



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANIELLA STEPHENY CARVALHO ANDRADE

**Caracterização reológica e térmica do poli(ácido láctico) em compósitos com
casca de ovo de galinha e óleo de copaíba**

Recife

2022

DANIELLA STEPHENY CARVALHO ANDRADE

**Caracterização reológica e térmica do poli(ácido láctico) em compósitos com
casca de ovo de galinha e óleo de copaíba**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida

Coorientadora: Profa. Dra. Tatianny Soares Alves

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

- A554c Andrade, Daniella Stepheny Carvalho.
Caracterização reológica e térmica do poli(ácido láctico) em compósitos com casca de ovo de galinha e óleo de copaíba / Daniella Stepheny Carvalho Andrade. 2022.
111 f: figs., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Tatianny Soares Alves.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2022.
Inclui referências, apêndice e anexos.
1. Engenharia química. 2. Poli(ácido láctico). 3. Biocompósitos. 4. Casca do ovo. 5. Caracterização reológica. 6. Cinética de cristalização. 7. Degradação. I. Almeida, Yeda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Alves, Tatianny Soares (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022 - 377

DANIELLA STEPHENY CARVALHO ANDRADE

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) EM
COMPÓSITOS COM CASCA DE OVO DE GALINHA E ÓLEO DE COPAÍBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 15/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profº. Dr. Marcos Gomes Ghisland (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Renata Barbosa (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

À minha filha, aos meus pais e meus
irmãos por fazerem eu me sentir
abençoada em tê-los como família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha filha, Íris, por ser minha alegria, minha maior motivação, por me trazer calma e serenidade em meio a meus anseios.

Ao meu pai, Francisco das Chagas e à minha mãe, Neusa, por não medirem esforços para a minha formação, por todos os ensinamentos, e principalmente, por todo apoio e amor oferecidos a mim.

A meus irmãos Francisco de Assis, Nelson e David pelo incentivo, pela amizade e amor que nos unem como família.

Ao Leandro Linhares (*in memorian*), a quem sempre dedicarei cada vitória minha.

Agradeço a família e amigos pela compreensão nos momentos ausentes durante esta jornada.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida, por aceitar orientar-me, pela compreensão e apoio no decorrer da pesquisa.

À minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a. Tatianny Soares Alves pelas orientações, e puxões de orelha, muitas vezes necessários para o meu crescimento.

Ao Prof.^o Dr.^o Eduardo Luís Canedo (*in memorian*), a quem partilhei este sonho, que me deu orientações e ferramentas necessárias para realizá-lo.

À Prof.^a Renata Barbosa, pelos ensinamentos e orientações sempre que necessário.

A aluna de estágio, Lara, pelo esforço, dedicação e disponibilidade para realização das caracterizações das amostras.

A Anna Raffaella, Michelle Alves e Mariana Alves pelo suporte teórico e prático no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Petroquímica – LPQ/LITPEG, por disponibilizar a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho e por me receber como integrante do grupo de pesquisa.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON/UFPI, por disponibilizar a resina polimérica utilizada neste trabalho.

Ao Laboratório de Cerâmicas Avançadas/UFPE, ao mestrando Tiago Brito e ao Prof. Dr. Yogendra Yadava pelo suporte quanto ao beneficiamento da carga utilizada na pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes – LABTAG/UFPE, pelas análises de DRX.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado!

Somos a personificação local de um Cosmos que cresceu pelo autoconhecimento. Começamos a contemplar nossas origens: material estelar meditando sobre estrelas; assembleias organizadas de dezenas de bilhões de bilhões de bilhões de átomos considerando a evolução dos átomos, traçando a longa jornada através da qual, pelo menos aqui, a consciência surgiu. Nossas lealdades são para com a espécie e com o planeta. Nós respondemos pela Terra. Nossa obrigação quanto a sobrevivência é devida não somente a nós mesmos, mas também a esse Cosmos, antigo e vasto, do qual surgimos. (SAGAN, 1980)

RESUMO

Neste trabalho, foi utilizada a casca do ovo de galinha *in natura* (COI) e termicamente tratada (COTT) como fonte de carbonato de cálcio (CaCO_3), cuja composição foi confirmada por difração de raios X (DRX), e efeito do tratamento térmico avaliado por análise termogravimétrica (TGA). O pó da casca do ovo de galinha foi misturado ao poli(ácido láctico) (PLA) em diversos teores, sendo aos compósitos com 5% de COTT adicionados óleo essencial (OE) ou óleo vegetal (OV) de copaíba. Os compósitos foram processados em misturador interno sob diferentes temperaturas e velocidades de rotação e posteriormente caracterizados por reometria de torque para obtenção dos parâmetros reológicos. Foram determinados o índice de dependência da temperatura com a viscosidade para o PLA e o índice de pseudoplasticidade verificado para todos os sistemas estudados. A caracterização reológica também permitiu observar a influência da velocidade dos rotores na degradação dos compósitos. Foram verificadas as propriedades térmicas do polímero puro e compósitos, processados a 180°C e 60 rpm, por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Por DSC, foram analisadas a cinética de fusão, a uma única taxa de aquecimento, e a cinética de cristalização a frio, sob quatro taxas de aquecimento, além do efeito do OV e OE na temperatura de transição vítrea. Os resultados indicaram que o tratamento térmico do pó da casca do ovo de galinha retirou materiais orgânicos sem que houvesse modificação da estrutura cristalina que é composta exclusivamente por calcita, um polimorfo do CaCO_3 . O PLA puro apresentou índice de pseudoplasticidade menor do que as outras composições. Foi observado que quanto maior a velocidade dos rotores, maior é a temperatura final de processamento. O PLA/COTT7 apresentou menor variação da massa molar média ponderal com o aumento da velocidade dos rotores. O OE reduziu a temperatura de transição vítrea (T_g) em até 5°C. As taxas de cristalização observadas para os compósitos contendo OE são maiores do que as encontradas nos outros sistemas. Os sistemas estudados apresentaram picos duplos de fusão.

Palavras-chave: poli(ácido láctico); biocompósitos; casca do ovo; caracterização reológica; cinética de cristalização; degradação.

