



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



* B R 1 0 2 0 2 2 0 1 8 6 8 7 A 2 *

(21) BR 102022018687-1 A2

(22) Data do Depósito: 19/09/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
02/04/2024

(54) **Título:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DO CAFÉ COMO PLASTIFICANTE AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL

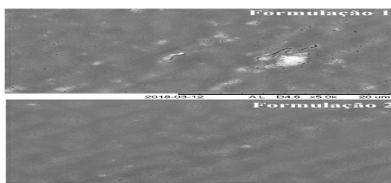
(51) **Int. Cl.:** C08K 5/00; C08F 118/02; C08F 118/04; C08F 120/14; C08F 110/02.

(52) **CPC:** C08K 5/0016; C08F 118/02; C08F 118/04; C08F 120/14; C08F 110/02.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO; LINDOMAR AVELINO DA SILVA; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; RENATA FRANCISCA DA SILVA SANTOS; BRUNA DE OLIVEIRA SILVA RODRIGUES.

(57) **Resumo:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DO CAFÉ COMO PLASTIFICANTE AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL. Presente patente, refere-se à utilização do óleo extraído da borra do café (OBC), um descarte de residências e indústrias, como plastificante em polímeros vinílicos. Formulações produzidas com óleo em matriz polimérica, em substituição ao plastificante comercial, mostraram-se homogêneas e apresentaram melhores propriedades mecânicas nas concentrações de até 30% em substituição do plastificante comercial. Ensaio mecânicos de tração mostraram valores no módulo de elasticidade superiores ao da formulação contendo 100% do plastificante comercial. Nos ensaios viscosimétricos, observou-se aproximadamente 2% de reticulação nas formulações com o OBC com uma dose de 100 kGy, enquanto que na formulação padrão o acréscimo na massa molar viscosimétrica foi de 8%. A microscopia não mostrou diferenças significativas nas formulações. Os espectros FTIR também não mostraram interferência com a utilização do óleo. Entretanto, o ensaio de colorimetria indicou que o percentual utilizado de OBC provocou escurecimento no material, devido à coloração do óleo; no entanto, este não é um fator que impossibilite sua aplicação. Os resultados da análise térmica mostraram que a substituição do plastificante comercial pelo OBC não modificou as propriedades térmicas do polímero. Portanto, os resultados obtidos sugerem que o (...).



FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DO CAFÉ COMO PLASTIFICANTE AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL

Campo da invenção

[001] A presente Patente de invenção refere-se à utilização do óleo extraído da borra do café (OBC), descartada de residências, comércio e indústria, como plastificante secundário a ser incorporado em matrizes de polímeros vinílicos em substituição parcial aos plastificantes do tipo ftalato.

Fundamentos da invenção

[002] Atualmente os principais plastificantes primários utilizados na indústria são do tipo ftalato, que são obtidos do petróleo e além de depender das variações do preço do petróleo, os ftalatos podem provocar efeitos adversos na saúde humana (COLTRO, 2014; BUI, 2016; HEUDORF, 2007). Diante do exposto, faz-se necessário encontrar alternativas economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis para a substituição deste plastificante. Dessa maneira, o OBC, sem modificações químicas, foi proposto como plastificante em polímeros vinílicos, no entanto, sua baixa compatibilidade com a matriz polimérica limitou seu uso em pequenas quantidades, impedindo a substituição total dos ftalatos. Os resultados mostraram que o OBC pode ser utilizado como um agente plastificante secundário em polímeros vinílicos e sendo um plastificante oriundo de um descarte, não gera grandes aumentos no custo final do material.

[003] Recentemente, tem se buscado a utilização de plastificantes não tóxicos oriundos de uma natureza orgânica e inorgânica livres de metais considerados tóxicos para a plastificação do Poli(cloreto de vinila) – PVC, por exemplo. O PVC é um polímero vinílico muito utilizado, ou seja, um *commodite*. Uma das alternativas é o uso de óleos vegetais como plastificante. No trabalho de Madaleno e colaboradores (2009) são utilizados, numa concentração de 40%, Óleo Vegetal Modificado (OVM) e o Óleo Vegetal Modificado e Epoxidado (OVME) como plastificante em substituição aos utilizados usualmente como o ftalato de dioctila (DOP) e o adipato de dioctila (DOA). Em seus resultados foi registrado que a adição dos plastificantes (usuais e óleos vegetais) reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC.

