



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018013016-1 A2



(22) Data do Depósito: 25/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 07/01/2020

(54) **Título:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO

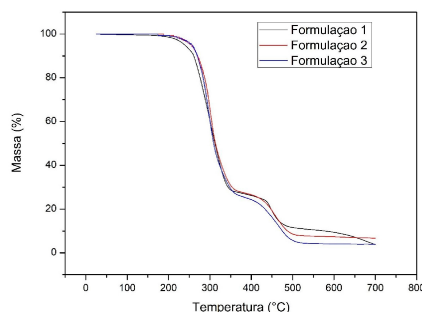
(51) **Int. Cl.:** C08K 9/04; C08L 91/00; C08L 57/00; C11B 1/04.

(52) **CPC:** C08K 9/04; C08L 91/00; C08L 57/00; C11B 1/04; C08L 2666/78; (...).

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

(72) **Inventor(es):** KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; PATRÍCIA LOPES BARROS DE ARAÚJO; RENATA FRANCISCA DA SILVA SANTOS; LINDOMAR AVELINO DA SILVA.

(57) **Resumo:** A formulação sustentável, à base de polímero e óleo da borra do café, refere-se à utilização do óleo vegetal, oriundo de descarte, em substituição de aditivo estabilizante térmico convencional, na formulação industrial de polímero vinílico. Formulações sustentáveis produzidas com óleo da borra do café bruto, nas concentrações entre 0,5% e 5,0% (m/m), e abaixo de 5,0%, em substituição ao estabilizante térmico comercial, mostraram-se homogêneas, e com as mesmas propriedades mecânicas e estruturais da formulação convencional. Ensaios termogravimétricos das formulações sustentáveis mostraram valores de temperatura de degradação térmica inicial superiores aos da formulação convencional. O aumento do valor na energia de ativação de degradação térmica das formulações sustentáveis reforça a utilização do óleo da borra do café como estabilizante térmico. Os espectros de FTIR, os ensaios mecânicos e as micrografias não mostraram diferenças entre as formulações sustentáveis e convencional, no que se refere à estrutura química, comportamento mecânico e morfologia, respectivamente. Ensaios de colorimetria indicaram que o óleo extraído da borra do café, na concentração abaixo de 5,0% (m/m), apresenta influência na formação de grupos cromóforos, durante o processamento. Diante do exposto, as formulações sustentáveis, objeto desta invenção, podem substituir a formulação convencional em aplicações que a mesma se destina.



FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO

01. A presente patente de invenção é parte da utilização, na indústria de polímeros, de uma formulação de base polimérica, com substituição dos estabilizantes térmicos convencionais por um composto químico, oriundo de biomassa residual. Especificamente, refere-se a uma formulação polimérica, que tem o óleo extraído de um descarte, a borra de café, como aditivo, cuja função, segundo nossos achados, é de estabilização térmica do poli(cloreto de vinila) - PVC.

02. Tendo em vista a necessidade de se estabilizar termicamente sistemas poliméricos, o presente relatório refere-se à ação estabilizante do óleo da borra de café (OBC). O OBC mostrou-se um excelente aditivo, de ação estabilizante térmico em polímeros vinílicos, em substituição a aditivos comerciais. Tal invento tem impacto na indústria de polímeros, por se tratar de um descarte e não promover aumento no custo final do material.

03. Recentemente, tem-se buscado a utilização de estabilizadores não tóxicos, de origem natural, livres de metais considerados tóxicos, como estabilizantes térmicos de polímeros vinílicos (Sanchez, 2014). No material polimérico, em geral, o efeito estabilizante térmico de uma substância química, exclusivamente orgânica, é fraco, inviabilizando o uso destes materiais como único componente (Arkis e Balkose, 2005). Porém, um grande número de substâncias orgânicas pode ser utilizado de forma vantajosa, como co-estabilizantes, em conjunto com estabilizantes térmicos principais, baseados em sais metálicos.

04. Existem produtos poliméricos que apresentam o óleo da borra de café em sua composição, contudo, a ação reivindicada para o óleo é a de agente de enchimento e protetor radiolítico, respectivamente, o que difere da nossa invenção. Aplicações do óleo da borra de café

também já são utilizadas na produção de couro, na agricultura e na indústria de combustíveis renováveis, conforme mostram as patentes PI 0302281-1, PI 8600443-3 e US 13172525, respectivamente. Assim, nas fontes pesquisadas, não foram encontrados registros da utilização do óleo proveniente da borra de café como componente de formulação polimérica e com ação de estabilização térmica do sistema.

