sigma-Aldrich®), e três vezes com água destilada (100 mL cada lavagem). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro (MgSO₄, Sigma Aldrich®), filtrada e concentrada utilizando um evaporador rotatório. O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como fase móvel 5% de acetato de etila em éter de petróleo. O produto, ACIHEX, foi isolado como um óleo amarelado e 85% de rendimento em massa.

A segunda etapa da reação consiste na epoxidação do ACIHEX, conforme procedimento descrito para os demais compostos epoxidados, e está ilustrado na Figura 15.

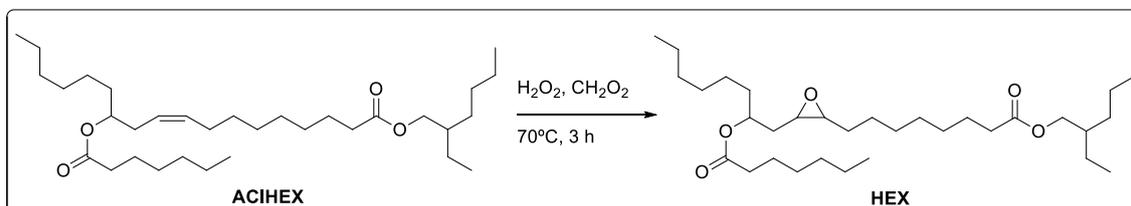


Figura 15: Esquema da reação de epoxidação para obtenção do HEX

Fonte: Do autor, (2021).

A reação ocorreu com a mistura do ACIHEX (25 g, 47,9 mmol) com ácido fórmico (CH_2O_2 , 3,6 mL, 95,8 mmol, Sigma-Aldrich[®]), após foi adicionado, por gotejamento lento, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , solução aquosa 30%, 97,8 mL, 95,8 mmol) e a reação procedeu por 3 horas na temperatura de 70 °C. O produto HEX foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel (Sigma-Aldrich[®]) utilizando como fase móvel uma mistura de 20% de acetato de etila em éter de petróleo, sendo isolado como um óleo amarelo com 65% de rendimento em massa.

4.1.7 Preparação dos Compostos de PVC

Para avaliação de todos os derivados sintetizados como plastificantes foram obtidas *dry blend*, através da mistura da resina de PVC ($0,52 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$, $K= 64 \pm 1$, Norvic[®]SP1000) e seus aditivos. A mistura foi realizada em um misturador desenvolvido no IFRS- Campus Farroupilha, conforme ilustrado na Figura 16.

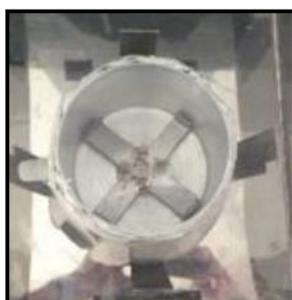


Figura 16: Misturador desenvolvido no IFRS-Campus Farroupilha, vista superior

Fonte: Do autor, (2021).

4.1.7.1 Formulações e Obtenção dos Corpos de Prova com os Derivados Oleicos

No misturador foram adicionados 100 g da resina de PVC, 1,5 g de estabilizante térmico (Ca/Zn), 0,5 g de lubrificante externo (estearina) e 0,2 g de branqueador ótico. Estes materiais foram misturados até atingir uma temperatura de 80 °C através do cisalhamento. Ao alcançar esta temperatura, foi adicionado a quantidade de plastificante descrito na Tabela 4 e a mistura ficou sob agitação por 20 minutos. A *dry blend* foi então calandrada em rolos a 150 °C até a formação de uma chapa que foi recortado em quadrados de 11x11 cm, prensados e cortados no formato de gravata segundo o tipo IV da norma ASTM D638-02. Os corpos de prova possuem o formato mostrado na Figura 17, com 11cm de comprimento total e $4 \pm 0,5$ cm de espessura.

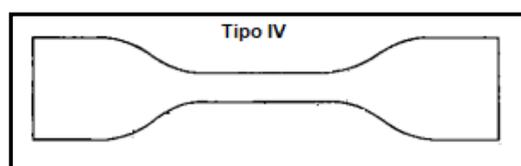


Figura 17: Gravata obtida através da plastificação do PVC com derivados oleicos

Fonte: Do autor, (2021).

Tabela 4: Quantidade de plastificante presente em cada formulação, em PCR

	DOCH	EPO	CHD-EPO
50 DOCH	50	0	0
4010	40	10	0
2525	25	25	0
1040	10	40	0
50 EPO	0	50	0
50 CHD-EPO	0	0	50

Fonte: Do autor, (2021).

4.1.7.2 Formulações e Obtenção dos Corpos de Prova com os Derivados Ricinoleicos

No misturador foram adicionados 100 g da resina de PVC, 1,5 g de estabilizante térmico (Ca/Zn) e 0,5 g de lubrificante externo (estearina). Estes materiais foram misturados até atingir uma temperatura de 80 °C pela energia do cisalhamento. Ao

alcançar esta temperatura, a quantidade de plastificante selecionada (Tabela 5) foi adicionada e a mistura ficou sob agitação por 20 minutos, formando a *dry blend*.

Tabela 5: Rótulos e quantidade de plastificantes utilizados, em PCR

	DOCH	TEPO	ANIL	HEX
50 DOCH	50	0	0	0
50 HEX	0	0	0	50
2525 TEPO	25	25	0	0
2525 ANIL	25	0	25	0
2525 HEX	25	0	0	25
5015 TEPO	50	15	0	0
5015 ANIL	50	0	15	0
5015 HEX	50	0	0	15

Fonte: Do autor, (2021).

Para obter os corpos de prova, a *dry blend* foi calandrada em rolos na temperatura de 150 °C até a formação de um filme com espessura de $1 \pm 0,5$ mm.

4.2 Instrumentação e Métodos de Caracterização

Esta parte experimental está dividida em três etapas, diferenciando as técnicas que foram utilizadas somente para os óleos vegetais, somente para o PVC plastificado e para ambos.

4.2.1 Caracterização dos Derivados Vegetais

4.2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H), carbono (RMN- ^{13}C) e os espectros bidimensionais COSY (*Homonuclear Correlation Spectroscopy*) e HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX-400, da Universidade de Tübingen. Os deslocamentos químicos (δ) foram relacionados em partes por milhão (ppm) tendo como base o deslocamento químico do clorofórmio em 7,26 ppm, sendo que todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3 , Sigma Aldrich®).

A seletividade das reações de epoxidação foi calculada de acordo com a Equação 1, que utiliza uma relação entre o valor de integração dos hidrogênios no espectro do composto epoxidado e o número de hidrogênios presentes na integração da dupla ligação do produto anterior à epoxidação.

Equação 1:

$$Seletividade = \frac{n^{\circ} H \text{ epoxido}}{n^{\circ} H \text{ ligação dupla}} * 100$$

4.2.1.2 Espectrometria de Massas

A análise de massa molar foi realizada em um equipamento AmaZon SL, na Universidade de Tübingen na Alemanha aplicando o método de ionização por electrospray (ESI), com íons positivos e um tempo de acumulação de 136 μ S. A região de leitura foi da razão massa carga de 70 m/z até 1500 m/z, obtendo uma média de 10 espectros sobrepostos.

4.2.1.3 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez foi determinado segundo o método titrimétrico ASTM D974, no laboratório de química do IFRS - Campus Farroupilha. Para a análise do valor ácido, pesou-se cerca de 1 g de amostra adicionando 100 mL de álcool isopropílico (99,9%, Merck®) a um frasco de Erlenmeyer e titulado com solução aquosa de hidróxido de potássio (0,1 M, KOH, Sigma-Aldrich®), foi utilizada para a titulação até o aparecimento de uma cor rosa pálido que perdurou por pelo menos 10 segundos. Esta medida foi realizada em triplicata e a fenolftaleína (solução etanólica a 0,5%, C₂₀H₁₄O₄, Nuclear®), foi utilizada como indicador ácido-base. O índice de acidez (IA) foi calculado como a massa de KOH (mg) necessária para neutralizar um grama de amostra. A fórmula utilizada para o cálculo da IA é apresentada abaixo, na Equação 2.

Equação 2:

$$IA \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{[A - B] * M * 56,11}{m}$$

A= volume (mL) de solução de KOH
gasto no branco
M= molaridade real do KOH
m= massa da amostra (g)

B= volume (mL) de solução de KOH
gasto na amostra
56,11 massa molar de KOH

4.2.1.4 Viscosidade Dinâmica, Cinemática, Índice de Viscosidade e Densidade

Esta medida foi realizada na Universidade Federal do Ceará. A densidade e a viscosidade dinâmica foram medidas a 20 °C e a viscosidade cinemática a 20 °C, 40 °C e 100 °C utilizando um SVM 3000 - Anton Paar, de acordo com ASTM D1298 e ASTM D445, respectivamente. A partir dos valores da viscosidade cinemática foi possível calcular o índice de viscosidade de acordo com a ASTM D2270.

4.2.1.5 Estabilidade Oxidativa (TGA-O₂)

A estabilidade térmica oxidativa dos derivados do óleo de mamona foi conduzida em equipamento de análise termogravimétrica / térmica diferencial Shimadzu® DTG - 60H, da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado fluxo de ar sintético (40 mL.min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura máxima de 600 °C, em cadinhos de alumina.

4.2.1.6 Análise de Corrosividade em Cobre

O ensaio de corrosão ao cobre seguiu a norma ASTM D130-19, no laboratório da UFC. Para isso as lâminas de cobre foram submersas parcialmente em aproximadamente 15 mL da amostra em um tubo de ensaio e submetidas a aquecimento de 100 °C ± 1 °C, por 3 horas ± 5 minutos. Após esse período, as lâminas foram mergulhadas em isooctano (Merck®) para lavagem, e secas por absorção com papel de filtro para avaliação da mudança de cor das lâminas de cobre.

4.2.1.7 Análise Tribológica

As propriedades tribológicas das amostras, derivadas do óleo de mamona, foram avaliadas usando um reômetro DHR-3 (TA Instruments®, EUA) com um acessório para teste tribológico de quatro esferas (*Four Balls*). O material da esfera é aço-liga de cromo (AISI 52100) e o diâmetro é de 12,7 mm. O experimento tribológico foi realizado na seguinte condição: força de carregamento de 55 N, temperatura de 75 °C,

velocidade de 126 rad/s e duração de 60 minutos. Neste ensaio foi monitorado o coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio. O diâmetro da cicatriz de desgaste (WSD) foi determinado usando um microscópio óptico (Zeiss®, Alemanha). Este ensaio foi realizado na Universidade Federal do Ceará.

4.2.2 Análises para Caracterização do PVC Plastificado

4.2.2.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Esta análise foi realizada no equipamento Perkin Elmer DMA 8000, localizado no IFRS-Campus Farroupilha. O ensaio foi realizado a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando uma amplitude de 0,010 mm e uma frequência de 1 Hz na faixa de temperatura de -50 até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a determinação do comportamento viscoelástico o ensaio foi baseado na norma ASTM D4065-20.

4.2.2.2 Ensaio de Dureza (Shore A)

Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D2240-15. Foi feito em atmosfera padrão do laboratório do IFRS-Campus Farroupilha com temperatura de $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 10\%$. O instrumento utilizado no teste foi um durômetro Shore A (Woltest®, 0-100 Shore A), as amostras apresentavam $5,0 \pm 1\text{ mm}$ de espessura. A análise foi realizada em cinco pontos diferentes, com distância de no mínimo 5 mm entre eles. As leituras no durômetro foram realizadas após dez segundos de penetração da ponteira na amostra.

4.2.2.3 Ensaio Mecânico de Tração

No ensaio mecânico das amostras de PVC foi utilizada a máquina universal de ensaios (DL2000, EMIC, Brasil), localizado no IFRS- Campus Caxias do Sul. Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D638-14. A velocidade de ensaio utilizada foi de $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma célula de carga de 500 kgF. Foi utilizado um extensômetro com um comprimento inicial de 25 mm.

4.2.2.4 Ensaio de Migração do Plastificante

As amostras foram cortadas em formato circular com 50 mm de diâmetro e espessura de $2 \pm 1,5\text{ mm}$, após e submetidas aos procedimentos descritos na sequência.

Para avaliar a migração dos plastificantes da matriz polimérica em solvente foi realizado o teste conforme a norma ASTM D1239-14. Este teste consiste na pesagem das amostras antes e depois de 7 dias submersos no solvente. O solvente utilizado foi o *n*-heptano, sendo que este teste também está normatizado pela resolução n° 105 da ANVISA. O teste de migração em contato com sólido foi realizado de acordo com a norma ASTM D1203-13. Este teste consiste na migração do plastificante para um papel filtro, para isso, a amostra foi envolta neste papel, previamente pesado e ao final de 7 dias (168 horas), na temperatura de 23 °C e umidade de 50 ± 10%, o papel foi novamente pesado e a diferença de peso reflete a quantidade de plastificante perdido da amostra.

4.2.3 Análises Utilizadas para Caracterização dos Derivados Vegetais e do PVC Plastificado

Estas análises foram realizadas tanto para os derivados vegetais quanto para corpos de prova de PVC plastificado e também da resina de PVC pura.

4.2.3.1 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N₂)

Para esta análise foi utilizado um equipamento Perkin Elmer TGA 4000 do IFRS-Campus Farroupilha. Os parâmetros de análises utilizados foram uma rampa de aquecimento a partir de 30 °C até a temperatura de 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, conduzido em uma atmosfera inerte (nitrogênio). A massa inicial das amostras foi de 9,500 mg ± 1 mg. Este ensaio foi baseado na norma ASTM E1131-14.

4.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi realizada no equipamento Perkin Elmer® DSC 6000, situado no IFRS-Campus Farroupilha e ocorreu de acordo com a norma ASTM D3418-15. A quantidade de material utilizado nesta análise foi de 9,000 ± 1 mg, pesada em balança com precisão 0,1 mg. Estas amostras foram seladas em painéis herméticos, com assistência de uma prensa de encapsulamento. Foi realizada uma primeira corrida na qual as amostras foram aquecidas desde 30 até 170 °C, mantendo uma isoterma nesta temperatura por três minutos. Em seguida, foi realizado o resfriamento a uma taxa de 30 °C.min⁻¹ de

170 °C para -50 °C, mantendo a amostra nesta temperatura por dez minutos. Finalmente, foi realizado um segundo aquecimento, até 170 °C, em que foram analisados os eventos térmicos. A taxa de aquecimento utilizada para os derivados de óleos vegetais foi de 10 °C.min⁻¹, e para os corpos de prova de PVC plastificados, 30 °C.min⁻¹.

5 Discussão dos Resultados

Para facilitar o entendimento das etapas do trabalho, a discussão dos resultados foi estruturada de acordo com o fluxograma da Figura 18. Este diagrama mostra que os óleos vegetais foram divididos em dois grupos: derivados oleicos e derivados ricinoleicos, sendo que todos os óleos foram caracterizados estrutural e termicamente. Após a caracterização, os derivados oleicos foram aplicados como plastificantes primários de PVC e os ricinoleicos como primários e secundários. Todos os corpos de prova obtidos com sucesso foram caracterizados por análises térmica e mecânica. Ainda, os derivados ricinoleicos foram submetidos às análises físico-químicas para verificar a viabilidade como óleo base para integrar um biolubrificante.

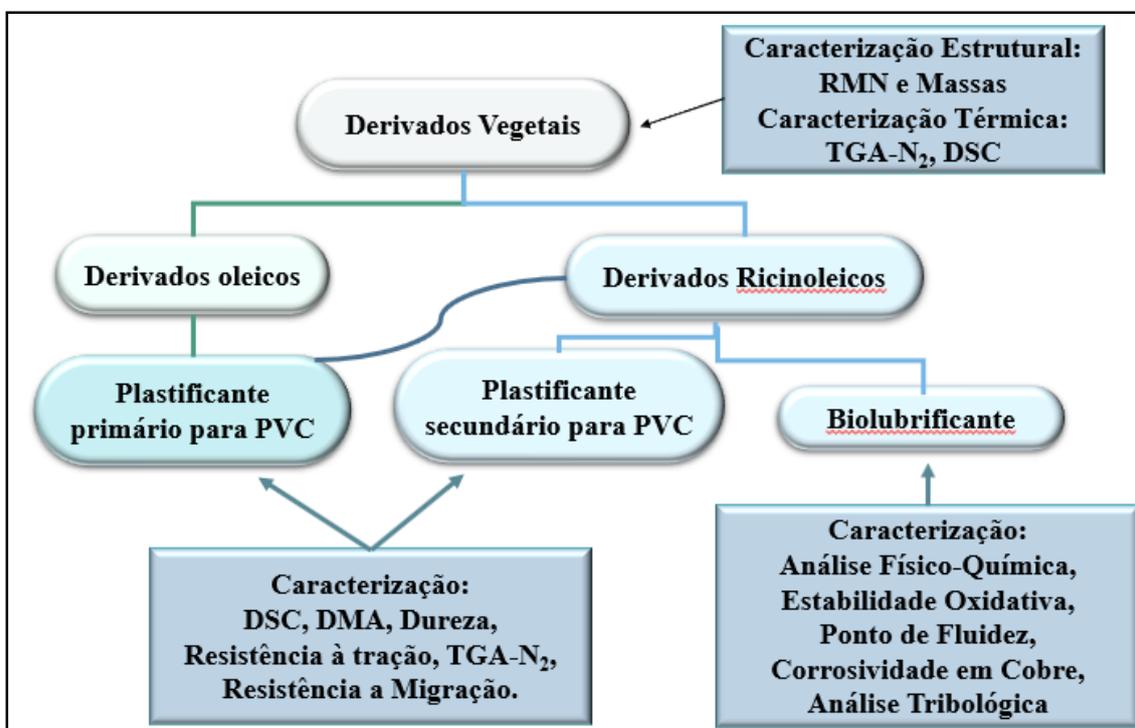


Figura 18: Fluxograma de organização dos resultados

Fonte: Do autor, (2021).

5.1 Caracterização Estrutural dos Derivados Vegetais

5.1.1 Caracterização Estrutural dos Derivados Oleicos

Para a caracterização estrutural dos derivados oleicos por RMN foi utilizada a numeração conforme consta na Figura 19.

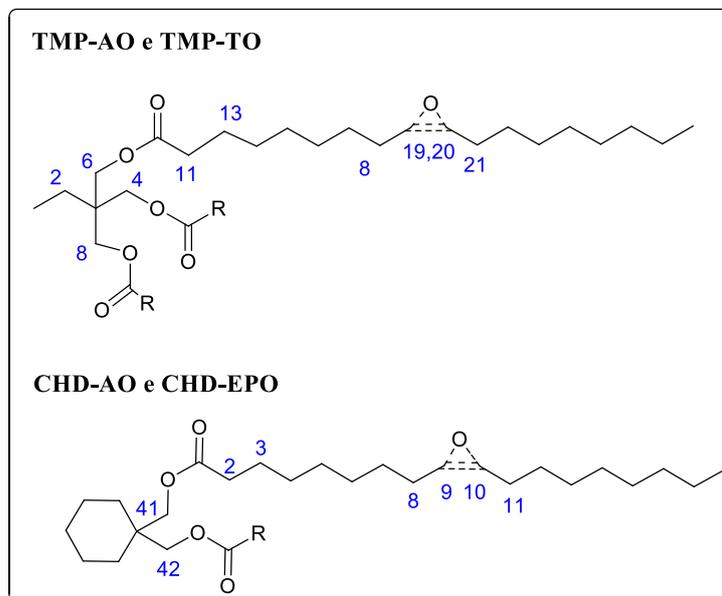


Figura 19: Numeração dos hidrogênios e carbonos utilizada na análise de RMN dos derivados oleicos

Fonte: Do autor, 2021.

5.1.1.1 Caracterização Estrutural do TMP-to e do EPO

O trioleato de trimetilolpropano (TMP-to) se diferencia dos óleos naturais por apresentar uma porção etila ligada ao carbono do triglicerídeo. Este óleo pode ser obtido através da reação entre o ácido oleico e o trimetilolpropano (TMP), como mostrado na Figura 20. Esta síntese é descrita por Qiao et al.⁹⁰ e o triéster pode ser obtido com 92% de rendimento. Contudo, apesar de ser uma síntese simples, neste trabalho optou-se por utilizar o TMP-to comercial, vendido pelo nome Emulchen OTMP.

⁹⁰ Qiao, S., Shi, Y., Wang, X., Lin, Z., and Jiang, Y. (2017). Synthesis of biolubricant trimethylolpropane trioleate and its lubricant base oil properties. *Energy & Fuels*, 31(7), 7185-7190.

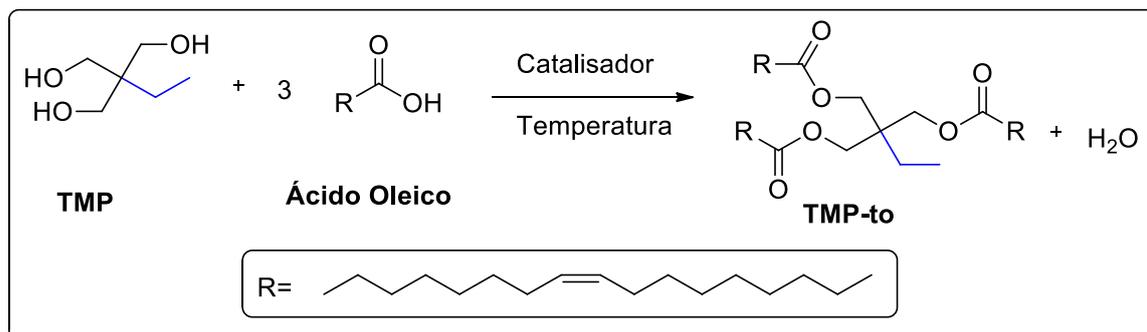


Figura 20: Esquema da reação de esterificação do trimetilolpropano com ácido oleico

Fonte: Do autor, (2021).

No espectro de RMN-¹H do TMP-to (Figura 60- Anexo 1), em 5,33 ppm aparece o sinal relativo aos hidrogênios vinílicos da fração oleato (H-19,20), em 4,01 ppm, os hidrogênios metilênicos da cadeia do álcool trimetilolpropano (H-4,6,8), em 2,29 ppm, os hidrogênios metilênicos CH₂-CO (H-2), em 2,01 ppm, os hidrogênios metilênicos alílicos CH₂-CH=CH (H-18,21), em 1,60 ppm, os hidrogênios metilênicos CH₂-CH₂-CO, em 1,29 ppm os hidrogênios metilênicos alifáticos (-CH₂-) e em 0,87 ppm os hidrogênios metílicos -CH₃.

A estrutura também foi confirmada por espectrometria de massas (Figura 61- Anexo 1) mostrando o fragmento referente ao íon molecular (926 g.mol⁻¹) acrescido de um átomo de sódio (23 g.mol⁻¹) presente na solução. Este sinal se dá pela soma das massas totalizando um pico com razão massa carga de 949 m/z.

O EPO foi obtido através da reação de epoxidação do TMP-to utilizando o ácido perfórmico gerado *in situ*. Este procedimento reacional foi escolhido por ser o mais utilizado quando se trabalha com grande quantidade de material ⁹¹.

O mecanismo da reacional está demonstrado na Figura 21 e é esclarecido desde os anos 80 ⁹², onde a reação inicia pelo ataque nucleofílico dos elétrons da dupla ligação ao oxigênio do perácido, formando um intermediário cíclico. Este intermediário está estabilizado por ligações de hidrogênio intramoleculares através dos elétrons π

⁹¹ Jumain Jalil, M., Suhada Azmi, I., and Rafizan Mohammad Daud, A. (2017). An overview of epoxidation of vegetable oils with peracid-reaction mechanism. *Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*, 10(1), 4-11.

⁹² Rebek Jr, J., Marshall, L., McManis, J., and Wolak, R. (1986). Convergent functional groups. 2. Structure and selectivity in olefin epoxidation with peracids. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(10), 1649-1653.

deslocalizados. Estes elétrons fazem com que o próton seja transferido para o oxigênio carbonílico do perácido, formando as ligações entre o oxigênio e os carbonos da dupla ligação, dando origem ao anel epóxido e a liberação de uma molécula de ácido carboxílico.

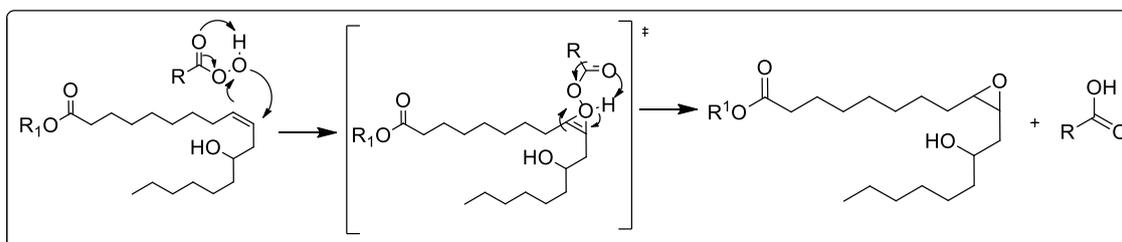


Figura 21: Esquema do mecanismo de epoxidação utilizando ácido perfórmico

Fonte: Do autor, (2021).

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio também foi utilizada para caracterizar este produto. No espectro (Figura 62- Anexo 1) observa-se o sinal dos hidrogênios epoxídicos (H-19,20) como um multipletto na região de 2,87 ppm com integração de 5,26, sugerindo que a reação ocorreu. Além disso, aparecem os sinais dos hidrogênios metilênicos referentes ao triglicerídeo (H-4,6,8) no deslocamento químico de 3,99 ppm com integração de 6 hidrogênios e um tripleto em 2,28 ppm dos hidrogênios metilênicos $\text{CH}_2\text{-CO}$ (H-18,21). Os hidrogênios metilênicos $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$ ocorrem em 1,59 ppm, em 1,30 ppm, os hidrogênios metilênicos alifáticos ($-\text{CH}_2-$) e em 0,87 ppm os hidrogênios metílicos $-\text{CH}_3$. Os demais hidrogênios metilênicos alifáticos da estrutura química apresentam um sinal em 1,47 ppm.

Pela comparação dos espectros de RMN- ^1H do TMP-to e EPO (Figura 22) é possível perceber que na síntese do EPO ocorreu o consumo completo das ligações duplas (desaparecimento do sinal a 5,33 e 2,01 ppm) e o aparecimento do sinal em 2,87 ppm, referente aos hidrogênios do anel oxirano e do sinal em 1,47 ppm dos hidrogênios vizinhos ao epóxido, ou seja, uma conversão de 100%.

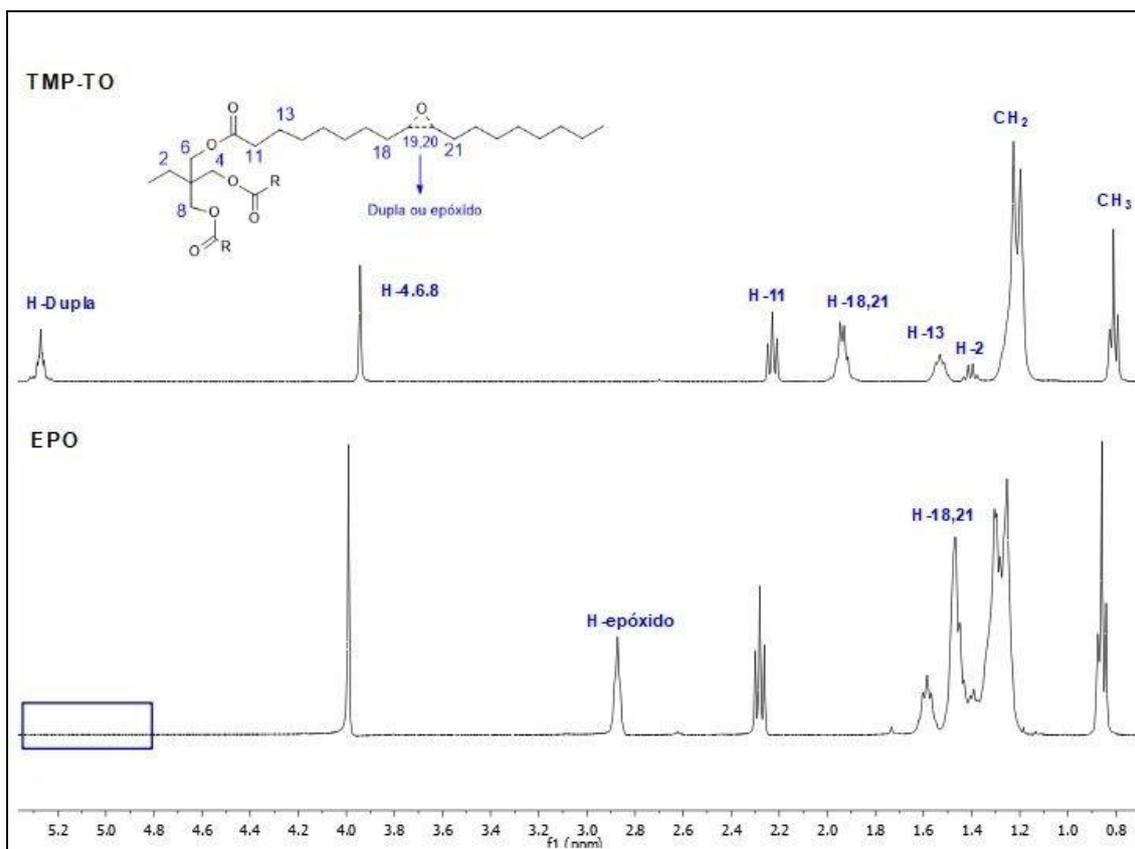


Figura 22: Comparação dos espectros de RMN-¹H do TMP-to e EPO (400 MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

A seletividade da epoxidação foi obtida pelo cálculo através da Equação 1 do procedimento experimental. Os valores das integrações foram substituídos e a seletividade de 88,1% foi determinada através da Equação 3.

Equação 3.

$$Seletividade = \frac{5,26}{5,97} * 100 = 88,1\%$$

Como é conhecido na literatura ⁹³, o excesso de ácido fórmico e longos tempos reacionais podem ocasionar a abertura do epóxido resultando na introdução de grupos

⁹³ Monteavaro, L. L., da Silva, E. O., Costa, A. P. O., Samios, D., Gerbase, A. E., and Petzhold, C. L. (2005). Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(5), 365-371.

hidroxila e formiatos (Figura 23). Essa reação ocorre através do ataque nucleofílico dos elétrons livres do oxigênio da hidroxila do ácido fórmico, resultando na abertura do epóxido que captura um hidrogênio dando origem ao formiato. No espectro de RMN-¹H, o sinal do hidrogênio formiato aparece no deslocamento químico de 8 ppm com baixa intensidade, indicando que 11,6% dos epóxidos foram abertos, explicando a seletividade menor que 100%.

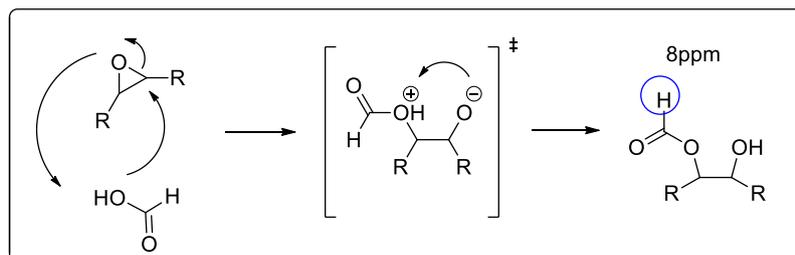


Figura 23: Reação de abertura do epóxido com ácido fórmico

Fonte: Do autor, (2021).

A confirmação da massa molar do EPO através da espectrometria de massas, (Figura 63- Anexo 1) mostrou um pico com razão massa carga de 997 referente a soma do íon molecular total da molécula ($m/z= 974$) e um átomo de sódio ($m/z= 23$).

5.1.1.2 Caracterização Estrutural do CHD-AO e CHD-EPO

O produto CHD-AO foi sintetizado por uma doutoranda da Universidade Federal do Ceará durante seu período de doutoramento sanduíche, na Universidade de Tübingen na Alemanha. O procedimento reacional deste produto, bem como a sua aplicação como biolubrificante está protegida pelo depósito de patente n° BR1020200225278, realizado em novembro de 2020. Mesmo assim, foi realizada a análise de RMN-¹H do CHD-AO, para identificar os sinais e poder comparar com o produto obtido após a reação de epoxidação.

Os sinais da porção álcool do produto foram atribuídos através de análises espectroscópicas bidimensionais e estão identificados no espectro da Figura 64 (Anexo 1). Esta figura, que mostra o espectro de RMN-¹H do CHD-AO, é possível verificar um singlete em 3,97 ppm referente aos hidrogênios metilênicos do éster (H-41,42) obtido pela esterificação com o álcool ciclohexanodimetanol (CHD). Os sinais com deslocamentos químicos entre 1,37 e 1,46 ppm são referentes aos hidrogênios da cadeia

do álcool cíclico. Além disso, são observados todos os sinais característicos da cadeia do ácido oleico, já mencionados na discussão dos produtos anteriores. A espectrometria de massa (Figura 65- Anexo 1) confirmou o pico do íon molecular (672 g.mol^{-1}) adicionado de um átomo de sódio (23 g.mol^{-1}) com a razão total de massa carga de 695 m/z.

Após a caracterização deste composto realizou-se a epoxidação e posterior caracterização do produto CHD-EPO, o qual passa pelo mesmo mecanismo demonstrado para síntese do EPO (Figura 21).

No espectro de RMN- ^1H (Figura 66- Anexo 1) do CHD-EPO foi verificado que os sinais dos hidrogênios do álcool cíclico e da cadeia oleica foram preservados nos respectivos deslocamentos químicos. A confirmação da estrutura ocorre através do desaparecimento do sinal dos hidrogênios vinílicos em 5,33 ppm e o aparecimento dos hidrogênios ligados aos carbonos epoxídicos (H-9,10) em 2,83 ppm, além do deslocamento do sinal dos hidrogênios metilênicos $\text{CH}_2\text{-CH}$ (H-8,11) em 2,00 ppm para 1,42 ppm que se juntam com os hidrogênios cíclicos do álcool. Portanto, ocorreu uma conversão de 100% e seletividade de 96,5% calculada pela Equação 4.

Equação 4.
$$\text{Seletividade} = \frac{3,88}{4,02} * 100 = 96,51\%$$

Para visualizar as mudanças ocorridas na cadeia carbônica a Figura 23 exhibe a comparação entre os dois espectros, do CHD-AO e do CHD-EPO. Pelos espectros podemos observar o total desaparecimento dos hidrogênios da ligação dupla (H-9,10) do CHD-AO, e o aparecimento dos hidrogênios referentes ao epóxido formado no composto CHD-EPO, conforme descrito acima.

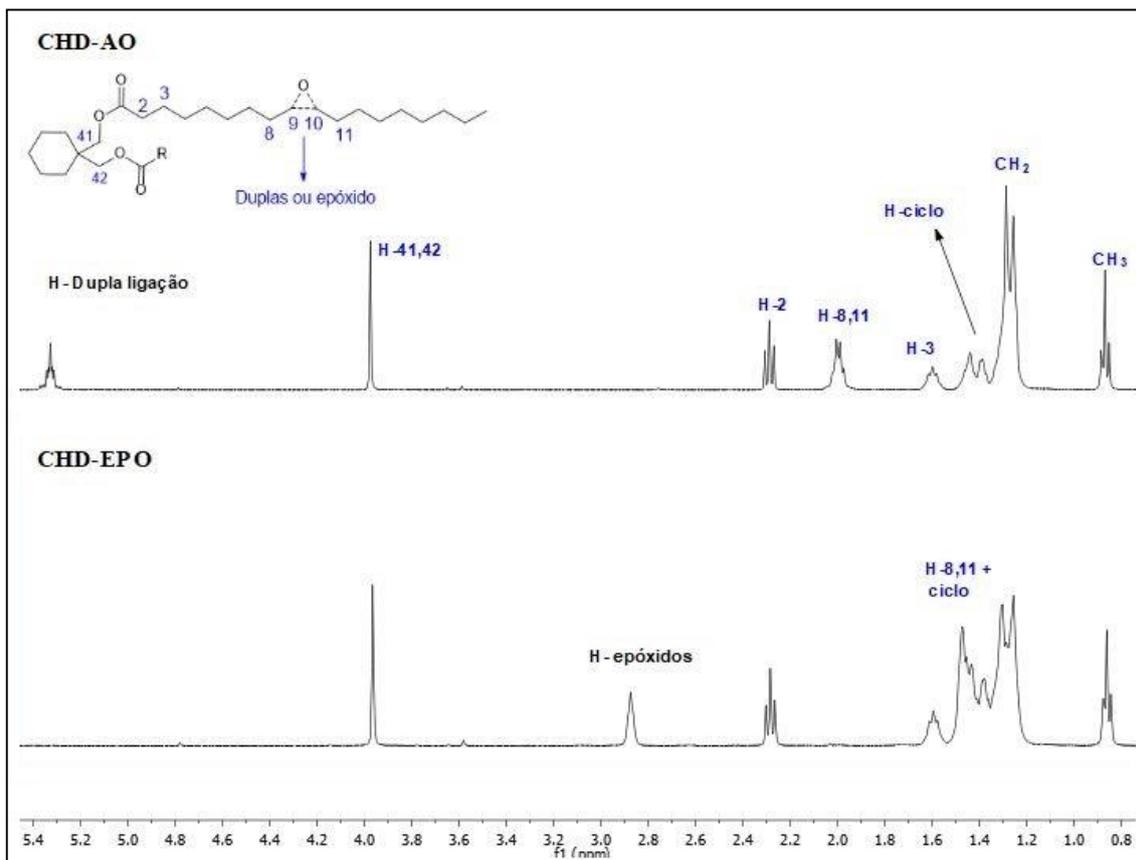


Figura 24: Comparação dos espectros de RMN-¹H do CHD-AO e CHD-EPO (CDCl₃, 400 MHz)

Fonte: Do autor, (2021).

A estrutura molecular foi também confirmada por espectrometria de massas através do aparecimento da massa molar total da molécula (704 g.mol⁻¹) adicionado de um átomo de sódio (23 g.mol⁻¹), resultando em um pico com razão massa carga de 727 m/z (Figura 67- Anexo 1).

5.1.2 Caracterização Estrutural dos Derivados Ricinoleicos

Para a caracterização dos derivados ricinoleicos por RMN, também foi adotada uma numeração para identificar os principais sinais. A Figura 25 mostra a numeração dos compostos.