ABSTRACT

In this work, in nature (COI) and heat treated (COTT) chicken eggshells were used as a source of calcium carbonate (CaCO_3), whose composition was confirmed by X-ray diffraction (XRD), and the effect of heat treatment evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Chicken eggshell powder was mixed with poly(lactic acid) (PLA) at different levels, and essential oil (OE) or vegetable oil (OV) of copaiba were added to the composites with 5% of COTT. The composites were processed in an internal mixer under different temperatures and rotation speeds and later characterized by torque rheometry to obtain the rheological parameters. The temperature dependence index with viscosity for PLA was determined, the shear thinning index was verified for all studied systems. The rheological characterization also allowed observing the influence of rotor speed on the degradation of composites. The thermal properties of pure polymer and composites, processed at 180°C and 60 rpm, were verified by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (DSC). By DSC, the fusion kinetics, at a single heating rate, and the cold crystallization kinetics, at four heating rates, were analyzed, in addition to the effect of OV and OE on the glass transition temperature. The results showed that the heat treatment of hen's eggshell powder removed organic materials without changing the crystalline structure, which is composed exclusively of calcite, a polymorph of CaCO_3 . Pure PLA had a lower shear plasticity index than the other compositions. It was observed that the higher the speed of the rotors, the higher the final processing temperature. The PLA/COTT7 showed less variation in weight average molar mass with increasing rotor speed. OE reduced the glass transition temperature (T_g) by up to 5°C. The crystallization rates observed for composites containing EO are higher than those found in other systems. The studied systems showed double melting peaks.

Keywords: poly(lactic acid); biocomposites; egg shell; rheological characterization; crystallization kinetics; degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Capacidade de produção global dos bioplásticos por tipo.	21
Figura 2 - Estrutura química do poli(ácido lático).	25
Figura 3 - Estrutura química do L-ácido lático (a) e do D-ácido lático (b).....	26
Figura 4 - Aparência da casca do ovo de aves após tratamento térmico em diferentes temperaturas.....	31
Figura 5 - Gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório e os estágios de processamento.	35
Figura 6 - Esquema do misturador utilizado neste trabalho.	36
Figura 7 - Rotores tipo "roller". Em destaque, a parte que fica em contato com a amostra.	36
Figura 8 - Geometria da seção normal de um misturador interno.	37
Figura 9 - Pico de cristalização.	42
Figura 10 - Fluxograma da caracterização reológica.	47
Figura 11 - Curva fornecida pelo DSC para o PLA puro, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para os três estágios. Em vermelho, a curva de fluxo de energia e em azul o perfil de temperaturas ao qual a amostra foi submetida.....	48
Figura 12 - Exemplo de pico de cristalização isolado, com ponto inicial e final, determinado com tangente a partir da linha de base (vermelho). Amostra do PLA puro sob reaquecimento a 5 °C/min.	49
Figura 13 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para o pó da casca do ovo <i>in natura</i> e termicamente tratada a 400 °C.....	51
Figura 14 - DRX da casca do ovo de galinha.	53
Figura 15 - Temperatura (a) e torque (b) como função do tempo para os testes a velocidade de rotação constante ($N = 60 \text{ rpm}$).....	54
Figura 16 - Temperatura (a) e torque (b) como funções do tempo para os testes a temperatura de parede da câmara constante ($T_0 = 180 \text{ °C}$).	55
Figura 17 - Logaritmo do torque médio como função da temperatura no intervalo de 8 a 10 minutos, para os testes a velocidade de rotação constante. ..	56
Figura 18 - Torque ajustado como função do tempo no intervalo de 8 a 10 min a temperatura da parede da câmara constante.....	57

Figura 19 - Temperatura média (a) e torque ajustados médio (b) a diferentes velocidades de rotação.	57
Figura 20 - Logaritmo do torque ajustado como função do logaritmo da velocidade de rotação para os testes a temperatura da parede da câmara constante.....	58
Figura 21 - Processamento dos compósitos à 60 rpm e 180°C. (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de torque.	60
Figura 22 - Torques ajustados para temperatura de 180 °C como função do tempo no intervalo de 8 a 10 minutos do PLA puro e dos seus compósitos.	61
Figura 23 - Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT3. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque.....	62
Figura 24 - Torque ajustado a 180 °C para as amostras processadas a diferentes velocidades de rotores. (a) PLA, (b) PLA/COTT3, (c) PLA/COTT5 e (d) PLA/COTT7.....	63
Figura 25 - Plots para determinação do índice de pseudoplasticidade dos compósitos.	65
Figura 26 - Processamento dos compósitos com óleo essencial de copaíba à 60 rpm e 180°C. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque	67
Figura 27 - Processamento dos compósitos com óleo vegetal de copaíba à 60 rpm e 180 °C. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque.	68
Figura 28 - Torques ajustados para os compósitos para temperatura de 180 °C como função do tempo no intervalo de 8 a 10 minutos.	69
Figura 29 - Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT/OE1. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque.	70
Figura 30 - Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT/OE3. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque.	70
Figura 31 - Torque ajustado a 180°C para as amostras processadas a diferentes velocidades de rotores. (a) PLA/COTT/OE1 e (b) PLA/COTT/OE3.	71
Figura 32 - Fluxo de calor <i>versus</i> tempo para o PLA puro e compósitos com 3, 5 e 7% de COTT.	73
Figura 33 - Fluxo de calor <i>versus</i> tempo para PLA/COTT5 e compósitos com 1 e 3% de óleo essencial de copaíba.....	73
Figura 34 - Fluxo de calor <i>versus</i> tempo para o PLA/COTT5 e compósitos com 1 e 3% de óleo vegetal de copaíba.	74