05. Nossa invenção não prevê nenhuma modificação química do OBC, fato que minimiza custos e etapas adicionais no processo de produção. Alguns registros encontrados na literatura nos levam para o caminho oposto, em que óleos vegetais são utilizados em formulações de polímeros, mas precisam sofrer tratamento prévio. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Benaniba e colaboradores (2003), que estudaram o óleo de girassol epoxidado (ESO), na presença de estearatos de cálcio e de zinco, atuando como um co-estabilizador. Os resultados indicaram que a eficácia do ESO depende do nível de epoxidação do óleo, isto é, quanto mais epoxidado estiver o óleo vegetal, melhor o efeito estabilizante.

06. Este relatório trata de uma formulação desenvolvida com a adição de OBC como estabilizante térmico, em sistemas poliméricos de matriz vinílica. Este relatório traz evidências de que o OBC é capaz de manter as características físico-químicas do polímero, sem que seja necessário realizar modificações químicas em sua estrutura, como, por exemplo, a epoxidação. Também encontramos evidências da boa interação e dispersão do OBC na matriz polimérica, o que é indispensável para obtenção e aplicação final da formulação.

07. Uma vantagem da formulação, que é objeto desta invenção, é o método simples para obtenção do OBC. A borra de café utilizada é residual e largamente descartada no meio ambiente, e foi coletada 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 - óleo foi separada em equipamento de rota vapor, de marca Fisatom 713, com temperatura de 50 °C. Após o término, foi possível recuperar o solvente e obter o OBC. O óleo também pode ser obtido por prensagem a frio, mantendo-se as mesmas características da obtenção por solvente. Após a extração, o OBC foi enviado para a indústria a fim de produção das formulações, que, para este relatório, vamos apresentar as formulações à base de poli(cloreto de vinila), PVC.

08. As formulações sustentáveis, objetos reivindicados desta invenção, foram produzidas seguindo os procedimentos convencionais de uma planta industrial, para produção de polímero plastificado, para aplicação em produtos flexíveis: a resina do polímero vinílico (componente majoritário) foi adicionada a um misturador, junto com os aditivos sólidos, à temperatura ambiente, e, através do atrito, a temperatura é elevada até 110 °C. Para o resfriamento da mistura até 80 °C, foram adicionados os aditivos líquidos, entre eles, o OBC. A Figura 4 apresenta as composições de cada formulação obtida. A formulação 1 é a formulação padrão, produzida para comparativo, e contém o estabilizante térmico convencional, baseado em cálcio (Ca) e zinco (Zn) (Ca/Zn). As formulações sustentáveis 2 e 3, objeto reivindicatório desta invenção, não possuem o estabilizante térmico convencional, e o mesmo foi substituído por OBC, nas concentrações entre 0,5% e 5,0% (m/m), e abaixo de 5,0%, respectivamente. A concentração de 0,5% (m/m), por exemplo, do OBC, equivale à mesma concentração do estabilizante térmico (Ca/Zn), na formulação padrão, e a concentração mais elevada equivale a uma quantidade de saturação do OBC. Concentrações superiores de OBC não produziram resultados satisfatórios.

09. As evidências desta invenção foram registradas através da análise das formulações, por: espectroscopia no infravermelho, com Transformada de Fourier e acessório de reflexão atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), colorimetria e análise mecânica.

10. Os termogramas da análise térmica (TGA) são apresentados na Figura 1, e os dados obtidos na referida análise estão registrados na Figura 5. Os resultados mostram que as formulações em que houve a substituição do estabilizante térmico comercial, à base de Ca/Zn, pelo OBC, apresentam melhor estabilidade térmica. Foram observados aumentos nos valores de temperatura inicial de degradação (T_{onset}), na primeira etapa de degradação térmica. Os valores de máxima temperatura de degradação (T_{max}) e temperatura final de degradação (T_{endset}), da primeira etapa, não apresentaram mudanças significativas. Em adição, o aumento no valor da energia de ativação da reação de degradação térmica do PVC, na primeira etapa, reforça a ação estabilizante do OBC, nas formulações 2 e 3. Por outro lado, não foram registradas mudanças nos valores de temperaturas, na segunda etapa de degradação térmica do PVC. Este resultado já era esperado, uma vez que, na etapa 2, ocorre a quebra de ligações duplas, formadas nas cadeias do polímero, na etapa 1. Nesta temperatura, todo o OBC já foi decomposto termicamente. Contudo, a similaridade de resultados, obtidos nas três formulações, reforça que as formulações 2 e 3 podem ser utilizadas nas mesmas aplicações em que a formulação padrão já é destinada. Pode-se verificar, também, que a utilização do OBC, como estabilizante térmico, gera menor quantidade de resíduo após 700°C de aquecimento, quando comparado com o resíduo gerado na formulação 1 (padrão). Os resíduos podem ser associados aos metais que não foram decompostos, como aqueles que estão presentes no estabilizante à base de Ca/Zn, da formulação 1. Estes resultados são evidências de que as