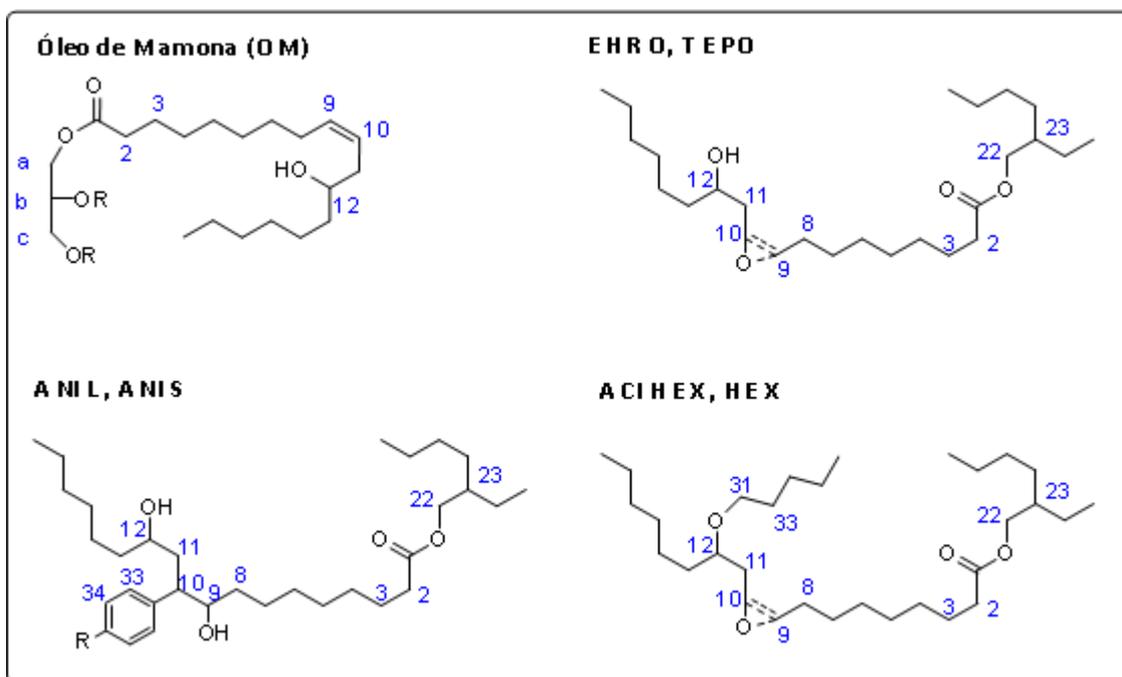


Figura 25: Numeração adotada para os derivados ricinoleicos na análise de RMN

Fonte: Do autor, (2021).

Antes de realizar as reações, procedeu-se a caracterização do óleo de mamona por RMN-¹H. A Figura 68 (Anexo 1) exhibe o espectro de RMN-¹H do óleo de mamona, no qual os hidrogênios referentes à dupla ligação (H-9,10), das três cadeias do triglicerídeo estão desdobrados em dois multipletos, nos deslocamentos químicos de 5,58 e 5,43 ppm; o hidrogênio metilênico do triglicerídeo, CH₂-CH-CH₂ (H-b), aparece em 5,28 ppm seguido dos demais hidrogênios metilênicos que caracterizam o triéster, CH₂-CH-CH₂ (H-a,c), que aparecem como um duplete de dubleto com deslocamento médio de 4,24 ppm. O H-12, ligado ao carbono da hidroxila (HO-CH), se apresenta como um multiplete no deslocamento de 3,63 ppm. Em campo alto do espectro aparecem os hidrogênios da cadeia carbônica do ácido ricinoleico, sendo que em 2,32, 2,22 e 2,07 estão os hidrogênios metilênicos O=C-CH₂ (H-2), CH₂-CH=CH (H-11) e CH=CH-CH₂ (H-8), respectivamente. Os demais hidrogênios da cadeia ricinoleica (-CH₂- e -CH₃-), aparecem entre 1,7 e 0,8 ppm. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios são confirmados por dados presentes na literatura^{94,95,96}.

⁹⁴ Trãn, N. B., Vialle, J., and Pham, Q. T. (1997). Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil—nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, 38(10), 2467-2473.

5.1.2.1 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila - EHRO

Após a caracterização, o óleo de mamona foi transesterificado com o 2-etil-1-hexanol, que possui um total de oito carbonos e uma estrutura ramificada, conforme ilustrado na Figura 26.

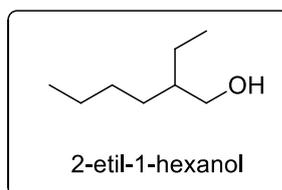


Figura 26: Estrutura química do 2-etil-1-hexanol

Fonte: Do autor, (2021).

Rios et al. ⁷⁴ descreveram a síntese do EHRO através da reação de esterificação do ácido ricinoleico com 2-etil-1-hexanol, tendo o ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador e xileno como solvente, e obtiveram o produto com 92% de rendimento.

O EHRO desta tese foi obtido com um rendimento de 86%, em massa, e o mecanismo da reação de transesterificação é mostrado na Figura 27 e está dividido em três etapas.

⁹⁵ Zhang, J., Tang, J. J., and Zhang, J. X. (2015). Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 1-9.

⁹⁶ Torrentes-Espinoza, G., Miranda, B. C., Vega-Baudrit, J., and Mata-Segreda, J. F. (2017). Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. *Energy*, 140, 426-435.

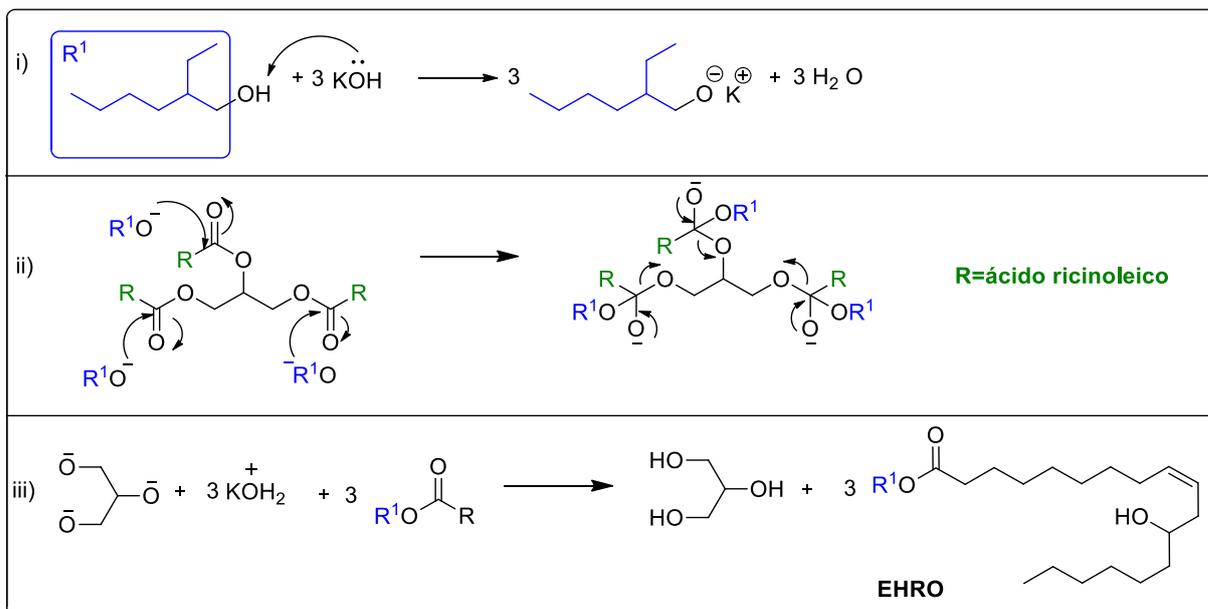


Figura 27: Mecanismo da reação de transesterificação para obtenção do EHRO

Fonte: Do autor, (2021).

A reação do álcool com o óleo de mamona inicia-se com a ativação do álcool, através da remoção do hidrogênio da hidroxila alcoólica com o auxílio da base forte (KOH). O alcóxido faz um ataque nucleofílico à carboxila do triglicerídeo, formando o éster e liberando uma molécula de glicerina. Assim, formam-se na reação três mols do éster ricinoleato de 2-etilhexila e um mol de glicerina.

A transesterificação foi confirmada através do desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do triglicerídeo (H-a,b,c) e o aparecimento dos hidrogênios metilênicos $\text{CH}_2\text{-O}$ (H-22) da porção álcool em 3,90 ppm (dubleto) também é indício que houve a reação de transesterificação, o espectro de RMN- ^1H está demonstrado na Figura 69 (Anexo 1). O total desaparecimento dos hidrogênios do triglicerídeo indica que a conversão foi de 100%. Para melhor visualização destes resultados, a Figura 28 apresenta a comparação entre o espectro de RMN- ^1H do óleo de mamona e do éster EHRO.

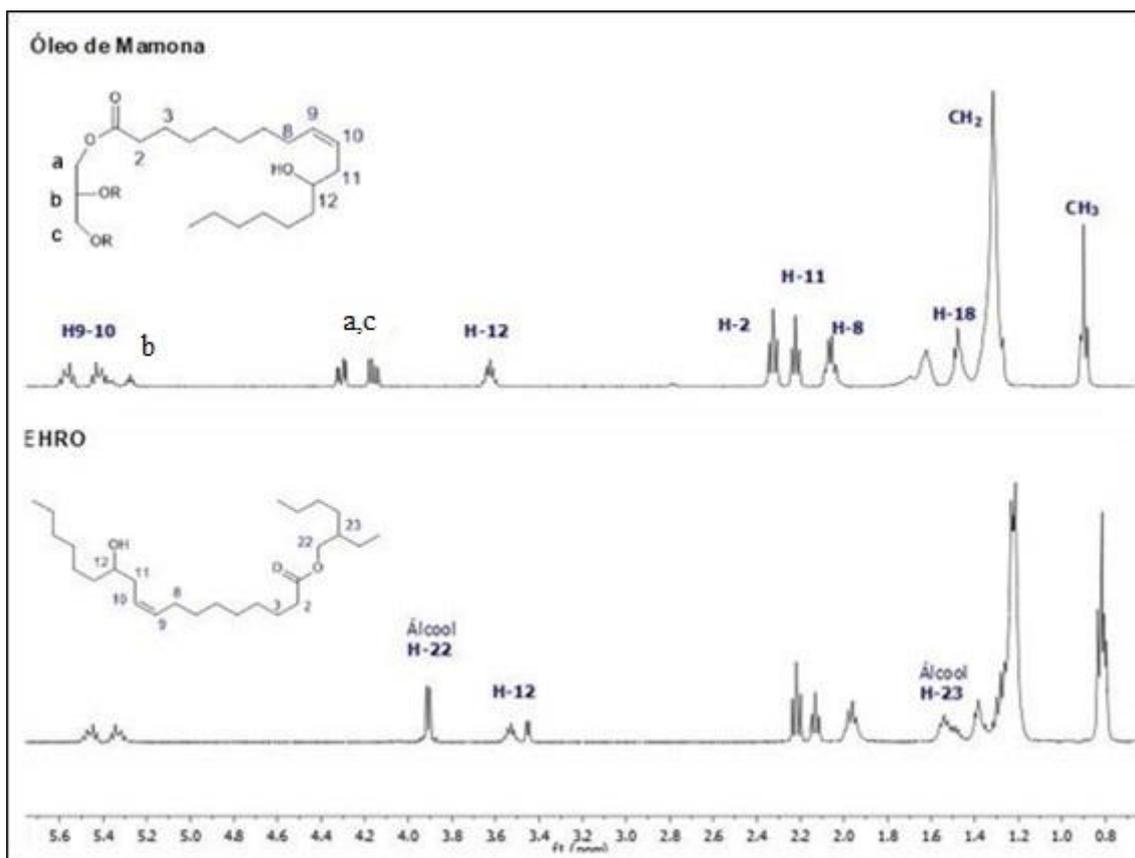


Figura 28: Comparação dos espectros de RMN-¹H do OM e EHRO

Fonte: Do autor, (2021).

O espectro de RMN-¹³C (Figura 70- Anexo 1) do composto EHRO mostra o aparecimento em 66 ppm do carbono C-22 do álcool 2-etil-1-hexanol e dos carbonos metílicos em 13,98 e 10,93 ppm, confirmando a obtenção do produto. O desaparecimento dos sinais em 62 ppm da fração de glicerol do triglicerídeo também indica a formação do éster. A atribuição correta dos hidrogênios e carbonos nos espectros foi realizada utilizando as técnicas bidimensionais de ressonância magnética nuclear, COSY e HSQC. A técnica de COSY identifica o acoplamento ocasionado pela interação dos hidrogênios imediatamente vizinhos (acoplamento homonuclear), conforme apontados na Figura 29.

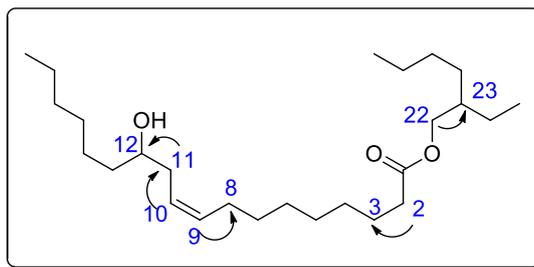


Figura 29: Principais interações entre os hidrogênios vizinhos do EHRO

Fonte: Do autor, (2021).

No espectro COSY (Figura 30) observa-se o acoplamento entre os hidrogênios H-8 e H-9 em 5,46 e 1,97 ppm e o acoplamento de H-10 e H-11 em 5,36 ppm e 2,14 ppm, o H-11 ainda interage com H-12 em 3,54 ppm. O H-22 que aparece em 3,91 ppm acopla com seu vizinho H-23 que aparece em 1,49 ppm.

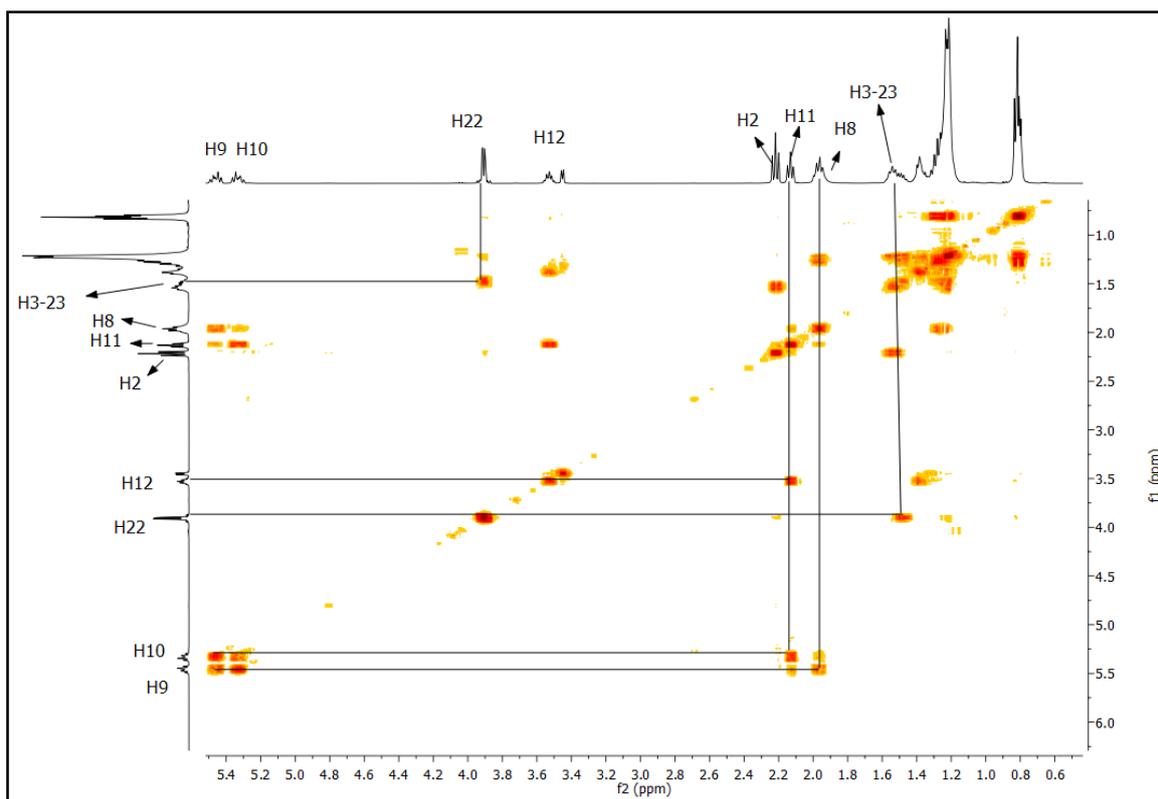


Figura 30: Espectro de COSY do composto EHRO (400 MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

Após a identificação dos hidrogênios, utilizou-se a técnica de HSQC e o deslocamento químico dos principais carbonos foram identificados. A Figura 71 (Anexo

1) apresenta o espectro obtido com esta técnica, e os carbonos descritos na Tabela 6 foram atribuídos com maior precisão por se apresentarem afastados dos demais.

Tabela 6: Deslocamento químico dos carbonos acoplados aos respectivos hidrogênios

Número atribuído	Deslocamento Químico (ppm)	
	¹ H	¹³ C
2	2,21	34,23
8	1,97	26,20
9	5,45	132,95
10	5,32	125,21
11	2,13	35,21
12	3,53	71,31
22	3,91	66,45

Fonte: Do autor, (2021).

As atribuições de hidrogênio e carbono realizadas para este composto estão de acordo com os dados mostrados no trabalho de Rios et al. ⁷⁴. A formação do produto também foi confirmada por espectrometria de massa (Figura 72- Anexo 1), em que observou-se um pico com razão massa carga de 433,18 [MM + Na⁺] referente ao íon molecular total (410 m/z) adicionado de um átomo de sódio (23 m/z).

5.1.2.2 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila epoxidado - TEPO

Assim como os produtos derivados do ácido oleico, o éster ricinoleato de 2-etilhexila (EHRO) foi submetido a uma reação de epoxidação utilizando ácido perfórmico formado *in situ*. A síntese deste produto também é relatada na literatura por Rios et al. ⁷⁴, porém diferencia-se pelo uso de tolueno como solvente com tempo reacional de 24 horas em temperatura ambiente. A epoxidação com ácido perfórmico *in situ* apresenta vantagens como a não utilização de solvente e baixos tempos reacionais. Após purificação, TEPO foi analisado por RMN-¹H (Figura 73- Anexo 1), RMN-¹³C (Figura 74 - Anexo 1) e para atribuição mais precisa dos sinais de hidrogênio e carbono, utilizou-se as técnicas de COSY e HSQC.

A Figura 31 apresenta a comparação do espectro RMN-¹H do EHRO e do TEPO. O sinal a 3,91 ppm em ambos os espectros se refere aos hidrogênios metilênicos

H-22 ($\text{CH}_2\text{-OCO}$). O sinal dos hidrogênios da dupla ligação em 5,4 ppm do EHRO desaparecem totalmente no espectro de RMN- ^1H do éster epoxidado, TEPO, indicando uma conversão total. Os sinais dos hidrogênios epoxídicos H-9 e H-10 aparecem como dois multipletos em 2,86 e 3,07 ppm, respectivamente. Outro sinal interessante é o do hidrogênio metínico H-12 (CH-OH) que se desloca e desdobra como dois multipletos em dois deslocamentos químicos diferentes, 3,77 e 3,83 ppm, o que também acontece com H-11, que aparece desdobrado no espectro na região de 1,75 a 1,63 ppm.

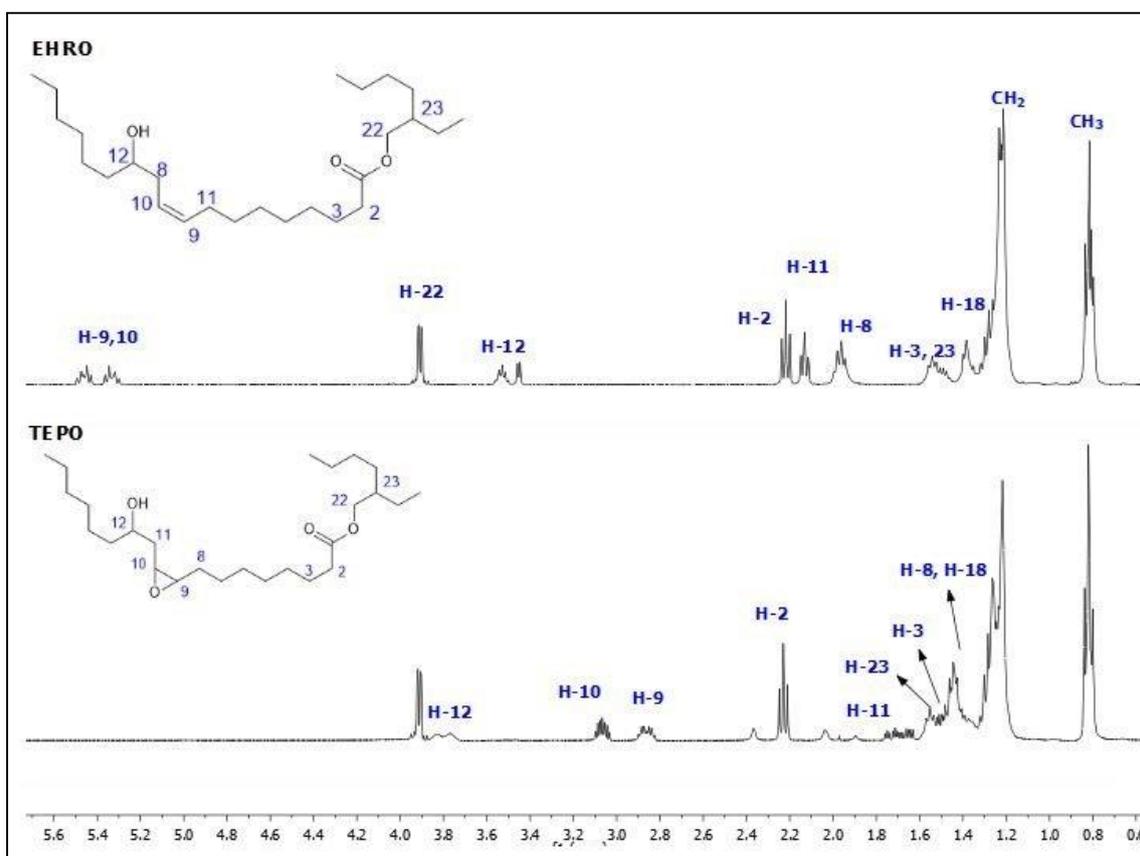


Figura 31: Comparação entre os espectros de RMN- ^1H do EHRO e do TEPO

Fonte: Do autor, (2021).

No espectro de RMN- ^1H do éster epoxidado TEPO os sinais dos hidrogênios epoxídicos em 2,9 e 3 ppm, apresentaram uma integração de 1,91 e, assim uma seletividade de 95,5%, calculada a partir da Equação 5.

Equação 5.
$$\text{Seletividade} = \frac{1,91}{2,00} * 100 = 95,5\%$$

Para atribuir perfeitamente os sinais dos hidrogênios foi empregada a técnica bidimensional COSY (Figura 32). No espectro observa-se que os hidrogênios epoxídicos H-10 em 3,05 ppm acoplam com H-8 em 1,45 ppm e com o H-11 em 1,7 ppm. Este por sua vez também acopla com o H-12 em 3,81 ppm. Portanto, fica comprovado que os hidrogênios H-10 estão mais desblindados em relação aos H-9. O sinal do H-9 em 2,86 ppm, acopla apenas com o H-8 em 1,45 ppm. Outro hidrogênio que pode ser confirmado pelo COSY é o H-23 a 1,50 ppm que se correlaciona com o H-22 a 3,92 ppm.

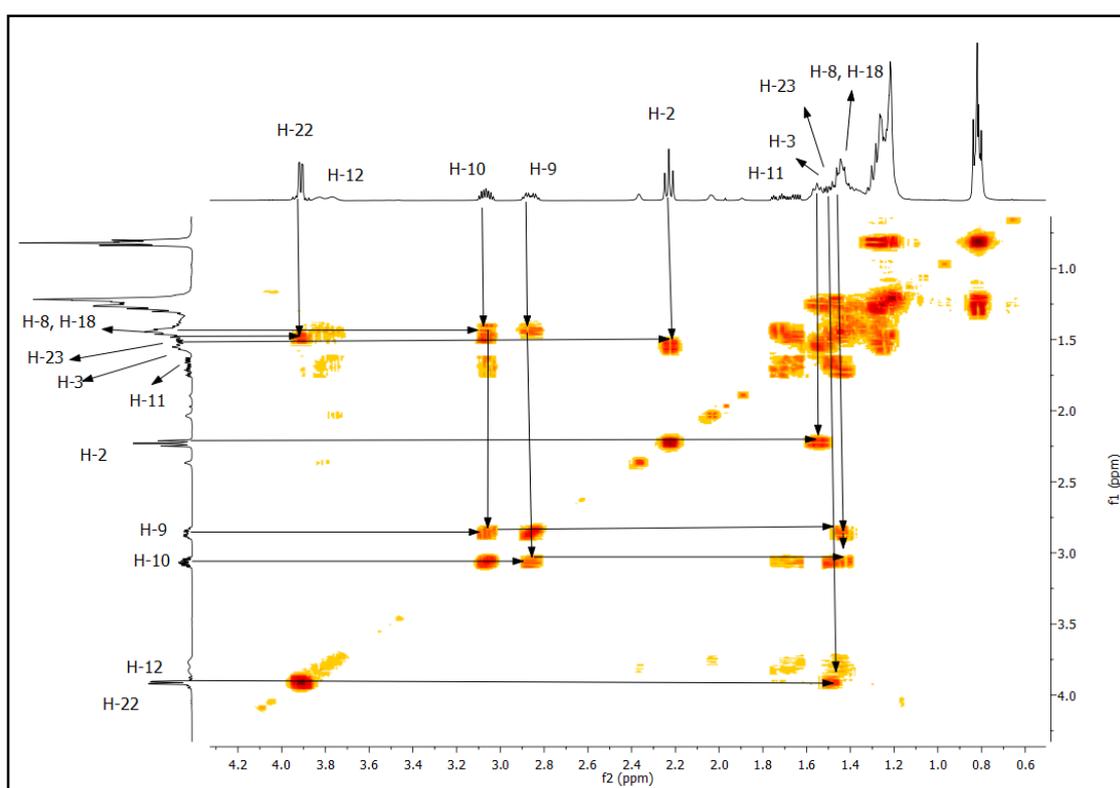


Figura 32: Espectro de COSY do composto TEPO

Fonte: Do autor, (2021).

No espectro de RMN-¹³C do TEPO (Figura 74- Anexo 1) foi verificado que os sinais dos carbonos estão duplicados. O carbono C-12 aparece em 70,8 e 70,3 ppm e os carbonos epoxídicos, C-10 a 57,12 e 56,3 ppm, enquanto o C-9 aparece a 55,40 e 54,47 ppm, indicando a presença de um par de enantiômeros devido à presença do estereocentro na molécula (Figura 33).

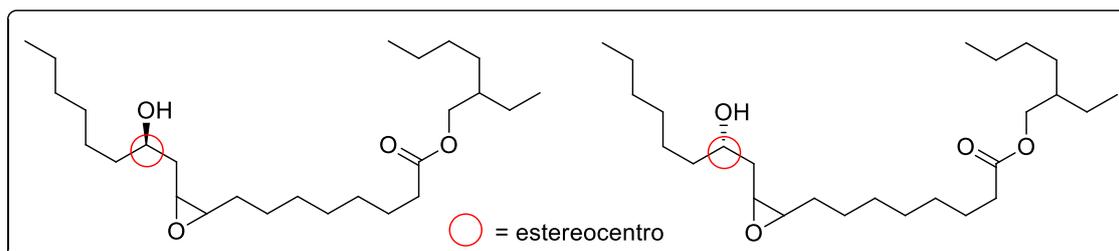


Figura 33: Par de enantiômeros do TEPO

Fonte: Do autor, 2021.

Através do espectro de HSQC (Figura 34), nota-se o acoplamento de cada hidrogênio epoxídico com dois carbonos, sendo assim podemos inferir que o C-9 está mais desprotegido a 57,01 ppm e 56,22 ppm e o C-10 aparece a 55,28 e 54,35 ppm.

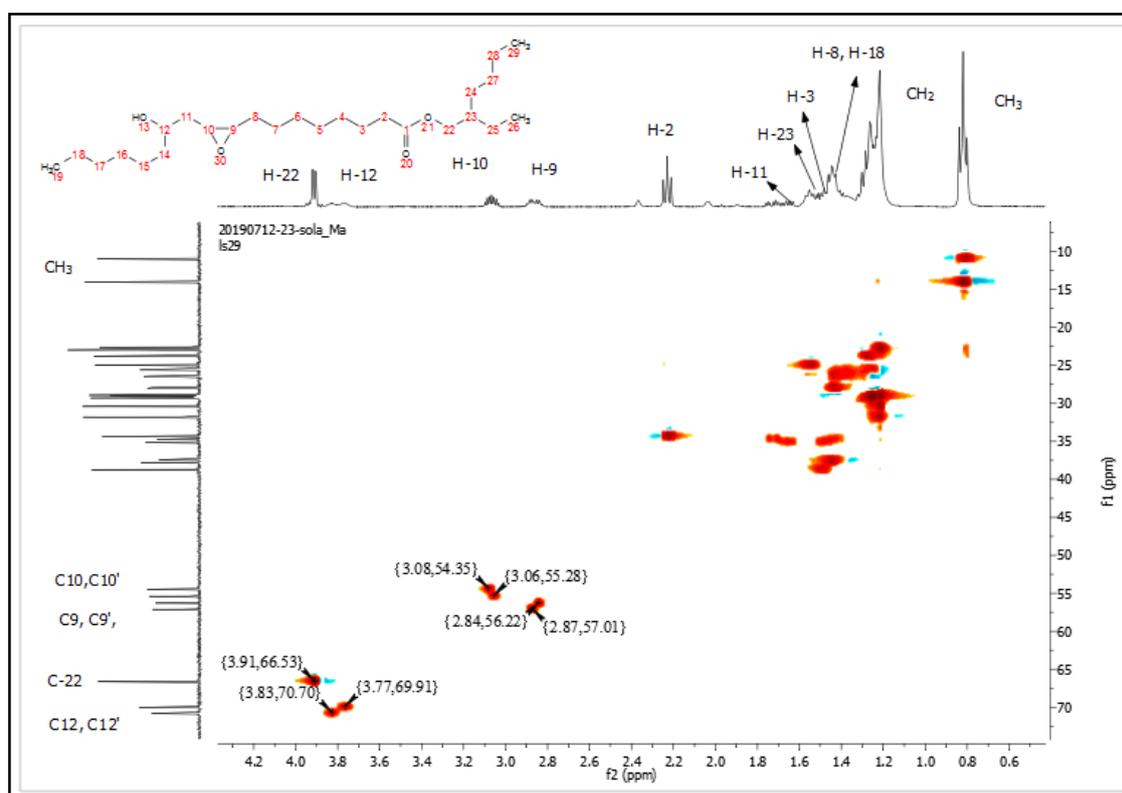


Figura 34: Espectro bidimensional de HSQC do TEPO (400MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

A formação deste produto foi também confirmada por espectrometria de massa (Figura 75- Anexo 1) onde a massa molecular do TEPO ($426 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) adicionado do átomo sódio ($23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aparece como um pico de razão massa carga de 449 m/z. Os

isômeros não foram separados e por isso aparecem juntos com a mesma razão massa carga.

5.1.2.3 Caracterização Estrutural dos ricinoleatos de 2-etilhexila amino funcionalizados-ANIL e ANIS

Os produtos obtidos nesta fase são inéditos, ou seja, nunca foram descritos na literatura. A síntese já é conhecida e descrita por Pachón et al. ⁸⁹, que prepararam vários β -amino-álcoois utilizando diferentes aminas através da abertura de epóxidos.

Devido ao poder antioxidante das aminas aromáticas, esse grupamento foi inserido na molécula pela abertura do epóxido do TEPO, obtido na etapa anterior. As aminas utilizadas foram a anilina para obtenção do ANIL e a *p*-anisidina para obtenção do ANIS.

Este produto pode ser obtido como dois diferentes isômeros de posição, dependendo de qual carbono irá ocorrer o ataque nucleofílico pelo nitrogênio da amina. A Figura 35 mostra o mecanismo geral da reação e a formação dos dois possíveis isômeros (1 e 2).

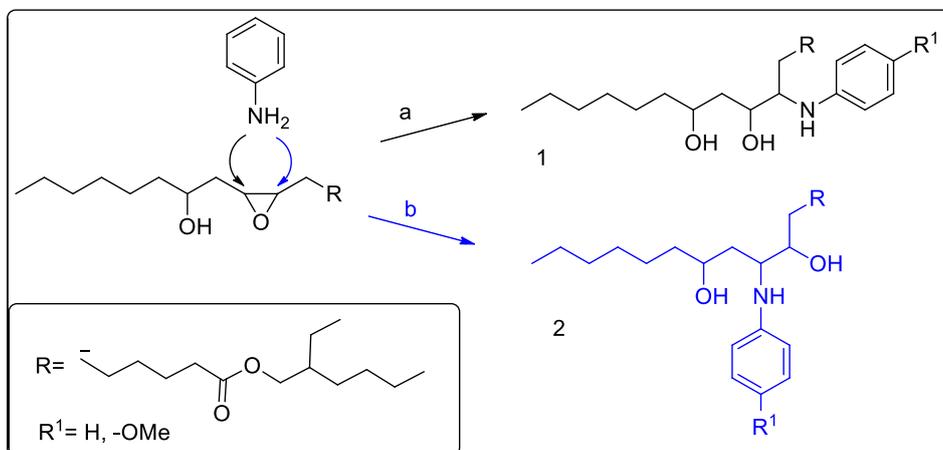


Figura 35: Esquema da abertura do epóxido com aminas

Fonte: Do autor, (2021).

O mecanismo inicia com o ataque nucleofílico dos elétrons livres do nitrogênio da amina ao carbono do epóxido. Este ataque pode se dar de duas maneiras (a ou b), pois há dois carbonos eletropositivos que podem reagir, após isto ocorre a abertura do anel epóxido com a introdução do grupo amino e a formação da hidroxila.

O espectro de RMN-¹H do composto ANIL está na Figura 76 (Anexo 1) e, observa-se o desaparecimento dos sinais do epóxido em 2,86 e 3,09 ppm e o aparecimento dos sinais dos hidrogênios aromáticos em 6,6 e 7,1 ppm. O H-12, ligado à hidroxila presente no ácido ricinoleico, aparece como um multipeto no deslocamento químico de 3,21 ppm, mais blindado que no espectro do TEPO (sinal em 3,77ppm). Já o hidrogênio dos carbonos resultantes da abertura do anel, H-9,10, surgem na região entre 3,4 e 3,8 ppm. Os demais hidrogênios estão dispostos nos mesmos deslocamentos químicos atribuídos para os compostos anteriores, conforme mostra a comparação entre os espectros na Figura 36.

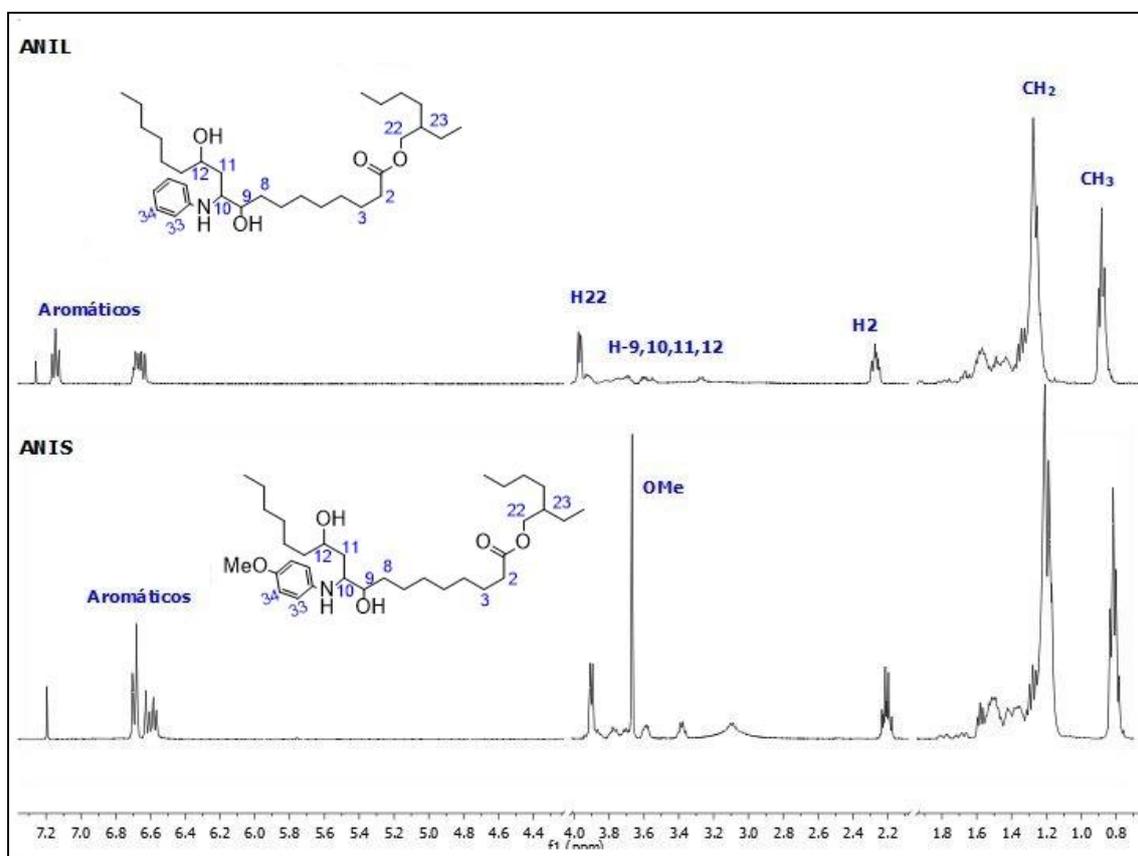


Figura 36: Comparação entre os espectros de RMN-¹H do ANIL e ANIS (CDCl₃, 400 MHz)

Fonte: Do autor, (2021).