Figura 35 - Transição vítrea observada nas composições estudadas submetidas a taxa de aquecimento de 10 °C/min.	75
Figura 36 - Gráficos da fração fundida <i>versus</i> temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min.	77
Figura 37 - Gráficos da taxa de fusão <i>versus</i> temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.	78
Figura 38 - Gráficos da cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT/OE e PLA/COTT/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min.	82
Figura 39 - Gráficos da taxa de cristalização <i>versus</i> temperatura para o PLA, compósitos PLA/CO, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min.	83
Figura 40 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA; (b) PLA/COTT3; (c) PLA/COTT5; (d) PLA/COI5; (e) PLA/COTT7.....	86
Figura 41 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA/COTT5/OE1; (b) PLA/COTT5/OE3; (c) PLA/COTT5/OV1 e (d) PLA/COTT5/OV3.	87
Figura 42 - Curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento. (a) PLA; (b) PLA/COTT3; (c) PLA/COTT5; (d) PLA/COI5; (e) PLA/COTT7.....	89
Figura 43 - Curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA/COTT5/OE1; (b) PLA/COTT5%/OE3; (c) PLA/COTT5/OV1 e (d) PLA/COTT5/OV3.	90
Figura 44 - Temperatura de cristalização para diferentes taxas de aquecimento para cada composição. (Linha central no eixo y=115 °C, para melhor visualização da influência da taxa de aquecimento na temperatura de cristalização).	91
Figura 45 - Curva TGA do PLA puro, com DTG em detalhe.	92
Figura 46 - Curvas TGA (a) e DTG (b) dos compósitos PLA/CO.	93
Figura 47 - Curvas TGA (a) e DTG (b) dos compósitos PLA /COTT5 com 1 e 3% de óleo essencial e vegetal.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa dos materiais processados no misturador interno.	45
Tabela 2 - Condições operacionais dos testes realizados.	46
Tabela 3 - Dados obtidos por termogravimetria da casca do ovo sob taxa de aquecimento de 20 °C/min.	52
Tabela 4 - Parâmetros de processamento.	59
Tabela 5 - Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 3, 5% e 7% de COTT.....	64
Tabela 6 - Valores da inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de variação do torque ajustado (R_z) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para os compósitos com 3, 5 e 7% de COTT.....	66
Tabela 7 - Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos PLA/COTT5/OE1 e PLA/COTT/OE3	72
Tabela 8 - Valores da Temperatura de Transição Vítreia para o PLA puro e seus compósitos.	76
Tabela 9 - Dados de fusão obtidos pelo programa Integral à taxa de 10 °C/min.	80
Tabela 10 - Dados de cristalização obtidos pelo programa Integral à taxa de 10 °C/min.	84
Tabela 11 - Dados obtidos por termogravimetria do PLA e compósitos sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CO	Casca do ovo de galinha
COI	Casca do ovo de galinha <i>in natura</i>
COTT	Casca do ovo de galinha termicamente tratada
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
ID	Identificação
LABTAG	Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes
LAPCON	Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
LPQ	Laboratório de Petroquímica
MFI	Índice de fluxo de fusão
PCL	Poliprolactona
PE	Polietileno
PE-V	Polietileno verde
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PLA	Poli(ácido láctico)
PLA/COTT3	Poli(ácido láctico) com 3% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada
PLA/COTT5	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada
PLA/COTT7	Poli(ácido láctico) com 7% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada
PLA/COTT5/OE1	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada e 1% de óleo essencial de copaíba

PLA/COTT5/OE3	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada e 3 % de óleo essencial de copaíba
PLA/COTT5/OV1	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada e 1% de óleo vegetal de copaíba
PLA/COTT5/OV3	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo termicamente tratada e 3% de óleo vegetal de copaíba
PLA/COI5	Poli(ácido láctico) com 5% em massa de pó da casca do ovo <i>in natura</i>
PLA/PVP	Poli(ácido láctico)/polivinilpirrolidona
PVC-V	Poli(cloreto de vinila) verde
PVP	Polivinilpirrolidona
TGA	Análise termogravimétrica
TPS	Amido termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

c	Taxa de cristalização
C_{am}	Calor específico do polímero 100% amorfo
C_{cris}	Calor específico do polímero 100% cristalino
C_{max}	Taxa máxima de cristalização ou de fusão
ΔC	Diferença entre os calores específicos do polímero na fase amorfa e na fase cristalina
E_0	Calor latente ou energia total liberada na cristalização ou absorvida na fusão
ΔH_c	Calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável
ΔH_m^0	Calor latente de fusão por unidade de massa do polímero com 100% de cristalinidade absoluta
J	Fluxo de energia
J_0	Fluxo de energia relativo à troca de calor sensível
m_s	Massa da amostra
M_w	Massa molar ponderal média
n	Índice de pseudoplasticidade
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores
$P1$	Ponto inicial do evento de cristalização
$P2$	Ponto final do evento de cristalização
R_M	Taxa de variação relativa da massa molar média ponderal
R_Z	Taxa de variação relativa do torque ajustado
t	Tempo
t_1	Tempo em que se inicia o evento de cristalização
t_2	Tempo em que termina o evento de cristalização
T	Temperatura
$\bar{T}$	Temperatura média
T_0	Temperatura de parede da câmara
$T_{1/2}$	Temperatura média de perda de massa

T_1	Temperatura inicial de perda de massa
T_2	Temperatura final de perda de massa
T^*	Temperatura de referência arbitrária
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Ponto (temperatura) de fusão
T_m^0	Temperatura de fusão de equilíbrio
T_p	Temperatura pico de fusão
V_F	Volume livre da câmara de processamento
w	Fração mássica de carga no compósito
w_p	Fração mássica do polímero cristalizável
x	Cristalinidade relativa, fração cristalizada ou fração fundida
X	Cristalinidade absoluta
X_1	Cristalinidade da amostra antes do evento
X_2	Cristalinidade da amostra após o evento
ΔX	Variação da cristalinidade absoluta
Z	Torque transmitido nos eixos
Z^*	Torque ajustado (ou corrigido) à temperatura de referência
$\bar{Z}$	Torque médio

LETRAS GREGAS

β	Coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade
ϕ	Taxa de aquecimento/resfriamento
γ	Taxa de cisalhamento
η_0	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento a T_0
λ_0	Tempo característico a T_0
τ	Tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica
τ_c	Tensão de cisalhamento
v_c	Volume específico da carga
$v_{mistura}$	Volume específico da mistura
$v_{polímero}$	Volume específico do polímero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS VERDES E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	24
2.1.1	Poli (ácido láctico) – PLA.....	25
2.2	BIOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	28
2.2.1	Casca do ovo	29
2.3	Óleos essenciais (OE) e óleos vegetais (OV)	31
2.4	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	34
2.4.1	Misturador interno de laboratório	35
2.4.2.	Dependência da viscosidade com a temperatura.....	37
2.4.3.	Dependência da viscosidade com a taxa de deformação.....	38
2.4.4.	Degradação durante o processamento	39
2.5	FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	MATERIAL	43
3.2	BENEFICIAMENTO DAS CASCAS DE OVO.....	43
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA CARGA.....	44
3.3.1	Difração de raios X (DRX)	44
3.3.2	Termogravimetria (TG).....	44
3.4	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.....	44
3.5	CARACTERIZAÇÃO POR REOMETRIA DE TORQUE	45
3.6	ANÁLISE TÉRMICA	47
3.6.1	Calorimetria Diferencial Exploratória– DSC	48
3.6.2	Termogravimetria – TGA.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE OVO DE GALINHA	51
4.1.1	Análise termogravimétrica do pó da casca do ovo <i>in natura</i> e termicamente tratada	51
4.1.2	Difração De Raios X (DRX)	53