formulações com OBC são termicamente estáveis, e podem substituir a formulação 1 (padrão), nas mesmas aplicações.

11. Este é um resultado que difere: da patente EP 0822225 A2, que utiliza o polibuteno para aumentar a resistência ao impacto e melhorar a estabilidade térmica no polímero; da patente EP 1985662 A1, que adiciona 10% de polivinil butiral e 8% de nanopartículas de carbonato de cálcio; da patente US 3455874, que adiciona, como estabilizante térmico, 0,1-2,0% da mistura de óxido de zinco (5-95%) com cianoacetamida (6-85%), em homopolímeros e copolímeros de matriz polimérica vinílica; da patente US 5451628, que usa trióxido de antimônio, combinado com um estabilizador de metal misto e uma hidrotalcita. Diante do exposto, percebe-se que todas as patentes citadas tratam de misturas de composições comerciais, que melhoram o comportamento térmico em matrizes de polímeros vinílicos. Outras patentes foram encontradas, contudo, utilizam óleos vegetais modificados quimicamente, a fim de empregá-los como plastificantes e, assim, melhorar as propriedades mecânicas do material, como, por exemplo, nas patentes US 2010001072 A1 e US 20110272174 A1, que usam óleos vegetais epoxidados.

12. A análise das micrografias, apresentadas na Figura 2, mostra que a utilização do OBC, nas formulações 2 e 3, não provoca alteração significativa na homogeneidade do sistema, quando comparada com a formulação 1 (padrão).

13. Os resultados do ensaio mecânico, apresentados na Figura 6, apontaram que as formulações contendo o OBC não apresentaram mudanças significativas nos valores obtidos para as propriedades de módulo de elasticidade (ME) e na tensão na ruptura (TR), quando comparados com a formulação padrão (formulação 1). Entretanto, foi registrada uma redução nos valores de alongamento na ruptura (AR), de, aproximadamente, 43% e 35%, nas formulações 2 e 3,

respectivamente. Este resultado não inviabiliza a produção das formulações, objeto reivindicatório desta invenção, porque, segundo o Boletim Técnico nº 3, da Braskem (2002), o polímero vinílico, quando plastificado, pode apresentar uma deformação na ruptura de até 400%, e, em consequência disso, assume valores baixos para o módulo de elasticidade. Valores baixos de ME foram encontrados para todas as formulações (Figura 6).

14. Os espectros do FTIR-ATR, obtidos e mostrados na Figura 3, não indicaram mudanças estruturais nas formulações 2 e 3, quando comparadas à formulação 1 (padrão).

15. Os resultados obtidos da colorimetria, resumidos na Figura 7, indicaram mudanças na luminosidade, parâmetro L^* . As formulações contendo OBC apresentaram um valor maior que a formulação 1, indicando que as formulações 2 e 3 tornaram-se menos escuras. Por outro lado, a formulação com maior teor de óleo (formulação 3) mostrou uma redução significativa do valor de a^* , que significa que, após o processamento, a formulação apresentou-se menos avermelhada que as demais. Sobre o parâmetro b^* , referente ao amarelamento do material, verificou-se que as formulações contendo OBC apresentaram um valor maior que a formulação padrão. Entretanto, dependendo da aplicação, as mudanças de cor observadas nas formulações 2 e 3 não são um fator que impossibilite o uso do material. Do ponto de vista ótico, a formulação 2 apresenta características mais próximas da formulação padrão.

16. Toda a caracterização das formulações, apresentadas neste relatório técnico, indica que as formulações 2 e 3, objeto reivindicatório desta invenção, podem substituir a formulação 1 (padrão), nas mesmas aplicações que a mesma se destina.