O espectro de RMN-¹³C (Figura 77- Anexo 1) mostra que há duplicidade nos sinais, sendo que os carbonos carbonílicos, aromáticos e os ligados ao nitrogênio ou oxigênio aparecem dobrados em regiões próximas, porém diferentes. As carbonilas aparecem em 174 e 171 ppm, já os carbonos aromáticos C-33, 33' estão no

deslocamento químico de 117 e 113 ppm, e o C-34, 34' aparecem como um único sinal em 129 ppm. Os carbonos que estão ligados às hidroxilas e à amina aparecem na região que vai de 50 a 80 ppm.

A formação do ANIL foi também confirmada por espectrometria de massa. O composto mostrou uma massa molecular de razão massa carga equivalente a 519 m/z. A massa total aparece com a adição de um átomo de hidrogênio e por isso verifica-se o pico com razão total de 520 m/z (Figura 78- Anexo 1).

O espectro de RMN-¹H (Figura 79-Anexo 1) do composto ANIS também foi analisado e os sinais dos hidrogênios permaneceram nos mesmos deslocamentos químicos do ANIL, com exceção do aparecimento dos hidrogênios da metoxila em 3,67 ppm, e os hidrogênios aromáticos na região de 6,6-6,7 ppm. Este produto também foi confirmado por RMN-¹³C (Figura 80- Anexo 1) e por espectrometria de massas, onde ocorre o aparecimento do pico total de razão massa carga (549) com a adição de um átomo de hidrogênio, totalizando uma razão de 550 m/z, conforme mostrado na Figura 81 (Anexo 1).

5.1.2.4 Caracterização Estrutural do ricinoleato de 2-etilhexila acilado e epoxidado - HEX

A primeira etapa de obtenção deste composto é a reação de acilação do EHRO com anidrido hexanóico e seu mecanismo está mostrado na Figura 37. O mecanismo da reação se inicia com o ataque dos pares de elétrons da hidroxila na carboxila eletrofílica do anidrido, após a deslocalização dos elétrons da carboxila ocorre a eliminação de uma molécula do respectivo ácido e a formação do grupamento éster na cadeia ⁹⁷.

⁹⁷ Anbu, N., Nagarjun, N., Jacob, M., Kalaiarasi, J. M. V. K., and Dhakshinamoorthy, A. (2019). Acetylation of alcohols, amines, phenols, thiols under catalyst and solvent-free conditions. *Chemistry*, 1(1), 69-79.

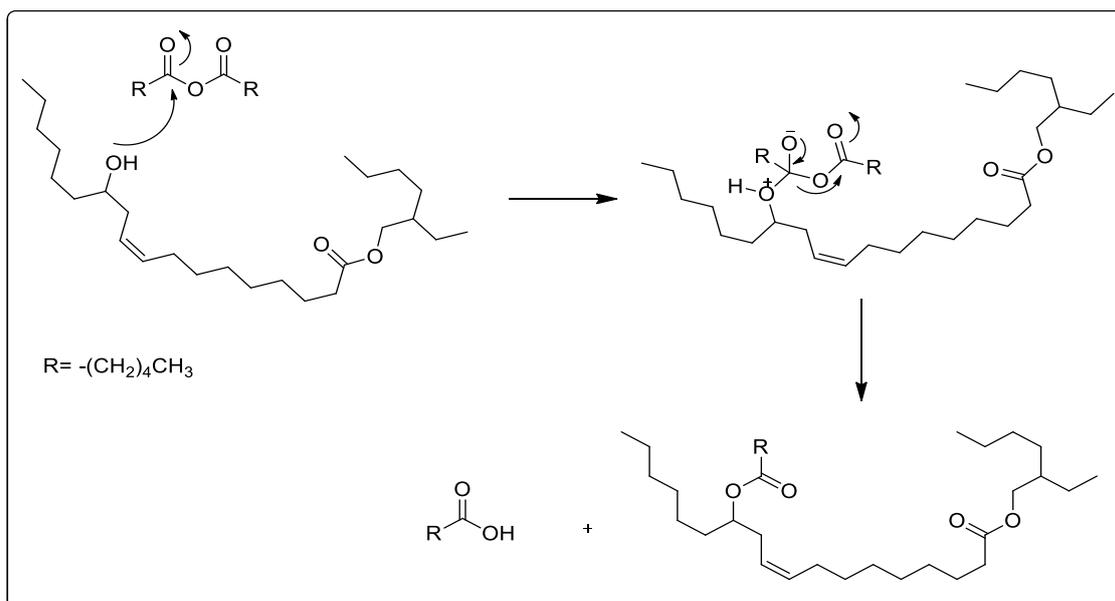


Figura 37: Esquema do mecanismo da reação de acilação com anidrido hexanóico

Fonte: Do autor, (2021).

A estrutura do composto acilado, ACIHEX, foi confirmada através das análises de RMN-¹H e o espectro adquirido está mostrado na Figura 82 do Anexo 1. Pelo espectro nota-se o deslocamento do sinal do hidrogênio H-12 de 3,54 ppm para 4,90 ppm e um aumento da integração dos sinais H-31 a 2,4 ppm (CH₂-CO), 1,32 ppm para o CH₂ (H-33) e a 0,90 ppm para os hidrogênios metílicos H37 devido à substituição da hidroxila pela cadeia hexanóica. Todos os demais sinais são semelhantes aos observados para o produto EHRO. Após confirmação da estrutura, o composto ACIHEX foi epoxidado e o produto HEX obtido caracterizado por RMN-¹H e espectrometria de massa para confirmação da estrutura.

A Figura 83 (Anexo 1) mostra o RMN-¹H do composto epoxidado HEX, onde ocorre o surgimento do sinal dos hidrogênios do anel oxirano na região em 2,9 ppm e não se observa a presença do sinal dos hidrogênios vinílicos em 5,00 ppm. Essa reação apresentou uma seletividade de 85%, calculada a partir da Equação 6.

Equação 6.

$$Seletividade = \frac{1,63}{1,92} * 100 = 84,88$$

Os espectros de RMN-¹H do EHRO, ACIHEX e HEX estão apresentados na Figura 38, para melhor visualização das mudanças dos sinais. Primeiramente, nota-se o deslocamento químico do H-12, antes ligado ao carbono da hidroxila, de 3,5 ppm para 4,80 ppm. Na segunda parte, verifica-se que houve a epoxidação pelo desaparecimento dos hidrogênios da ligação dupla, em 5,34 ppm e o aparecimento de um sinal em 3,0 ppm, referente aos hidrogênios epoxídicos. Também ocorre o deslocamento do H-8, de 1,98 ppm para 1,7 ppm.

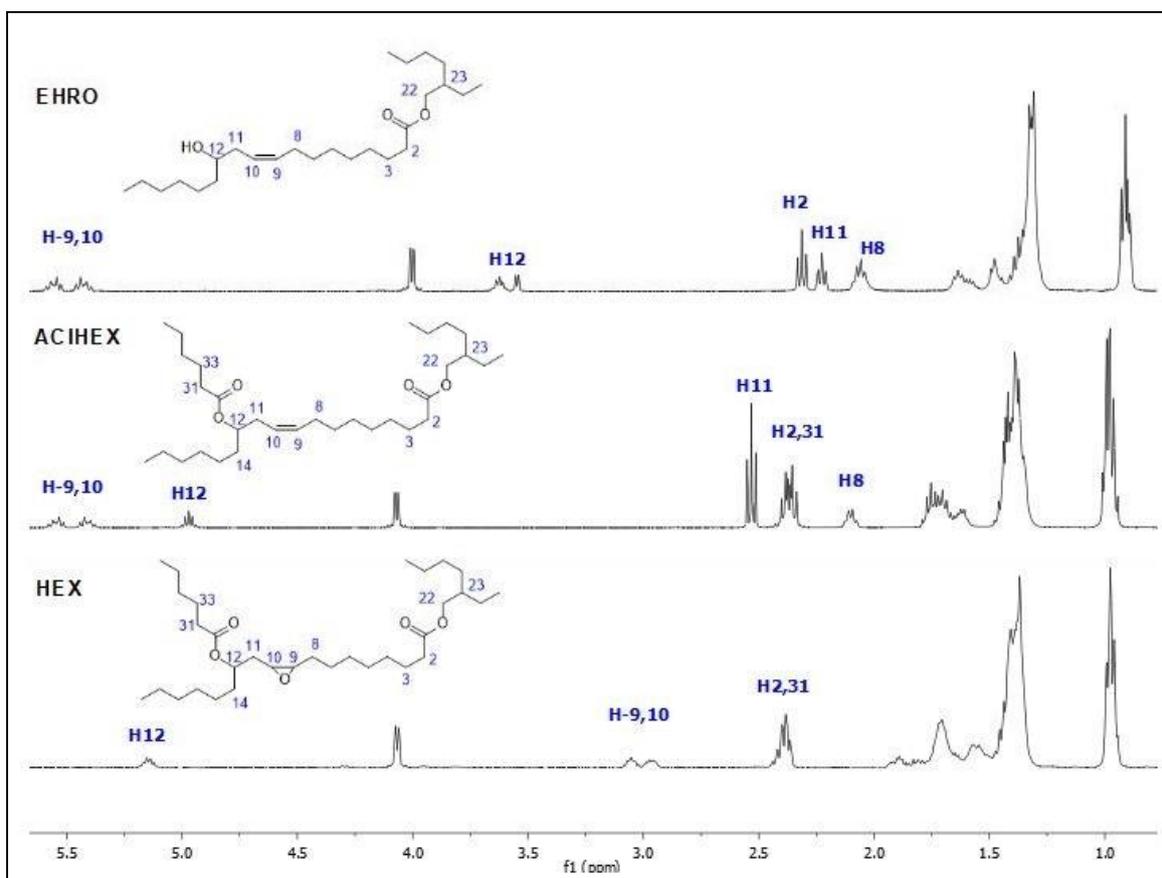


Figura 38: Comparação entre os espectros de RMN-¹H do EHRO, ACIHEX e HEX
(CDCl₃, 400 MHz)

Fonte: Do autor, (2021).

Também foi realizada a análise por espectrometria de massas para este composto (Figura 81- Anexo 1), com o aparecimento do pico máximo com massa total de 547 m/z [MM + Na⁺], e este valor se dá pela soma da massa molar total da molécula de 524 g.mol⁻¹ adicionado de um átomo sódio.

5.1.3 Conclusão Parcial

Com base nos dados expostos pode-se afirmar que todos os produtos foram sintetizados com sucesso. Os rendimentos em massa dos compostos variaram de 55 até 90% conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Dados de rendimento em massa dos derivados vegetais e seletividade da epoxidação

	EPO	CHD-EPO	EHRO	TEPO	ANIL	ANIS	HEX
Rendimento	55%	65%	86%	70%	90%	85%	65%
Seletividade da epoxidação	88%	96,5%	--	95,5%	--	--	85%

Fonte: Do autor, (2021).

Os produtos epoxidados em menor tempo reacional (2h) indicaram as maiores seletividades, de 96,5 e 95,5% para o CHD-EPO e TEPO. Para tempos maiores, de 3 e 4h, a seletividade diminui para 85% e 88% para o HEX e EPO. Conclui-se ainda que a linearidade da molécula favorece a seletividade da epoxidação. Além disso, os compostos CHD-EPO, ANIL, ANIS e HEX são inéditos na literatura e até o momento sua síntese não havia sido relatada em pesquisa realizada no Scifinder®. Ademais, todos os produtos foram obtidos com bons a ótimos rendimentos.

5.2 Caracterização Térmica dos Derivados Vegetais

Neste tópico serão exploradas as propriedades em função da temperatura dos derivados vegetais (oleicos e ricinoleicos), através da análise de estabilidade térmica e das variações físico-químicas apresentadas pelos óleos

5.2.1 Caracterização Térmica dos Derivados Oleicos

5.2.1.1 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA)

A estabilidade térmica dos potenciais plastificantes foi avaliada por termogravimetria, que trata de uma técnica de monitoramento de perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura sob determinada atmosfera. Além da informação de perda de massa *versus* a temperatura, é possível obter a termogravimetria derivada (DTG), a qual é um arranjo matemático de primeira ordem em relação à função desejada que mostra as degradações da amostra ⁹⁸.

Na Figura 39 são apresentadas as curvas termogravimétricas e as derivadas primeiras (DTG) dos derivados oleicos. Na Tabela 8 estão os valores de T_{inicial} , referente a temperatura inicial da degradação, e T_{M1} alusiva a temperatura de taxa de degradação máxima para o primeiro evento térmico.

⁹⁸ <https://www.ufrgs.br/dequi-labs/central-analitica/analizador-termogravimetrico/> Acessado em 20-12-20.

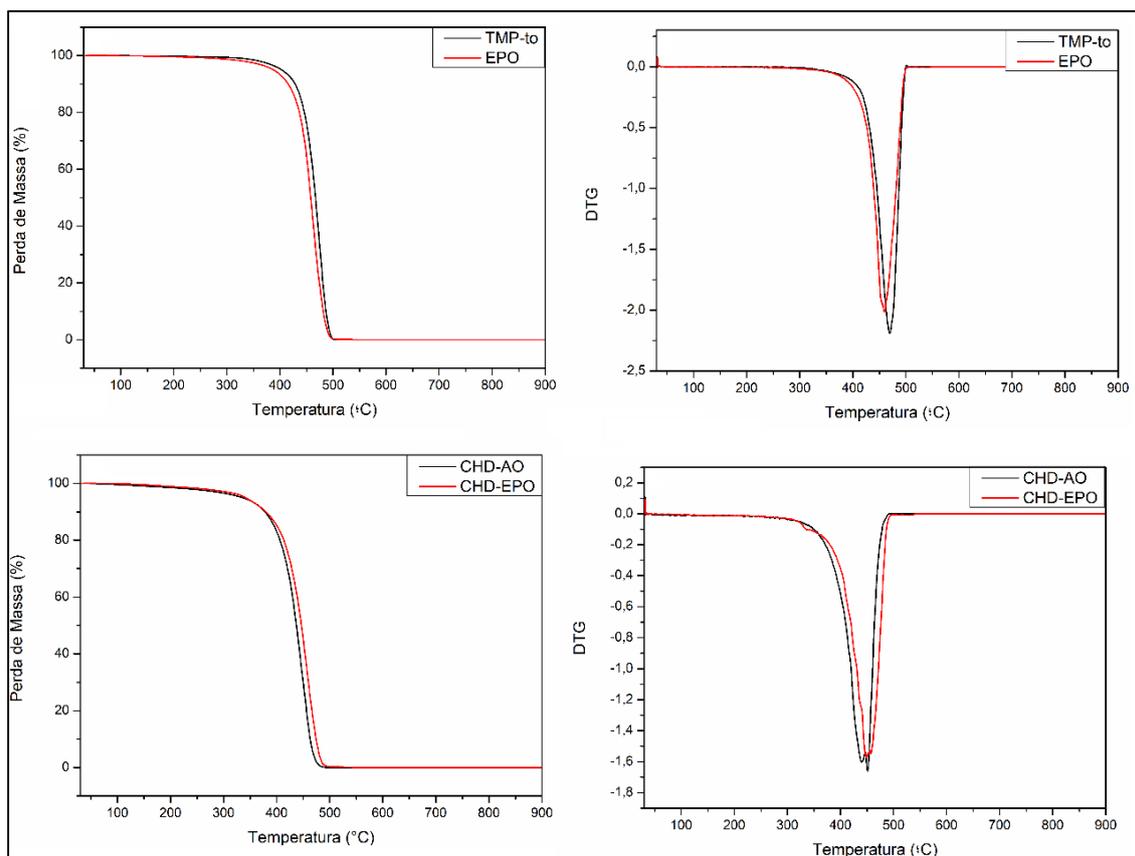


Figura 39: Curvas de TGA e DTG dos derivados oleicos

Fonte: Do autor, (2021).

Tabela 8: Temperaturas de degradação inicial e máxima dos derivados oleicos

	TMP-to	EPO	CHD-AO	CHD-EPO
$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	398	390	348	360
$T_{M1} (^{\circ}\text{C})$	469	460	445	453

Fonte: Do autor, (2021).

É possível notar que todos os derivados apresentaram apenas um evento térmico com degradação de 100%. A presença do anel epóxico no EPO não tornou o produto mais estável, apresentando o início da degradação em uma temperatura inicial 8 °C menor do que o TMP-to. Isto também foi verificado por Cheong et al.⁹⁹, em que relataram que o EPO apresentou uma temperatura de degradação inicial (T_{inicial}) 6 °C menor que o TMP-to, comprovando que a adição ao epóxico não altera

⁹⁹ Cheong, M., Hasan, Z. A. A., and Idris, Z. (2019). Characterization of epoxidized trimethylolpropane trioleate: NMR and thermogravimetric analysis. *Journal of Oil Palm Research*, 31(1), 146-158.

significativamente o mecanismo de degradação deste composto. Essa diferença pode ser decorrente da seletividade da reação, pois no caso do EPO, há maior quantidade do substituinte formiato na molécula, que pode torná-la menos estável.

Não se pode dizer o mesmo para o CHD-EPO, que apresentou maior estabilidade térmica após a epoxidação, com o aumento da $T_{inicial}$ em 12 °C, além do aumento da temperatura de degradação máxima. Entretanto, em relação ao EPO apresentou menor estabilidade térmica, iniciando a degradação 30 °C antes, o que pode ser relacionado com a menor massa molar do CHD-EPO.

5.2.1.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para verificar as transições físicas dos compostos foi realizada análise exploratória diferencial, DSC, em que o equipamento de DSC utilizado é baseado no fluxo de calor da amostra. As transições de primeira ordem, como fusão e cristalização, aparecem como um pico na curva já as de segunda ordem, como a T_g , parecem como um desvio na linha de base ¹⁰⁰. As curvas do segundo aquecimento dos compostos TMP-to, EPO, CHD-AO e CHD-EPO foram analisadas e estão apresentadas na Figura 40. Neste caso os eventos endotérmicos aparecem como picos para cima e representam a fusão do material ^{101,102}.

¹⁰⁰ <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/> Acessado em 20-12-20.

¹⁰¹ Bernal, C., Couto, A. B., Breviglieri, S. T., and Cavalheiro, É. T. G. (2002). Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. *Química Nova*, 25(5), 849-855.

¹⁰² Elmelawy, M. S., El-Meligy, A., Mawgoud, H. A., Morshedy, A. S., Hanafy, S. A., and El-sayed, I. E. T. (2021). Synthesis and kinetics study of trimethylolpropane fatty acid triester from oleic acid methyl ester as potential biolubricant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.

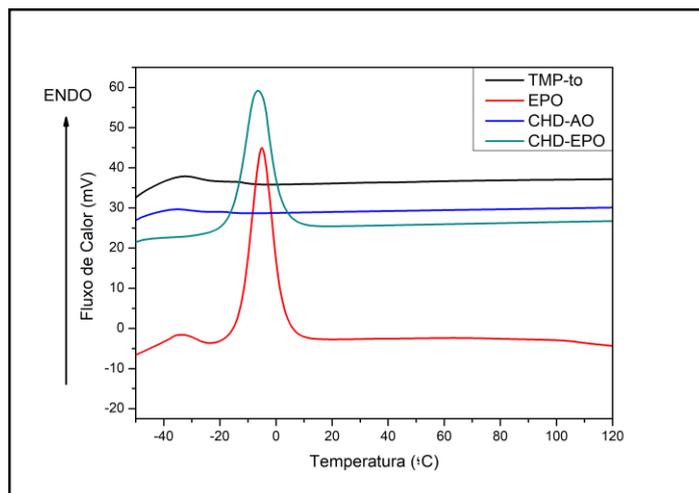


Figura 40: Curvas do segundo aquecimento dos derivados oleicos, obtido por DSC

Fonte: Do autor, (2021).

Na faixa de temperatura analisada não foi possível observar nenhuma transição para o TMP-to e CHD-AO, nas curvas do segundo aquecimento do DSC. Os compostos epoxidados, EPO e CHD-EPO, apresentaram um pico fusão, pois a inserção do grupo epóxido (oxigênio) na molécula favorece as forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, e estas interações mais fortes aumentam a quantidade de energia necessária para a molécula fundir. Os compostos epoxidados, EPO e CHD-EPO, apresentaram pontos de fusão bem definidos nas temperaturas de -5 e -6 °C, respectivamente.

5.2.2 Caracterização Térmica dos Derivados Ricinoleicos

5.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) em Atmosfera Inerte

Foram realizadas análises de todos derivados ricinoleicos sintetizados, sendo que EHRO, ANIS e HEX apresentaram perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, que foi atribuída a volatilização de solventes ¹⁰³ presentes na amostra, e apresentam aproximadamente 10 % de perda mássica. Essa perda inicial não foi considerada na discussão da estabilidade térmica.

As curvas de TGA dos derivados ricinoleicos estão representadas na Figura 41 e discriminadas na Tabela 9. Nesta tabela os valores de degradação inicial estão representados por $T_{inicial}$, e a temperatura máxima de degradação por T_M para cada evento térmico.

¹⁰³ Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., and Gong, Y. (2017). Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 188, 166-172.

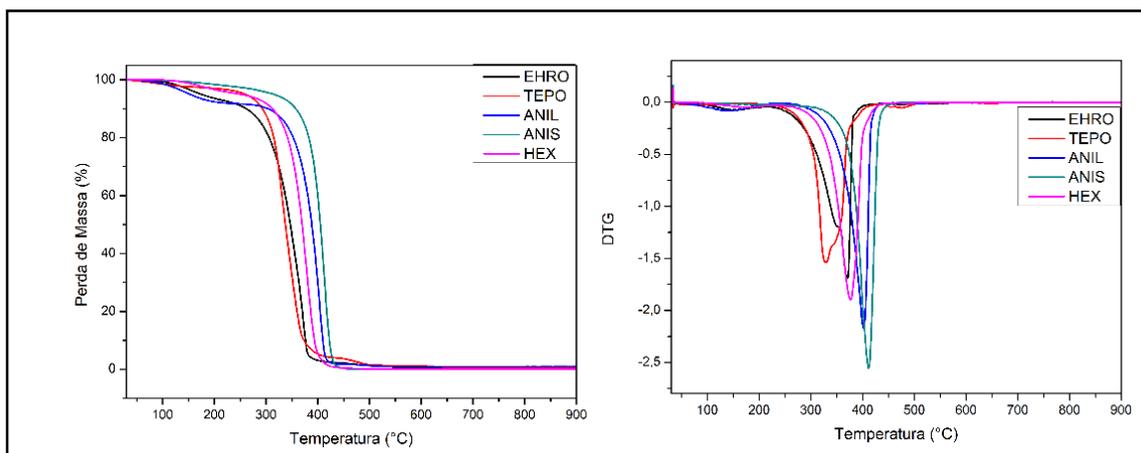


Figura 41: Curvas de TGA e DTG dos derivados ricinoleicos

Fonte: Do autor, (2021).

Tabela 9: Dados de degradação do TGA dos derivados ricinoleicos

	EHRO	TEPO	ANIL	ANIS	HEX
T_{inicial1} (°C)	263	280	306	336	303
T_{M1} (°C)	367	327	400	411	377
Perda de Massa	90%	89%	91%	100%	90%
T_{inicial2} (°C)	■	442	■	■	■
T_{M2} (°C)	■	471	■	■	■
Perda de Massa	■	11%	■	■	■

Fonte: Do autor, (2021).

Analisando as curvas de TGA foi verificado que a modificação na ligação dupla tornou o composto mais estável. A epoxidação deixa o produto 17 °C mais estável, em que a T_{inicial} do EHRO que era de 263 °C foi para 280 °C no TEPO. Porém, a temperatura de degradação máxima (T_{M1}) do TEPO ficou menor, 40 °C abaixo da temperatura do EHRO, mostrando que apesar da melhor estabilidade térmica inicial, o composto epoxidado acaba degradando mais rapidamente, possivelmente pela influência do epóxido que favorece a degradação.

Borugadda et al.¹⁰⁴ observaram que o óleo epoxidado apresentou temperatura inicial de degradação maior que seu composto insaturado. Isso vai de encontro com os resultados obtidos para o CHD-EPO e o TEPO.

A curva de TGA do TEPO é a única que mostra duas perdas de massa, sendo que a primeira é referente à volatilização do composto, com 89 %, e a segunda em temperaturas mais elevadas, refere-se à decomposição dos ésteres da molécula¹⁰⁵.

A inserção da amina na molécula através da abertura do anel epóxido (ANIL e ANIS) bem como a acilação e epoxidação (HEX), também resultaram no aumento da estabilidade térmica do material em até 73 °C em relação ao produto EHRO. Esse aumento é favorecido, principalmente, pelo aumento da massa molar do composto. Nenhum dos compostos apresentou resíduo ao analisar temperaturas superiores a 800 °C.

5.2.2.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os derivados ricinoleicos também foram analisados por DSC, para verificar se existe alguma transição térmica, e as curvas do segundo aquecimento estão mostradas na Figura 42.

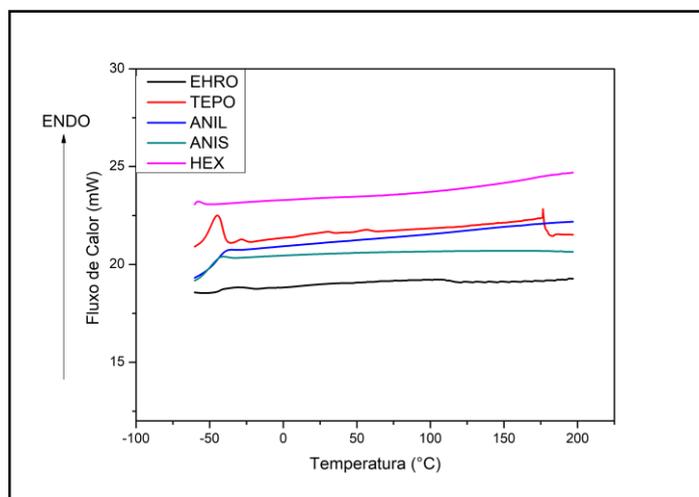


Figura 42: Curvas do segundo aquecimento do DSC dos derivados ricinoleicos

Fonte: Do autor, (2021).

¹⁰⁴ Borugadda, V. B., and Goud, V. V. (2016). Physicochemical and rheological characterization of waste cooking oil epoxide and their blends. *Waste and biomass valorization*, 7(1), 23-30.

¹⁰⁵ Conceicao, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes Jr, V. J., and Souza, A. G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 964-975.

Na faixa de temperatura analisada fica evidente que apenas o derivado TEPO apresentou uma transição endotérmica de primeira ordem, correspondendo a fusão do material em $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este dado está de acordo com o apresentado por Rios et al.⁷⁴, que relatou o ponto de fluidez, medido em equipamento próprio, do mesmo material em $-36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com esse dado, fica demonstrado que o ponto de fluidez também pode ser estimado por DSC¹⁰⁶ e relacionado com o pico de fusão.

5.2.3 Conclusão Parcial

Através das análises térmicas apresentadas foi possível afirmar que a epoxidação aumentou a estabilidade térmica dos derivados vegetais, com exceção do EPO. Este composto apresentou menor seletividade na reação, ocorrendo a abertura do anel epóxido pelo ácido fórmico, e isto causa a diminuição da estabilidade térmica em relação ao derivado vegetal insaturado inicial. Apesar disso, a abertura do epóxido nos derivados ricinoleicos, com as aminas (ANIL, ANIS), tornou o óleo mais estável. O composto HEX também apresentou uma estabilidade térmica melhorada em relação ao EHRO e ao TEPO, mas ainda menos estável do que os derivados aminados. Além disso, os compostos oleicos possuem a temperatura inicial de degradação mais alta que nos derivados ricinoleicos, e isto é consequência da massa molar.

Pelo DSC nota-se que apenas os derivados epoxidados apresentaram um pico de fusão. Os derivados oleicos, EPO e CHD-EPO, apresentaram temperatura de fusão mais alta, entre -5 e $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, do que o TEPO que apresentou sua fusão em $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes dados demonstram a influência da arquitetura molecular na quantidade de energia necessária para a mudança de estado físico destes compostos, mostrando que o composto EPO, de maior massa molar, necessita mais energia do que o TEPO, que é uma molécula linear e consegue interagir mais facilmente entre si.

¹⁰⁶ Ajithkumar, G., Jayadas, N. H., and Bhasi, M. (2009). Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry. *Lubrication Science*, 21(1), 13-26.

5.3 Aplicação dos Derivados Oleicos como Plastificantes Primários

Para avaliar a eficiência da plastificação do PVC pelos derivados oleicos utilizou-se o plastificante comercial ciclohexanoato de dioctila, DOCH, registrado sob CAS número 84-71-9, como referência. Ressalta-se que não é possível obter um corpo de prova de PVC puro pelo método de calandragem utilizado, pois o aquecimento degrada a resina de PVC, liberando HCl. Sendo assim, as análises foram realizadas nos compostos com os derivados vegetais e comparadas com a resina pura, ou com o composto plastificado com DOCH.

5.3.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Um dos efeitos da ação do plastificante ao ser adicionado a uma matriz polimérica é a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g)⁶⁰, pois proporciona um enfraquecimento das associações intermoleculares do PVC através do aumento do volume livre entre elas¹⁰⁷. Para verificar a T_g dos materiais e da resina pura foi realizada a análise de DSC, e as curvas do segundo aquecimento estão na Figura 43. A T_g , uma grandeza termodinâmica de segunda ordem, aparece no DSC como um desvio na linha de base¹⁰⁸.

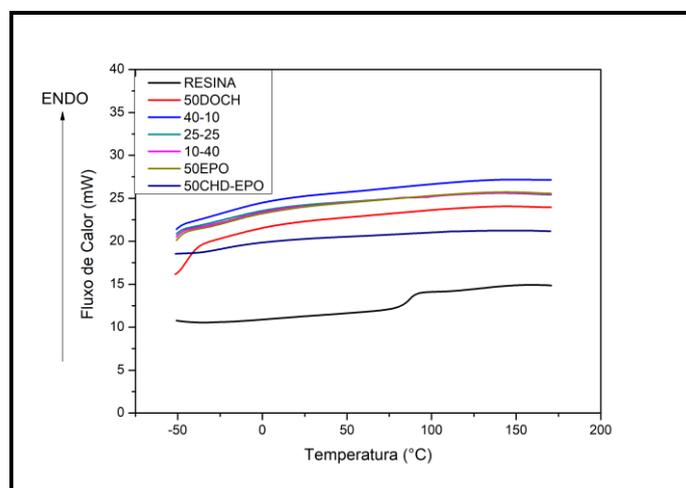


Figura 43: Curvas do segundo aquecimento no DSC dos compostos de PVC com os derivados oleicos

Fonte: Do autor, (2021).

¹⁰⁷ Pita, V. J., and Monteiro, E. E. (2013). Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: caracterização por DSC e TG. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6(1), 50-56.

¹⁰⁸ Canevarolo Jr, S. V. (2004). Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber, São Paulo*, 430.

De acordo com a literatura ¹⁰⁹ a resina de PVC, obtida por suspensão, apresenta temperatura de transição vítrea em torno de 80 °C, por isso o valor obtido para a resina utilizada neste trabalho, de 86 °C, está de acordo com a literatura. Através destas curvas pode-se inferir que houve a plastificação do PVC, pois há o desaparecimento da Tg da resina e do pico de fusão dos plastificantes oleicos epoxidado ¹¹⁰. Porém, não é possível identificar a Tg dos materiais plastificados.

Apesar da calorimetria exploratória diferencial ser um método bastante utilizado para determinação de Tg, a sua sensibilidade é baixa, em especial para materiais não puros, visto que a Tg se mostra como uma pequena variação na linha de base ¹¹¹. Por isso a análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada para medir a Tg das amostras plastificadas, uma vez que apresenta uma sensibilidade em torno de 100 vezes maior em comparação com o DSC, segundo Menard et al. ¹¹².

5.3.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Convencionalmente, o DMA mede o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e o fator de amortecimento ($\tan \delta$) ¹¹³. O máximo da $\tan \delta$ é o ponto mais utilizado na literatura para determinação temperatura de transição vítrea ¹¹⁴. Sendo assim, o pico máximo das curvas de $\tan \delta$ (Figura 44) foram utilizadas para obter a Tg dos materiais plastificados, estes valores estão mostrados na Tabela 10.

¹⁰⁹ Najafi, V., and Abdollahi, H. (2020). Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. *European Polymer Journal*, 128, 109620.

¹¹⁰ Kumar, S. (2019). Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly (vinyl chloride): A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(27), 11659-11672.

¹¹¹ de Paiva, J. M., Mayer, S., Cândido, G. M., and Rezende, M. C. (2006). Evaluation of glass transition temperature of the repaired polymeric composites of aeronautical use. *Polímeros*, 16(1), 79-87.

¹¹² Menard, K. P., and Menard, N. R. (2002). Dynamic mechanical analysis in the analysis of polymers and rubbers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-33.

¹¹³ Ornaghi Junior, H. L. (2014). Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

¹¹⁴ Neto, S. C. (2014). DMA-O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 3(1-2), 26-29E.

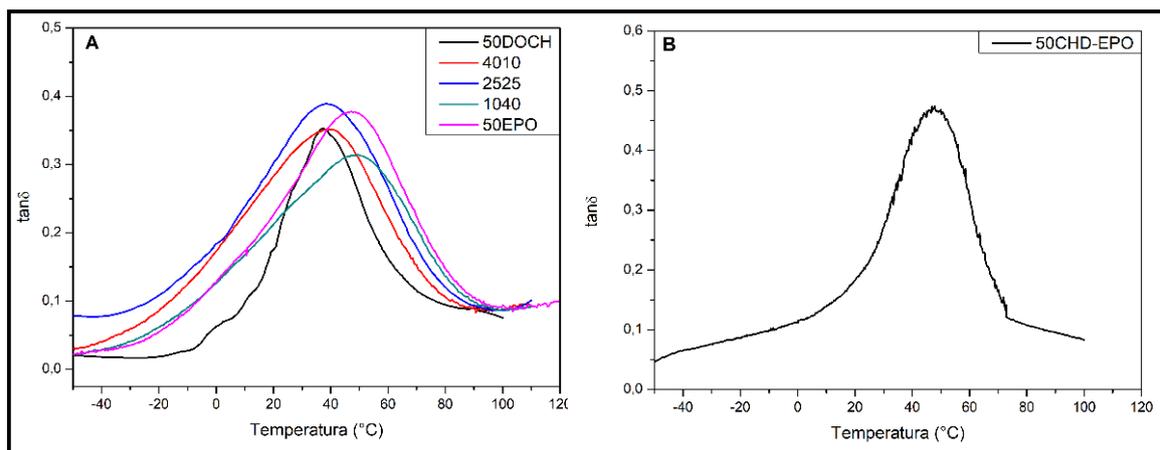


Figura 44: Curvas de $\tan \delta$ dos materiais plastificados (Corpos de prova com: A- DOCH e/ou EPO, B- CHD-EPO)

Fonte: Do autor, (2021).

Tabela 10: Tg dos compostos plastificados com os derivados oleicos obtidas por DMA

Amostra	50DOCH	4010	2525	1040	50EPO	50CHD-EPO
Tg (°C)	37	38	39	49	47	47

Fonte: Do autor, (2021).

Todas as formulações apresentaram a diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg) em relação à resina pura. O aparecimento de apenas um pico na curva de $\tan \delta$ reforça a conclusão de que houve compatibilidade entre o PVC e o plastificante¹¹⁵. A explicação do abaixamento da Tg se deve pela polaridade do grupo éster ou epóxi dos plastificantes, pois assim interagem com a parte polar da cadeia polimérica do PVC espaçando-as, reduzindo o atrito e melhorando a compatibilidade²¹. Por outro lado, a longa cadeia alquílica, não polar, do plastificante aumenta o volume livre entre as moléculas do polímero, resultando na redução na Tg⁶⁴.

Pode-se observar que a menor Tg é obtida para a formulação contendo somente o plastificante comercial DOCH, que por ser uma molécula menor consegue difundir melhor dentro da resina de PVC. Isto não ocorre com o EPO, que por ser uma molécula maior e mais ramificada, não consegue ocupar o espaço intermolecular do polímero. Significa que o aumento da quantidade de moléculas de EPO na formulação, não

¹¹⁵ Greco, A., and Maffezzoli, A. (2016). Cardanol derivatives as innovative bio-plasticizers for poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 132, 213-219.

acarreta a melhoria da plastificação do material, pois a resina não consegue agregar este óleo.

Considerando os materiais plastificados com diferentes teores de EPO, observa-se que com o aumento da quantidade de EPO ocorre um aumento na Tg, ou seja, a plastificação diminui. Porém, para a amostra com 100% de plastificante comercial (50 DOCH) obteve-se um valor de Tg de 37 °C enquanto ao utilizar 50% de cada plastificante (2525) a Tg ocorre em 39 °C, o que não gera uma grande diferença, indicando uma possível incorporação do EPO ao plastificante comercial DOCH. Resultados similares foram obtidos por Semsarzadeh et al. ¹¹⁶, onde a temperatura do PVC plastificado com DOP apresentou uma Tg menor do que o PVC plastificado com óleo de soja epoxidado.

Por outro lado, o corpo de prova contendo somente o CHD-EPO apresenta uma Tg de 47 °C, valor inferior ao da resina de PVC. A diminuição da Tg mostra que ocorre a plastificação do PVC, mas não tão bem quando o DOCH ¹¹⁷. Liu et al. ⁶⁹, ao testarem bioplastificantes sintetizados a partir da modificação do ácido oleico, contendo 50 PCR na formulação do PVC plastificado, obtiveram temperaturas de transição vítrea que variaram entre 22 e 36 °C, resultados que mostram a plastificação do PVC através da diminuição da Tg, em relação à resina. As temperaturas apresentadas pelos autores são menores que as desse estudo, pois a estrutura química do plastificante possui maior linearidade espacial, o que facilita a difusão entre as cadeias poliméricas conferindo maior mobilidade ao PVC.

No estudo de Cai et al. ⁶⁸ foram feitos testes de incorporação de ésteres modificados a partir do óleo de soja residual utilizando 40 PCR dos plastificantes nas formulações e observou-se que houve a plastificação com redução da Tg de 63 °C para 15 °C, ao utilizar um monoéster com teor de epóxido igual a 2.

¹¹⁶ Semsarzadeh, M. A., Mehrabzadeh, M., and Arabshahi, S. S. (2002). Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized polyvinyl chloride-epoxidized soya bean oil. *European polymer journal*, 38(2), 351-358.