4.2	PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA	54
4.2.1	Processamento e parâmetros reológicos do PLA puro	54
4.2.2	Processamento e comportamento reológico dos compósitos	60
4.2.2.1	<i>Efeito da adição do pó da casca do ovo à matriz PLA</i>	<i>60</i>
4.2.2.2	<i>Efeito da velocidade de rotação no compósito PLA/COTT</i>	<i>62</i>
4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	72
4.3.1	Transição vítrea dos compósitos com óleo essencial e vegetal.....	75
4.3.2	Estudo da fusão dos compósitos	76
4.3.3	Estudo da cristalização dos compósitos	81
4.3.4	Influência da taxa de aquecimento no comportamento de cristalização dos compósitos.....	85
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PLA E COMPÓSITOS.....	92
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	96
5.1	CONCLUSÃO.....	96
5.2	PERSPECTIVAS	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	104
	ANEXO A - FICHA TÉCNICA DO POLI(ÁCIDO LÁTICO)	105
	ANEXO B - FICHA TÉCNICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE COPAÍBA.....	111

1 INTRODUÇÃO

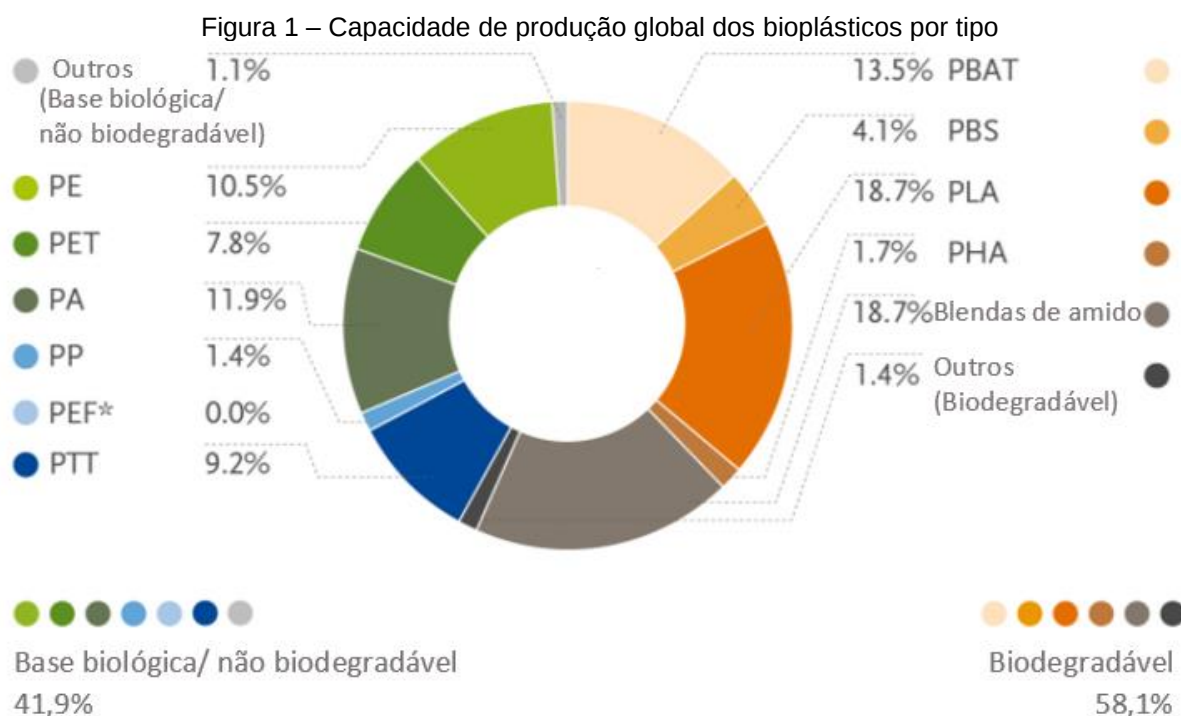
Atualmente, estima-se que 86% das embalagens plásticas são de uso único gerando resíduos sólidos em fluxos de água e aterros, liberando poluentes e prejudicando a natureza (PEPLOW, 2016). Dentre as causas deste cenário de poluição está a aplicação de polímeros de elevada durabilidade, geralmente à base de petróleo, para aplicações de curto tempo de uso, como descartáveis e embalagens (ARRIETA, LÓPEZ, *et al.*, 2013). Dadas as crescentes preocupações com o impacto das embalagens sobre o meio ambiente nos últimos anos, o interesse da academia e indústrias em polímeros oriundos de fontes renováveis, e que se biodegradam facilmente, tem crescido significativamente visando minimizar o impacto ambiental causado pelas embalagens sintéticas não biodegradáveis (MIR, DAR, *et al.*, 2018; PEPLOW, 2016).

Com os avanços tecnológicos centrados na sustentabilidade, os poliméricos biodegradáveis são uma alternativa relevante para as embalagens plásticas e artigos de uso único, ou de curto tempo de vida útil, sendo um caminho válido para mitigar o impacto ambiental proporcionado por plásticos derivados do petróleo, fonte fóssil e não biodegradável (BARLETTA e PUOPOLO, 2020; MORELLI, MAHROUS, *et al.*, 2015).

Em 2019 foram produzidas mundialmente cerca de 370 milhões de toneladas de plásticos, onde os biopolímeros representaram apenas cerca de 1% desta produção (PLASTIC EUROPE, 2020; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Em 2020, os polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA), os polihidroxialcanoatos (PHA), dentre outros, responderam por aproximadamente 60% da capacidade de produção desses materiais. O PLA teve maior participação, correspondendo a 18% desta produção (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

A Figura 1 ilustra a capacidade de produção global em 2020 dos biopolímeros por tipo de material, incluindo polímeros como poli(tereftalato de etileno) (PET) e polietileno (PE) que inicialmente eram apenas de origem fóssil, sendo atualmente, com o avanço na tecnologia de polímeros, também produzidos a partir de fontes de origem biológica, também conhecidos como polímeros verdes. O maior campo de aplicação dos biopolímeros é a embalagem correspondendo a 47% do mercado total em 2020 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). As embalagens são de fundamental importância na indústria alimentícia por preservar a qualidade e a segurança dos

alimentos (MIR, DAR, *et al.*, 2018) contra contaminantes químicos e microbiológicos de forma a permitir o transporte e armazenamento com segurança (SHARMA, BARKAUSKAITE, *et al.*, 2021).



Fonte: Adaptado de European Bioplastics (2021).

Em busca de aumentar a segurança dos alimentos e também reduzir os aditivos químicos na indústria, tornou-se crescente o interesse em aditivos alimentares naturais como por exemplo os óleos essenciais, ainda que seu uso seja limitado devido seu forte sabor e aroma (ATARÉS e CHIRALT, 2016). Polímeros biodegradáveis combinados com extratos ou óleos essenciais é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de embalagens ativas por contribuírem para preservar e ampliar o tempo de prateleira dos alimentos (MIR, DAR, *et al.*, 2018).