[004] A redução na Tg é esperada, pois o plastificante atua aumentando o volume livre das cadeias, diminuindo as interações entre as cadeias poliméricas, o que resulta na maior mobilidade em temperaturas baixas. Sendo assim, os autores concluíram que é possível utilizar plastificantes de fontes renováveis na matriz do PVC.

[005] Rosa e colaboradores (2013) utilizaram o óleo de milho esterificado nas concentrações de 30 e 40% m/m em substituição total do DOP, plastificante utilizado na matriz do PVC. De forma geral, quando as composições foram comparadas com o mesmo teor de plastificante, as amostras contendo o óleo de milho esterificado apresentaram redução no módulo de elasticidade e na resistência a tração, quando comparadas com as amostras contendo o DOP. Assim, esse plastificante alternativo mostrou-se um possível substituinte do DOP em aplicações nas quais são necessárias uma maior flexibilidade e menor resistência à tração. Pedrozo (2009) também utilizou o óleo de milho na plastificação do PVC. Para tanto, realizou a epoxidação do óleo de milho e observou em seus resultados dos ensaios de tração que a substituição do DOP pelo óleo de milho epoxidado reduziu o valor do módulo de elasticidade, indicando uma menor rigidez do material, enquanto que as demais propriedades, tensão máxima e o alongamento na ruptura apresentaram o mesmo valor, quando comparado com o que continha o DOP.

[006] O OBC já tem sido utilizado em produtos, como na patente US3499851, na qual a ação do óleo é a de agente de enchimento, ou seja, para reforçar o material, o que difere de nossa invenção. Outras aplicações do OBC são a utilização na produção de couro, na agricultura e na indústria de combustíveis renováveis, conforme mostram as patentes PI03022811, PI86004433 e US13172525, respectivamente. Assim, pode-se verificar que o óleo proveniente da borra de café ainda não foi utilizado como plastificante em matrizes poliméricas.

[007] Este relatório trata da utilização de OBC como plastificante em polímeros vinílicos, sendo o OBC capaz de manter as características físico-químicas do PVC, sem que seja necessário realizar modificações químicas em sua estrutura. Além disso, a obtenção do OBC é realizada por um método simples, sendo mais uma vantagem deste material.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 apresenta a microscopia das formulações 1 e 2.

A Figura 2 apresenta os espectros FTIR das formulações 1 e 2.

A Figura 3 apresenta os gráficos da análise térmica das formulações 1 e 2.

Descrição da invenção

[008] A borra do café utilizada é residual e largamente descartada no meio ambiente, tendo sido coletada de residências por doação voluntária. O pó coletado foi submetido a um processo de secagem em uma estufa na temperatura de 100°C, com variação de 0,1°C para a remoção da umidade. A extração do óleo presente no pó foi realizada via solvente (Hexano P.A) em um extrator Soxhlet. Em seguida a mistura solvente – lipídeo foi separada em equipamento de rotaevaporador de marca Fisatom 713 com temperatura de 50°C. Após o término foi possível recuperar o solvente e obter os lipídeos. Os lipídeos também podem ser obtidos por prensagem a frio, mantendo-se as mesmas características da obtenção por solvente. Após a extração, o OBC é enviado para a indústria a fim de serem produzidas as formulações de PVC.

[009] Para produção da formulação com o OBC, objeto reivindicado neste relatório, e a formulação controle, realizou-se os seguintes procedimentos: a resina do polímero vinílico (componente majoritário) foi adicionada a um misturador junto com os aditivos sólidos à temperatura ambiente. Através do atrito a temperatura é elevada até 110°C para seu resfriamento. Em 80°C foram adicionados os aditivos líquidos, entre eles o OBC, em substituição parcial do plastificante comercial, o DOP, em uma faixa de percentual de substituição entre 10 e 30%. A Tabela 1 apresenta as composições das formulações obtidas.

Tabela 1: Composições das formulações obtidas.