¹¹⁷ Hwang, H., Lee, J., Park, S. Y., Seo, Y., Kim, Y. M., Kim, J. K., and Moon, H. C. (2020). Mechanically robust and thermally stable electrochemical devices based on star-shaped random copolymer gel-electrolytes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, 233-240.

5.3.3 Dureza Shore A

A resistência que o material oferece à penetração se dá pela determinação da dureza e isto pode ser medido com o auxílio de um durômetro diretamente na superfície do corpo de prova. A eficiência do plastificante também pode ser avaliada em função da dureza, pois está associada à resistência a deformação e ao volume livre na matriz do PVC. Quanto maior a dureza, menor será o volume livre entre as cadeias poliméricas ⁴⁷. A Tabela 11 mostra os valores de dureza Shore A obtidas para os materiais plastificados deste trabalho.

Tabela 11: Valores de Dureza Shore A do PVC plastificado

	50DOCH	4010	2525	1040	50EPO	50CHD-EPO
Dureza (Shore A)	80 ± 2	83 ± 2	86 ± 1	88 ± 1	89 ± 2	84 ± 2

Fonte: Do autor, (2021).

Pelos dados é possível concluir que a dureza dos materiais aumenta com a inserção do EPO como plastificante, assim como acontece com a Tg, pois o EPO não consegue difundir na resina de PVC e, conseqüentemente, aumentar o volume livre entre as cadeias poliméricas. Estes dados estão de acordo com os resultados relatados por Rouane et al. ¹¹⁸, onde o aumento do teor de óleo de girassol epoxidado na matriz do PVC provocou um aumento da dureza, ou seja, tornou o PVC mais rígido. Os autores atribuíram esse aumento pelo fato do plastificante ocupar o volume intersticial livre entre as cadeias poliméricas plastificadas, diminuindo o volume livre entre elas.

O PVC plastificado com CHD-EPO apresentou dureza muito próxima do corpo de prova 2525, porém com uma Tg mais alta. Este fato pode estar relacionado com o que Rouane et al. ¹¹⁸ relataram em seu trabalho, onde o plastificante vegetal ocupou o volume intersticial das cadeias de PVC e assim aumenta a dureza superficial do PVC plastificado. Por isso, o 50EPO com a mesma Tg do 50CHD-EPO, apresentou uma dureza maior, o que corrobora com a afirmação anterior, sendo que o EPO por possuir cadeia maior e mais ramificada que o CHD-EPO, possui maior interação.

¹¹⁸ Rouane, A., Zerrouki, D., Aillerie, M., and Henni, A. (2020). Spectroscopic and mechanical properties of PVC plasticized by bio-plasticizer ESO. *Journal of Polymer Research*, 27(1), 1-8.

Feng et al.⁶⁵ plastificaram o PVC com ésteres vegetais do óleo de soja, sintetizados a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol, seguido da epoxidação e abertura do epóxido com ácido tereftálico, adípico e benzoico. Os autores produziram formulações de PVC utilizando 40PCR de plastificantes, e obtiveram diferentes filmes em que o menor valor dureza foi em torno de 93 Shore A, quando o éster que possui o anel benzênico foi empregado como plastificante. Esses valores são aproximadamente 10 unidades de dureza Shore A mais alto do que ao utilizar os ésteres sintetizados neste trabalho, e isto ocorrer pelo anel aromático ocupar maior volume entre cadeias gerando uma maior rigidez superficial do PVC.

5.3.4 Ensaio Mecânico de Tração

De acordo com Shah et al.¹¹⁹, a estrutura molecular do plastificante, apresenta influência direta sobre as propriedades mecânicas, como a diminuição do módulo de elasticidade e o aumento do alongamento na ruptura. Segundo o autor, a polaridade do plastificante aumenta a densidade de energia coesiva (intensidade das atrações intermoleculares), de modo que a maior polaridade do plastificante faz as cadeias de PVC unirem-se através das interações, diminuindo a mobilidade e, conseqüentemente, a flexibilidade do material. Portanto, a eficiência da plastificação se torna inversamente proporcional à energia de coesão, pois há maior facilidade de deslizamento das cadeias do polímero entre si.

A literatura relata que a presença de plastificante leva ao afastamento da rede polimérica, dando maior flexibilidade ao material e, conseqüentemente, levando a menor resistência à tração¹²⁰. No entanto, a quantidade total de plastificante no polímero pode promover poucas ou excessivas interações, entre a rede polimérica e o plastificante, modificando a flexibilidade dos corpos de prova plastificados¹²¹.

A Tabela 12 mostra as propriedades mecânicas das formulações de PVC. Em que, a tensão máxima (σ) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura e o alongamento na ruptura (ϵ), que corresponde o quanto o material pode se deformar, a

¹¹⁹ Shah, B. L., and Shertukde, V. V. (2003). Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(12), 3278-3284.

¹²⁰ Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., and Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 588-597.

¹²¹ Reis, L. C. B., de Souza, C. O., da Silva, J. B. A., Martins, A. C., Nunes, I. L., and Druzian, J. I. (2015). Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. *Food and Bioprocess Processing*, 94, 382-391.

partir do comprimento inicial até romper. O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) é um indicador da rigidez do filme, ou seja, quanto maior for o módulo, menor será deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão ¹²².

Tabela 12: Propriedades mecânicas dos compostos de PVC plastificados

	Tensão Máxima na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
50DOCH	14,4 ± 0,8	31 ± 4	215 ± 22
4010	14,1 ± 1,0	32 ± 2	221 ± 34
2525	14,8 ± 0,2	34 ± 2	268 ± 20
1040	14,3 ± 0,1	69 ± 1	231 ± 30
50EPO	14,2 ± 0,6	64 ± 2	227 ± 26
50CHD-EPO	14,5 ± 0,5	30 ± 3	255 ± 24

Fonte: Do autor, (2021).

Como visto nas análises de DMA e dureza, o aumento do teor de EPO provoca o aumento da Tg e da dureza, indicando uma menor plastificação em relação ao DOCH. Devido a isto, esperava-se que os compostos com maior teor de EPO apresentassem um menor alongamento na ruptura, porém isto não ocorre nos materiais testados.

A adição de EPO aumenta o módulo elástico sem causar uma variação significativa no alongamento na ruptura do material e na tensão máxima de ruptura, com destaque para o alongamento na ruptura da formulação com proporções iguais de DOCH e EPO (2525) que atingiu o valor mais alto (24% maior que 50DOCH). Já o 50CHD-EPO apresentou melhora nas propriedades mecânicas em relação ao 50DOCH, aumentando o alongamento na ruptura de 215 para 255%. Isto pode estar relacionado com a estrutura molecular do plastificante CHD-EPO, que por possuir uma estrutura maior com pontos de interação mais espaçados, permite um maior alongamento das cadeias poliméricas do PVC.

Os resultados mecânicos corroboram com os resultados de Tg e dureza, e assim pode-se afirmar que o EPO é eficiente somente até a proporção de 50% de substituição,

¹²² Callister, D. W., and Rethwisch, D. G. (2007). Magnetic properties. *Materials Science and Engineering, An Introduction, 7th Ed. ed. John Willey and Sons, Inc*, 19-56.

uma vez que, acima desse teor, os corpos de prova apresentam piora nos resultados e aumento da rigidez do material.

Rouane et al.¹¹⁸ utilizaram o óleo de girassol epoxidado (OGE) como plastificante para PVC em formulações, substituindo o ftalato de 2-dietilhexila de 10 até 30 PCR, e perceberam que conforme aumenta a quantidade de OGE na formulação, ocorre a diminuição da flexibilidade do material e o aumento da rigidez. Além disso, o alongamento na ruptura diminuiu de 3,32%, sem OGE, para 2,79% com 30 PCR de OGE. Os autores justificam estes valores pela diminuição do espaço intersticial entre as moléculas quando há a adição do plastificante vegetal.

5.3.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N₂)

A resina de PVC ao ser submetida ao aquecimento apresentou duas etapas de degradação como mostra a Figura 85 do Anexo 2. A primeira etapa, com perda de massa de 63%, refere-se à desidrocloração do PVC no intervalo de temperatura de 225 a 388 °C. O segundo processo de degradação com 26% de perda de massa, no intervalo de 388 a 549 °C é devido à formação de compostos aromáticos e alílicos ou degradação de hidrocarbonetos¹²³. Após a perda do cloreto de hidrogênio e quebra das ligações duplas, pode ocorrer a formação de ligações cruzadas na cadeia do polímero (aromatização) e isto explica o resíduo de 8,93%, atribuído à formação de carvão. Os termogramas dos materiais plastificados e as respectivas derivadas estão ilustrados na Figura 45.

¹²³ Severgnini, V. L. S. (2002). Estudo da degradação térmica do poli (cloreto de viníla-co-acetato de viníla-co-2-hidróxiopropil acrilato) e seus homopolímeros. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

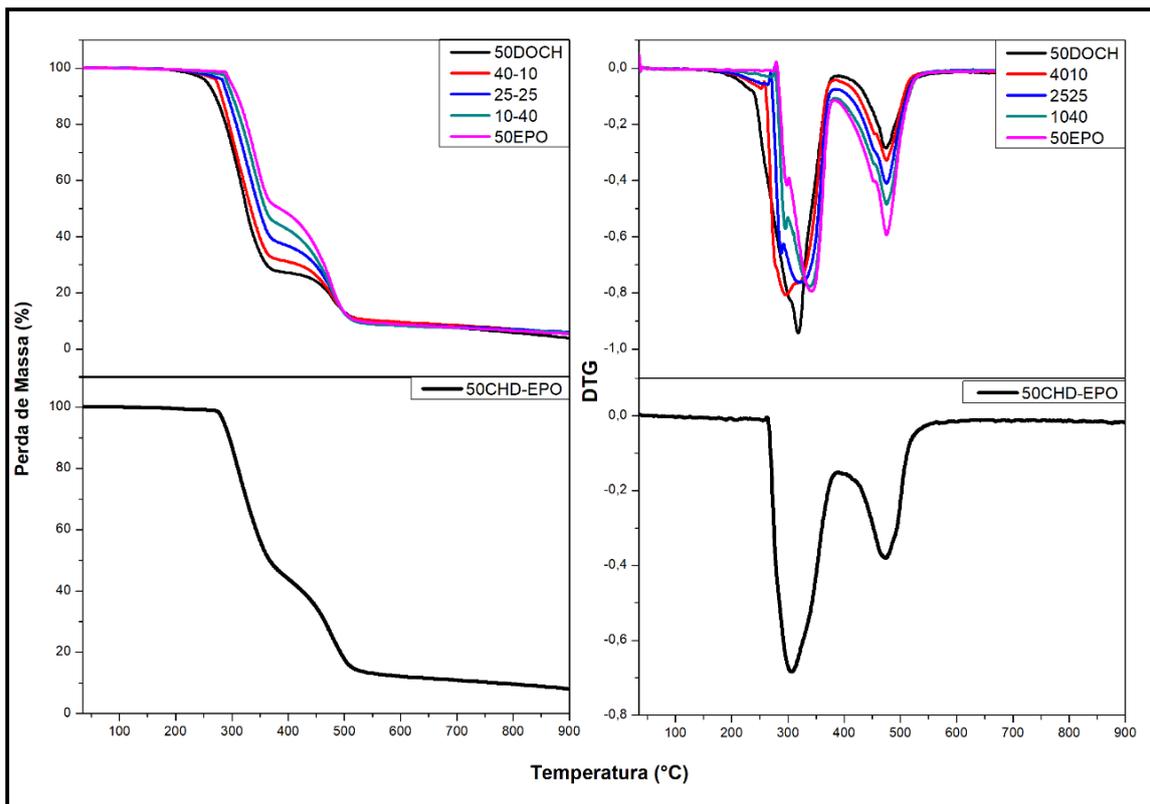


Figura 45: Curvas de TGA e DTG dos corpos de prova com plastificantes oleicos

Fonte: Do autor, (2021).

A Tabela 13 sumariza os dados obtidos nos termogramas de TGA, discriminando os valores de temperatura de degradação inicial (T_{inicial1} e T_{inicial2}) e da temperatura máxima de degradação em cada processo (T_{M1} e T_{M2}). Além disso, a tabela mostra a porcentagem de perda de massa em cada etapa.

Tabela 13: Dados de TGA dos compostos com CHD-EPO, DOCH, EPO

	T_{inicial1} (°C)	T_{M1} (°C)	Perda de Massa (%)	T_{inicial2} (°C)	T_{M2} (°C)	Perda de Massa (%)
Resina	238	318	63	381	477	25
50DOCH	230	319	67	372	473	17
4010	257	312	63	367	476	22
2525	264	329	57	372	475	28
1040	276	340	50	373	476	37
50EPO	278	341	47	367	473	43
50CHD-EPO	275	308	49	370	476	35

Fonte: Do autor, (2021).

Todas as formulações de PVC mantiveram o perfil de degradação apresentado pela resina pura (Figura 85-Anexo 1), com duas etapas de perda de massa bem definidas. Enquanto para o 50DOCH a estabilidade térmica diminuiu em relação ao PVC puro, para os corpos de prova formulados com bioplastificante, houve o aumento da estabilidade térmica inicial do primeiro processo, isto é, apresentaram um valor de $T_{inicial}$ superior a 238 °C. Comparando a resina PVC pura com 50EPO, foi observado o aumento de 40 °C da $T_{inicial}$, melhor que os resultados obtidos para plastificantes à base de óleo de mamona sintetizados por Fu et al³³. A T_{M1} aumenta à medida que o conteúdo de EPO aumenta e a T_{M2} permanece muito próximo da resina de PVC, confirmando que o plastificante age diretamente na perda de ácido clorídrico. Como descrito na literatura, os grupos epóxi podem absorver cloreto de hidrogênio degradado pela luz e calor, impedindo a decomposição contínua do PVC e prolongando sua vida útil²¹.

Ao comparar os compostos com 50 PCR de plastificantes puros, 50DOCH, 50EPO e 50CHD-EPO, nota-se que a formulação com CHD-EPO possui a temperatura inicial do primeiro estágio de degradação, $T_{inicial1}$, ligeiramente menor do que a formulação com 50EPO, mas ainda 45 °C maior em comparação com o 50DOCH. A menor estabilidade, em torno de 3 °C, apresentada pela amostra com bioplastificante CHD-EPO atribui-se, principalmente, por apresentar menor massa molar. Além disso, os dois bioplastificantes apresentam uma perda de massa praticamente igual, mas o 50CHD-EPO ainda mostra uma perda de massa 2% maior na primeira etapa de

degradação, mostrando a influência do teor de epóxido na liberação do HCl. O bioplastificante EPO, em 50 g, apresenta 0,150 mol de epóxido em sua estrutura já o CHD-EPO possui 0,136 mol de epóxido a cada 50 g do material.

Cai et al. ⁶⁸ relataram um aumento da estabilidade térmica de filmes de PVC com óleo de soja epoxidado em relação aos filmes preparados com DOP ou mesmo com monoéster diepoxidado derivado do óleo de soja. O PVC plastificado com o monoéster diepoxidado apresentou uma temperatura inicial de degradação de 282 °C e com o óleo de soja epoxidado, a $T_{inicial}$ foi de 271 °C. Pode-se concluir que, mesmo que o óleo de soja apresente maior número de epóxidos por molécula, o monoéster, por possuir uma cadeia linear, consegue difundir melhor nos espaços intermoleculares da molécula de PVC e com isso interagir mais efetivamente, retardando o início da degradação.

Neste trabalho, ao comparar o EPO e o CHD-EPO, fica claro que ambos agem da mesma maneira no PVC, porém o EPO consegue estabilizar mais a perda de HCl do PVC do que o CHD-EPO, o que mostra que neste caso o epóxido está agindo na perda de HCl.

5.3.6 Resistência à Migração

A polaridade e o teor de plastificante na formulação são de grande importância na determinação das taxas de exsudação de um plastificante, além do que o aumento da massa molar contribui para uma menor difusão aumentando a estabilidade química na matriz polimérica desde que haja uma boa interação entre o plastificante e o PVC ¹²⁴.

Nestas amostras foi realizado o teste de migração em *n*-heptano, que é empregado para simular o efeito de produtos gordurosos segundo a resolução 105 da ANVISA. Os dados obtidos estão demonstrados na Tabela 14 e referem-se à porcentagem de perda de massa dos compostos 50DOCH, 50EPO, 2525 e 50 CHD-EPO.

¹²⁴ Bernard, L., Cuff, R., Breyse, C., Decaudin, B., Sautou, V., and Armed Study Group. (2015). Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 485(1-2), 341-347.

Tabela 14: Porcentagem de perda de massa dos materiais imersos *n*-heptano

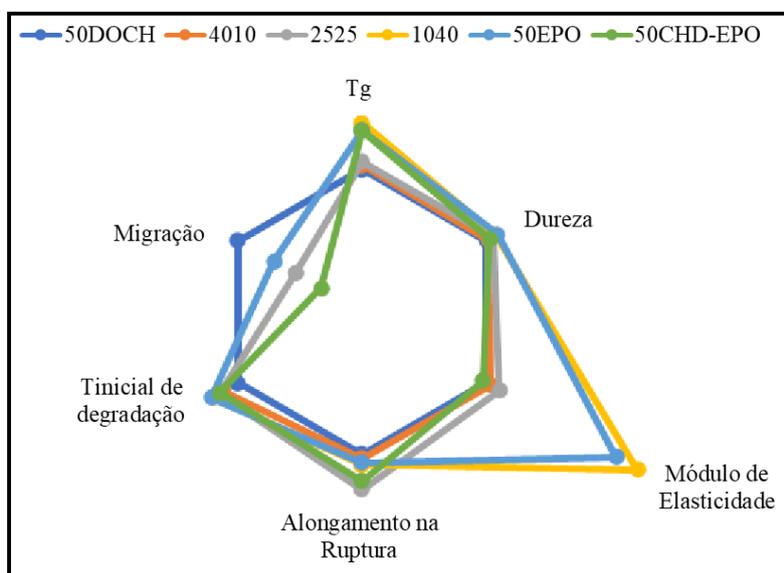
Corpo de Prova	Perda de Massa (%)
50 DOCH	19 ± 2
2525	10 ± 3
50 EPO	13 ± 2
50 CHD-EPO	6 ± 3

Fonte: Do autor, (2021).

O plastificante DOCH foi o mais extraído pelo solvente, uma vez que este composto possui uma estrutura menor, o que facilita sua migração. O plastificante EPO por ser mais polar e apresentar maior massa molar, apresentou um valor de extração menor, porém superior ao 50CHD-EPO, de menor massa molar.

5.3.7 Conclusão Parcial

A Figura 46 apresenta um comparativo entre todas as análises realizadas, normalizados pelos resultados do DOCH como padrão.

**Figura 46:** Comparativo das análises realizadas nos corpos de prova plastificados

Fonte: Do autor, (2021).

O gráfico mostra que 50CHD-EPO e o 2525 apresentaram as propriedades mais próximas ao plastificante comercial (50DOCH) com menor taxa de migração e maior

estabilidade térmica. As formulações com alto teor de EPO mostraram uma influência significativa no módulo de elasticidade do material, porém com maior módulo de Young, em decorrência da ineficiência da plastificação do EPO. A rigidez do material com maior teor de EPO, se deve a sua alta massa molar que ocupa um maior volume intersticial entre as moléculas de PVC. O CHD-EPO apresenta-se como bom plastificante para o PVC podendo substituir totalmente o DOCH, apresentando propriedades de plastificação, aumento da estabilidade térmica e dureza próxima do 50DOCH. Além desta formulação, também é possível fabricar corpos de prova através da substituição do DOCH com 50% de EPO, mantendo as propriedades de plastificação e aumentando a estabilidade térmica e o alongamento na ruptura.

5.4 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Plastificante Primário

Os derivados ricinoleicos utilizados nos testes de plastificação foram o TEPO, ANIL e HEX. O composto EHRO não foi analisado, pois a presença da insaturação (ausência do grupo epóxido) na cadeia não favoreceu a plastificação do PVC. O composto ANIS por apresentar viscosidade muito elevada e cor escura, também não foi avaliado.

Foram investigadas as formulações contendo 50PCR de cada plastificante, porém os filmes contendo 50PCR de TEPO e ANIL, após 24 horas, apresentaram uma alta taxa de exsudação e, por isso, realizou-se misturas dos derivados ricinoleicos com DOCH, para avaliar a substituição de 50% do plastificante petroquímico, através de formulações com 25PCR de DOCH e 25PCR do derivado ricinoleico.

Portanto, as análises térmicas e mecânicas para avaliação da plastificação com os derivados ricinoleicos, como plastificantes primários, foram realizadas apenas nos filmes 50DOCH, 50HEX, 2525TEPO, 2525ANIL, 2525HEX.

5.4.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 47 estão ilustrados os termogramas do segundo aquecimento, obtidos pela análise de DSC dos filmes.

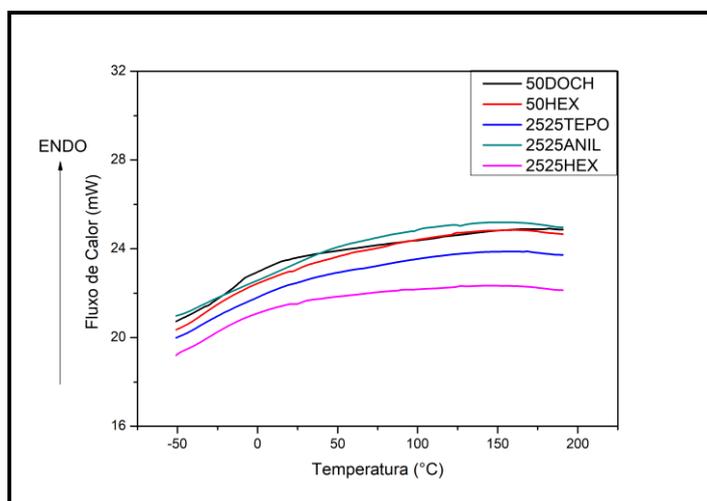


Figura 47: Curvas do segundo aquecimento do DSC dos filmes plastificados com derivados ricinoleicos e DOCH

Fonte: Do autor, (2021).

Nas curvas do segundo aquecimento do DSC não se observa o aparecimento da Tg da resina pura, em 86 °C, e não é observada a fusão do TEPO. O desaparecimento desses eventos indica que houve a plastificação do material. Entretanto, não é possível determinar claramente as transições vítreas das amostras de PVC plastificadas e, por isso, se torna necessário o uso do DMA para determinar a Tg do PVC plastificado.

5.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As curvas de $\tan\delta$ dos filmes apresentaram somente um pico, conforme mostrado na Figura 48, indicando que há homogeneidade da mistura e ocorreu a incorporação do plastificante pela resina de PVC³³. Todas as curvas apresentam o pico máximo em temperaturas inferiores a 86 °C (PVC puro) e os valores obtidos estão mostrados na Tabela 15.

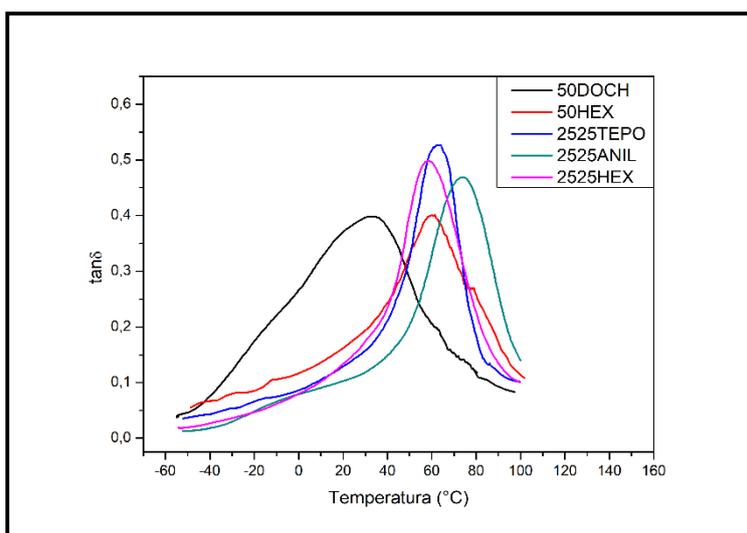


Figura 48: Curvas de $\tan\delta$ dos filmes com 50PCR de plastificante

Fonte: Do autor, (2021).

Tabela 15: Temperatura de transição vítrea dos filmes, determinada por DMA

	50DOCH	50HEX	2525TEPO	2525ANIL	2525HEX
Tg (°C)	33	58	62	73	59

Fonte: Do autor, (2020).

O filme contendo o plastificante DOCH apresentou a menor Tg, 33 °C, e o filme 2525ANIL a maior, confirmando que o ANIL não é um bom plastificante para o PVC.

O TEPO apresentou uma Tg muito próxima dos demais, sugerindo que houve a plastificação do PVC quando utilizado 50% deste derivado. O uso do plastificante HEX mostrou uma diminuição da Tg quando puro (50HEX), ou mesmo ao substituir 50% do DOCH (2525 HEX). Com isso pode-se afirmar que os derivados ricinoleicos podem plastificar o PVC, substituindo até 50% do DOCH, resultando na diminuição da temperatura de transição vítrea.

Ma et al.¹²⁵ realizaram a síntese de um poliéster a partir da esterificação do polioliol, a base de ricinoleato de metila, com anidrido acético (CPE), e aplicaram em formulações de PVC, para avaliar suas propriedades plastificantes, em comparação com o ftalato de dioctila (DOP). Os filmes com 40PCR de plastificante foram obtidos através da dissolução do PVC em THF. Os autores verificaram que a Tg utilizando o poliéster é menor que ao utilizar DOP e esta diferença se dá pelo maior volume livre conferido pelo polioliol sintetizado.

No trabalho de Tong et al.¹²⁶ o DMA foi utilizado para avaliar a capacidade plastificação do óleo de mamona hiper ramificado. Este produto foi obtido através de reações cruzadas entre o polioliol, obtido primeiramente, e moléculas do óleo de mamona. As curvas de DMA apresentaram apenas um pico de $\tan\delta$ demonstrando que a miscibilidade entre o PVC e o plastificante foi eficiente, apresentando um pico máximo em temperaturas que variaram de 24 a 46 °C, em ordem crescente de aumento do teor do éster na formulação (20PCR a 60PCR). Esta molécula, em menores concentrações, consegue interagir melhor com o PVC aumentando o volume livre facilitando o movimento intermolecular e assim, reduzindo a Tg.

5.4.3 Dureza Shore A

A dureza Shore A utiliza uma escala de 0 até 100, em que valores maiores significam durezas maiores e, embora a dureza da superfície não possa prever outras propriedades, ainda é um parâmetro muito utilizado para avaliar o desempenho do plastificante no PVC¹²⁷. De acordo com Coltro et al.¹²⁸, quanto maior a eficiência do

¹²⁵ Ma, Y., Song, F., Kong, Q., Li, Q., Jia, P., and Zhou, Y. (2020). Preparation and Performance of Bio-Based Polyol Ester from One-Pot Synthesis of Castor Oil as Nontoxic Poly (Vinyl Chloride) Plasticizer. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2101-2107.

¹²⁶ Tong, H., and Hai, J. (2019). Sustainable synthesis of bio-based hyperbranched ester and its application for preparing soft polyvinyl chloride materials. *Polymer International*, 68(3), 456-463.

¹²⁷ Gama, N., Santos, R., Godinho, B., Silva, R., and Ferreira, A. (2019). Triacetin as a secondary PVC plasticizer. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(6), 1294-1301.

plastificante menor será a sua dureza, pois o plastificante amacia o PVC, enfraquecendo as interações entre as cadeias poliméricas, através do aumento do volume livre ¹²⁹. Sendo assim, foi realizado o teste de dureza Shore A nos filmes e os resultados estão na Tabela 16.

Tabela 16: Medidas de dureza Shore A dos filmes.

Dureza (Shore A)	50DOCH	50HEX	2525TEPO	2525ANIL	2525HEX
	75 ± 3	73 ± 2	80 ± 1	85 ± 2	60 ± 1

Fonte: Do autor, (2021).

O filme 50DOCH, apresentou uma dureza de 75 Shore A e a mistura com TEPO e ANIL valores superiores, porém na mistura com HEX a dureza foi menor. O filme que utilizou o HEX puro, 50HEX, apresentou a mesma dureza do 50DOCH e ao utilizar a mistura de ambos a dureza diminuiu em 15 unidades. Como a dureza é utilizada como um parâmetro para a eficiência do plastificante, conclui-se que o HEX possui propriedades plastificantes quando utilizado sozinho e ainda mais pronunciada ao substituir 50% do DOCH. Estes resultados mostram que foi possível obter filmes mais macios, com 50 PCR de plastificante, do que no trabalho de Mehta et al. ¹³⁰ que obtiveram filmes com dureza de 95 Shore A. Os autores formularam filmes contendo 26PCR de DOP e 26PCR de um éster epoxidado derivado do óleo de mamona, totalizando 52 PCR de plastificante.

A diminuição da dureza, que ocorre quando há adição HEX, mostra que há um aumento do volume livre intermolecular, porém com uma Tg mais alta do que o 50DOCH. O aumento da Tg e diminuição da dureza acontece porque os derivados vegetais possuem mais centros de interação com o PVC, que faz com que ocorra a diminuição do movimento molecular, refletido no aumento da Tg. Porém, por ser uma molécula maior, facilita a penetração da ponteira do durômetro na superfície do corpo de prova.

¹²⁸ Coltro, L., Pitta, J. B., and Madaleno, E. (2013). Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, 32(2), 272-278.

¹²⁹ Unar, I. N., Soomro, S. A., and Aziz, S. (2010). Effect of various additives on the physical properties of polyvinylchloride resin. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 11(2), 7.

¹³⁰ Mehta, B., Kathalewar, M., and Sabnis, A. (2014). Diester based on castor oil fatty acid as plasticizer for poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), 40354.

5.4.4 Ensaio Mecânico de Tração

Os dados obtidos no ensaio mecânico de tração dos filmes estão discriminados na Tabela 17 e se mostraram semelhantes aos obtidos por Fu et al.³³. Os autores obtiveram os melhores resultados nos ensaios mecânicos ao plastificar o PVC com o óleo de mamona epoxidado e acilado, promovendo o aumento no alongamento e diminuição do módulo de elasticidade, semelhante aos obtidos com o HEX.

Tabela 17: Dados do ensaio mecânico de tração dos filmes

	Tensão Máxima na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
50DOCH	15,0 ± 0,5	17,0 ± 0,2	214,0 ± 2
50HEX	13,0 ± 0,5	38,0 ± 4	216,0 ± 5
2525TEPO	14,0 ± 0,2	62,0 ± 3	210,0 ± 0,5
2525ANIL	14,0 ± 0,4	92,0 ± 5	165,0 ± 4
2525HEX	16,0 ± 0,2	19,0 ± 0,2	225,0 ± 2

Fonte: Do autor, (2021).

Ao produzir um PVC flexível, objetiva-se que a amostra apresente um baixo módulo elástico e grande deformação, ou seja, quanto mais flexível for a amostra mais facilmente será deformada, apresentando o menor módulo de elasticidade com o maior alongamento⁷⁰. Além disso, o alongamento na ruptura ocorre através do alinhamento das cadeias, que será maior com os plastificantes de cadeias mais longas¹³¹.

O maior alongamento na ruptura foi obtido com a mistura de HEX e DOCH. A estrutura dos derivados vegetais, por ser mais linear e longa, confere ao material um maior alongamento antes de romper.

Por outro lado, o filme 2525 ANIL, apresentou o menor alongamento e o maior módulo de elasticidade, e apesar da estrutura linear, este derivado não interage bem com o PVC e deixa o filme mais rígido.

¹³¹ <https://poliuretanos.com.br/Cap8/812mecanicas.htm> Acessado em 15-01-21.

O plastificante TEPO confere propriedades intermediárias nos filmes em comparação com o HEX e o ANIL. Rodriguez et al.¹³² mencionam que a hidroxila do óleo de mamona pode prejudicar a interação com o PVC, e isso explica por que o HEX apresenta melhores propriedades que o TEPO.

Erythropel et al.¹³³ afirma em seu trabalho, que plastificantes com cadeias laterais maiores tendem a apresentar um bom potencial de plastificação, pois estas cadeias reduzem ainda mais as interações intermoleculares entre as cadeias de PVC. Em termos de elasticidade, também se destaca o plastificante HEX, que possui o menor módulo na formulação 2525 HEX. Feng et al.⁶⁵ obtiveram um alongamento na ruptura de até 422% utilizando plastificante de origem natural, em formulações com 40PCR de plastificante, sintetizado através da reação entre duas moléculas de riciloneato de metila com uma molécula de ácido benzóico e acilado com anidrido acético.

5.4.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N₂)

Os termogramas de TGA dos filmes com os plastificantes ricinoleicos estão demonstrados na Figura 49 e as curvas acompanham o mesmo perfil de degradação do PVC puro, apresentando dois processos de perda de massa.

¹³² Rodríguez, M. T., Garcia, S. J., Cabello, R., Suay, J. J., and Gracenea, J. J. (2005). Effect of plasticizer on the thermal, mechanical, and anticorrosion properties of an epoxy primer. *JCT research*, 2(7), 557-564.

¹³³ Erythropel, H. C., Shipley, S., Börmann, A., Nicell, J. A., Maric, M., and Leask, R. L. (2016). Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. *Polymer*, 89, 18-27.

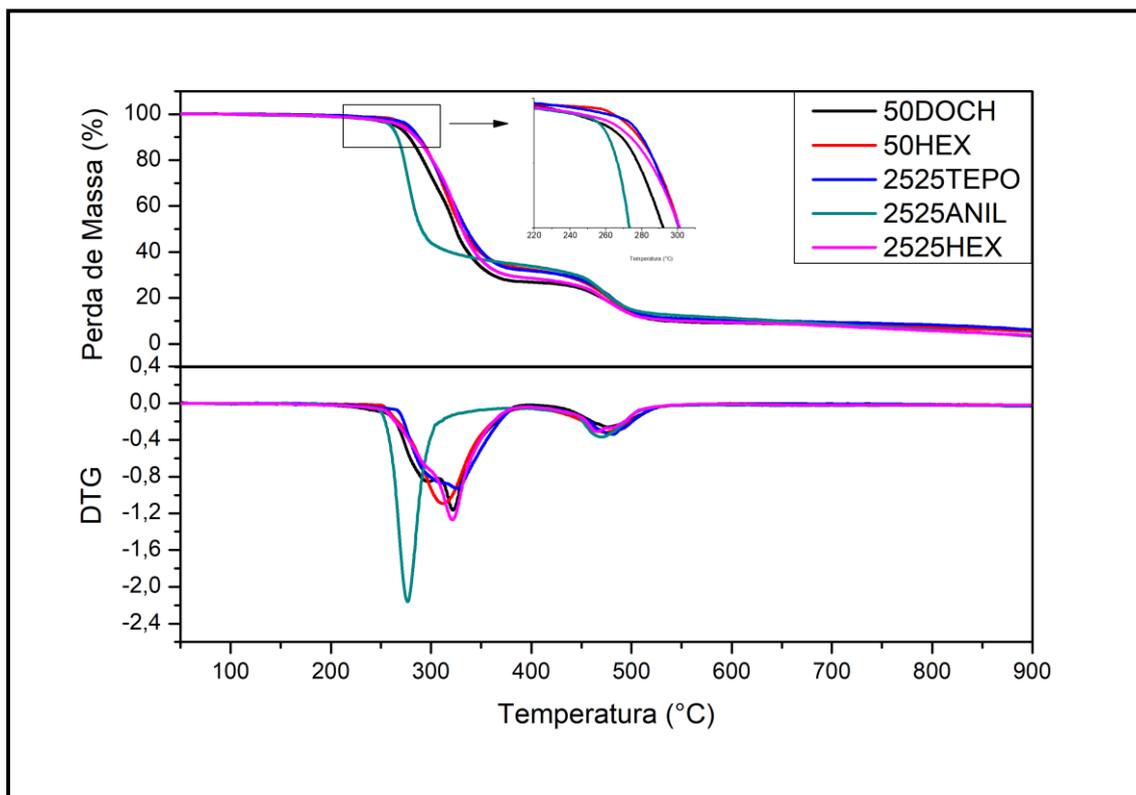


Figura 49: Termogramas de TGA dos filmes com 50PCR de plastificante

Fonte: Do autor, (2021).

A partir dos termogramas obteve-se as temperaturas de degradação inicial ($T_{inicial}$), de degradação máxima (T_M) e a perda de massa de cada processo de degradação dos filmes. A Tabela 18 sumariza estes dados e os dados de degradação da resina de PVC pura.

Tabela 18: Dados da análise de TGA dos filmes com 50PCR de plastificante

	$T_{inicial1}$ (°C)	T_{M1} (°C)	Perda de Massa (%)	$T_{inicial2}$ (°C)	T_{M2} (°C)	Perda de Massa (%)
Resina	238	318	63	381	477	25
50DOCH	230	319	67	372	473	17
50HEX	266	320	65	427	470	22
2525TEPO	268	311	65	436	470	21
2525ANIL	257	372	58	406	468	23
2525HEX	264	274	69	444	480	20

Fonte: Do autor, (2021).

A primeira perda de massa, que se inicia em 238 °C para a resina pura, ocorre em temperaturas maiores ao utilizar os bioplastificantes, fato que é esperado. O filme 2525TEPO apresentou a maior estabilidade térmica, com uma temperatura de degradação inicial de 268 °C, seguido do filme 50HEX e 2525HEX. O filme 2525ANIL apresentou temperatura inicial de degradação 19 °C mais alta que a resina pura, mas com uma taxa de degradação superior, por isso a curva possui um decaimento mais acentuado que as demais.

Guo-Dong et al.¹³⁴ também observaram uma curva mais acentuada no primeiro processo de degradação do PVC ao utilizar plastificantes nitrogenados, mostrando a influência do nitrogênio na perda da molécula de HCl. Este papel também é desempenhado pelo grupo epóxido nas moléculas, mas a presença do nitrogênio torna essa característica ainda mais evidente.

A segunda etapa de degradação, referente à decomposição da cadeia carbônica, acontece mais rapidamente na resina, pois o HCl liberado age como um catalisador na quebra da cadeia¹³⁵. Como os plastificantes atuam na liberação de HCl, a segunda degradação ocorre em $T_{inicial}$ maiores do que a resina, destacando o filme 2525 HEX o qual retardou o segundo processo de degradação em 73 °C. Este valor é o mesmo que o obtido para o filme com DOCH.