Contudo, os polímeros biodegradáveis, geralmente, possuem baixo desempenho mecânico limitando sua aplicação em diversos produtos, incluindo a embalagem de alimentos. Esse fator limitante pode ser superado com a aplicação de cargas formando compósitos para modificar positivamente as propriedades dos materiais, como por exemplo as propriedades de barreira, impedindo a entrada de umidade, dióxido de carbono e oxigênio (TAJEDDIN e ARABKHEDRI, 2020).

A adição de cargas inorgânicas a uma matriz polimérica é tida como alternativa para aumentar a rigidez, a temperatura de deflexão e tenacidade, além de ser usada

como carga de enchimento para redução de custos do material. A melhora da tenacidade, por meio das partículas rígidas dispersas em matriz polimérica, ocorre quando há baixa adesão, de forma a favorecer a descolagem quando submetida a tração. Porém, é difícil obter as duas condições, boa dispersão e fraca adesão, e para superar a problemática busca-se o uso de partículas muito finas e agentes de superfície.

Neste contexto, o carbonato de cálcio com superfície tratada com ácidos graxos tem capacidade de melhorar a dispersão e manter a baixa adesão partícula-matriz (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019). Outra alternativa para reduzir a fragilidade do PLA é o uso de óleos vegetais de base biológica e baixa toxicidade como plastificantes (ORUE, ECEIZA e ARBELAIZ, 2018).

Os compósitos de polímeros de base biológica são compósitos verdes, leves, com bom desempenho e podem ser substitutos de materiais plásticos convencionais não biodegradáveis (SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020). A incorporação de materiais de base biológica, vem sendo estudado para fortalecer o PLA melhorando sua estabilidade térmica, ductilidade, tenacidade e cristalização (SHOJAEIARANI, BAJWA, *et al.*, 2019; NOFAR, SALEHIYAN, *et al.*, 2020).

Alguns estudos relataram que a incorporação do carbonato de cálcio na matriz de poli(ácido láctico) tem efeito benéfico nas propriedades físicas, mecânicas e de hidrólise enzimática (LIANG, ZHOU, *et al.*, 2013; ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019). As cargas minerais são usadas para reduzir custos, melhorar propriedades e promover estabilidade térmica de materiais poliméricos.

Neste contexto, os resíduos de casca de ovos são uma fonte naturalmente rica em cálcio e vêm sendo usados como fonte de diversos compostos como calcita, apatita e carbonato de cálcio (BARLETTA e PUOPOLO, 2020). Li e colaboradores (2018) funcionalizaram o pó da casca do ovo de galinha como agente nucleante para o PLA, através de reação química entre o ácido fenilfosfônico, e verificaram redução na temperatura de cristalização e aumento na taxa de cristalização do PLA (LI, HAN, *et al.*, 2018).

A qualidade dos produtos poliméricos depende de uma combinação ideal das condições de processo utilizadas e da própria processabilidade do material. A melhoria da processabilidade pode ocorrer ao empregar materiais com elevada estabilidade térmica, sendo também importante o baixo custo. A busca por materiais que atendam a esses dois fatores vem despertando o interesse da indústria, em

especial a indústria alimentícia produtora de embalagem de uso único. A adição de cargas minerais como talco, carbonato de cálcio e mica à matriz polimérica é capaz de proporcionar a obtenção de compósitos com estas duas características (estabilidade térmica e baixo custo) (BARLETTA e PUOPOLO, 2020).

Além disso, o conhecimento das propriedades reológicas também é importante para a melhoria da processabilidade dos materiais compósitos, uma vez que as condições de processo envolvem altas taxas de cisalhamento (SHOJAEIARANI, BAJWA, *et al.*, 2019). Dentre as propriedades reológicas, a viscosidade é um importante fator no processamento de filmes adicionados com óleo essencial pois tem influência na impregnação do óleo no filme e na difusão dos substratos. Uma elevada viscosidade do óleo aumenta o tempo de impregnação e diminui a difusão, sendo importante para as indústrias transformadoras (MORELLI, MAHROUS, *et al.*, 2015).

Em geral, muitos estudos vêm sendo produzidos sobre a influência do óleo essencial (OE) em polímeros biodegradáveis, sendo reportados resultados satisfatórios como melhoria na homogeneidade da matriz com o aumento da concentração do OE e presença de propriedades antibacterianas sem alterar a estabilidade térmica do biopolímero (ANDRADE, SILVA, *et al.*, 2020). Norcino e colaboradores avaliaram filmes de pectina carregados com nanoemulsão de óleo de copaíba para aplicação em embalagem ativa e verificaram que a rigidez foi diminuída com a adição do óleo de copaíba, o óleo inibiu a atividade do *E. coli* e *S. aureus* e manteve a biodegradabilidade do material.

No entanto, há poucos estudos com compósitos PLA/casca do ovo e PLA/óleo de copaíba e não foram encontrados trabalhos que analisaram a influência da incorporação de OE de copaíba e pó da casca do ovo contendo matriz de PLA, indicando a necessidade de estudos de combinações entre esses três materiais. Dessa forma, visando contribuir com soluções da problemática ambiental causada pelo uso de materiais não biodegradáveis em embalagens, este trabalho teve a finalidade de avaliar a influência do carbonato de cálcio obtido a partir da casca do ovo de galinha, do óleo essencial e vegetal de copaíba incorporados em matriz de PLA, sendo analisada a influência da carga em relação a estabilidade térmica, processabilidade e propriedades reológicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS VERDES E POLÍMEROS BIODegradáveis

A crescente preocupação com a quantidade de resíduos de polímeros não biodegradáveis no meio ambiente e os impactos ambientais provocados por polímeros de fonte fóssil, tem impulsionado o desenvolvimento de materiais eco compatíveis, como biopolímeros, polímeros verdes e polímeros biodegradáveis (NORCINO, MENDES, *et al.*, 2020; BRITO, AGRAWAL, *et al.*, 2011). Os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para a produção de polímeros a base de petróleo, o custo e a escassez do petróleo e a não biodegradabilidade destes polímeros são fatores ambientais e socioeconômicos relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros (BRITO, AGRAWAL, *et al.*, 2011).