Composição	Formulação 1 (padrão)	Formulação 2 (invenção)
Polímero vinílico	100	100
Diocetilftalato	45	33,75
Óleo de Soja Epoxidado	10	10
Cera de PE	0,15	0,15
Estabilizante Ca/Zn	0,5	0,5
Óleo da borra de café (OBC)	0	11,25

[0010] A formulação foi analisada quanto às suas propriedades físico-químicas através de: Análise Mecânica, Viscosimetria, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e acessório de Reflexão Atenuada (FTIR-ATR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e Colorimetria.

Exemplos de concretizações da invenção

[0011] Os resultados do ensaio mecânico, apresentados na Tabela 2, apontaram que a formulação 2 apresentou um aumento de 40% no módulo de elasticidade, indicando que o OBC atuou como um plastificante, apresentando uma maior rigidez, ou seja, uma menor deformação elástica. Enquanto que não houve diferença significativa na deformação na ruptura e tensão máxima, quando comparadas com a formulação controle (formulação 1).

Tabela 2: Resultados do ensaio mecânico.

Amostra	Ts (MPa)	Ym (MPa)	Eb (%)
Formulação 1	16,19 ± 0,4	10,00 ± 0,1	338,50 ± 3,53
Formulação 2	16,33 ± 1,1	14,42 ± 0,1	331,00 ± 4,7

[0012] Este resultado difere da patente WO2015047077A1, que utiliza um composto alquídico derivado de óleo de palma, um poliol e um ácido policarboxílico ou ácido anidrido, como agente plastificante no PVC, e difere também das patentes EP2070977A2, US6797753B2 e US20090149585A1, que utilizam compostos de bioésteres epoxidados de ácidos graxos de óleo vegetal como plastificantes primários no PVC, proporcionando melhor flexibilidade do composto e melhor resistência na degradação por ultravioleta. Também difere da patente WO2012174620A1, que utiliza produtos derivados da esterificação de óleos vegetais epoxidados como plastificante no PVC para o preparo de fios, cabos e calçados. Diante do exposto, percebe-se que todas as patentes citadas tratam de misturas de composições ou óleos vegetais quimicamente modificados que substituem os plastificantes comerciais. Diferente da formulação reivindicada, o uso de OBC bruto. Os resultados reivindicados nesta patente também diferem patente BR 102012024569-8 pelo fato de tratarmos de uma formulação em que o OBC é utilizado em substituição de um aditivo plastificante comercial, enquanto que a patente supracitada reivindica o uso do OBC como estabilizante radiolítico em filmes de polímeros vinílicos.

[0013] As formulações também foram expostas a exposição de raios gama conforme realizado na patente BR 102012024569-8. Os resultados do efeito na massa molar do polímero, obtidos via análise da massa molar viscosimétrica (Mv), indicaram reticulação na formulação 1 (formulação padrão) de 2%; 0,86% e 8,18% nas amostras irradiadas em 25, 50 e 100 kGy, respectivamente. Enquanto que na formulação 2 contendo o óleo não houve alteração na massa molar viscosimétrica quando irradiada na dose de 25 kGy e nas doses de 50 e 100 kGy houve um aumento de 1,59% e 1,85%. Assim, pode-se considerar que a utilização do óleo, em substituição ao plastificante comercial, promoveu uma proteção radiolítica na formulação 2, quando comparada com a formulação 1, como pode ser visto na Tabela 3. Neste caso, as formulações, produto desta invenção, podem ter aplicações que exijam a exposição à radiação gama até a dose de 100 kGy.

Tabela 3: Resultados da análise viscosimétrica.

Amostra	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	Reticulação (%)	Valor G
Formulação 1	0	57846,63 ± 480,48	-	0,25
	25	59005,58 ± 257,04	2,00	
	50	58346,28 ± 354,39	0,86	
	100	62581,45 ± 334,92	8,18	
Formulação 2	0	59422,01 ± 42,19	-	0,05
	25	59758,33 ± 386,09	-	
	50	60370,58 ± 75,30	1,59	
	100	60526,72 ± 144,99	1,85	

[0014] Os resultados da microscopia indicaram uma homogeneidade do material, ou seja, a utilização do OBC não modificou a morfologia das amostras, conforme apresentado na Figura 1.