Chen et al.¹³⁶ sintetizaram um ftalato de diglicidila a base de óleo de rícino epoxidado e testaram como plastificante para PVC, em formulações com 50 PCR e compararam com filmes obtidos com DOP. Os termogramas obtidos apresentaram duas curvas de degradação, sendo que o filme com o éster vegetal apresentou uma degradação inicial 24 °C superior que ao utilizar o DOP. Os autores concluíram que esta estabilidade é melhorada devido ao aumento do teor de epóxido, além da estabilidade do anel benzênico na estrutura. Estes dados corroboram na conclusão de que os plastificantes vegetais aumentam a estabilidade térmica do PVC.

¹³⁴ Guo-Dong, F., Yun, H., Pu-You, J., Ma, Y., and Yong-Hong, Z. (2015). Influence of a nitrogen-containing oil-based plasticizer on mechanical, thermal stability and fire performance of plasticized poly (vinyl chloride) and study of its mechanism of flame retardancy with Py-GC/MS. *Industrial Crops and Products*, 77, 883-894.

¹³⁵ Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., and Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste management*, 48, 300-314.

¹³⁶ Chen, J., Liu, Z., Wang, K., Huang, J., Li, K., Nie, X., and Jiang, J. (2019). Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 136(9), 47142.

5.4.6 Resistência à Migração

A Tabela 19 apresenta os resultados de variação mássica dos filmes, em porcentagem, nos ensaios de migração em papel filtro e *n*-heptano.

Tabela 19: Perda mássica em porcentagem em diferentes meios

	Perda de Massa (%)	
	Papel Filtro	<i>n</i> -heptano
50DOCH	1,1 ± 0,2	13 ± 1,2
50HEX	1,0 ± 0,1	7 ± 0,7
2525TEPO	1,4 ± 0,1	16 ± 1,0
2525ANIL	3,0 ± 0,2	12 ± 1,3
2525HEX	1,2 ± 0,3	10 ± 1,5

Fonte: Do autor, (2021).

Devido à boa compatibilidade do HEX com o PVC, a sua migração é a menor dentre estes bioplastificantes. O DOCH possui uma boa interação com o PVC, porém devido à menor massa molar acaba migrando para o solvente com maior facilidade que o HEX. O aumento da massa molar é uma das estratégias utilizadas para diminuir a migração do plastificante¹³⁷. O ANIL é o plastificante que mais exsudou no papel filtro e com uma alta taxa de migração no solvente, comprovando a baixa compatibilidade com o PVC. Além disso, o TEPO também apresentou valor alto de exsudação, por não estar interagido fortemente com PVC e apresentar afinidade com o solvente. Esses dados demonstram novamente que o HEX possui uma boa compatibilidade com o PVC, pois além das outras propriedades, não migra da matriz, em grande quantidade, para as formulações testadas.

¹³⁷ Immergut, E. H., and Mark, H. F. (1965). Principles of plasticization.

5.4.7 Conclusão Parcial

A Figura 50 faz uma comparação dos resultados das análises obtidas para os filmes com 50 PCR de plastificantes derivados do ácido ricinoleico. Os valores foram padronizados utilizando o filme 50DOCH como normalizador.

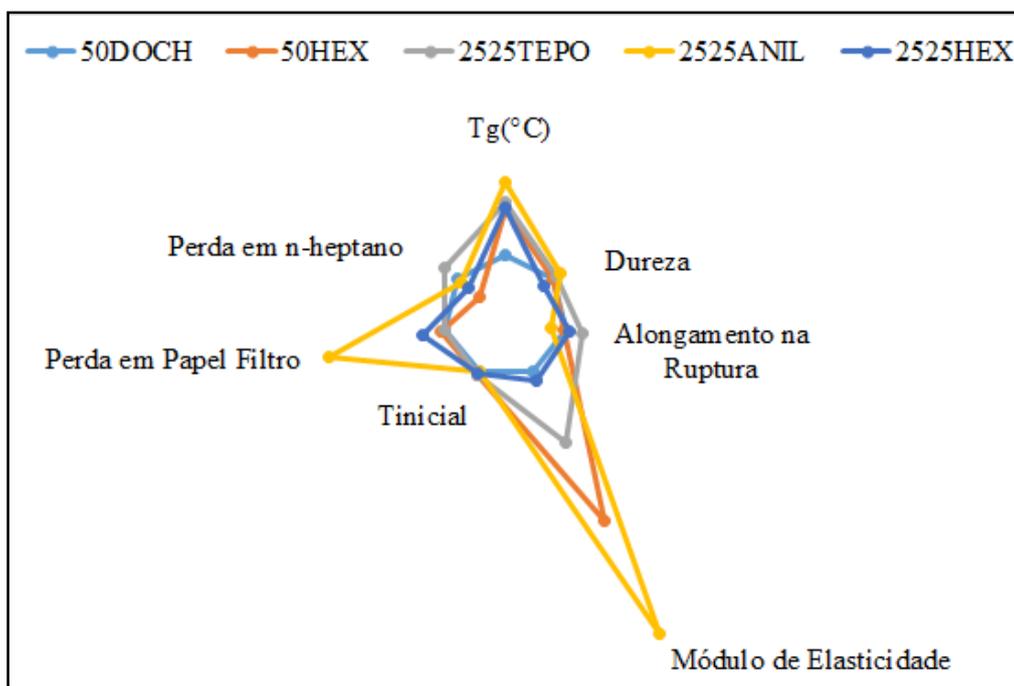


Figura 50: Comparação dos resultados obtidos para formulações com 50PCR

Fonte: Do autor, (2021).

No gráfico a propriedade que apresenta o maior desvio negativo em relação ao padrão 50DOCH, é a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade. Todos os filmes com os derivados ricinoleicos apresentaram Tg superior à obtida para o filme padrão e este parâmetro confirma que os plastificantes ricinoleicos não são tão eficientes na plastificação do PVC. Entretanto, estes derivados aumentam a elasticidade do material refletindo no aumento do alongamento na ruptura. Além disso, nota-se que a resistência a migração é uma característica bem acentuada nos plastificantes, onde o plastificante TEPO migra mais da matriz polimérica, provavelmente por não interagir bem com o PVC. Com base nestes resultados pode-se concluir que estes plastificantes não mostraram resultados muito promissores como plastificantes primários e por isso foram testados como plastificantes secundários, com a finalidade de verificar quais propriedades são melhoradas em relação ao uso do DOCH puro nas formulações.

5.5 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Plastificante Secundário

Os derivados ricinoleicos também foram testados como plastificantes secundários juntamente com o DOCH. As formulações utilizaram 50PCR de plastificante DOCH somado a 15 PCR do plastificante vegetal TEPO, ANIL ou HEX, totalizando 65PCR de plastificante. Esta diferença na quantidade de plastificante em relação ao 50DOCH deve ser considerada ao analisar as propriedades descritas a seguir.

5.5.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi realizada a análise de DSC dos filmes e não foi possível observar a transição vítrea, conforme mostrado na Figura 86 do Anexo 2. Portanto, a Tg foi obtida por DMA.

5.5.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

Através do DMA, foi possível concluir que as formulações apresentaram transição vítrea em temperaturas inferiores à da resina PVC pura (86 °C), e ainda menor do que os filmes obtidos com 50PCR de plastificante. As curvas do $\tan\delta$, obtidas pelo DMA, estão demonstradas na Figura 51.

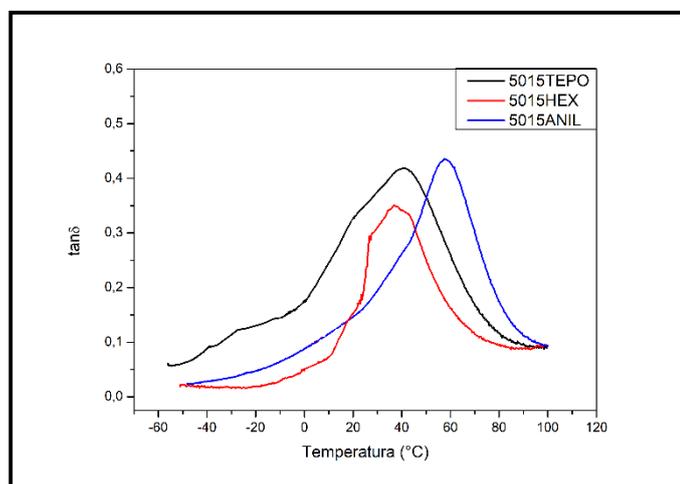


Figura 51: Curvas de $\tan \delta$ dos filmes com plastificante secundário TEPO, HEX e ANIL.

Fonte: Do autor, (2021).

Os filmes com o plastificante secundário TEPO e HEX apresentaram temperaturas de transição vítrea muito próximas do filme 50DOCH (33 °C), sendo que

os valores obtidos para o 5015TEPO e 5015HEX foram de 41 °C e 36 °C, respectivamente. Estes resultados mostram que não houve sinergismo entre os plastificantes a ponto de interferir nas interações do DOCH com o PVC, e os filmes continuaram com uma boa plastificação. Com o uso do ANIL, a Tg se mostrou mais alta, em 58 °C, mostrando que a molécula do ANIL influencia na plastificação, podendo até mesmo estar interagindo com o DOCH e o impedindo de plastificar o PVC com eficácia. Em vista disso, entre os três plastificantes testados, o HEX conferiu melhoria nas propriedades do composto de PVC.

O trabalho de Zhang et al.¹³⁸, onde utilizaram derivados do óleo de mamona fosfonados, descreve que houve o aumento da Tg proporcional ao aumento da adição de plastificante secundário. Os autores concluíram que as ligações entre o fósforo e a cadeia de PVC são muito fortes e isso diminui o movimento molecular da cadeia polimérica.

5.5.3 Dureza Shore A

O filme 50DOCH possui dureza de 75 Shore A e os filmes com os plastificantes secundários, apresentaram a redução deste valor para 65 ou 70, nos filmes 5015TEPO e 5015ANIL, respectivamente. A dureza do filme 5015HEX, foi a menor de todos com um valor de 54 Shore A. O abaixamento da dureza utilizando o HEX comprova que há uma interação efetiva entre ele e o PVC, facilitando a penetração da ponteira durante a medida da dureza. O HEX possui menos pontos de interação com o PVC e menor massa molar, e isto acaba influenciando no espaçamento das cadeias poliméricas. O ANIL, mesmo possuindo massa molar elevada, não consegue penetrar na resina e espaçar as moléculas e por isso apresenta a dureza mais alta entre estes filmes.

Bouchareb et al.¹³⁹ epoxidaram o óleo de girassol e testaram como plastificante secundário para PVC. Neste estudo os autores relataram que a inserção de maiores quantidades do óleo epoxidado, de 10 até 30 PCR, faz com que os filmes apresentem dureza cada vez menor. Com isso, concluíram que a alta massa molar do plastificante secundário provoca maior afastamento das cadeias poliméricas, diminuindo a dureza.

¹³⁸ Jia, P. Y., Bo, C. Y., Zhang, L. Q., Hu, L. H., Zhang, M., and Zhou, Y. H. (2015). Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 217-224.

¹³⁹ Bouchareb, B., and Benaniba, M. T. (2008). Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 3442-3450.

5.5.4 Ensaio Mecânico de Tração

Através dos dados obtidos no ensaio de tração mostrados na Tabela 20, percebe-se que os filmes com plastificante secundário apresentaram resultados melhores do que o filme padrão 50DOCH. Cabe ressaltar que estes filmes possuem 65PCR de plastificantes.

Todos os filmes apresentaram menor módulo de elasticidade, sendo que o HEX foi o que apresentou menor valor, em torno de 50% inferior ao filme padrão 50DOCH. Além disso o filme 5015HEX mostrou o maior alongamento na ruptura, corroborando os dados obtidos na dureza, indicando que este filme é realmente o mais flexível. O filme 5015ANIL, apesar de ter proporcionado uma diminuição do módulo de elasticidade apresentou menor alongamento na ruptura em relação ao 50DOCH e o 5015TEPO apresentou valores intermediários entre as duas formulações.

Tabela 20: Dados de ensaio de tração dos filmes 5015 com plastificante secundário

	Tensão Máxima na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
50DOCH	15,0 ± 0,5	17,0 ± 0,2	213,0 ± 2
5015TEPO	11,0 ± 0,4	10,0 ± 0,5	228,0 ± 2
5015ANIL	10,0 ± 0,5	13,0 ± 0,4	193,0 ± 2
5015HEX	10,0 ± 0,2	7,0 ± 0,1	276,0 ± 8

Fonte: Do autor, (2021).

Novamente, é possível concluir que o HEX age como um plastificante de PVC de forma eficiente, melhorando as propriedades mecânicas do filme em relação aos demais derivados ricinoleicos testados como secundários. Este efeito também foi observado por Gama et al.¹²⁷ ao adicionar triacetina como plastificante secundário nas formulações de PVC, em quantidades que variaram de 10 a 20 PCR, e como plastificante primário utilizaram diferentes ftalatos e óleo de soja (50PCR). Os testes de tração mostraram que houve redução da tensão máxima, aumento do alongamento na ruptura, bem como a diminuição do módulo de elasticidade do material. Os autores concluíram que isto ocorreu devido à eficiência do plastificante o qual favorece a mobilidade da cadeia polimérica sem enfraquecê-lo.

5.5.5 Análise Termogravimétrica em Atmosfera Inerte (TGA-N₂)

A estabilidade térmica do filme plastificado com DOCH foi comparada com os filmes que utilizaram os plastificantes secundários TEPO, ANIL e HEX. As curvas de TGA e DTG estão mostradas na Figura 52.

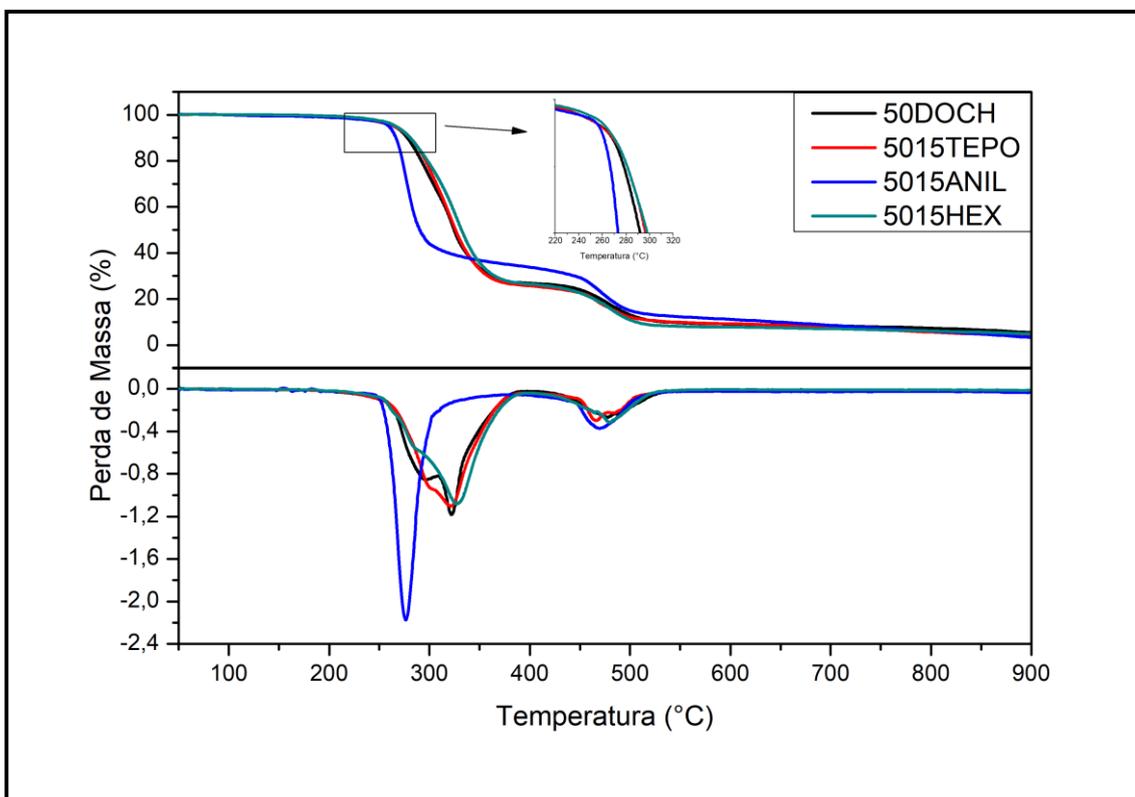


Figura 52: Curvas de TGA e DTG dos filmes com plastificantes secundários

Fonte: Do autor, (2021).

Pelos termogramas percebe-se que as composições com os derivados vegetais apresentam melhor estabilidade térmica que o 50DOCH, sendo que o 5015ANIL apresenta uma taxa de degradação maior no primeiro processo de perda — máximo da DTG — e uma perda menor de massa em relação à resina pura e aos demais compostos, indicando que o composto ANIL influencia na desidrocloração do PVC, uma vez que a primeira degradação se refere a perda de HCl.

Os filmes analisados iniciaram a degradação térmica em temperaturas maiores que a resina pura e na formulação com DOCH puro. A Tabela 21 mostra os dados de degradação retirados dos termogramas.

Tabela 21: Dados de TGA dos filmes com plastificante secundário

	Etapas de degradação					
	1°			2°		
	T_{inicial1} (°C)	T_{M1} (°C)	Perda de Massa (%)	T_{inicial2} (°C)	T_{M2} (°C)	Perda de Massa (%)
Resina	238	318	63	381	477	25
50DOCH	230	319	67	474	473	17
5015TEPO	258	325	73	428	466	17
5015ANIL	252	289	58	444	469	32
5015HEX	259	331	72	428	479	30

Fonte: Do autor, (2021).

Os dados obtidos também estão de acordo com os apresentados por Bouchoul et al. ¹⁴⁰ onde houve um aumento da temperatura de degradação dos filmes plastificados com óleo de girassol epoxidado ou com seus ésteres. Os autores ainda relataram que houve a diminuição da perda de massa com o aumento da quantidade de plastificante na formulação. A perda menor de HCl na primeira degradação, para os autores, foi de 67% ao utilizar 30PCR de plastificante secundário, totalizando 60PCR no total. Enquanto neste trabalho a perda de massa na primeira degradação foi 9% inferior, comparada à resina, com a adição de 15PCR de plastificante ANIL.

5.5.6 Resistência à Migração

A Tabela 22 mostra a perda de massa dos filmes, em porcentagem, nos ensaios realizados em papel filtro e *n*-heptano.

¹⁴⁰ Bouchoul, B., Benaniba, M. T., and Massardier, V. (2017). Thermal and mechanical properties of bio-based plasticizers mixtures on poly (vinyl chloride). *Polímeros*, 27(3), 237-246.

Tabela 22: Perda de massa em n-heptano e papel filtro

	Perda (%)	
	Papel Filtro	<i>n</i> -heptano
50DOCH	1,1 ± 0,5	13,0 ± 1
5015TEPO	1,4 ± 0,5	15,0 ± 2
5015ANIL	1,7 ± 0,5	17,0 ± 1
5015HEX	1,2 ± 0,5	14,0 ± 2

Fonte: Do autor, (2021).

Dentre estes filmes, o plastificante que apresentou maior exsudação da matriz polimérica, em ambos os meios testados, é o plastificante ANIL. Isto corrobora com os demais resultados, uma vez que o ANIL não é um bom plastificante para o PVC, migrando para superfície do corpo de prova produzido. O TEPO, também apresenta migração no filme devido à sua baixa compatibilidade com o PVC. O HEX mesmo tendo maior afinidade com o solvente n-heptano, foi o que apresentou menor exsudação, pois este plastificante mostrou uma boa compatibilidade com o PVC e assim sua migração é menor.

5.5.7 Conclusão Parcial

A Figura 53 mostra um comparativo entre as principais análises realizadas nos filmes e os dados estão normalizados pelos valores obtidos para o 50DOCH.

Pelo gráfico conclui-se que os derivados ricinoleicos testados agiram como plastificante secundário no PVC. O TEPO e o HEX conferiram ao material uma melhoria nas propriedades mecânicas, como a diminuição do módulo de elasticidade e o aumento no alongamento na ruptura. Além disso, os derivados ricinoleicos diminuíram a dureza dos filmes e, com exceção do 5015ANIL, as Tg estão muito próximas do filme 50DOCH.

Com isso, fica evidente que o filme 5015HEX e 5015TEPO apresentam melhoria nas propriedades dos filmes de PVC. Sendo assim, o TEPO e o HEX auxiliam o DOCH na plastificação do PVC.

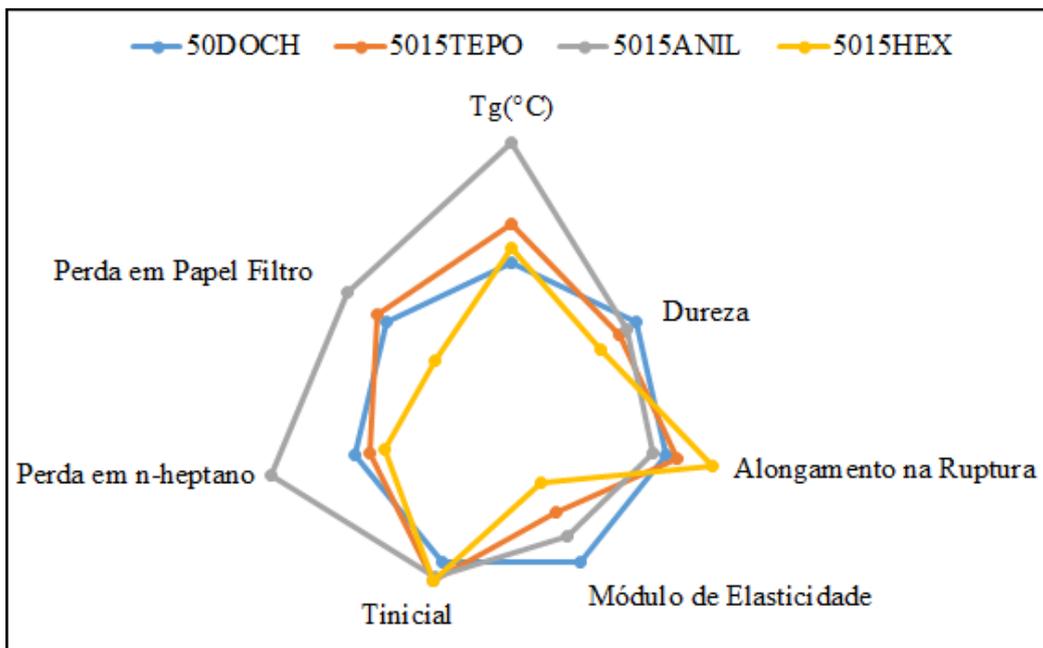


Figura 53: Comparativo das análises dos filmes 5015 com o 50 DOCH

Fonte: Do autor, (2021).

5.6 Aplicação dos Derivados Ricinoleicos como Biolubrificantes

Dois dos derivados ricinoleicos sintetizados neste trabalho, EHRO e TEPO, já foram avaliados como precursores na síntese de biolubrificantes por Rios et al.⁷⁴, por isso, não serão completamente discutidos nesta seção. Porém, serão citados como referência na comparação com os resultados obtidos para os derivados ANIL, ANIS e HEX.

5.6.1 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez é fundamental para os biolubrificantes, uma vez que a presença de ácidos induz à corrosão dos metais¹⁰⁴. De acordo com Rios et al.¹⁴¹, o índice de acidez está ligado à conservação do óleo e seu grau de pureza, sendo que altos valores contribuem para a não utilização deste material na lubrificação de peças metálicas. O índice de acidez corresponde ao número de mg de KOH necessário para neutralizar 1 g da amostra de óleo e foi calculado de acordo com a Equação 2, mostrada na seção experimental e apresentado na Tabela 23.

Tabela 23: Índice de acidez dos derivados TEPO, ANIL, ANIS e HEX

	EHRO	TEPO	ANIL	ANIS	HEX
Índice de Acidez (mg KOH/g)	24,0 ± 0,3	11,0 ± 0,5	8,0 ± 1,0	7,2 ± 0,9	23,0 ± 1,2

Fonte: Do autor, (2021).

Os compostos que possuem amina em sua composição apresentaram os menores índices de acidez e isto já esperado devido ao caráter intrínseco de basicidade das aminas¹⁴². Já o composto HEX apresenta um índice de acidez mais alto que o TEPO, mas equivalente ao EHRO. Estes dados mostram que a adição do epóxido torna o composto menos ácido, mas a acilação deste, o torna ácido novamente. A partir destes dados, podemos concluir que a adição da amina torna o composto mais básico, e isto é desejável para os biolubrificantes.

¹⁴¹ Rios, Í. C. (2015). Estudo da influência estrutural nas propriedades Físico-Químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo da mamona (*Ricinus communis*). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

¹⁴² Lamoureux, G., and Arias-Álvarez, C. Grids II: Aromatic Acidity and Basicity. *Educación Química*, 32(1), 45-57.

5.6.2 Viscosidade Dinâmica, Cinemática e Índice de Viscosidade

A viscosidade é umas das medidas mais importantes para os lubrificantes. A alta viscosidade indica que a película lubrificante é espessa e uma baixa viscosidade sugere uma película mais fina ⁸⁰. A viscosidade deve ser alta o suficiente para formar uma boa película entre as partes móveis.

A maioria das aplicações industriais dos biolubrificantes requer que a viscosidade varie de 5 até 15 cSt a 100 °C ¹⁴³. Os derivados ricinoleicos testados ficaram dentro desta faixa de valor, como mostra a Tabela 24.

Tabela 24: Dados de viscosidade e densidade dos derivados do óleo de mamona

	Viscosidade Cinemática (cSt)		Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Índice de Viscosidade
	40 °C	100 °C		
EHRO	25,6	4,4	60,3	69,1
TEPO	55,3	7,3	155,2	90,4
ANIL	172,4	11,4	800,3	15,6
ANIS	199,0	11,9	996,7	1,0
HEX	27,6	5,0	69,1	108,0

Fonte: Do autor, (2021).

Os lubrificantes possuem duas classificações de acordo com a viscosidade apresentada à 100 e a 40 °C: a Tabela SAE (Society of Automotive Engineers ¹⁴⁴), que utiliza as viscosidades a 100 °C e a Tabela ISO VG ¹⁴⁵, que é uma norma padronizada internacionalmente e utiliza a viscosidade na temperatura de 40 °C, que é a temperatura de funcionamento de máquinas industriais. Os dados de viscosidade de cada uma destas classificações estão detalhados na Tabela 27 do Anexo 3.

Pela classificação SAE, os óleos EHRO, TEPO e HEX são classificados como 10w e os aminados, ANIL e ANIS, classificam-se como 30w. Na classificação ISO-VG somente o ANIS atende os parâmetros de classificação.

¹⁴³ Bart, J. C., Gucciardi, E., and Cavallaro, S. (2012). *Biolubricants: science and technology*. Elsevier.

¹⁴⁴ <https://wiki.anton-paar.com/en/sae-viscosity-grades/> Acessado em: 17-11-20.

¹⁴⁵ <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/classificacao-de-viscosidade-iso/> Acessado em: 17-11-20.

O índice de viscosidade, designado IV, é uma escala que indica as mudanças da viscosidade do óleo em relação à temperatura. Por isso é um parâmetro importante para classificação de lubrificantes. Quanto maior o índice de viscosidade, mais estável é o comportamento do fluido. Isto é uma característica muito desejável, inclusive em fluidos de usinagem, que trabalham sob condições extremas de temperatura ¹⁴⁶.

A substituição do grupo -OH pelo grupo -OC₆H₁₄, no composto acilado HEX, conduz a uma diminuição da viscosidade em relação ao composto TEPO. O HEX também apresenta maior índice de viscosidade, ou seja, sofre menor influência durante a variação de temperatura. Com isto, infere-se que a hidroxila influencia diretamente no comportamento de escoamento do material, uma vez que a presença dela faz com que haja mais interações moleculares dificultando a movimentação das cadeias.

Os compostos ANIL e ANIS, que através da abertura do epóxido, introduziu-se um grupo amino do tipo NH-Ar e mais um grupo -OH na estrutura molecular, apresentaram um aumento drástico na viscosidade (superior a 100%), em relação ao TEPO. No caso do ANIS esse aumento foi ainda maior, pois a presença da metoxila faz com que haja mais um ponto de interação entre as moléculas. Entretanto, o valor do IV para o derivado amino funcionalizado ANIL foi de 15,6 (ANIL) indicando baixa estabilidade nas diferentes temperaturas, assim como o derivado ANIS.

Geethanjali et al. ³⁴ sintetizaram o ricinoleato de 2-etilhexila acilado com anidrido hexanóico, o qual é o mesmo utilizado neste trabalho -ACIHEX- como precursor do produto epoxidado. O valor da viscosidade cinemática, a 100 °C, obtida foi de 3,77 cSt, menor que para o produto epoxidado, que apresentou a viscosidade de 5,04 cSt. Este dado evidencia que a presença do anel oxirânico na molécula faz com que ocorram mais interações intermoleculares, as quais dificultam o escoamento da molécula resultando no aumento da viscosidade. Este composto apresentou um índice de viscosidade de 155, indicando menor variação da viscosidade nas diferentes temperaturas, ao comparar com o composto HEX que apresentou um IV de 108.

¹⁴⁶ Sharma, B. K., Adhvaryu, A., Liu, Z., and Erhan, S. Z. (2006). Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(2), 129-136.

5.6.3 Massa Específica (Densidade)

A massa específica dos óleos é um fator relevante, pois os motores são projetados para operar com determinado volume de combustível, com isso a variação da densidade influencia diretamente na quantidade de combustível injetado, podendo resultar na combustão incompleta e consequente emissão de poluente ¹⁴⁷.

Todas as amostras apresentam valores de densidade semelhantes, condizendo com a massa molar obtida por espectrometria de massas. Sendo que a menor densidade é a do composto TEPO e a maior para o ANIL, ou seja, para um mesmo volume de amostra este composto irá possuir maior quantidade de massa do que o HEX. Estes valores estão representados na Tabela 25. Os compostos EHRO e TEPO, sintetizados por Rios et al. ¹⁴¹, apresentaram os mesmos valores de densidade deste trabalho.

Tabela 25: Massa específica dos biolubrificantes

	EHRO	TEPO	ANIL	ANIS	HEX
Densidade 20 °C (g/cm³)	0,90	0,94	0,98	0,98	0,96

Fonte: Do autor, (2021).

5.6.4 Estabilidade Oxidativa

Os óleos vegetais possuem pouca estabilidade à oxidação devido à presença do hidrogênio- β , que são suscetíveis ao ataque de radicais livres levando à degradação das moléculas e formação de compostos polares ¹⁴⁸. Para verificar a estabilidade oxidativa dos compostos foi realizada a análise de TGA em atmosfera oxidante (ar sintético), e as curvas de TGA e DTG estão mostradas na Figura 54.

¹⁴⁷ Arruda, T. B. M. G. (2014) Obtenção e caracterização de bioprodutos de interesse comercial a partir de gergelim. Dissertação de Mestrado, Universidade do Ceará, Brasil.

¹⁴⁸ Aluyor, E. O., Obahiagbon, K. O., and Ori-Jesu, M. (2009). Biodegradation of vegetable oils: A review. *Scientific Research and Essays*, 4(6), 543-548.

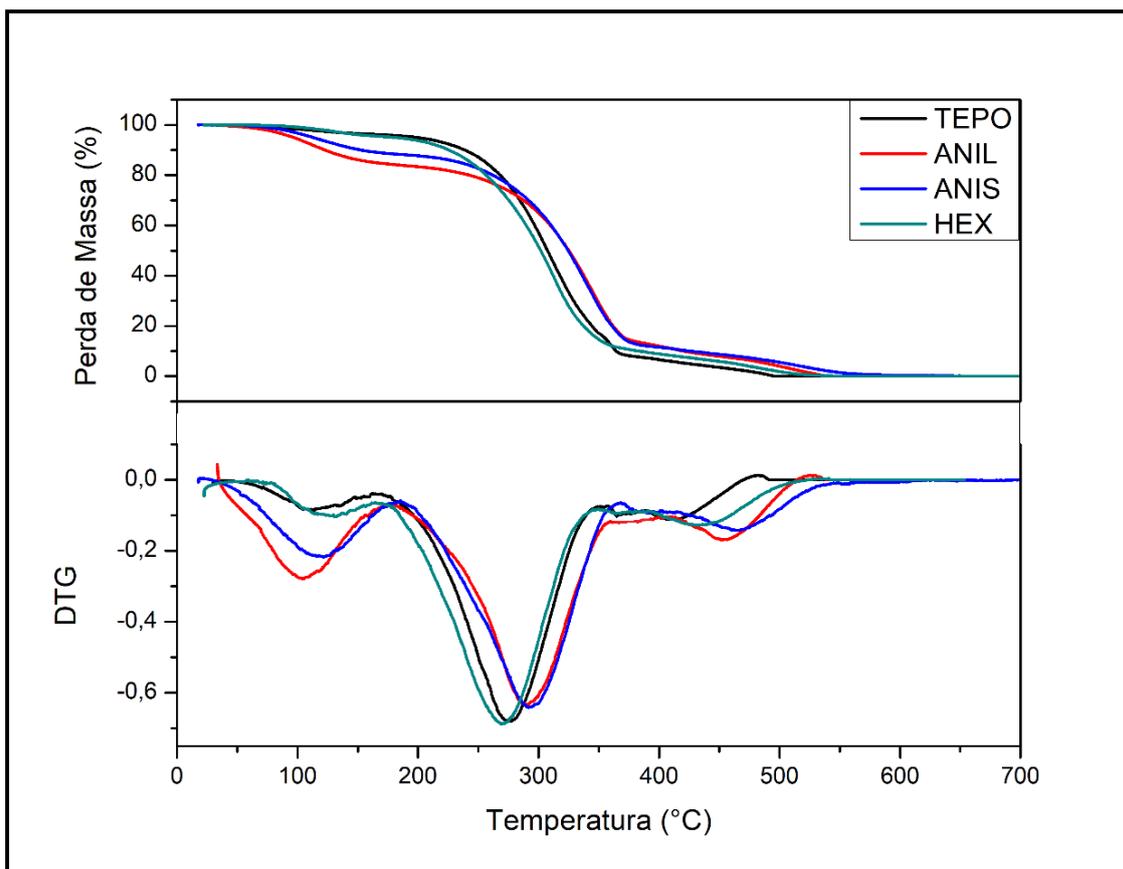


Figura 54: Curvas de TGA e DTG dos derivados ricinoleicos

Fonte: Do autor, (2021).

A análise das curvas de TGA mostrou um comportamento semelhante para todos os óleos, sendo que a perda de massa em temperaturas menores de 200 °C é atribuída a voláteis presentes na amostra ¹⁴⁹. Os compostos modificados com amina aromática apresentaram essa primeira perda de massa mais significativa, podendo estar relacionada a presença de amina não reagida. A Tabela 26 mostra os dados de degradação inicial ($T_{inicial}$) e temperatura de degradação máxima (T_M) para cada evento térmico que ocorre após 200 °C, além da respectiva porcentagem de perda de massa.

¹⁴⁹ Ferreira, E. N., Arruda, T. B. M. G., Rodrigues, F. E. A., Arruda, D. T. D., da Silva Júnior, J. H., Porto, D. L., and Ricardo, N. M. P. S. (2019). Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel–Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. *Fuel*, 245, 398-405.

Tabela 26: Dados de TGA dos óleos TEPO, ANIL, ANIS e HEX.

	Estágios de degradação					
	2°			3°		
	T _{inicial} (°C)	T _{M2} (°C)	Perda de Massa (%)	T _{inicial} (°C)	T _{M3} (°C)	Perda de Massa (%)
TEPO	223	277	89	367	411	6
ANIL	255	289	66	382	451	13
ANIS	240	294	73	386	465	12
HEX	216	271	81	358	436	11

Fonte: Do autor, (2021).

Conforme esperado, todos os compostos apresentaram T_{inicial} de perda massa inferior à obtida em atmosfera inerte (Tabela 9), pois em atmosfera oxidante a presença do oxigênio induz a degradação da cadeia carbônica. Entretanto, todos os compostos apresentaram temperaturas de degradação inicial superior a 200 °C, o que é um parâmetro de boa estabilidade térmica¹⁴⁹. Os compostos amino funcionalizados (ANIL e ANIS) apresentaram maior estabilidade oxidativa, devido ao efeito antioxidante da amina aromática³⁰. Além disso, o composto que não apresenta hidroxilas livres HEX se mostrou menos estável que o TEPO, apresentando uma temperatura de degradação inicial menor.

Rios et al.⁷⁴ avaliaram a estabilidade oxidativa do TEPO modificado por abertura de anel com água e butanol, os quais apresentaram temperaturas iniciais de degradação de 251 e 233 °C, respectivamente. Ao comparar o T_{inicial} destes óleos, com o ANIL e ANIS, podemos inferir que houve o aumento da estabilidade oxidativa ao utilizar aminas na abertura do epóxido.

5.6.5 Ponto de Fluidez (*Pour-Point*)

O ponto de fluidez dos biolubrificantes podem ser estimados a partir das análises de DSC, conforme discutido anteriormente. Nas curvas de DSC do segundo aquecimento dos óleos TEPO, ANIL, ANIS e HEX, mostradas na Figura 39 (Seção 5.2.2.2), apenas o TEPO apresentou uma temperatura de fusão em -44 °C. Os demais óleos não apresentaram nenhum tipo de transição de primeira ordem na faixa de

temperatura analisada mostrando que os mesmos podem ser utilizados de -50 até 120 °C sem que haja cristalização do composto.

O aparecimento do ponto de fusão para o TEPO pode ser explicado pela maior massa molar e linearidade da cadeia, uma vez que essas características facilitam o empacotamento molecular favorecendo a cristalinidade do material. A inserção de ramificações na cadeia, gera aumento do volume livre e irregularidades que dificulta a aproximação das cadeias impedindo a cristalização do material, como observado para os derivados ANIL, ANIS e HEX ¹⁰⁸.

Marques et al. ¹⁵⁰ realizaram a abertura do anel epóxido do éster oleato de octila, com álcoois cíclicos e lineares reportando que o ponto de fluidez dos biolubrificantes sintetizados ficaram entre -3 e 3 °C. Já o éster epoxidado apresentou um ponto de fluidez na temperatura de -15 °C, ou seja, a abertura do epóxido influência nas propriedades de fluidez do material, aumentando a força das interações moleculares e, conseqüentemente, a temperatura de fusão. Isto não acontece para os compostos aminados, pois a estrutura aromática dificulta a interação molecular.