Os biopolímeros correspondem a uma extensa família de diferentes materiais poliméricos podendo ser de base biológica, biodegradável ou ambos. Biopolímeros são derivados de polissacarídeos, proteínas ou lipídios cujas fontes são produtos de lignocelulose, madeira, pectina, quitosana, trigo, mandioca, batata, milho e outros, por exemplo, são de base biológica. Tal material também pode ser produzido por microrganismos vivos através de processos fermentativos alterados, como PHAs e biomassa e, por serem de fonte renovável vêm sendo amplamente utilizados na produção de filmes ecológicos e biodegradáveis na indústria de embalagens alimentícias (MIR, DAR, *et al.*, 2018; TAJEDDIN e ARABKHEDRI, 2020; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Polímeros biodegradáveis são aqueles cujo processo de degradação ocorre por meio da ação enzimática de microrganismos vivos como fungos e bactérias que convertem materiais em substâncias naturais, simples e estáveis como água, composto orgânico e dióxido de carbono em condições aeróbicas, e metano em condições anaeróbicas. As enzimas extracelulares produzidas pelos microrganismos decompositores favorecem as reações enzimáticas ou clivagem hidrolítica, ocorrendo em semanas ou em poucos meses sob condições favoráveis de biodegradação.

Esses polímeros podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como o polihidroxibutirato (PHB) ou de fontes não renováveis, ou ainda da mistura entre eles como o policaprolactona (PCL). Destes tem sido de maior interesse os polímeros

biodegradáveis de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado, a compostabilidade e à possibilidade da formação de um ciclo de vida renovável (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021; TAJEDDIN e ARABKHEDRI, 2020; PAN e INOE, 2009; BRITO, AGRAWAL, *et al.*, 2011).

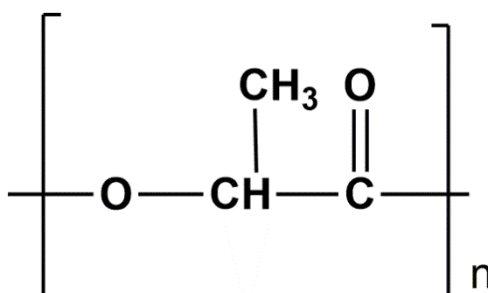
Os polímeros verdes são aqueles provenientes de fontes renováveis. O adjetivo verde é acrescentado ao nome destes polímeros de forma a diferenciar sua origem, por exemplo, polietileno verde (PE-V) e poli(cloreto de vinila) verde (PVC-V) não são obtidos de matérias-primas de origem fóssil. Estes polímeros mantêm as mesmas características dos obtidos por fontes fósseis e apesar de sua origem renovável, não são biodegradáveis (BRITO, AGRAWAL, *et al.*, 2011).

Biopolímeros de base biológica e biodegradáveis além de apresentarem como vantagem a economia de recursos fósseis com o uso de biomassa que se regenera neutralizando o carbono, não agredem ao meio ambiente após sua vida útil decompondo-se de forma limpa, em moléculas simples de dióxido de carbono, água, metano e biomassa (ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Um exemplo de biopolímero com ambas características é o poli(ácido láctico).

2.1.1 Poli (ácido láctico) – PLA

O poli(ácido láctico) (Figura 2) é um poliéster termoplástico alifático linear, cuja produção industrial ocorre com a polimerização por abertura de anel do lactídeo, ou pela condensação do ácido láctico produzidos pela fermentação de fontes renováveis e biológicas como a beterraba, o milho e a cana de açúcar (AL-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2014; ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013; PAN e INOE, 2009).

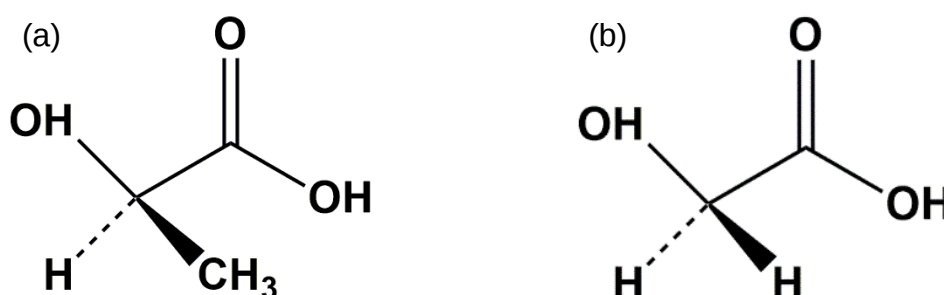
Figura 2 - Estrutura química do poli(ácido láctico)



Fonte: Adaptado de Pan e Inoe, 2009.

O ácido láctico é uma molécula quiral com dois isômeros: L-ácido láctico e D-ácido láctico, Figura 3. A polimerização resulta na formação estereorregular do poli(L-ácido láctico) (PLLA) ou poli(D-ácido láctico) (PDLA), que são semicristalinos. A polimerização do ácido láctico randômico leva à formação do poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA), amorfo (PAN e INOE, 2009; SILVA, MELO, *et al.*, 2018).

Figura 3 – Estrutura química do L-ácido láctico (a) e do D-ácido láctico (b)



Fonte: Adaptado de Silva, *et al.*, 2018.

O PLA estereorregular tem propriedades similares às dos termoplásticos tradicionais, com resistência mecânica comparável ao polipropileno (PP) e ao poliestireno (PS). O PLA randômico tem sido considerado ideal para aplicações biomédicas, como *scaffolds*, por possuir maior taxa de degradação devido a sua natureza amorfa (PAN e INOE, 2009).

O PLA é um biopolímero biocompatível, de boa biodegradabilidade, com propriedades semelhantes ao polipropileno orientado biaxial (PPOB) e ao polietileno orientado e devido estas características têm sido amplamente investigado. Contudo, sua produção tem custos mais elevados do que seus equivalentes derivados fósseis, refletindo em preço de mercado quase 80% a mais que seus equivalentes (GUO, TSOU, *et al.*, 2021; ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019; IOANNIDOU, LADAKIS, *et al.*, 2022).

As aplicações do PLA, devido seus custos iniciais, antes se concentravam em dispositivos médicos, como implantes e sistemas de distribuição de fármacos, ou seja, produtos de alto valor agregado. Mas, com o aumento da produção, o desenvolvimento de novas tecnologias, e novas rotas de síntese seu custo tem diminuído, tornando-o um polímero commodity biodegradável economicamente viável a novas potenciais aplicações (ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013). Atualmente, o PLA é encontrado em produtos desde saquinhos de chá a implantes médicos

(PEPLOW, 2016), utilizado também na fabricação de sacos de lixo compostável e sacolas de compras (LIANG, ZHOU, *et al.*, 2013).

Os PLAs estão entre os mais promissores polímeros biotecnológicos voltados para a embalagem de alimentos devido a sua transparência, boa rigidez, compostabilidade, disponibilidade de mercado e aprovação pela *Food and Drug Administration* (FDA) como uma substância segura para o contato com alimentos (BARLETTA e PUOPOLO, 2020; ARRIETA, LÓPEZ, *et al.*, 2013).