→ **Referências bibliográficas**

17. Sanchez, N.; Chirinos, C. **Estabilizantes térmicos alternativos para PVC.** *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15, 178-197, 2014.

18. Arkis, E.; Balköse, D. **Thermal stabilization of poly (vinyl chloride) by organotin compounds.** *Polymer Degradation and Stability*, 88, 46-51, 2005.

19. Benaniba, M. T.; Belhaneche-Bensemra, N.; Gelbard, G. **Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates.** *Polymer Degradation and Stability*, 82, 245-249, 2003.

20. Braskem. **Boletim Técnico nº 3.** 2002. Disponível em: http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Tabela_de_Propriedades_deReferencia_dos_Compostos_de_PVC.pdf. Acesso em: 09/03/2018.

REIVINDICAÇÕES

- 1) Formulação sustentável de polímero flexível**, caracterizado pela utilização do óleo da borra do café (OBC) como agente estabilizante térmico.
- 2) Formulação sustentável de polímero flexível**, conforme Reivindicação 1, caracterizado pelo OBC ser incorporado em matrizes poliméricas de polímeros vinílicos, como o poli(cloreto de vinila), o poli(metacrilato de metila), o poliestireno, o polietileno, entre outros, sendo o polímero componente majoritário.
- 3) Formulação sustentável de polímero flexível**, conforme Reivindicações 1 e 2, caracterizado por ser adicionado a sistemas poliméricos nanoestruturados.
- 4) Formulação sustentável de polímero flexível**, conforme Reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por ser submetido à degradação térmica, de até 800⁰C.