5.6.6 Análise de Corrosividade

Para avaliar as propriedades corrosivas dos biolubrificantes sintetizados foi realizado o teste de corrosividade. Este teste compreende a determinação da corrosão em uma lâmina de cobre, através da comparação com um padrão de cores (Figura 55) fornecido pela norma ASTM D130 ¹⁵¹.

¹⁵⁰ Marques, J. P. C., Rios, Í. C., Parente Jr, E. J., Quintella, S. A., Luna, F. M. T., and Cavalcante Jr, C. L. (2020). Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks via Epoxidation Process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 97(4), 437-446.

¹⁵¹ ASTM, D. (2004). 130-04. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. *Annual Book of Standards*.

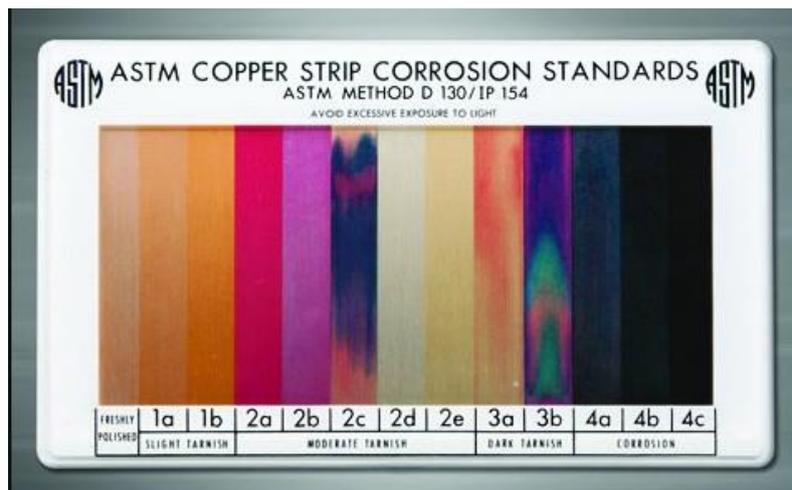


Figura 55: Padrão de cores para comparação da corrosividade ao cobre
 Fonte: Do autor, (2021).

O grau de corrosividade é atribuído de acordo com a maior semelhança das cores obtidas com o padrão da norma. Segundo este método, o grau de corrosividade cresce da esquerda para a direita, sendo classificados os graus de corrosão como 1a até 4c, onde 1a refere-se ao valor menos corrosivo e 4c mais corrosivo.

Sendo assim, as lâminas de cobre foram mergulhadas nos biolubrificantes ANIL, ANIS e HEX, lavadas e obtidas conforme Figura 56. As lâminas de cobre após o período de análise foram inspecionadas quanto a variação da cor.

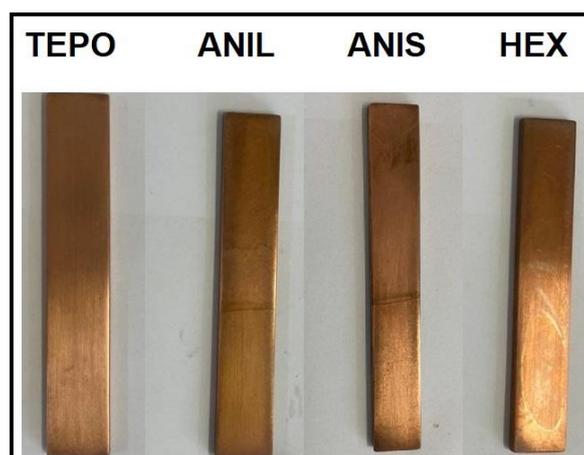


Figura 56: Lâminas de cobre após o período de análise.

Fonte: Do autor, (2021).

Percebeu-se que para todas as amostras de óleos lubrificantes testadas, as lâminas apresentaram pouquíssima variação da cor em relação a lâmina de cobre recém

polida. Este resultado enquadra as amostras na designação de corrosividade 1a, o que representa um baixo grau de corrosividade.

Kamalakar et al.¹⁵² avaliaram os ésteres lubrificantes, derivados do óleo de seringueira, e todas as amostras exibiram valores de corrosão de cobre de 1a. Padmaja et al.¹⁵³ reportaram a síntese de ésteres lubrificantes com o ácido 10-undecenóico e também obteve o padrão de corrosividade de seus produtos 1a. Pathmasiri et al.¹⁵⁴ testaram a corrosividade ao cobre do óleo de mamona, do óleo de palma e de blendas entre os dois óleos e todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de baixa corrosividade 1a.

5.6.7 Análise Tribológica

Um dos requisitos mais importantes para selecionar um lubrificante é verificar se atende aos requisitos de lubrificação, também em seu aspecto tribológico. O desempenho tribológico dos lubrificantes diz respeito a lubricidade, fricção e desgaste. De um modo geral, a lubricidade está associada a capacidade de formação da camada de lubrificação, denominada tribofilme, em superfícies deslizantes. A alta lubrificação reduz o contato direto das superfícies, diminuindo o atrito e a perda de energia¹⁵⁵.

Apesar do índice de viscosidade ser maior para o derivado HEX, este não pode ser testado no tribômetro, pois não havia material suficiente, por isso apenas os óleos-base EHRO, ANIS e ANIS foram testados e os resultados serão mostrados a seguir. Para comparação foi utilizado o lubrificante comercial NH-140, da Lubrax, que é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos. Este lubrificante foi escolhido por ter a viscosidade semelhante aos biolubrificantes ANIL e ANIS, 135 cSt a 40 °C.

Como descrito anteriormente, um bom lubrificante é aquele capaz de reduzir o coeficiente de atrito gerando o menor desgaste possível. A redução do atrito faz com que o calor seja retirado do meio, economizando energia e a diminuindo o desgaste

¹⁵² Kamalakar, K., Rajak, A. K., Prasad, R. B. N., and Karuna, M. S. L. (2013). Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: a potential source for hydraulic oils. *Industrial Crops and Products*, 51, 249-257.

¹⁵³ Padmaja, K. V., Rao, B. V., Reddy, R. K., Bhaskar, P. S., Singh, A. K., and Prasad, R. B. (2012). 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 237-240.

¹⁵⁴ Pathmasiri, T. K. K. S., Perera, G. I. P., and Gallage, R. (2019). Investigation of palm-castor oil blends as base stocks of bio-lubricants for industrial applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-21.

¹⁵⁵ Amiri, M., and Khonsari, M. M. (2010). On the thermodynamics of friction and wear—a review. *Entropy*, 12(5), 1021-1049.

fazendo com que a longevidade do equipamento seja prolongada ⁸⁰. Bowden e Tabor ¹⁵⁶ descobriram que alguns óleos vegetais produzem bons biolubrificantes com baixo coeficiente de atrito (COF), mas fornecem uma alta taxa de desgaste.

Por isso, o teste tribológico *four balls* foi utilizado para medir o coeficiente de atrito e o tamanho da cicatriz de desgaste deixada nas esferas durante o ensaio dos óleos. A variação do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio é apresentada na Figura 57.

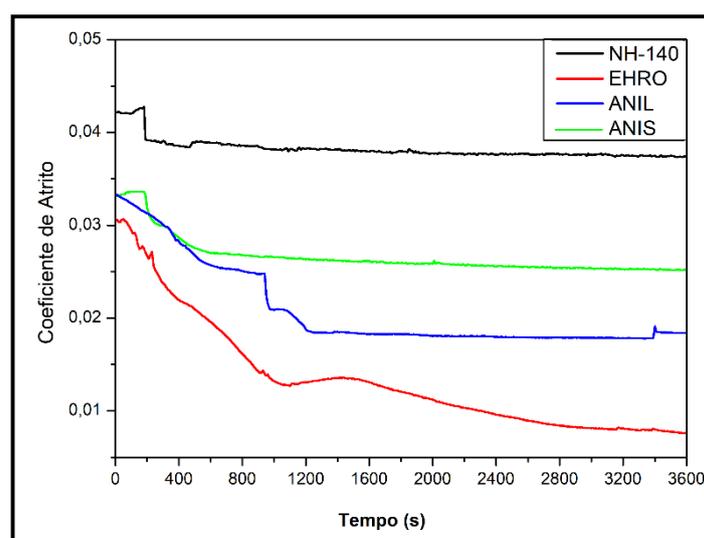


Figura 57: Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio das amostras

Fonte: Do autor, (2021).

Observando a figura 57, conclui-se que os compostos EHRO e ANIL apresentam o menor coeficiente de atrito, porém não formam tribofilmes estáveis durante o ensaio, havendo uma queda inicial. O ANIL começa a apresentar estabilidade a partir de 1200 s de ensaio. O EHRO provavelmente apresentou este comportamento por ser menos viscoso que os demais biolubrificantes e assim não é capaz de formar uma película tão efetiva quanto os demais.

O ANIS apresentou um coeficiente de atrito muito menor que o lubrificante comercial NH-140, mostrando uma boa capacidade de formação do tribofilme que protege as esferas do desgaste ¹⁵⁷. Além do coeficiente de atrito é necessário verificar o

¹⁵⁶ Bowden, F. P., Bowden, F. P., and Tabor, D. (2001). *The friction and lubrication of solids* (Vol. 1). Oxford university press.

¹⁵⁷ Chan, C. H., Tang, S. W., Mohd, N. K., Lim, W. H., Yeong, S. K., and Idris, Z. (2018). Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93, 145-157.

desgaste das esferas. Para isso, os resultados do tamanho da cicatriz de desgaste, em milímetros, estão representados na Figura 58.

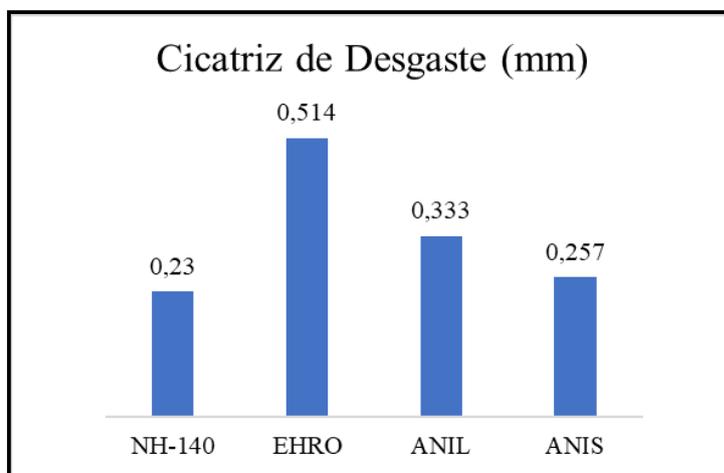


Figura 58: Comparativo do tamanho da cicatriz de desgaste das esferas

Fonte: Relatório fornecido pela UFC.

Nota-se que o EHRO apresentou elevada cicatriz de desgaste, que aliado a baixa estabilidade do coeficiente de atrito, torna esse filme ineficaz como biolubrificante quanto ao poder de formação do tribofilme para proteção das esferas.

O ANIL apresentou um desgaste médio, em comparação com os demais, e isto pode estar relacionado com o tempo que demorou para que houvesse a formação da película protetiva, relacionada com a demora na estabilização do coeficiente de atrito.

O óleo-base que apresentou melhor desempenho, neste ensaio, foi o ANIS, ainda melhor que o comercial NH-140, pois possui um coeficiente de atrito menor e produziu um desgaste equivalente nas esferas.

As propriedades tribológicas, através da análise do coeficiente de atrito e cicatriz de desgaste, foram reportadas por Salih et al.¹⁵⁸. Os autores sintetizaram biolubrificantes derivados do ácido oleico, acilados e epoxidados, com cicatriz de desgaste que variaram de 0,28 até 0,89 mm e coeficientes de atritos de 0,14 até 0,58. Estes valores são mais altos que os valores encontrados para os biolubrificantes ricinoleicos desta tese.

¹⁵⁸ Salih, N., Salimon, J., and Yousif, E. (2011). The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 1089-1096.

Nesse sentido, Gul et al.¹⁵⁹ também analisaram o coeficiente de atrito em relação a cicatriz de desgaste provocada por blendas confeccionadas pela adição de ésteres do caroço de algodão a um lubrificante comercial com viscosidade SAE-40. No teste tribológico, perceberam que a blenda com 10% de biolubrificante foi a única que se mostrou ideal e equivalente ao óleo comercial puro, uma vez que mostrou uma diminuição da cicatriz de desgaste com um mesmo coeficiente de atrito. Com isso, ficou comprovado que o lubrificante comercial pode ter 10% de substituição com o biolubrificante.

5.6.8 Conclusão parcial

A Figura 59 traz a comparação entre os valores obtidos nas análises para os biolubrificantes.

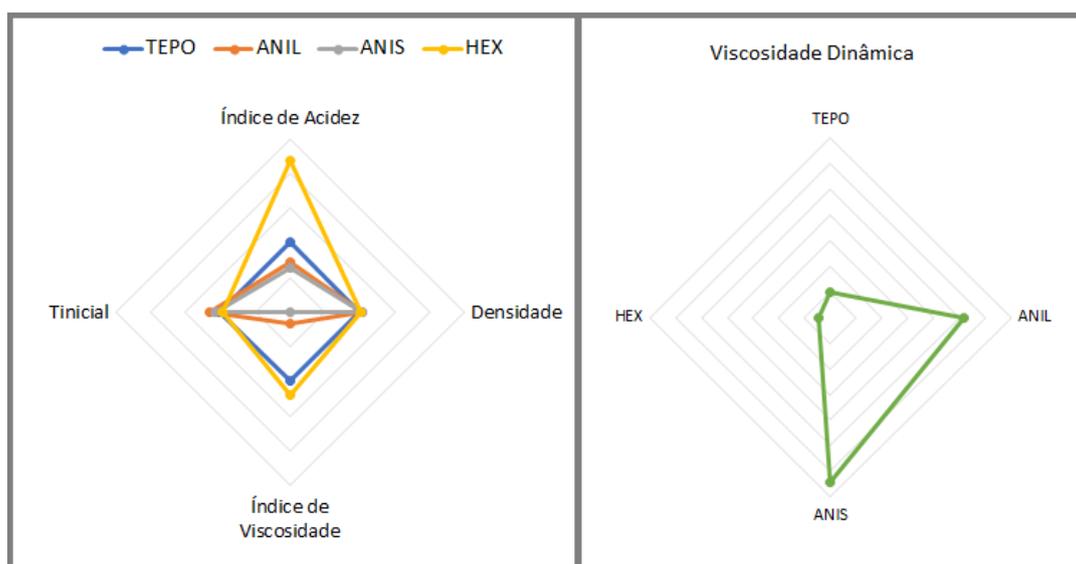


Figura 59: Comparação entre os biolubrificantes

Fonte: Do autor, (2021).

Através destes dados conclui-se que a abertura do anel epóxico com a amina confere uma melhor estabilidade oxidativa ao biolubrificante. Além disso, percebe-se que essa modificação confere maior viscosidade e densidade aos materiais, parâmetros fundamentais para a aplicação dos biolubrificantes, porém o ANIS mostrou uma variação muito grande de viscosidade e o índice de viscosidade não pode ser

¹⁵⁹ Gul, M., Zulkifli, N. W. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Mujtaba, M. A., Harith, M. H., ... and Farooq, A. B. (2020). Effect of TMP-based-cottonseed oil-biolubricant blends on tribological behavior of cylinder liner-piston ring combinations. *Fuel*, 278, 118242.

determinado. Ainda, a presença do grupo amino na estrutura faz com que ocorra a diminuição na acidez do biolubrificante. E pelo teste tribológico pode-se confirmar que o ANIS se mostrou mais eficiente entre todos os biolubrificantes, podendo ser utilizado em aplicações que não haja grande variação da temperatura. Ademais, o ANIS atende os parâmetros de classificação ISO-VG.

O derivado HEX, apresenta uma viscosidade menor em relação aos demais compostos, porém seu IV é muito alto. Apesar disso, houve uma piora na estabilidade térmica e no índice de acidez. O teste tribológico com estes biolubrificantes é de extrema importância para verificar sua aplicabilidade, assim que possível será sintetizado para esta finalidade.

Ademais, nenhum dos óleos-base se mostrou corrosivo no teste em cobre e não apresentaram restrições quanto a sua aplicação em baixas temperaturas, pois não foi observado processo de cristalização (ponto de fluidez) nas condições ensaiadas, até -50 °C.

6 Considerações Finais

Tendo em vista os aspectos apresentados e os resultados obtidos, pode-se concluir que esse trabalho obteve sucesso na síntese dos compostos de origem vegetal. Os produtos obtiveram bons rendimentos, de 55 a 90%, e foi possível verificar que o tempo reacional e a estrutura molecular influenciam na epoxidação, obtendo-se melhor seletividade para os produtos mais lineares e em tempos reacionais menores. Além disso, foram sintetizados quatro produtos totalmente inéditos CHD-EPO, ANIL, ANIS e HEX.

Os derivados vegetais se mostraram promissores como substitutos dos derivados fósseis, sendo uma alternativa viável no uso como plastificantes primários ou secundários do PVC. Os derivados oleicos conferiram uma melhor estabilidade térmica aos compostos de PVC e, o PVC plastificado com CHD-EPO puro mostrou propriedades semelhantes ao PVC plastificado com DOCH. Além disso, os compostos de PVC plastificados com os derivados vegetais apresentaram menor migração para o meio e isto vai ao encontro com o anseio de mitigar os danos ambientais provocados por produtos fósseis no meio ambiente.

Os derivados ricinoleicos também mostraram propriedades de melhoria na estabilidade térmica, diminuição da migração, aumento do alongamento na ruptura e diminuição do módulo de elasticidade do PVC plastificado. Estes derivados se destacaram no uso como plastificantes secundários, permitindo uma substituição de até 50% do plastificante comercial DOCH com boas propriedades de plastificação do PVC. Como plastificante secundário, o éster HEX se sobressaiu, apresentando resultados muito melhores do que ao utilizar o plastificante DOCH puro na composição.

Os derivados ricinoleicos mostraram boas propriedades de lubrificação. Foi possível comprovar que a presença de nitrogênio na molécula (ANIL e ANIS), aumentou a estabilidade oxidativa dos óleos. Outros parâmetros físico-químicos como viscosidade e densidade também foram melhorados com essa modificação. Por fim, a análise tribológica mostrou que o ANIS pode substituir eficientemente o lubrificante comercial, NH-140, pois apresentou um coeficiente de atrito menor e cicatriz de desgaste equivalente ao NH-140.

Portanto, pode-se concluir que através deste trabalho foi possível sintetizar e empregar derivados vegetais em duas importantes aplicações comerciais, plastificantes de PVC e biolubrificantes. Desta maneira, apresentam-se como alternativas viáveis,

oriundas de fontes renováveis, em substituição aos derivados de origem fóssil, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

7 Referências

1. Ronconi, E. P. (2015). Economia verde, novas tecnologias e sustentabilidade: discussão sobre as energias renováveis com base no ordenamento jurídico brasileiro. *Tese de Doutorado*, Universidade Do Vale Do Itajaí, Brasil.
2. Aly, K. I., Sun, J., Kuckling, D., and Younis, O. (2020). Polyester resins based on soybean oil: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27(9), 1-8.
3. Moreno, M., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M., and Cádiz, V. (2013). Flame retardant high oleic sunflower oil-based thermosetting resins through aza-and phospho-Michael additions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(8), 1808-1815.
4. Su, Y., Lin, H., Zhang, S., Yang, Z., and Yuan, T. (2020). One-step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings. *Polymers*, 12(5), 1165.
5. Pedrozo, T. H. (2014). Desenvolvimento e aplicação de plastificantes alternativos para PVC obtidos a partir de modificações do óleo de soja. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil.
6. Masudi, A., and Muraza, O. (2018). Vegetable oil to biolubricants: review on advanced porous catalysts. *Energy & Fuels*, 32(10), 10295-10310.
7. Liu, Y., Zhou, C., Li, F., Liu, H., and Yang, J. (2020). Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050. *Resources, Conservation and Recycling*, 154, 104584.
8. Hakkarainen, M. (2003). New PVC materials for medical applications—the release profile of PVC/polycaprolactone–polycarbonate aged in aqueous environments. *Polymer degradation and stability*, 80(3), 451-458.
9. <https://www.editorastilo.com.br/o-aumento-dos-biolubrificantes/> . Acessado em 15/12/2020.
10. Mercurio, P., Negri, A. P., Burns, K. A., and Heyward, A. J. (2004). The ecotoxicology of vegetable versus mineral based lubricating oils: 3. Coral fertilization and adult corals. *Environmental Pollution*, 129(2), 183-194.
11. Silva, J. A. C. (2012). Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

12. Qazi, A., Hussain, F., Rahim, N. A., Hardaker, G., Alghazzawi, D., Shaban, K., and Haruna, K. (2019). Towards sustainable energy: a systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions. *IEEE Access*, 7, 63837-63851.
13. Mizik, T., & Gyarmati, G. (2021). Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. *Clean Technologies*, 3(1), 19-36.
14. Cremonez, P. A., Teleken, J. G., and Weiser Meier, T. (2021). Potential of Green Diesel to Complement the Brazilian Energy Production: A Review. *Energy Fuels*, 35, 176-186.
15. Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., and Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71, 91-143.
16. Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., and Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211-245.
17. Belgacem, M. N., and Gandini, A. (2008). Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 39-66.
18. Petrović, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109-155.
19. Güner, F. S., Yağcı, Y., and Erciyes, A. T. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633-670.
20. Erhan, S. Z., Sharma, B. K., Liu, Z., and Adhvaryu, A. (2008). Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(19), 8919-8925.
21. Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., and El-Shibiny, A. (2018). *Journal of Applied Polymer Science*, 135(20), 46270.
22. Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34.
23. Ferreira, A. R., Silvestre-Albero, J., Maier, M. E., Ricardo, N. M., Cavalcante Jr, C. L., and Luna, F. M. T. (2020). Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. *Molecular Catalysis*, 488, 110888.

24. Shuangfei, C., and Lisheng, W. (2011). Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H-functional Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 57-63.
25. Samios, D., Pedrotti, F., Nicolau, A., Reiznautt, Q. B., Martini, D. D., and Dalcin, F. M. (2009). A Transesterification Double Step Process—TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 599-605.
26. Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., and Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology*, 7(17), 3659-3675.
27. Köckritz, A., & Martin, A. (2008). Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *European journal of lipid science and technology*, 110(9), 812-824.
28. Armylisas, A. N., Hazirah, M. S., Yeong, S. K., and Hazimah, A. H. (2017). Modification of olefinic double bonds of unsaturated fatty acids and other vegetable oil derivatives via epoxidation: A review. *Grasas y Aceites*, 68(1), 174.
29. Karmakar, G., Ghosh, P., Kohli, K., Sharma, B. K., & Erhan, S. Z. (2020). Chemicals from Vegetable Oils, Fatty Derivatives, and Plant Biomass. *Innovative Uses of Agricultural Products and Byproducts*, 1-31.
30. Pospíšil, J. (1995). Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization. *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR*, 87-189.
31. Rashed, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Rahman, M. M., Imdadul, H. K., and Rashedul, H. K. (2016). Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of Moringa olifera biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. *Renewable Energy*, 94, 294-303.
32. Ogunniyi, D. S. (2006). Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97(9), 1086-1091.
33. Fu, Q., Long, Y., Gao, Y., Ling, Y., Qian, H., Wang, F., and Zhu, X. (2019). Synthesis and properties of castor oil based plasticizers. *RSC Advances*, 9(18), 10049-10057.
34. Geethanjali, G., Padmaja, K. V., and Prasad, R. B. (2016). Synthesis, characterization, and evaluation of castor oil-based acylated derivatives as potential

- lubricant base stocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(34), 9109-9117.
35. Osorio-González, C. S., Gómez-Falcon, N., Sandoval-Salas, F., Saini, R., Brar, S. K., and Ramírez, A. A. (2020). Production of Biodiesel from Castor Oil: A Review. *Energies*, 13(10), 2467.
36. Braun, D. (2001). PVC—origin, growth, and future. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(4), 168-176.
37. Nass, L. I. (1992). Encyclopedia of PVC: Compounding Processes, Product Design, and Specifications. *CRC Press*. 3.
38. Rodolfo Jr, A., Nunes, L. R., and Ormanji, W. (2006). Tecnologia do PVC. *Proeditores/Braskem, São Paulo*, 2, 447.
39. Teixeira, E. G. (2013). Análise do mercado brasileiro de PVC utilizado na construção civil. *Trabalho de Conclusão de Graduação*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
40. http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf Acessado em: 16-12-2020.
41. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic> Acessado em 16-12-2020.
42. Davies, C. J., Miedziak, P. J., Brett, G. L., & Hutchings, G. J. (2016). Vinyl chloride monomer production catalysed by gold: A review. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(10), 1600-1607.
43. <https://guichon-valves.com/faqs/pvc-polyvinyl-chloride-manufacturing-process-of-polyvinyl-chloride-pvc/> Acessado em 16-12-20.
44. Alves, J. P., and Rodolfo Jr, A. (2006). Analysis of the gelation process of suspension PVC resins and compounds. *Polímeros*, 16(2), 165-173.
45. Sousa, A. F. A. (2017). Otimização das formulações de PVC. *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Porto, Portugal.
46. Rodolfo Jr, A., and Mei, L. H. I. (2007). Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. *Polímeros*, 17(3), 263-275.
47. Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A., and Berard, M. T. (2005). *PVC handbook* (Vol. 184). Munich: Hanser.
48. Agnelli, J. (2000). Glossário de termos aplicados a polímeros. *BRASKEM* (2^o ed.).

49. Madaleno, E., Rosa, D. D. S., Zawadzki, S. F., Pedrozo, T. H., & Ramos, L. P. (2009). Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. *Polímeros*, 19(4), 263-270.
50. Barroso, E. G., Duarte, F. M., Couto, M., & M. Maia, J. (2008). A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(1), 664-673.
51. Daniels, P. H. (2009). A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4), 219-223.
52. Ma, Y., Liao, S., Li, Q., Guan, Q., Jia, P., and Zhou, Y. (2020). Physical and chemical modifications of poly (vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration-Still on the run. *Reactive and Functional Polymers*, 147, 104458.
53. Chiellini, F., Ferri, M., Morelli, A., Dipaola, L., and Latini, G. (2013). Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in Polymer Science*, 38(7), 1067-1088.
54. <http://www.braskem.com.br> Acesso em: 25-01-19.
55. Bui, T. T., Giovanoulis, G., Cousins, A. P., Magnér, J., Cousins, I. T., and de Wit, C. A. (2016). Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. *Science of the Total Environment*, 541, 451-467.
56. Schilling III, C. L., and Kelly, K. K. *U.S. Patent Application No. 15/786,661* (2018).
57. Jamarani, R., Erythropel, H. C., Nicell, J. A., Leask, R. L., and Marić, M. (2018). How green is your plasticizer?. *Polymers*, 10(8), 834.
58. Carraher Jr, C. E. (2003). *Seymour/Carraher's polymer chemistry*, 16. CRC press.
59. Navarro, R., Perez Perrino, M., Gomez Tardajos, M., & Reinecke, H. (2010). Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration. *Macromolecules*, 43(5), 2377-2381.
60. Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., and Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254-263.
61. Chen, J., Li, X., Wang, Y., Li, K., Huang, J., Jiang, J., and Nie, X. (2016). Synthesis and application of a novel environmental plasticizer based on cardanol for

poly (vinyl chloride). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 488-497.

62. Jia, P., Xia, H., Tang, K., and Zhou, Y. (2018). Plasticizers derived from biomass resources: A short review. *Polymers*, 10(12), 1303.

63. Jia, P., Zhang, M., Hu, L., and Zhou, Y. (2016). Green plasticizers derived from soybean oil for poly (vinyl chloride) as a renewable resource material. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(3), 1080-1087.

64. Zheng, T., Wu, Z., Xie, Q., Fang, J., Hu, Y., Lu, M., ... and Ji, J. (2018). Structural modification of waste cooking oil methyl esters as cleaner plasticizer to substitute toxic dioctyl phthalate. *Journal of Cleaner Production*, 186, 1021-1030.

65. Feng, G., Ma, Y., Zhang, M., Jia, P., Liu, C., and Zhou, Y. (2019). Synthesis of bio-base plasticizer using waste cooking oil and its performance testing in soft poly (vinyl chloride) films. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(2), 99-110.

66. Luo, X., Chu, H., & Liu, M. (2020). Synthesis of Bio-Plasticizer from Soybean Oil and Its Application in Poly (Vinyl Chloride) Films. *Journal of Renewable Materials*, 8(10), 1295-1304.

67. Liu, D., Shen, Y., Wai, P. T., Agus, H., Zhang, P., Jiang, P., and Zhao, M. (2021). An efficient plasticizer based on waste cooking oil: Structure and application. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(13), 50128.

68. Cai, D. L., Yue, X., Hao, B., and Ma, P. C. (2020). A sustainable poly (vinyl chloride) plasticizer derivated from waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122781.

69. Liu, D., Shen, Y., Jiang, P., Wai, P. T., Zhang, Z., Zhang, P. and Zhao, H. (2021). An efficient cold-resistant strategy: Synthesis and application of green cold-resistant bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride). *European Polymer Journal*, 142, 110154.

70. Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Feng, G., Bo, C., and Zhou, Y. (2015). Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly (vinyl chloride). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(9), 2187-2193.

71. Mukherjee, S., and Ghosh, M. (2020). Performance Evaluation and Biodegradation Study of Polyvinyl Chloride Films with Castor Oil-based Plasticizer. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 97(2), 187-199.

72. Zhang, H., Zhu, F., Fu, Q., Zhang, X., and Zhu, X. (2019). Mechanical properties of renewable plasticizer based on ricinoleic acid for PVC. *Polymer Testing*, 76, 199-206.
73. a) <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Manual-de-Oleos-Basicos-Lubrificantes.pdf> b) Lathi, P. S., & Mattiasson, B. (2007). Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 207-212.
74. Rios, Í. C., Cordeiro, J. P., Arruda, T. B., Rodrigues, F. E. A., Uchoa, A. F., Luna, F. M. T., ... and Ricardo, N. M. (2020). Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. *Industrial Crops and Products*, 145, 112000.
75. Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., and Patel, J. V. (2017). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 65-70.
76. Fox, N. J., and Stachowiak, G. W. (2007). Vegetable oil-based lubricants—a review of oxidation. *Tribology International*, 40(7), 1035-1046.
77. Nie, J. (2012). *Synthesis and evaluation of polyol based biolubricants from vegetable oils*. Doctoral dissertation, University of Saskatchewan, Canada.
78. Dehghani Soufi, M., Ghobadian, B., Atashgaran, M., Mousavi, S. M., and Najafi, G. (2019). Biolubricant production from edible and novel indigenous vegetable oils: mainstream methodology, and prospects and challenges in Iran. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(3), 838-849.
79. Caines, A. J., Haycock, R. F., and Hillier, J. E. (2004). *Automotive Lubricants Reference Book*. John Wiley and Sons, 34.
80. Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Rashid, S. A., and Jan, B. M. (2015). A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 177-184.
81. Kuratomi, T., and Nagano, K. (2009). *Patent No. 2009/0233824 A1*. United States.
82. Mobarak, H. M., Mohamad, E. N., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K. A. H., Habibullah, M., and Ashraful, A. M. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 34-43.

83. Masripan, N. A., Salim, M. A., Omar, G., Mansor, M. R., Saad, A. M., Hamid, N. A., and Dai, F. (2020). Vegetable Oil as Bio-Lubricant and Natural Additive in Lubrication: A Review. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 13.
84. Moreira, D. R., Chaves, P. O. B., Ferreira, E. N., Arruda, T. B. M. G., Rodrigues, F. E. A., Neto, J. F. C., ... and Ricardo, N. M. P. S. (2020). Moringa polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant. *Industrial Crops and Products*, 158, 112937.
85. Madankar, C. S., Pradhan, S., and Naik, S. N. (2013). Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. *Industrial Crops and Products*, 43, 283-290.
86. Encinar, J. M., Nogales-Delgado, S., Sánchez, N., and González, J. F. (2020). Biolubricants from rapeseed and castor oil transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: Production and characterization. *Catalysts*, 10(4), 366.
87. Lehnen, D. R., Guzatto, R., Defferrari, D., Albornoz, L. L., and Samios, D. (2014). Solvent-free biodiesel epoxidation. *Environmental Chemistry Letters*, 12(2), 335-340.
88. Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E., de Lira Silva, L., and de Oliveira, L. G. (2006). Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, 20(5), 2262-2265.
89. Pachón, L. D., Gamez, P., van Brussel, J. J., and Reedijk, J. (2003). Zinc-catalyzed aminolysis of epoxides. *Tetrahedron Letters*, 44(32), 6025-6027.
90. Qiao, S., Shi, Y., Wang, X., Lin, Z., and Jiang, Y. (2017). Synthesis of biolubricant trimethylolpropane trioleate and its lubricant base oil properties. *Energy & Fuels*, 31(7), 7185-7190.
91. Jumain Jalil, M., Suhada Azmi, I., and Rafizan Mohammad Daud, A. (2017). An overview of epoxidation of vegetable oils with peracid-reaction mechanism. *Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*, 10(1), 4-11.
92. Rebek Jr, J., Marshall, L., McManis, J., and Wolak, R. (1986). Convergent functional groups. 2. Structure and selectivity in olefin epoxidation with peracids. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(10), 1649-1653.
93. Monteavaro, L. L., da Silva, E. O., Costa, A. P. O., Samios, D., Gerbase, A. E., and Petzhold, C. L. (2005). Polyurethane networks from formiated soy polyols:

synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(5), 365-371.

94. Tran, N. B., Vialle, J., and Pham, Q. T. (1997). Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil—nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, 38(10), 2467-2473.

95. Zhang, J., Tang, J. J., and Zhang, J. X. (2015). Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 1-9.

96. Torrentes-Espinoza, G., Miranda, B. C., Vega-Baudrit, J., and Mata-Segreda, J. F. (2017). Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. *Energy*, 140, 426-435.

97. Anbu, N., Nagarjun, N., Jacob, M., Kalaiarasi, J. M. V. K., and Dhakshinamoorthy, A. (2019). Acetylation of alcohols, amines, phenols, thiols under catalyst and solvent-free conditions. *Chemistry*, 1(1), 69-79.

98. <https://www.ufrgs.br/dequi-labs/central-analitica/analizador-termogravimetrico/>
Acessado em 20-12-20.

99. Cheong, M., Hasan, Z. A. A., and Idris, Z. (2019). Characterisation of epoxidised trimethylolpropane trioleate: NMR and thermogravimetric analysis. *Journal of Oil Palm Research*, 31(1), 146-158.

100. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/> Acessado em 20-12-20.

101. Bernal, C., Couto, A. B., Breviglieri, S. T., and Cavalheiro, . T. G. (2002). Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. *Química Nova*, 25(5), 849-855.

102. Elmelawy, M. S., El-Meligy, A., Mawgoud, H. A., Morshedy, A. S., Hanafy, S. A., and El-sayed, I. E. T. (2021). Synthesis and kinetics study of trimethylolpropane fatty acid triester from oleic acid methyl ester as potential biolubricant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.

103. Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., and Gong, Y. (2017). Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 188, 166-172.

104. Borugadda, V. B., and Goud, V. V. (2016). Physicochemical and rheological characterization of waste cooking oil epoxide and their blends. *Waste and Biomass Valorization*, 7(1), 23-30.
105. Conceicao, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes Jr, V. J., and Souza, A. G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 964-975.
106. Ajithkumar, G., Jayadas, N. H., and Bhasi, M. (2009). Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry. *Lubrication Science*, 21(1), 13-26.
107. Pita, V. J., and Monteiro, E. E. (2013). Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: caracterização por DSC e TG. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6(1), 50-56.
108. Canevarolo Jr, S. V. (2004). Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber, São Paulo*, 430.
109. Najafi, V., and Abdollahi, H. (2020). Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. *European Polymer Journal*, 128, 109620.
110. Kumar, S. (2019). Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly (vinyl chloride): A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(27), 11659-11672.
111. de Paiva, J. M., Mayer, S., Cândido, G. M., and Rezende, M. C. (2006). Evaluation of glass transition temperature of the repaired polymeric composites of aeronautical use. *Polímeros*, 16(1), 79-87.
112. Menard, K. P., and Menard, N. R. (2002). Dynamic mechanical analysis in the analysis of polymers and rubbers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-33.
113. Ornaghi Junior, H. L. (2014). Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
114. Neto, S. C. (2014). DMA-O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 3(1-2), 26-29E.
115. Greco, A., and Maffezzoli, A. (2016). Cardanol derivatives as innovative bioplasticizers for poly-(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 132, 213-219.

116. Semsarzadeh, M. A., Mehrabzadeh, M., and Arabshahi, S. S. (2002). Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized polyvinyl chloride–epoxidized soya bean oil. *European Polymer Journal*, 38(2), 351-358.
117. Hwang, H., Lee, J., Park, S. Y., Seo, Y., Kim, Y. M., Kim, J. K., and Moon, H. C. (2020). Mechanically robust and thermally stable electrochemical devices based on star-shaped random copolymer gel-electrolytes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, 233-240.
118. Rouane, A., Zerrouki, D., Aillerie, M., and Henni, A. (2020). Spectroscopic and mechanical properties of PVC plasticized by bio-plasticizer ESO. *Journal of Polymer Research*, 27(1), 1-8.
119. Shah, B. L., and Shertukde, V. V. (2003). Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(12), 3278-3284.
120. Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., and Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 588-597.
121. Reis, L. C. B., de Souza, C. O., da Silva, J. B. A., Martins, A. C., Nunes, I. L., and Druzian, J. I. (2015). Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 382-391.
122. Callister, D. W., and Rethwisch, D. G. (2007). Magnetic properties. *Materials Science and Engineering, An Introduction, 7th Ed. ed. John Willey and Sons, Inc*, 19-56.
123. Severgnini, V. L. S. (2002). Estudo da degradação térmica do poli (cloreto de viníla-co-acetato de viníla-co-2-hidróxipropil acrilato) e seus homopolímeros. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
124. Bernard, L., Cueff, R., Breysse, C., Decaudin, B., Sautou, V., and Armed Study Group. (2015). Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 485(1-2), 341-347.
125. Ma, Y., Song, F., Kong, Q., Li, Q., Jia, P., and Zhou, Y. (2020). Preparation and Performance of Bio-Based Polyol Ester from One-Pot Synthesis of Castor Oil as Nontoxic Poly (Vinyl Chloride) Plasticizer. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2101-2107.