Porém, é um material de difícil processamento caracterizado por uma estabilidade térmica razoável e cristalização extremamente lenta em comparação com termoplásticos comerciais, sendo que a processabilidade é um importante fator na aplicabilidade industrial de materiais compostáveis. (BARLETTA e PUOPOLO, 2020; ORUE, ECEIZA e ARBELAIZ, 2018; SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020; SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020). Outros fatores limitantes de sua aplicação em embalagens de alimentos são a fragilidade, a baixa temperatura de transição vítrea em torno de 60°C que o torna quebradiço à temperatura ambiente e propriedades de barreira (ARRIETA, LÓPEZ, *et al.*, 2013; SHOJAEIARANI, BAJWA, *et al.*, 2019; NOFAR, SALEHIYAN, *et al.*, 2020; ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013; ANAKABE, HUICI, *et al.*, 2016). A alta taxa de hidrólise e baixa propriedade de barreira a gases para O₂, CO₂ e H₂O, também são fatores que impedem sua aplicação como embalagem para determinados tipos de alimentos (ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013).

A cristalização do PLA pode ser melhorada com a adição de agentes nucleantes que atuam como pontos de nucleação heterogênea aumentando a taxa de cristalização ou com a adição de plastificante que aumentam o processo de cristalização e melhoram a flexibilidade e a ductilidade do PLA (LI, HAN, *et al.*, 2018). Aditivos com grupos epóxi reagem com grupos terminais de carbonila (—COOH) e hidroxila (—OH) do PLA podem levar à ramificação do polímero, aumentando sua T_m e algumas propriedades mecânicas. A extensão de cadeia do PLA fortalece a fusão do polímero puro com o objetivo de aumentar a janela de processamento. (ANAKABE, HUICI, *et al.*, 2016).

A degradação do PLA ocorre em duas formas distintas, hidrolítica e enzimática. A degradação hidrolítica ocorre através de cisões de cadeia do grupo éster ocasionada pelo transporte de massa da água no polímero resultando na formação de oligômeros, ácido lático e redução da massa molecular, e a degradação enzimática

acontece apenas na superfície por ação de microrganismos (ARMENTANO, BITINIS, *et al.*, 2013).

2.2 BIOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A combinação de dois ou mais materiais com características e classe distintas, polímeros, metais e cerâmicos, resultam na formação de um material compósito. Entre eles os compósitos poliméricos, cujo principal constituinte é o polímero, têm perspectivas elevadas a diferentes aplicações industriais devido à relação resistência-massa (KHALID, ARIF, *et al.*, 2022). Contudo, devido a fatores ambientais, tem sido crescente a demanda por materiais não derivados de petróleo ocasionando o desenvolvimento de compósitos constituído de biopolímeros, dando origem aos biocompósitos (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019).

Os biocompósitos possuem propriedades mecânicas razoáveis e diversas aplicações em engenharia além de se degradar facilmente sem efeitos prejudiciais ao meio ambiente. Entretanto, devido à natureza biodegradável, os biocompósitos poliméricos ainda têm aplicação limitada, não sendo adequado o emprego a peças de serviço em condições severas, nem a aplicações externas devido a absorção de umidade (KHALID, ARIF, *et al.*, 2022).

Novos recursos vêm sendo explorados para o desenvolvimento de biocompósitos cuja carga seja sustentável e também de base biológica, como fibras naturais, polissacarídeos (amido, glúten e celulose) e biocerâmicos que podem servir aos propósitos de melhoria de propriedades e redução de custos (BHAGIA, BORNANI, *et al.*, 2021).

Shojaeirani e colaboradores (2019) relataram a melhora da estabilidade térmica do PLA com a adição de nanocristais de celulose, atribuída à maior interação intermolecular na estrutura do compósito. Biocompósitos PLA/lignina e PLA/pó de madeira tem sido avaliado para aplicações em impressos 3D, por melhorar a estabilidade térmica, aumentando a resistência ao desgaste e melhorando a aparência (BHAGIA, BORNANI, *et al.*, 2021).

Fibras de banana, de kenaf, de linho e outros têm sido utilizadas juntamente com o PLA para formar biocompósitos favorecendo a redução de custos e propriedades melhoradas, além de proporcionar o ajuste de viscosidade necessário a

este tipo de processamento (KOMAL, LILA e SINGH, 2020; HUDA, DRZAL, *et al.*, 2008; KETATA, SEANTIER, *et al.*, 2022).

Turco e colaboradores (2021) obtiveram biocompósitos com matriz PLA contendo óleo de cardo epoxidado e a fibra residual do óleo de cardo, aplicando o conceito de produção em ciclo fechado com o aproveitamento de resíduos, além de concluir que a inclusão do óleo no biocompósito proporcionou compatibilização entre as fibras e o PLA, sendo observado melhora nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas.

As propriedades de barreira do PLA podem ser melhoradas com carbonato de cálcio, o emprego da carga possibilita também o aumento das propriedades térmicas e de biodegradação do biocompósito em relação ao PLA puro (AFRAMEHR, MOLKI, *et al.*, 2017). A adição de CaCO_3 foi investigada para materiais biocompósitos à base de PLA e quitosana por Islam e colaboradores (2020), e revelaram boa interação entre carga e matriz resultando em significativa melhora na resistência à tração. Nekhamanurak e colaboradores (2014) investigaram a influência do tamanho da carga CaCO_3 na matriz PLA e verificaram que a adição de micro- CaCO_3 mantém a viscosidade do biocompósito próxima ao do PLA puro, enquanto que a carga na escala nano facilitou o fluxo do PLA, diminuindo sua viscosidade.

Na busca de biocompósitos inteiramente renováveis e com reaproveitamento de resíduos, a casca do ovo tem sido utilizada como fonte de carbonato de cálcio a estes biocompósitos.

2.2.1 Casca do ovo

Estima-se que até 2030 a produção mundial de ovos atingirá a marca de 90 milhões de toneladas. Considerando que 11% do peso do ovo é composto pela sua casca, pode-se calcular que até 2030 serão gerados anualmente 9,9 milhões de toneladas de resíduos de casca de ovo (VANDEGINSTE, 2021).

A casca do ovo é um biocerâmico natural e uma grande fonte de carbonato de cálcio de base biológica, sendo cerca de 94% de sua composição CaCO_3 , 1% de fosfato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio e 4% de polissacarídeos sulfatados, colágeno e outros polipeptídios (LI, XIN, *et al.*, 2016). Por ser tratado como um resíduo nas indústrias alimentícias e devido a sua abundância em CaCO_3 tem sido realizadas

pesquisas que buscam aplicações deste material de forma a agregar valor (SÁ, CARVALHO, *et al.*, 2018; KHAN, JAMIL, *et al.*, 2019; LI, XIN, *et al.*, 2016).