FIGURAS

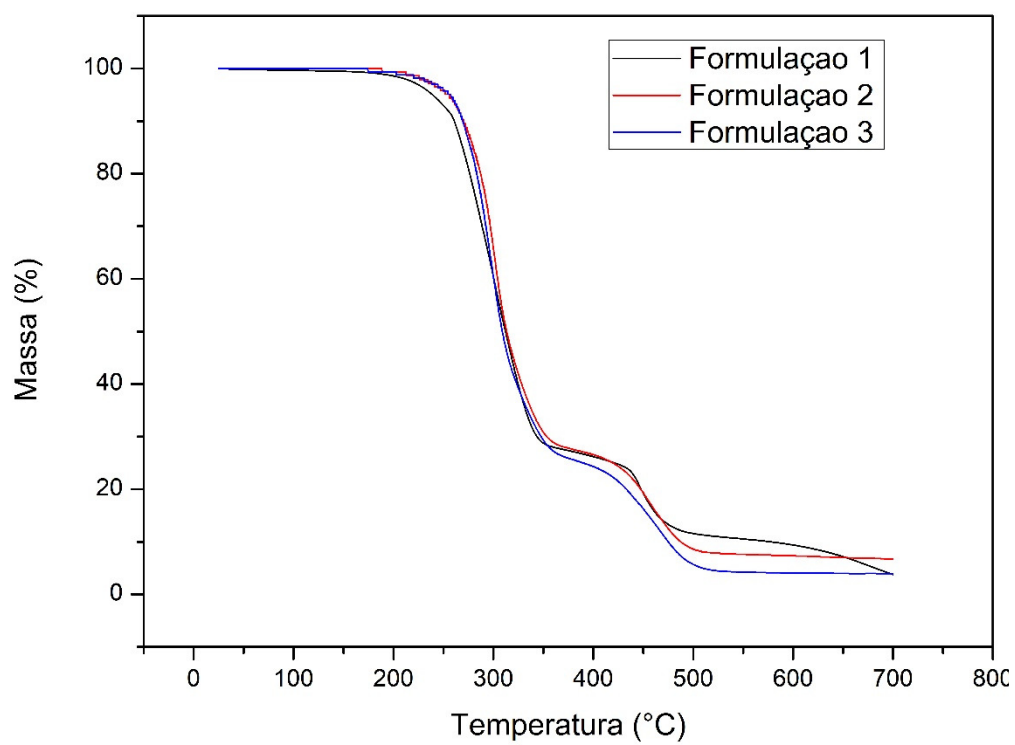


Figura 1

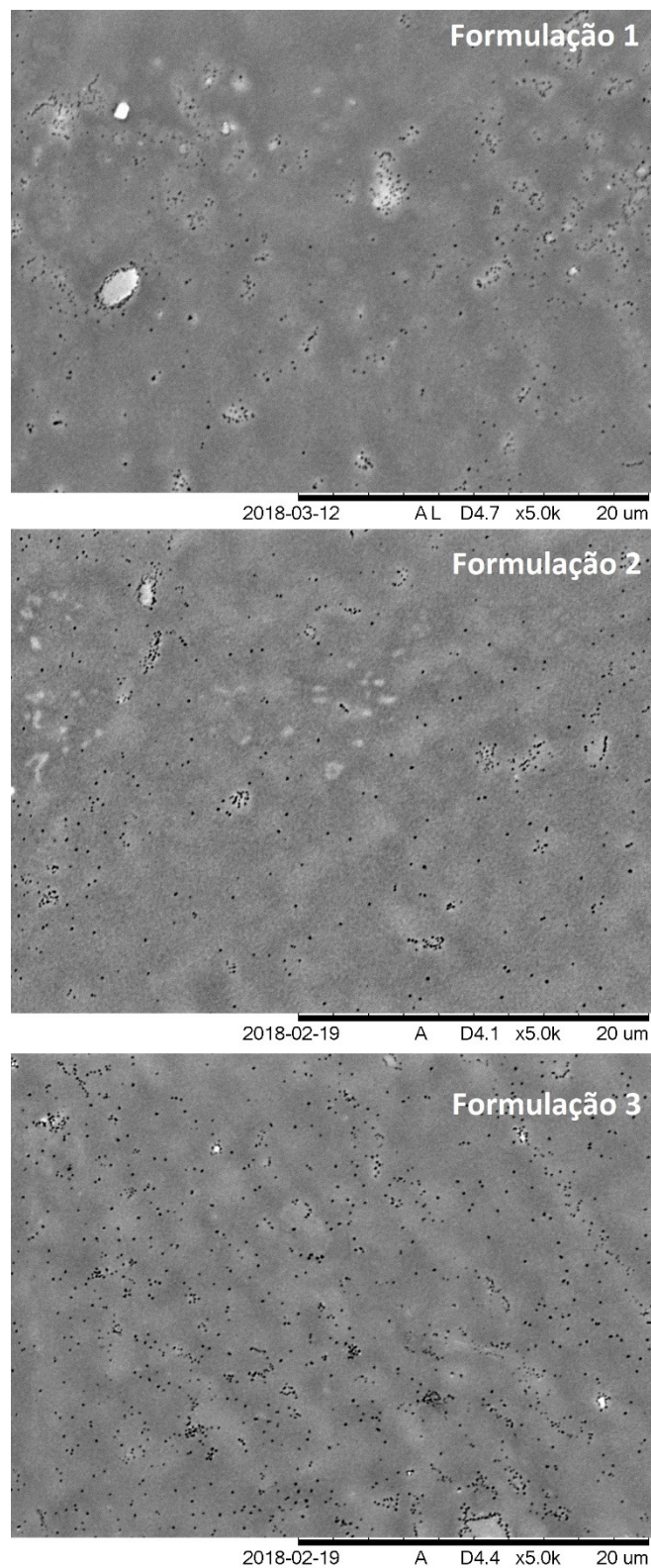


Figura 2

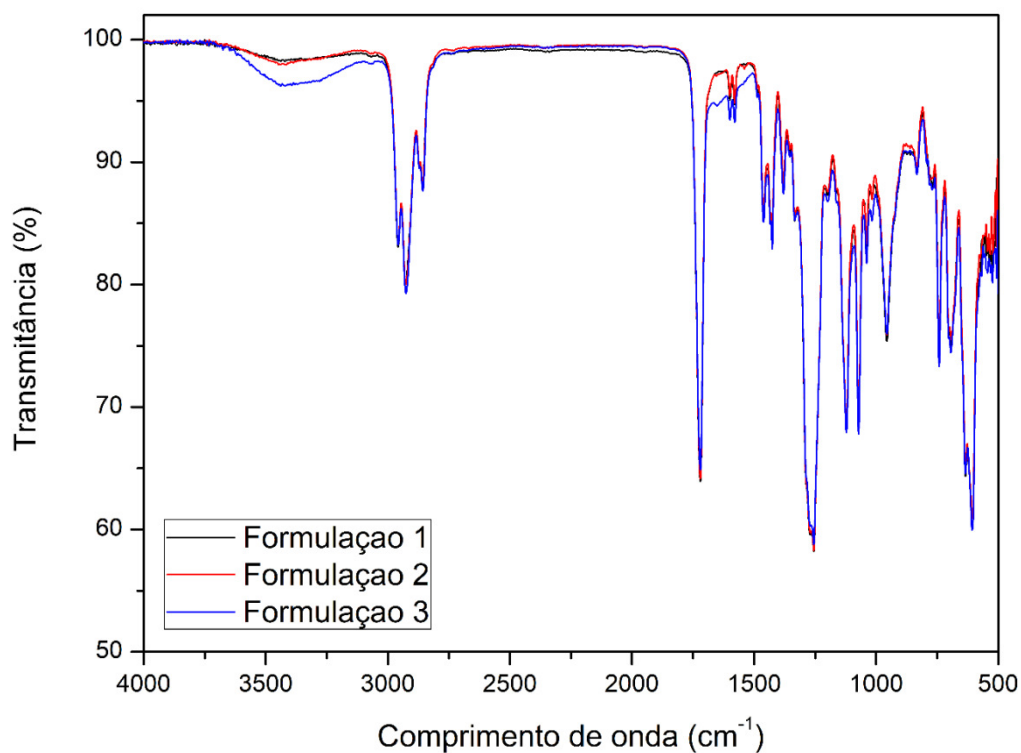


Figura 3

Composição	Formulação		
	1 (%)	2 (%)	3 (%)
Polímero vinílico	100	100	100
Diocetil ftalato	45	45	45
Óleo de soja epoxidado	10	10	10
Cera de PE	0,15	0,15	0,15
Estabilizante térmico Ca/Zn	0,5	0	0
Óleo da borra de café (OBC)	0	$0,5 \geq x \leq 5,0$	$x \leq 5,0$

Figura 4

Amostra	1ª etapa				2ª etapa			
	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	EA (kJ.mol ⁻¹)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	Resíduo (%)
Formulação 1	261	302	336	90,04	439	447	466	11,51
Formulação 2	278	300	325	116,08	430	449	484	8,01
Formulação 3	272	296	323	114,48	425	465	492	4,36

Figura 5

Amostra	TR (MPa)	ME (MPa)	AR (%)
Formulação 1	10,15 ± 0,3	8,72 ± 0,3	315,54 ± 0,2
Formulação 2	11,34 ± 0,1	9,62 ± 0,7	179,66 ± 4,1
Formulação 3	11,28 ± 0,7	9,90 ± 0,7	204,91 ± 8,8

Figura 6

Amostra	L*	a*	b*
Formulação 1	80,05 ± 0,02	0,95 ± 0,08	11,37 ± 0,03
Formulação 2	81,38 ± 0,03	0,93 ± 0,04	13,97 ± 0,31
Formulação 3	84,27 ± 0,25	0,12 ± 0,02	13,38 ± 0,09

Figura 7

RESUMO**FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E ÓLEO DA BORRA DO CAFÉ COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO**