[0015] Os espectros FTIR obtidos, conforme Figura 2, não indicaram interações em regiões específicas.

[0016] Os resultados obtidos da colorimetria, resumidos na Tabela 4, indicaram mudanças na luminosidade, parâmetro L*. A formulação contendo óleo apresentou um valor menor que a formulação controle, indicando que a formulação tornou o material mais escuro. Já no parâmetro a* a formulação 2 teve um aumento significativo, mostrando que após o processamento a formulação apresentou-se mais avermelhada que a formulação 1 (formulação padrão). Sobre o parâmetro B*, referente ao amarelamento do material, verificou-se que a formulação 2 apresentou um valor maior que formulação 1, indicando que a utilização do OBC tornou o material mais amarelado. Este resultado significa que a coloração escura do óleo influenciou diretamente nesta propriedade. Entretanto, dependendo da aplicação, o escurecimento não é um fator que impossibilite o uso do material.

Tabela 4: Resultados da análise colorimétrica.

Amostra	L*	a*	b*
Formulação 1	85,94± 0,18	-0,30± 0,04	10,45± 0,10
Formulação 2	64,81± 0,10	4,46± 0,03	53,65± 0,16

[0017] Os gráficos da análise térmica apresentados na Figura 3 e os dados obtidos que constam na Tabela 5 mostram que a substituição do plastificante comercial pelo OBC não modificou as propriedades térmicas, quando comparadas com a formulação 1 (formulação padrão). Entretanto, percebe-se que a substituição do plastificante comercial pelo OBC gerou um menor resíduo após 700°C de aquecimento. A formulação 1 apresentou 13,38% de resíduo, enquanto que na formulação 2 o percentual foi de apenas 7,97%. Estes resultados indicam que o OBC parece ser uma via interessante para substituir os plastificantes comerciais.

Tabela 5: Resultados da análise térmica.

Amostra	1ª etapa				2ª etapa			Resíduo (%)
	T _{onset} (°C)	T _{infl} (°C)	T _{endset} (°C)	EA (kJ. mol ⁻¹)	T _{onset} (°C)	T _{infl} (°C)	T _{endset} (°C)	
Formulação 1	256,85	299,90	328,78	328,78	441,10	456,70	474,28	13,38
Formulação 2	268,54	304,47	332,14	104,85	431,74	456,79	484,27	7,97

[0018] Vale ressaltar que a utilização do OBC, material proveniente de um descarte, na formulação reivindicada neste relatório não necessita de nenhuma modificação química em sua estrutura/composição.

[0019] Assim, além de reduzir os custos na aquisição de estabilizantes comerciais, a utilização do OBC é uma alternativa sustentável e economicamente viável. Os resultados obtidos sugerem que o óleo da borra do café (óleo de oriundo de um descarte e sem modificações químicas) pode substituir os ftalatos no processo de plastificação do PVC.

Lista de referências bibliográficas:

[0020] COLTRO, L.; PITTA, J. B.; COSTA, P. A.; PEREZ, M. A.; ARAÚJO, V. A.; RODRIGUES, R. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. **Food Control**. v. 44, p. 118 – 129, 2014.

[0021] BUI, T. T.; GIOVANOULIS, G.; COUSINS, A. P.; MAGNÉR, J.; COUSINS, I. T.; WIT, C. A. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. **Science of the Total Environment**. v. 541, p. 451–467, 2016.

[0022] HEUDORF, U.; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGERER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **Int. J. Hyg. Environ. Health**. v. 210, p. 623–634, 2007.

[0023] MADALENO, E.; ROCHA, D. S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos v.19, n.4, p.263-270, 2009.

[0024] ROSA, D. S.; SILVEIRA, A. F.; MADALENO, E.; TAVARES, M. I. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros**, vol. 23, n. 4, p. 570-577, 2013.

[0025] PEDROZO, T. H. **Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

REIVINDICAÇÕES

1. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, **caracterizado por** utilização do óleo da borra do café como um aditivo do tipo plastificante.
2. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** óleo ser incorporado em matrizes poliméricas de polímeros vinílicos, como: Poli(cloreto de vinila), Poli(metacrilato de metila), Poliestireno, Polietileno e etc., sendo o polímero o componente majoritário.
3. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** óleo ser adicionado a sistemas poliméricos em substituição de até 25% de plastificantes comerciais do tipo ftalato.
4. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, **caracterizado por** óleo ser adicionado aos sistemas poliméricos produzidos com outros aditivos de processamento convencionais (cargas, protetores térmicos, protetores UV, desmoldantes, antioxidantes primários e secundários, etc).