126. Tong, H., and Hai, J. (2019). Sustainable synthesis of bio-based hyperbranched ester and its application for preparing soft polyvinyl chloride materials. *Polymer International*, 68(3), 456-463.
127. Gama, N., Santos, R., Godinho, B., Silva, R., and Ferreira, A. (2019). Triacetin as a secondary PVC plasticizer. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(6), 1294-1301.
128. Coltro, L., Pitta, J. B., and Madaleno, E. (2013). Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, 32(2), 272-278.
129. Unar, I. N., Soomro, S. A., and Aziz, S. (2010). Effect of various additives on the physical properties of polyvinylchloride resin. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 11(2), 7.
130. Mehta, B., Kathalewar, M., and Sabnis, A. (2014). Diester based on castor oil fatty acid as plasticizer for poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), 40354.
131. <https://poliuretanos.com.br/Cap8/812mecanicas.htm> Acessado em 15-01-21.
132. Rodríguez, M. T., Garcia, S. J., Cabello, R., Suay, J. J., and Gracenea, J. J. (2005). Effect of plasticizer on the thermal, mechanical, and anticorrosion properties of an epoxy primer. *JCT research*, 2(7), 557-564.
133. Erythropel, H. C., Shipley, S., Börmann, A., Nicell, J. A., Maric, M., and Leask, R. L. (2016). Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. *Polymer*, 89, 18-27.
134. Guo-Dong, F., Yun, H., Pu-You, J., Ma, Y., and Yong-Hong, Z. (2015). Influence of a nitrogen-containing oil-based plasticizer on mechanical, thermal stability and fire performance of plasticized poly (vinyl chloride) and study of its mechanism of flame retardancy with Py-GC/MS. *Industrial Crops and Products*, 77, 883-894.
135. Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., and Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste management*, 48, 300-314.
136. Chen, J., Liu, Z., Wang, K., Huang, J., Li, K., Nie, X., and Jiang, J. (2019). Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 136(9), 47142.
137. Immergut, E. H., and Mark, H. F. (1965). Principles of plasticization.

138. Jia, P. Y., Bo, C. Y., Zhang, L. Q., Hu, L. H., Zhang, M., and Zhou, Y. H. (2015). Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 217-224.
139. Bouchareb, B., and Benaniba, M. T. (2008). Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 3442-3450.
140. Bouchoul, B., Benaniba, M. T., and Massardier, V. (2017). Thermal and mechanical properties of bio-based plasticizers mixtures on poly (vinyl chloride). *Polímeros*, 27(3), 237-246.
141. Rios, Í. C. (2015). Estudo da influência estrutural nas propriedades Físico-Químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo da mamona (*Ricinus communis*). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil.
142. Lamoureux, G., and Arias-Álvarez, C. Grids II: Aromatic Acidity and Basicity. *Educación Química*, 32(1), 45-57.
143. Bart, J. C., Gucciardi, E., and Cavallaro, S. (2012). *Biolubricants: Science and Technology*. Elsevier.
144. <https://wiki.anton-paar.com/en/sae-viscosity-grades/> Acessado em: 17-11-20.
145. <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/classificacao-de-viscosidade-iso/> Acessado em: 17-11-20.
146. Sharma, B. K., Adhvaryu, A., Liu, Z., and Erhan, S. Z. (2006). Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(2), 129-136.
147. Arruda, T. B. M. G. (2014) Obtenção e caracterização de bioprodutos de interesse comercial a partir de gergelim. Dissertação de Mestrado, Universidade do Ceará, Brasil.
148. Aluyor, E. O., Obahiagbon, K. O., and Ori-Jesu, M. (2009). Biodegradation of vegetable oils: A review. *Scientific Research and Essays*, 4(6), 543-548.
149. Ferreira, E. N., Arruda, T. B. M. G., Rodrigues, F. E. A., Arruda, D. T. D., da Silva Júnior, J. H., Porto, D. L., and Ricardo, N. M. P. S. (2019). Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel-Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. *Fuel*, 245, 398-405.

150. Marques, J. P. C., Rios, Í. C., Parente Jr, E. J., Quintella, S. A., Luna, F. M. T., and Cavalcante Jr, C. L. (2020). Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks via Epoxidation Process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 97(4), 437-446.
151. ASTM, D. (2004). 130-04. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. *Annual Book of Standards*.
152. Kamalakar, K., Rajak, A. K., Prasad, R. B. N., and Karuna, M. S. L. (2013). Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: a potential source for hydraulic oils. *Industrial Crops and Products*, 51, 249-257.
153. Padmaja, K. V., Rao, B. V., Reddy, R. K., Bhaskar, P. S., Singh, A. K., and Prasad, R. B. (2012). 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 237-240.
154. Pathmasiri, T. K. K. S., Perera, G. I. P., and Gallage, R. (2019). Investigation of palm-castor oil blends as base stocks of bio-lubricants for industrial applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-21.
155. Amiri, M., and Khonsari, M. M. (2010). On the thermodynamics of friction and wear—a review. *Entropy*, 12(5), 1021-1049.
156. Bowden, F. P., Bowden, F. P., and Tabor, D. (2001). *The friction and lubrication of solids* (Vol. 1). Oxford university press.
157. Chan, C. H., Tang, S. W., Mohd, N. K., Lim, W. H., Yeong, S. K., and Idris, Z. (2018). Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93, 145-157.
158. Salih, N., Salimon, J., and Yousif, E. (2011). The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 1089-1096.
159. Gul, M., Zulkifli, N. W. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Mujtaba, M. A., Harith, M. H., ... and Farooq, A. B. (2020). Effect of TMP-based-cottonseed oil-biolubricant blends on tribological behavior of cylinder liner-piston ring combinations. *Fuel*, 278, 118242.

ANEXO 1- Espectros de RMN e Cromatogramas de Espectrometria de Massas

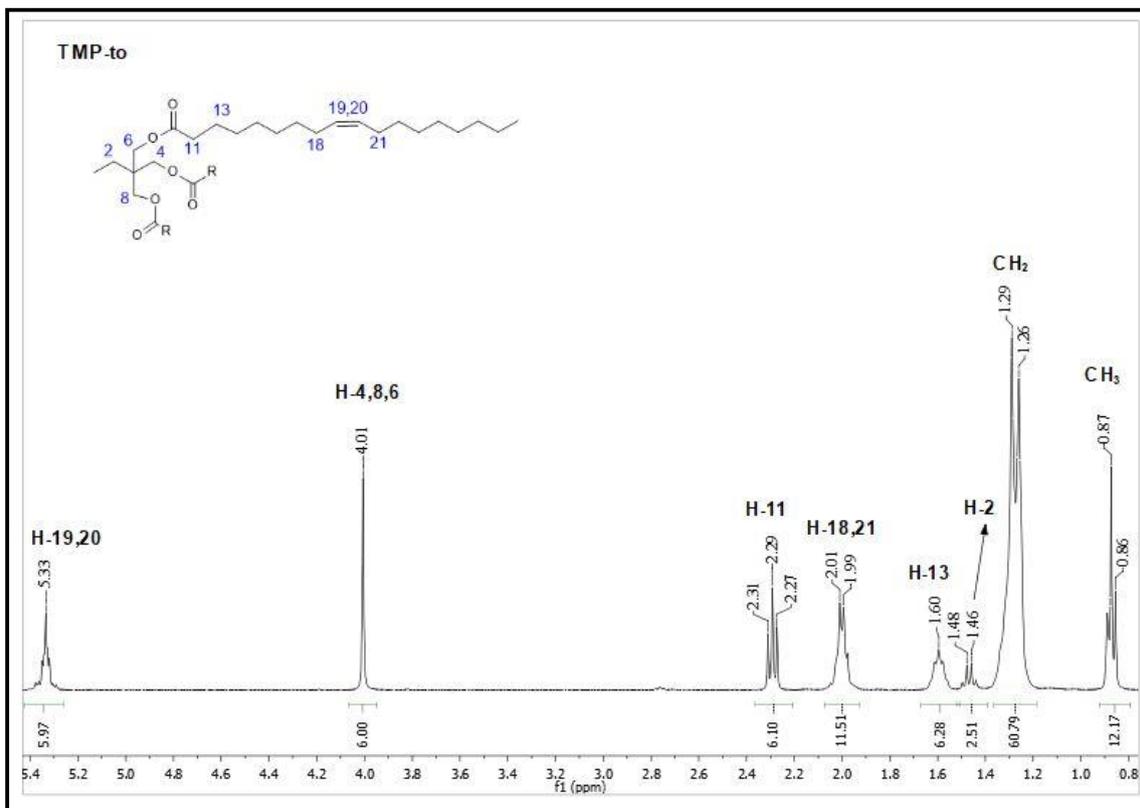


Figura 60: Espectro de RMN- ^1H do TMP-to (400MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

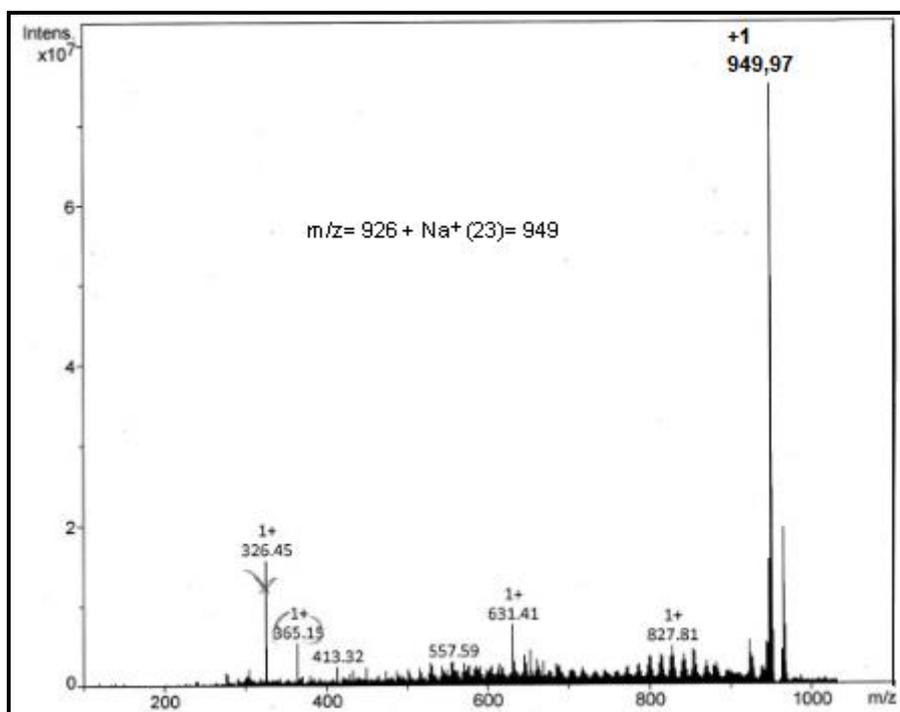


Figura 61: Espectro de massas do TMP-to (ESI)

Fonte: Do autor, (2021).

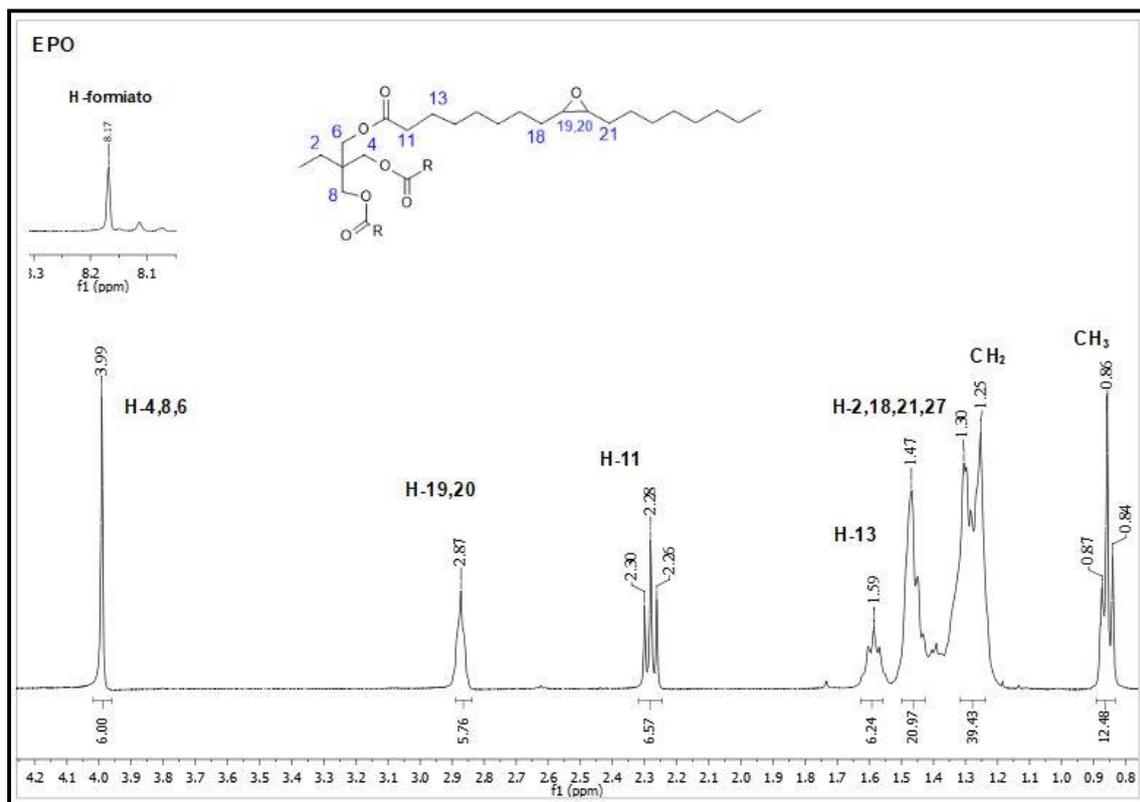


Figura 62: Espectro de RMN-¹H do EPO (400MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

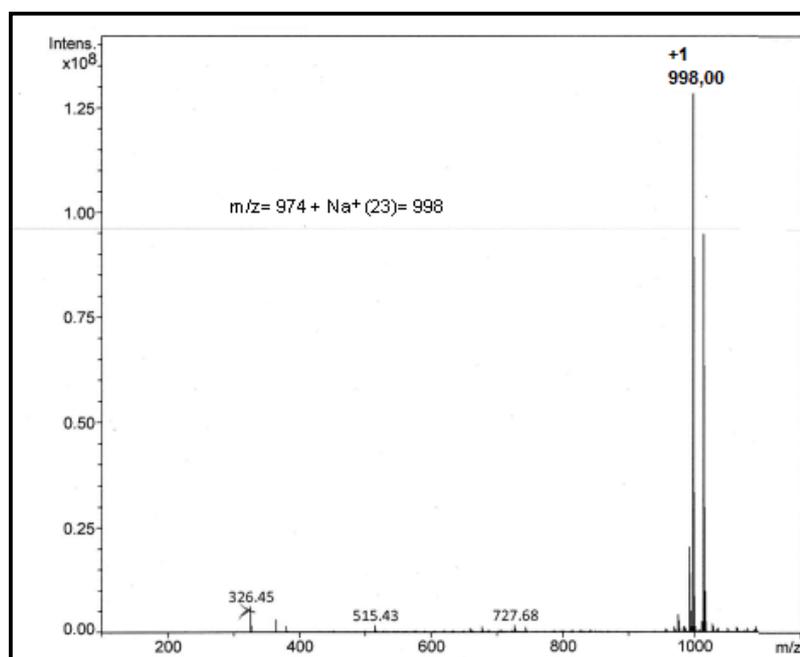
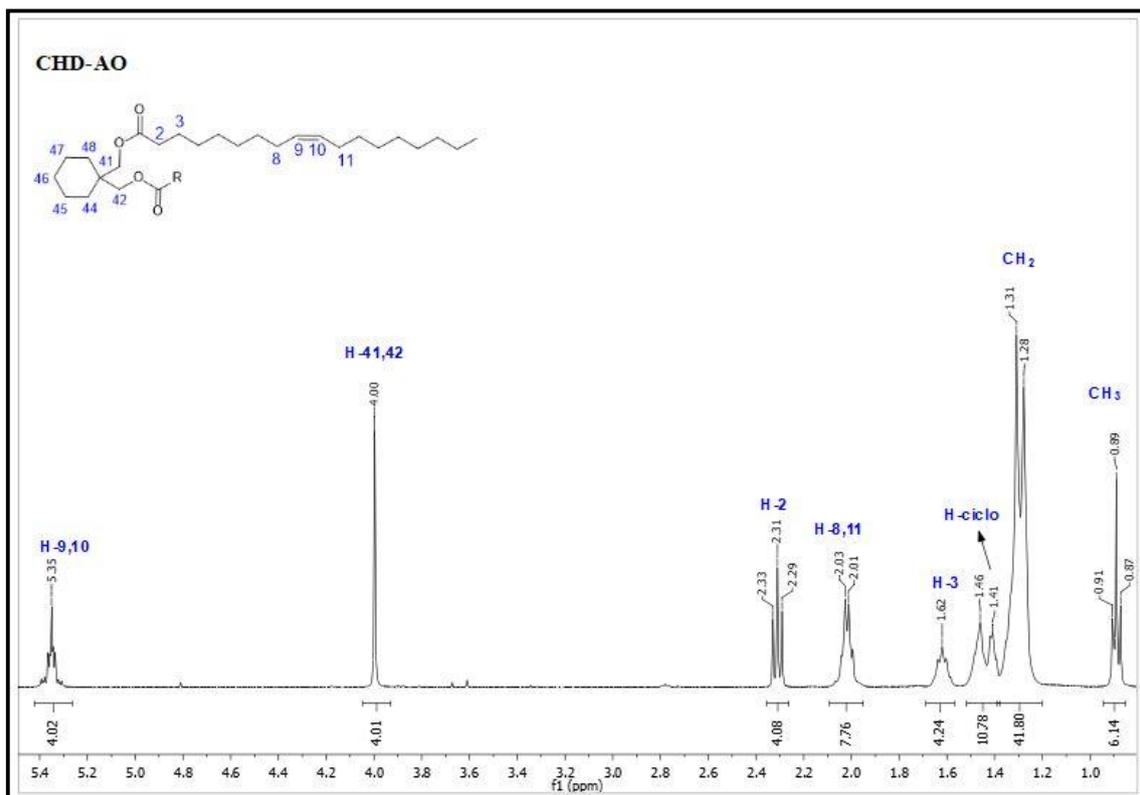


Figura 63: Espectro de massas do EPO (ESI)

Fonte: Do autor, (2021).



Fonte: Do autor, (2021).

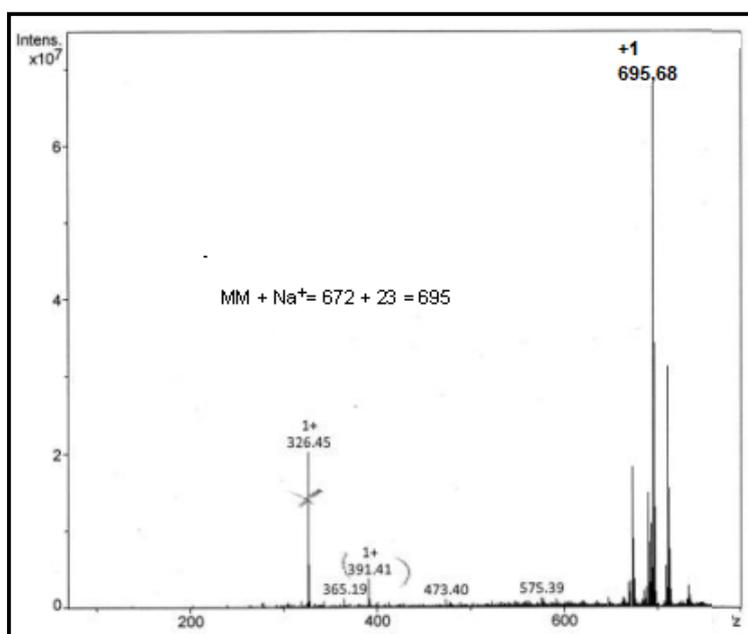


Figure 65: Espectro de massa do CHD-AO (ESI)

Fonte: Do autor, (2021).

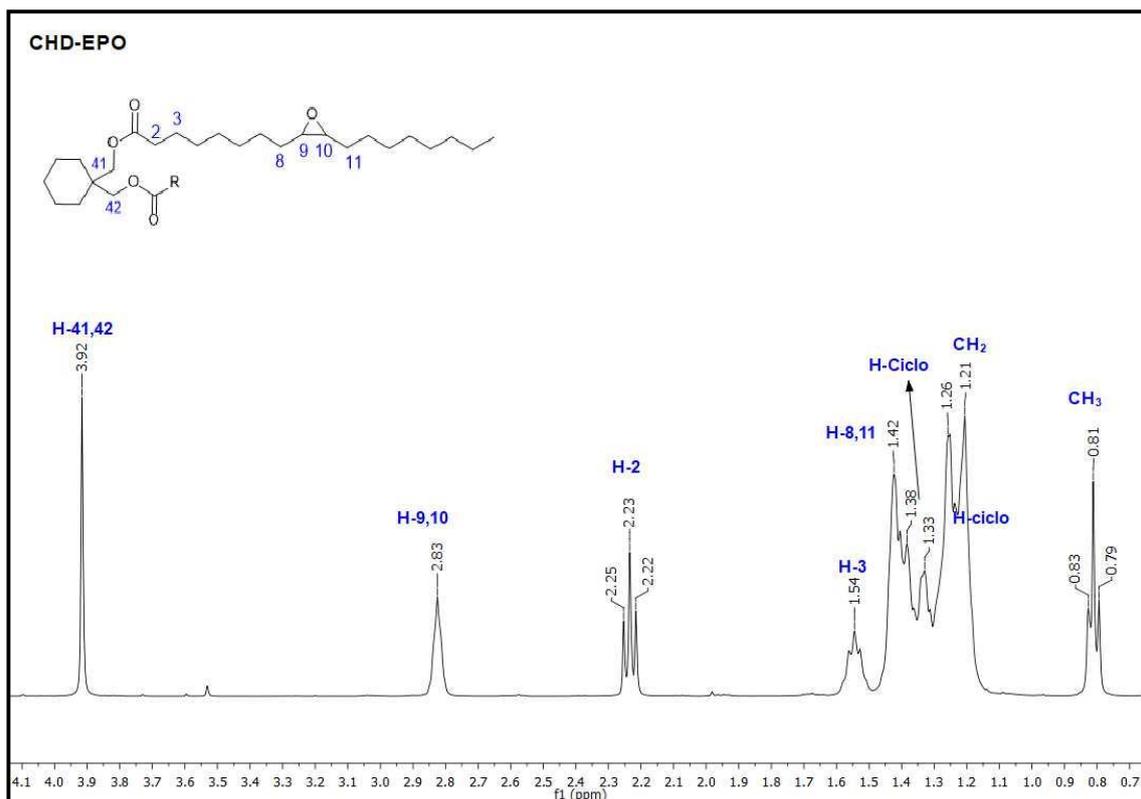


Figura 66: Espectro de hidrogênio do CHD-EPO (400MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

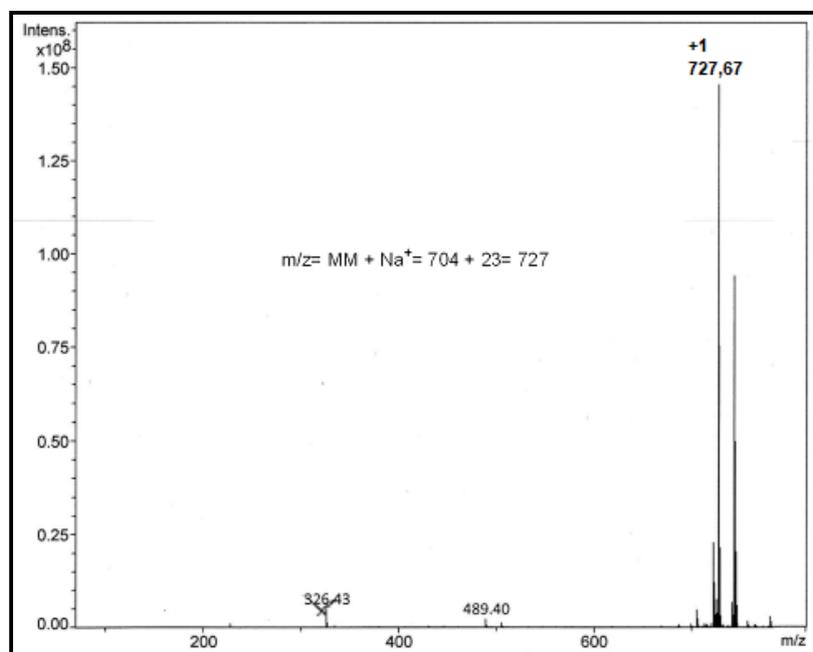


Figura 67: Espectro de massas do CHD-EPO

Fonte: Do autor, (2021).

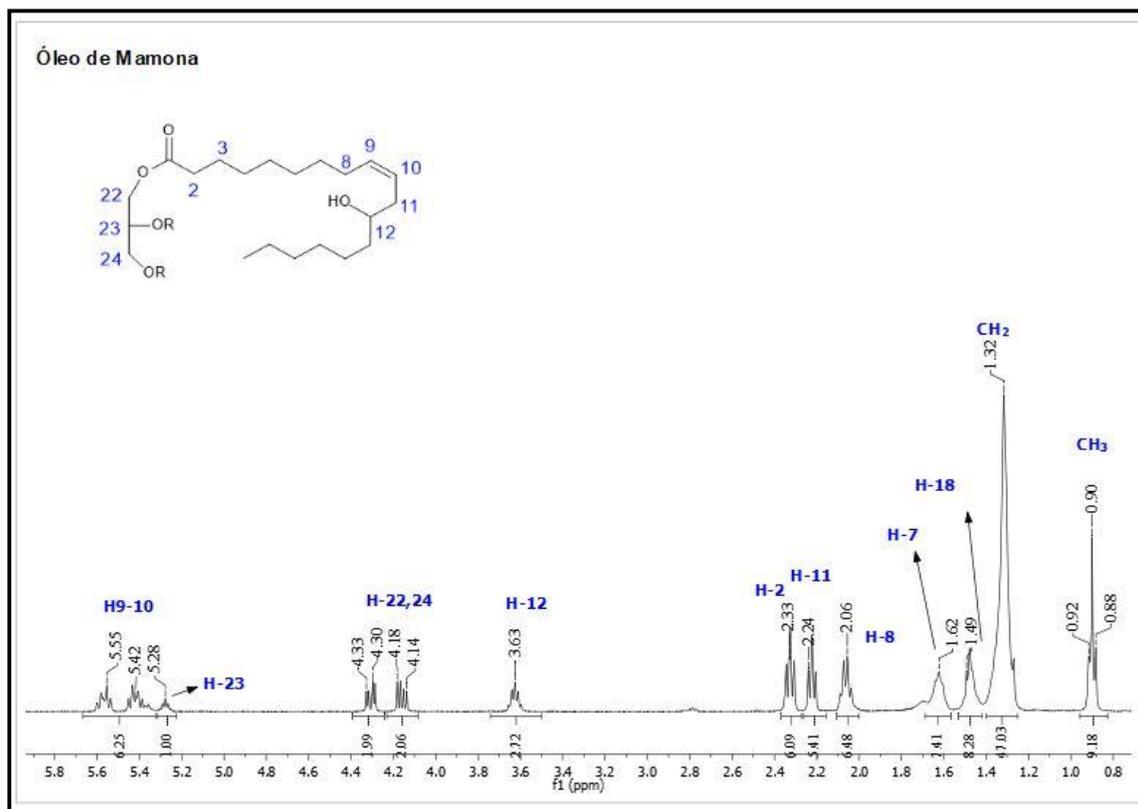


Figura 68: Espectro RMN- ^1H do óleo de mamona (400MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

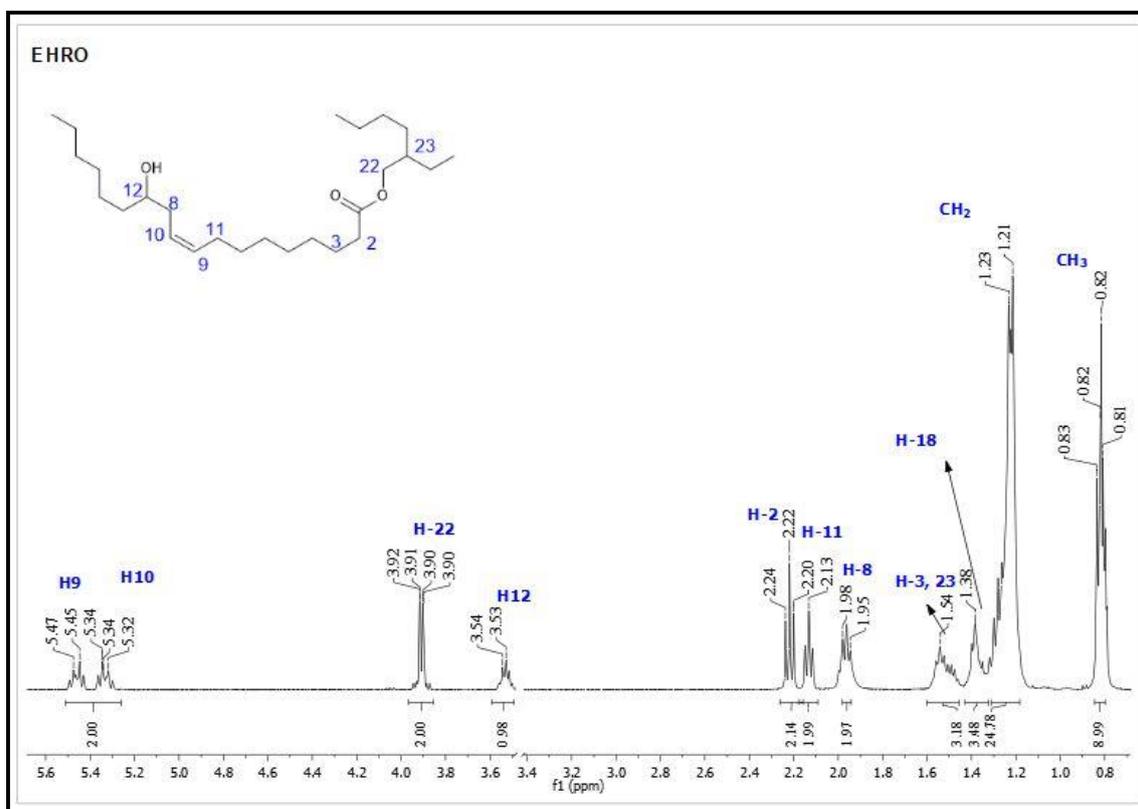


Figura 69: Espectro de RMN- ^1H do EHRO (400MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

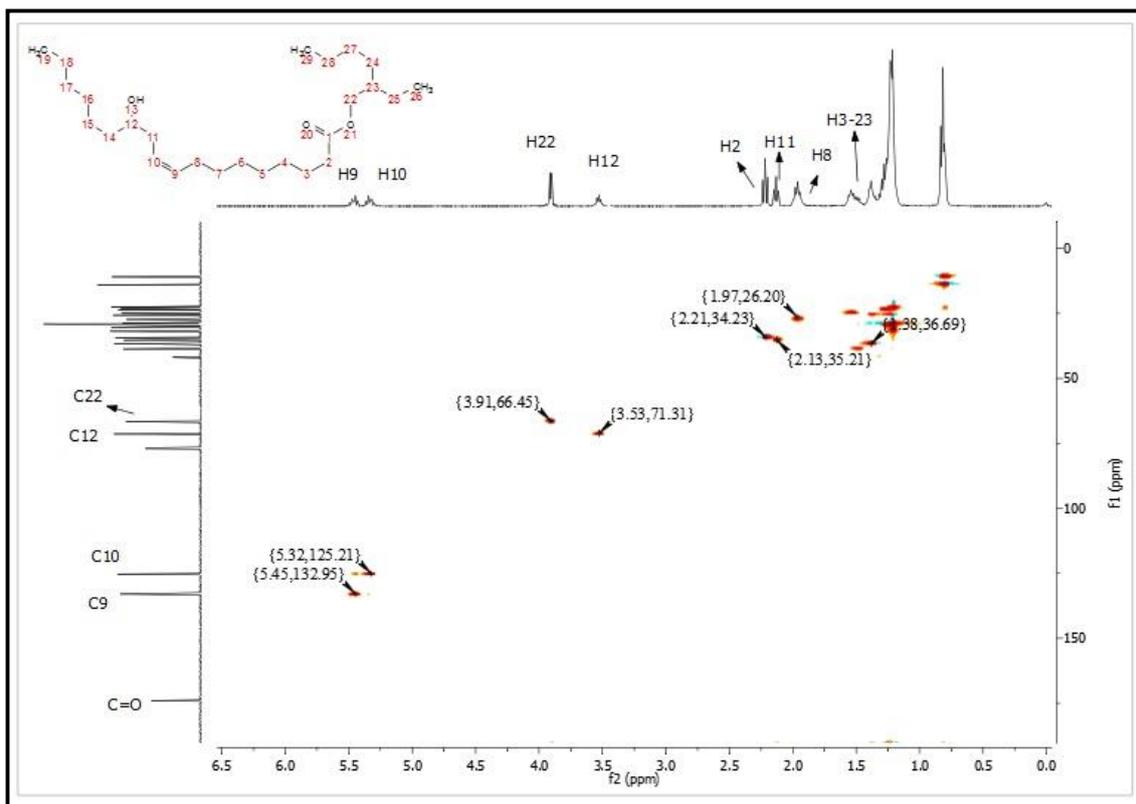


Figura 70: Espectro de RMN- ^{13}C do EHRO (100MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

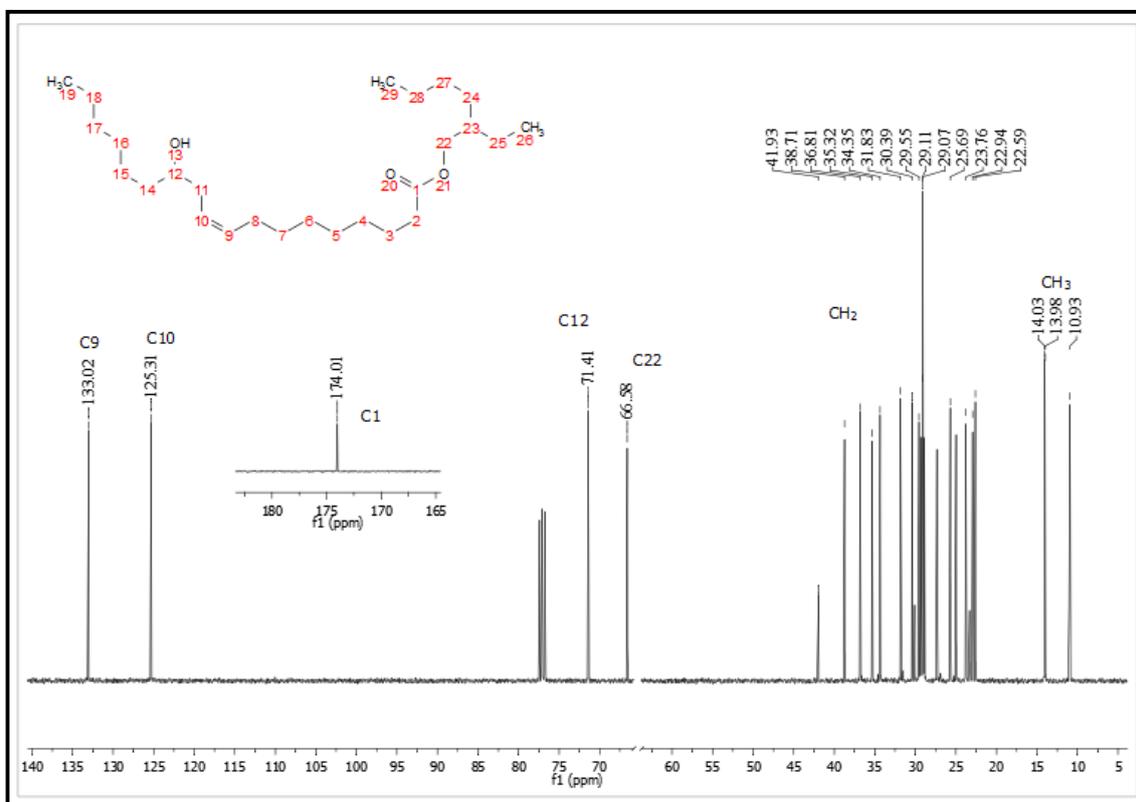


Figura 71: Espectro de HSQC do EHRO (400MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

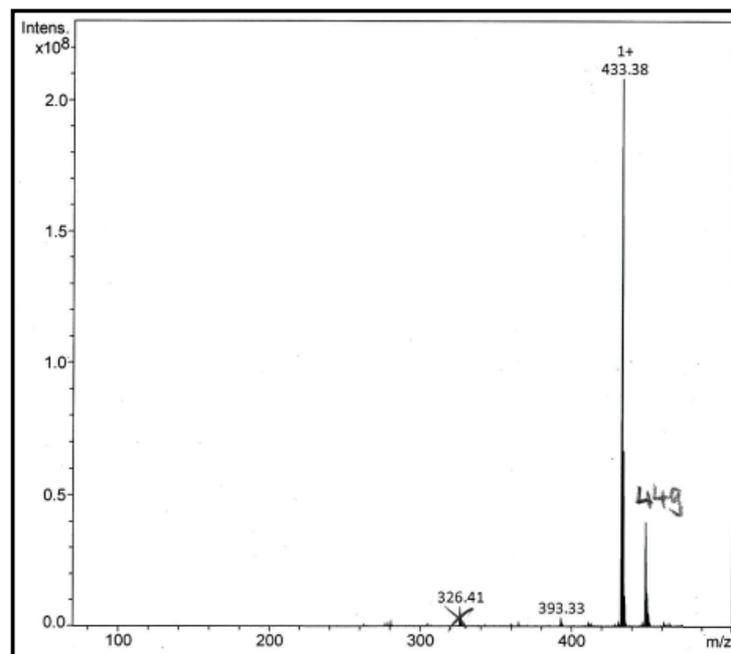


Figura 72: Espectro de massa do EHRO (ESI)

Fonte: Do autor, (2021).