A formulação sustentável, à base de polímero e óleo da borra do café, refere-se à utilização do óleo vegetal, oriundo de descarte, em substituição de aditivo estabilizante térmico convencional, na formulação industrial de polímero vinílico. Formulações sustentáveis produzidas com óleo da borra do café bruto, nas concentrações entre 0,5% e 5,0% (m/m), e abaixo de 5,0%, em substituição ao estabilizante térmico comercial, mostraram-se homogêneas, e com as mesmas propriedades mecânicas e estruturais da formulação convencional. Ensaios termogravimétricos das formulações sustentáveis mostraram valores de temperatura de degradação térmica inicial superiores aos da formulação convencional. O aumento do valor na energia de ativação de degradação térmica das formulações sustentáveis reforça a utilização do óleo da borra do café como estabilizante térmico. Os espectros de FTIR, os ensaios mecânicos e as micrografias não mostraram diferenças entre as formulações sustentáveis e convencional, no que se refere à estrutura química, comportamento mecânico e morfologia, respectivamente. Ensaios de colorimetria indicaram que o óleo extraído da borra do café, na concentração abaixo de 5,0% (m/m), apresenta influência na formação de grupos cromóforos, durante o processamento. Diante do exposto, as formulações sustentáveis, objeto desta invenção, podem substituir a formulação convencional em aplicações que a mesma se destina.