DESENHOS

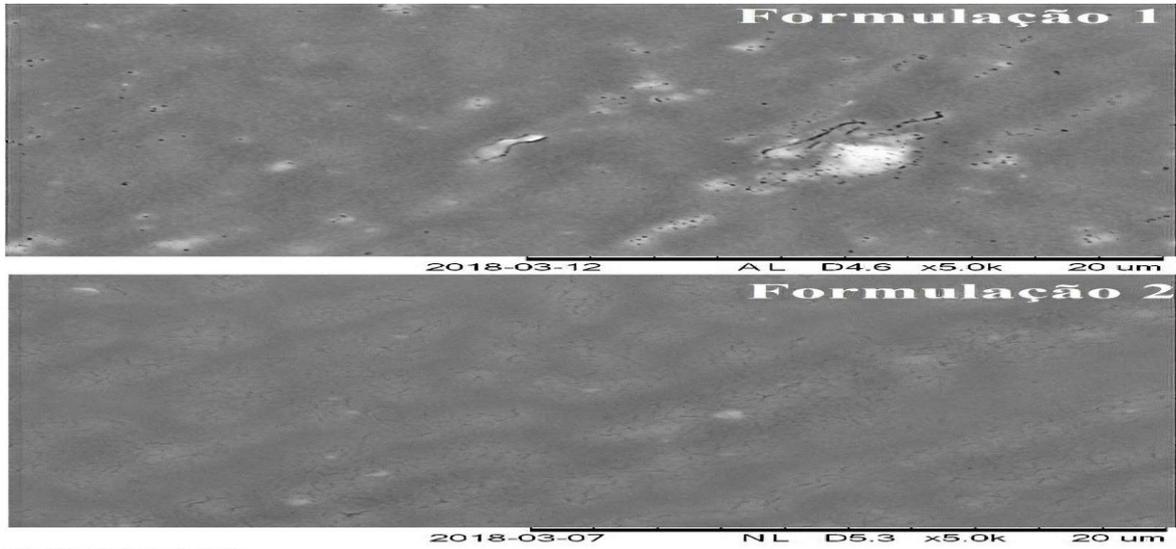


Figura 1

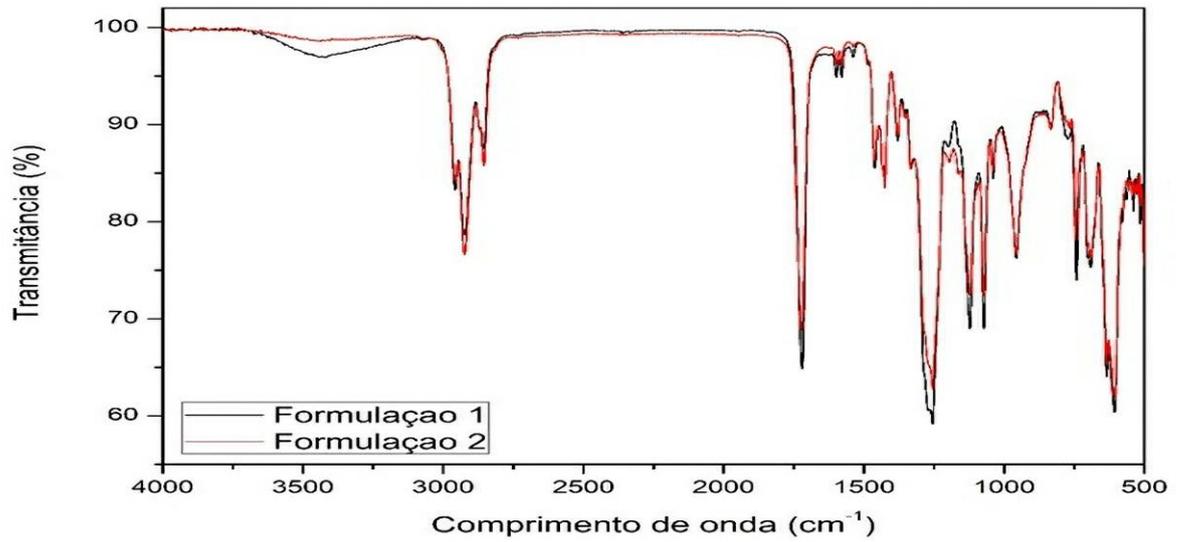


Figura 2

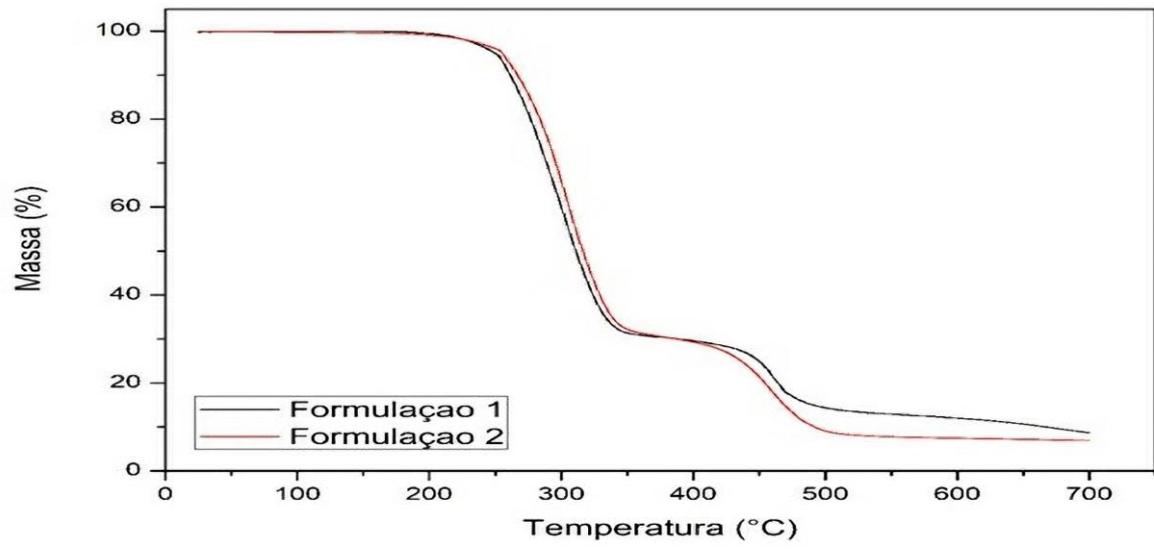


Figura 3

RESUMO**FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DO CAFÉ COMO PLASTIFICANTE AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL**

Presente patente, refere-se à utilização do óleo extraído da borra do café (OBC), um descarte de residências e indústrias, como plastificante em polímeros vinílicos. Formulações produzidas com óleo em matriz polimérica, em substituição ao plastificante comercial, mostraram-se homogêneas e apresentaram melhores propriedades mecânicas nas concentrações de até 30% em substituição do plastificante comercial. Ensaio mecânico de tração mostraram valores no módulo de elasticidade superiores ao da formulação contendo 100% do plastificante comercial. Nos ensaios viscosimétricos, observou-se aproximadamente 2% de reticulação nas formulações com o OBC com uma dose de 100 kGy, enquanto que na formulação padrão o acréscimo na massa molar viscosimétrica foi de 8%. A microscopia não mostrou diferenças significativas nas formulações. Os espectros FTIR também não mostraram interferência com a utilização do óleo. Entretanto, o ensaio de colorimetria indicou que o percentual utilizado de OBC provocou escurecimento no material, devido à coloração do óleo; no entanto, este não é um fator que impossibilite sua aplicação. Os resultados da análise térmica mostraram que a substituição do plastificante comercial pelo OBC não modificou as propriedades térmicas do polímero. Portanto, os resultados obtidos sugerem que o OBC (óleo de oriundo de um descarte e sem modificações químicas) pode substituir os aditivos plastificantes do tipo ftalatos no processo de produção de polímeros vinílicos.