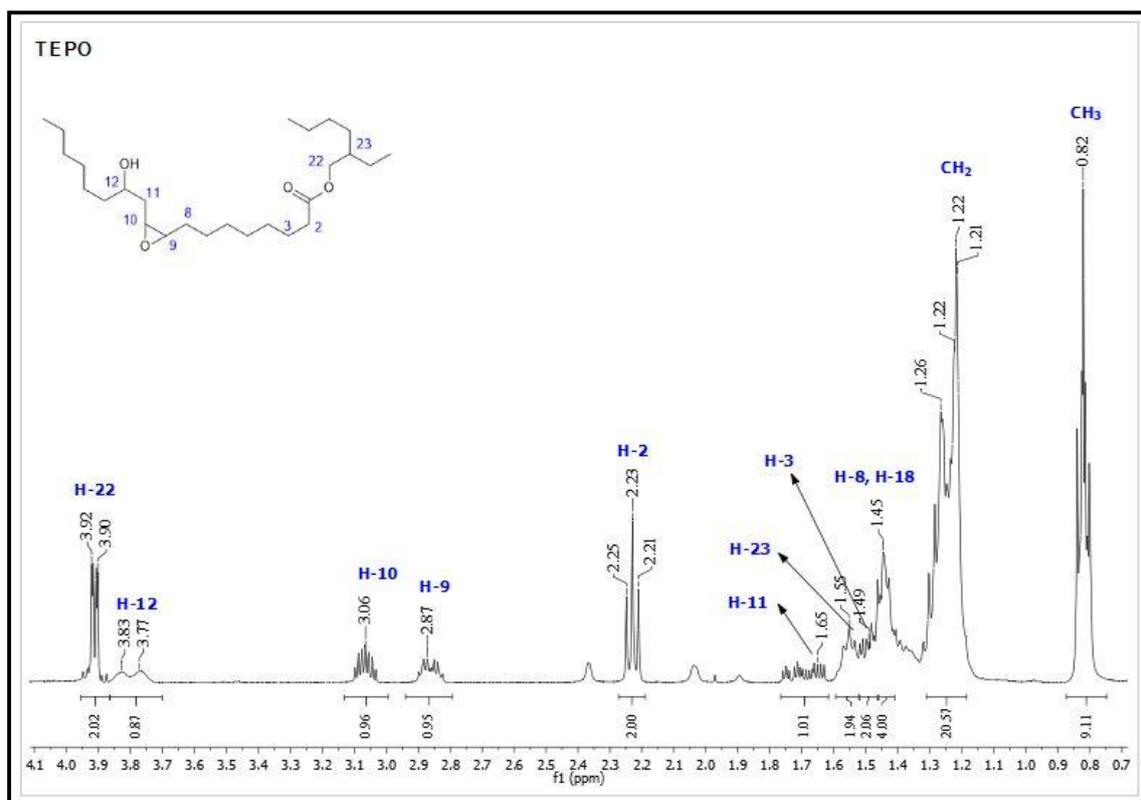


Figura 73: Espectro de RMN-¹H do TEPO (400MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

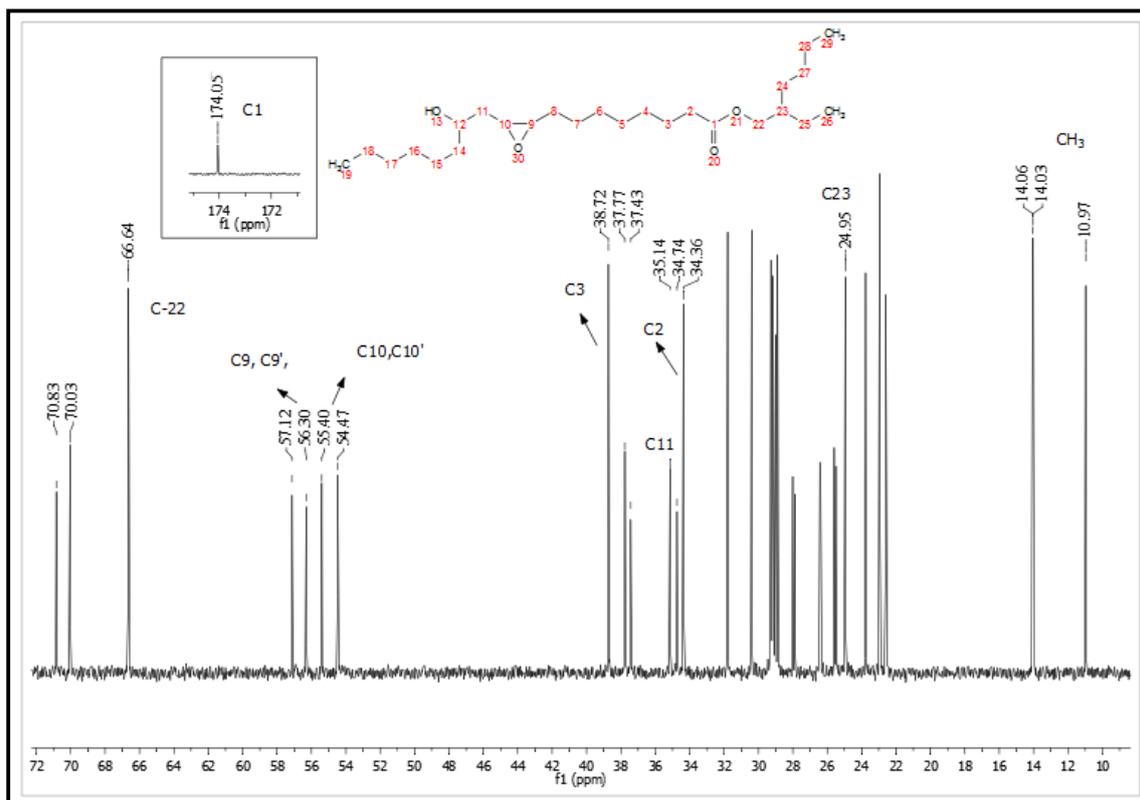


Figura 74: Espectro de RMN- ^{13}C do TEPO (100 MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

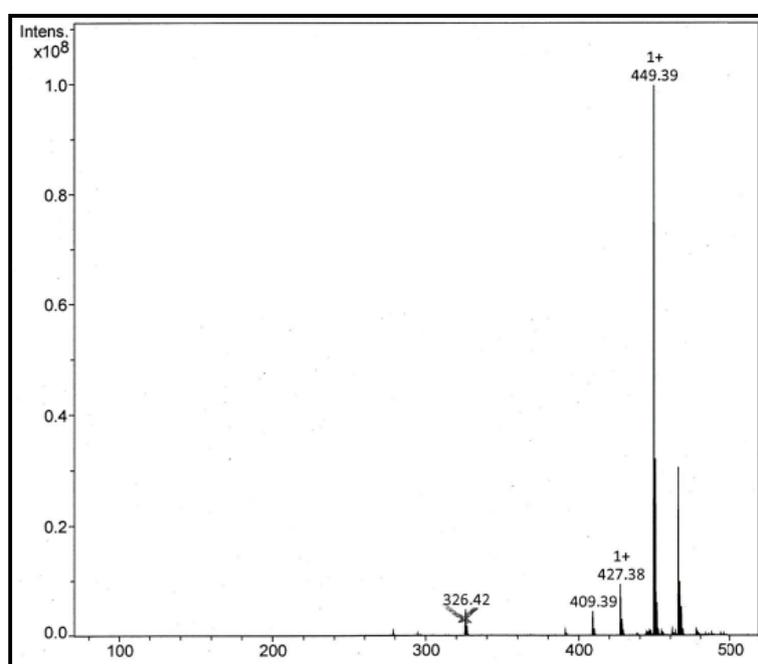
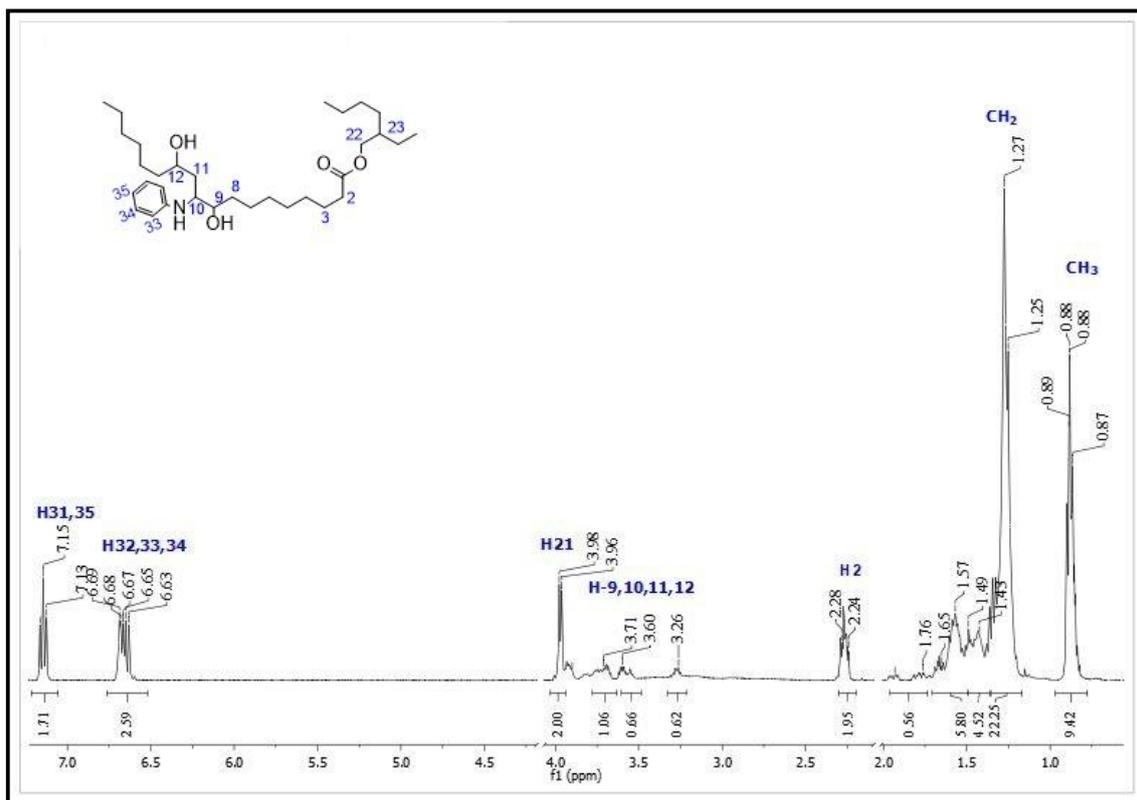
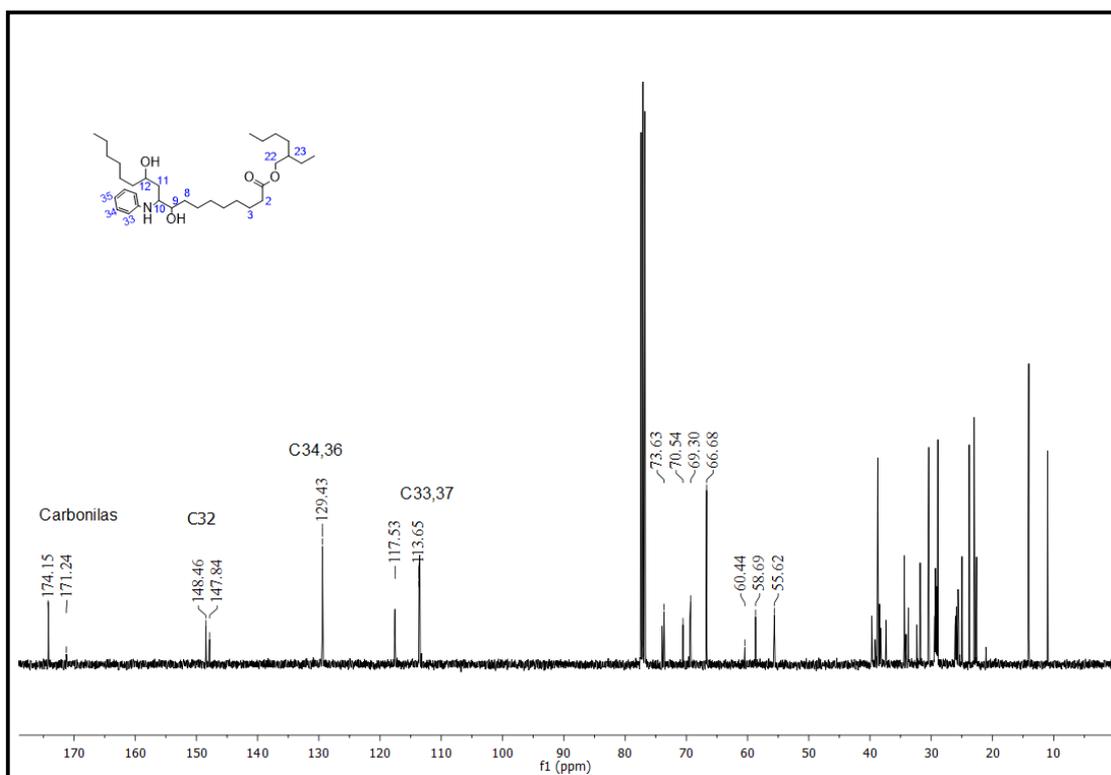


Figura 75: Espectro de massas do TEPO

Fonte: Do autor, (2021).



Fonte: Do autor, (2021).



Fonte: Do autor, (2021).

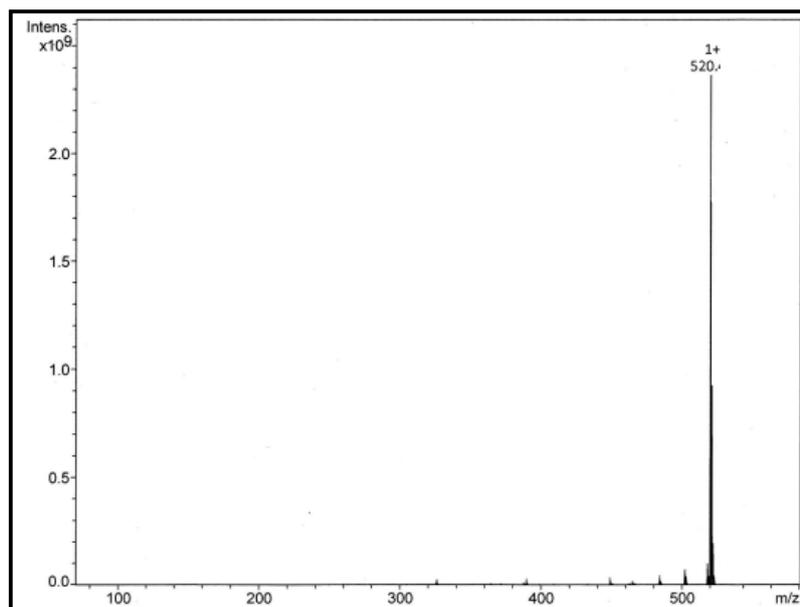


Figura 78: Espectro de massa do ANIL

Fonte: Do autor, (2021).

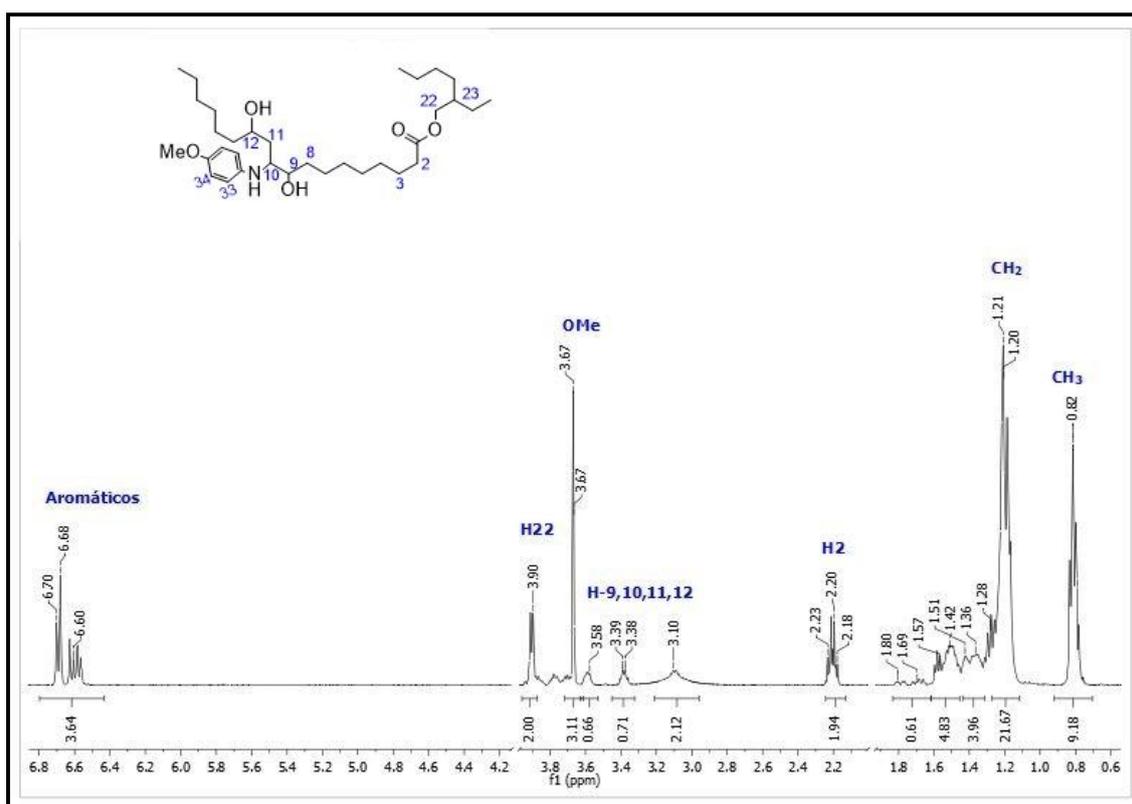


Figura 79: Espectro de RMN-¹H do ANIS (CDCl₃, 400MHz)

Fonte: Do autor, (2021).

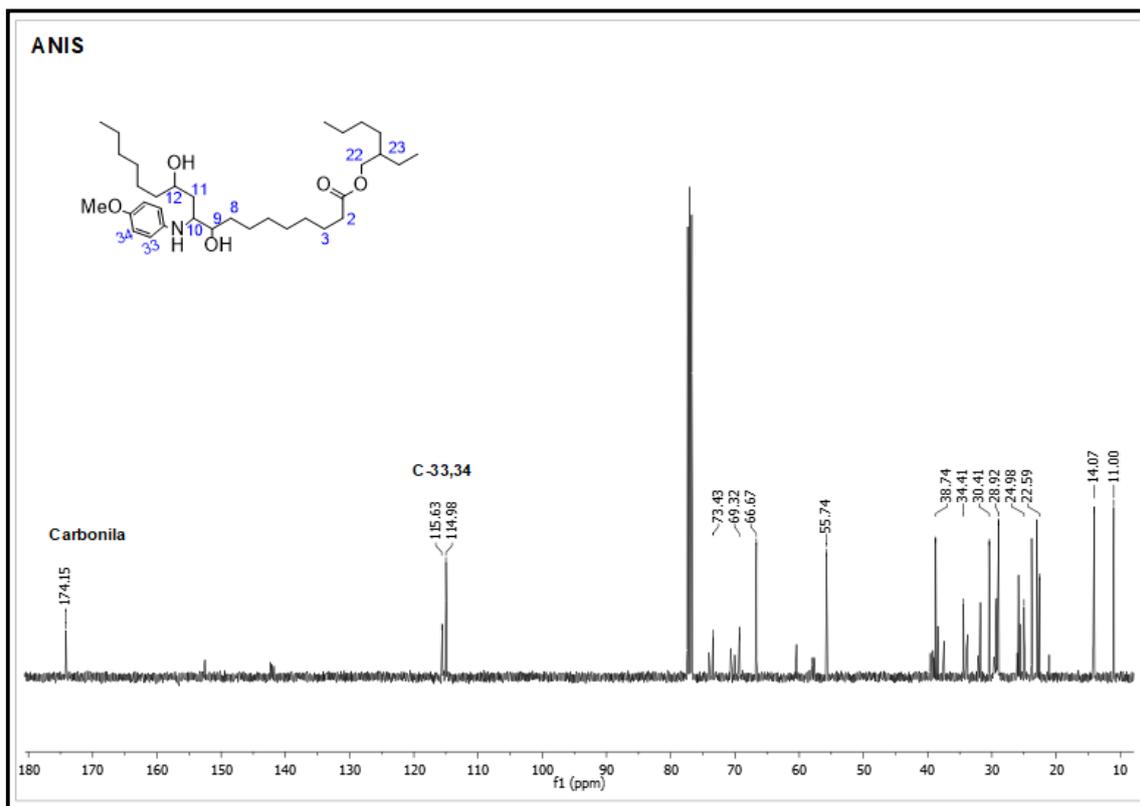


Figura 80: Espectro de RMN- ^{13}C do ANIS (100 MHz, CDCl_3)

Fonte: Do autor, (2021).

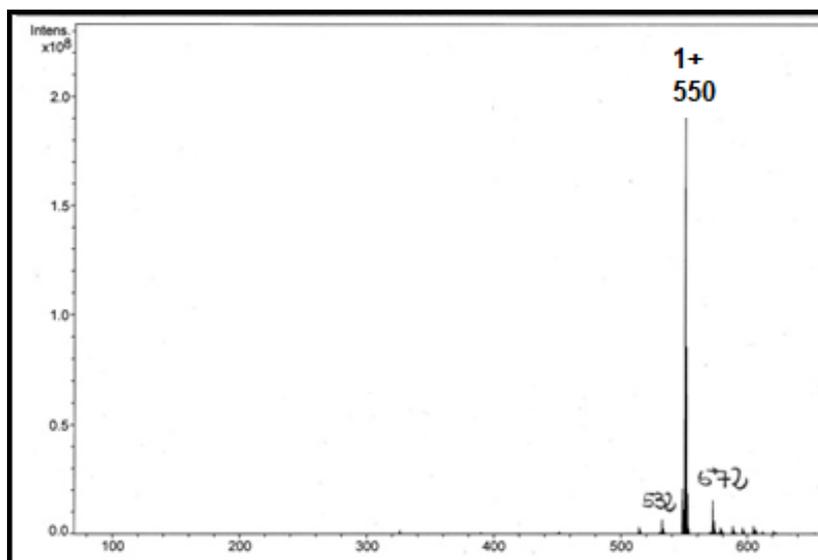


Figura 81: Espectro de massas do ANIS

Fonte: Do autor, (2021).

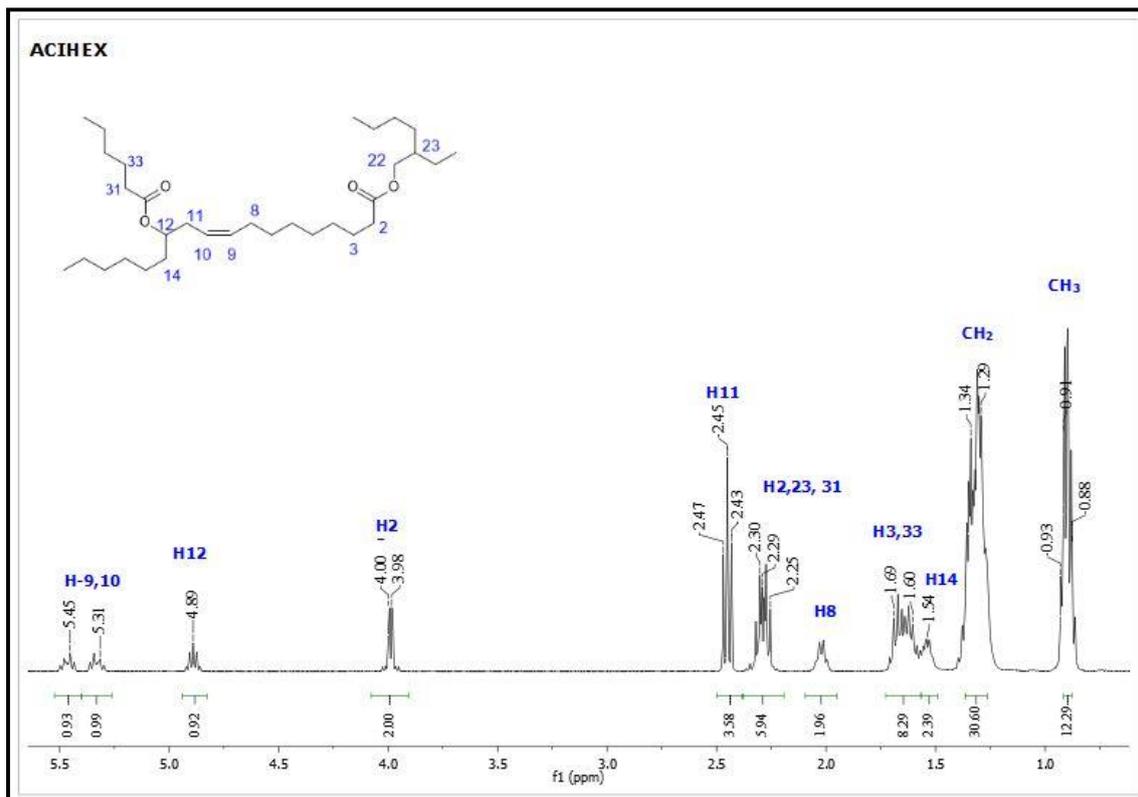


Figura 82: Espectro de RMN-¹H do ACIHEX (400MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

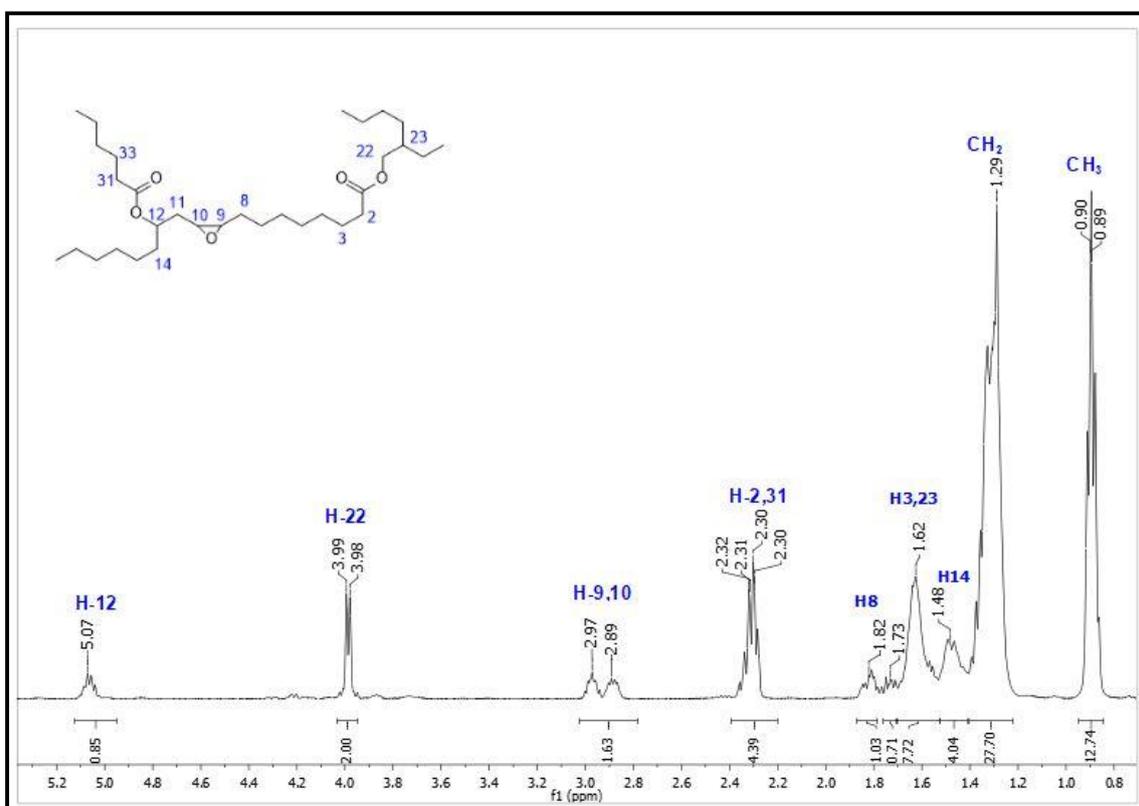


Figura 83: Espectro de RMN-¹H do HEX (400MHz, CDCl₃)

Fonte: Do autor, (2021).

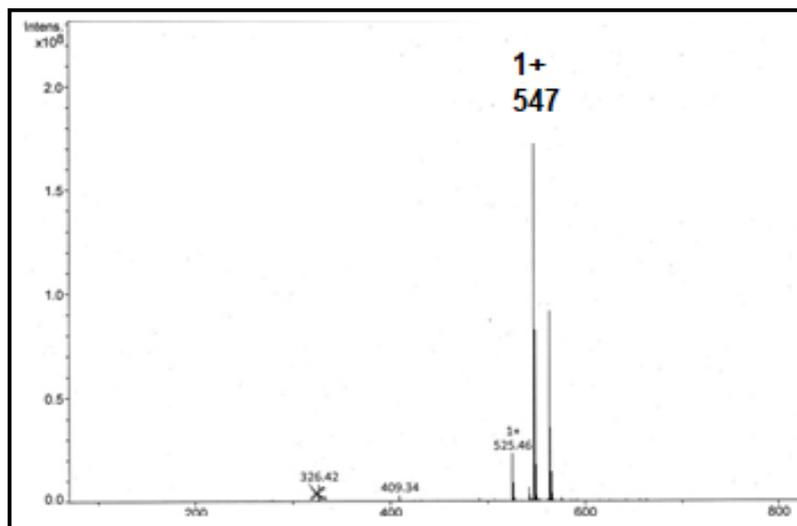
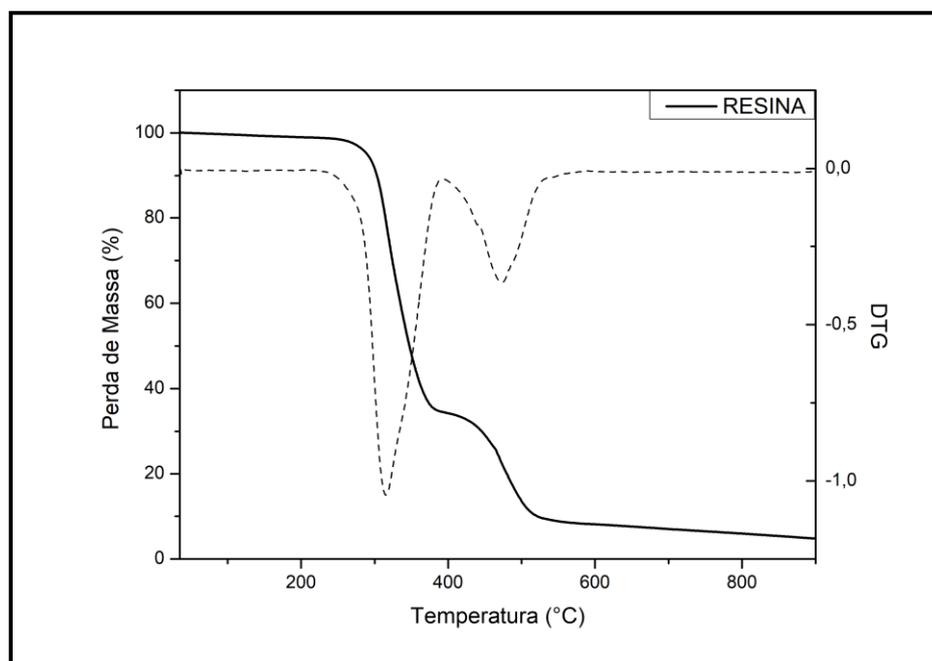


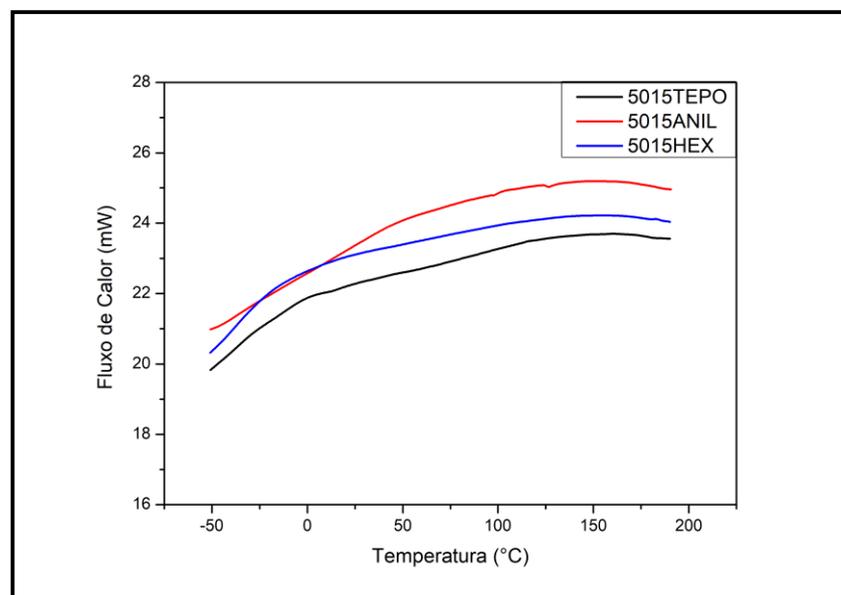
Figura 84: Espectro de massa do HEX

Fonte: Do autor, (2021).

ANEXO 2- Termogramas de TGA e DSC

**Figura 85:** Gráfico de TGA da resina sp1000 (Braskem)

Fonte: Do autor, (2021).

**Figura 86:** Curvas do segundo aquecimento do DSC dos filmes 5015

Fonte: Do autor, (2021).

ANEXO 3- Tabela de Padrão de Viscosidade (SAE, ISO-VG)

Tabela 27: Padrões de viscosidade SAE e ISO-VG de lubrificantes

CLASSIFICAÇÃO SAE		
	Viscosidade Mínima	Viscosidade Máxima
	100 °C (cSt)	100 °C (cSt)
10w	4,1	-
30	9,3	<12,6
CLASSIFICAÇÃO ISO-VG		
	Viscosidade Mínima	Viscosidade Máxima
	40 °C (cSt)	40 °C (cSt)
ISO-VG 22	19,8	24,4
ISO-VG 32	28,8	35,2
ISO-VG 46	41,4	50,6
ISO-VG 68	61,2	74,8
ISO-VG 150	135	165
ISO-VG 220	198	242

Fonte: Do autor, (2021).

ANEXO 4- Estrutura química dos compostos do trabalho

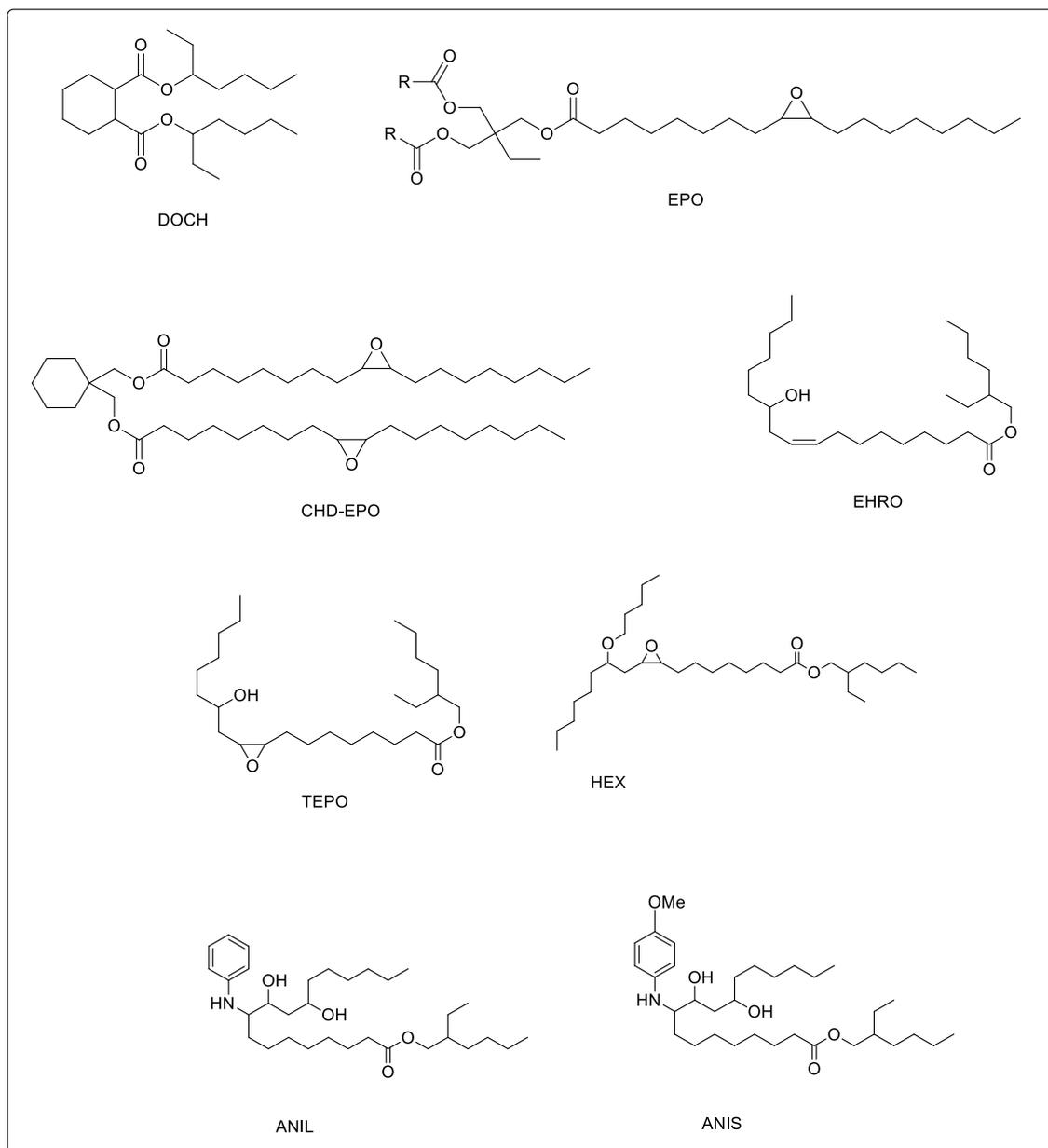


Figura 87: Estrutura química dos compostos da tese

Fonte: Do autor, (2021).