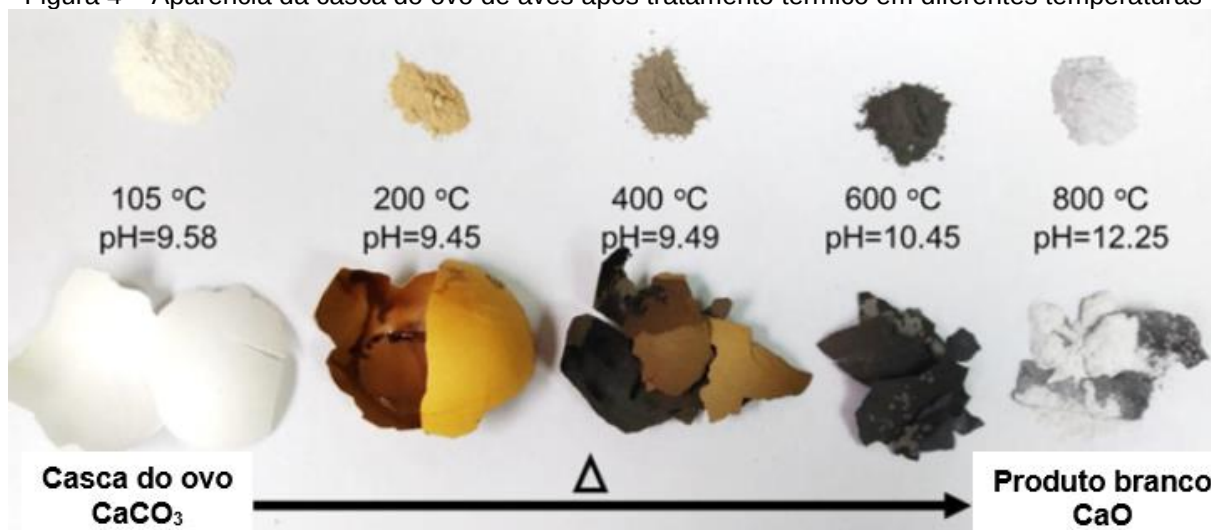
O carbonato de cálcio é uma carga mineral, inorgânica, de baixo custo amplamente disponível no mercado em diversos graus de pureza, com e sem tratamento de superfície (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019). As cargas minerais acrescentam aos polímeros melhora suas propriedades de barreira, estabilidade térmica e dimensional, comportamento reológico e mecânico porém, o carbonato de cálcio possui alta higroscopicidade sendo capaz de desencadear degradação hidrolítica nos biopolímeros (BARLETTA e PUOPOLO, 2020).

O CaCO_3 possui alto grau de brancura, baixa abrasividade e boa dispersabilidade (PIEKARSKA, PIORKOWSKA e BOJDA, 2017). Seus efeitos de reforço e tenacificação, quando incorporados em escala nanométrica, o tornou amplamente utilizado na indústria polimérica (LIANG, ZHOU, *et al.*, 2013).

As cascas de ovo têm sido usadas como fonte de CaCO_3 na forma *in natura*, carbonizada ou calcinada. Há diversos parâmetros que envolvem a utilização da casca do ovo na forma CaCO_3 como o tipo de agente de lavagem, a remoção da membrana, o tempo e temperatura de secagem, tratamento térmico, a forma de redução de partículas, a modificação da superfície e outros (VANDEGINSTE, 2021).

O tratamento térmico na casca do ovo é realizado para decompor matéria orgânica, remover materiais carbonáceos como sujeiras e membrana proteica. A temperatura do tratamento térmico modifica a aparência e a composição da casca do ovo (Figura 4) (VANDEGINSTE, 2021).

Figura 4 – Aparência da casca do ovo de aves após tratamento térmico em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptado de Vandeginste (2021) *apud* Lee *et al* (2020).

McGauran e colaboradores (2020) adicionaram casca de ovo *in natura* e cinza de resíduos avícolas ao polipropileno em até 55% em peso, foram registradas melhorias no módulo de Young, propriedades de flexão e na resistência ao impacto além do aumento da viscosidade. Jaques e colaboradores (2020) utilizaram o pó e a membrana da casca do ovo como catalizador para resina epóxi de base biológica, devido sua composição possuir elementos que facilitam a cura. Contudo, somente a membrana apresentou potencial aplicação para reticulação.

Sá e colaboradores (2018) prepararam biocompósitos de PHB/CaCO₃ da casca do ovo de avestruz, *in natura* e calcinada a 400°C, e observaram que os filmes dos biocompósitos com carga calcinada foram mais homogêneos e com menor porosidade. Papruddivongs e Wongpreedee (2020) utilizaram o pó da casca do ovo como retardante hidrolítico para o amido termoplástico (TPS), aumentando a potencialidade do TPS a embalagens de uso único.

2.3 Óleos essenciais (OE) e óleos vegetais (OV)

Os materiais vegetais são uma generosa fonte de ingredientes naturais antioxidantes podendo ser aplicados em diversas áreas da indústria alimentícia. Os óleos extraídos das plantas são geralmente reconhecidos como aditivos alimentares seguros (GRAS) (NORCINO, MENDES, *et al.*, 2020). Sua adição em filmes biodegradáveis além de atuar como antioxidante pode atuar como antimicrobiano,

podendo ainda modificar as propriedades do filme, aumentando sua resistência à tração, durabilidade e vida útil, melhorando, portanto, sua aplicação geral.

A resistência a tração pode ser melhorada pela adição de óleo essencial, por este favorecer a reorganização da matriz polimérica através de interações intermoleculares aumentadas por ligações entre os constituintes fenólicos dos óleos e extratos vegetais e os grupos amina e hidroxila presentes em alguns polímeros, como a quitosana e amidas (MIR, DAR, *et al.*, 2018). Contudo, também vêm sendo observado que sua adição em filmes poliméricos pode vir a diminuir propriedades mecânicas como resistência à tração. Essa observação pode ser acompanhada com a variação da porcentagem do OE no compósito que em elevada quantidade desenvolve uma estrutura heterogênea com descontinuidades. A secagem do filme também tem relação com a resistência à tração, pois quando ocorre de forma instável, atribui a poros nos filmes, criando possíveis pontos de ruptura (ATARÉS e CHIRALT, 2016).

Dentre os materiais vegetais estão os óleos essenciais (OE) que podem ser obtidos da matéria prima natural por hidrodestilação, destilação a vapor, destilação a seco, hidrodifusão ou por processos mecânicos (SHARMA, BARKAUSKAITE, *et al.*, 2021). São aromáticos voláteis, geralmente incolor e líquido à temperatura ambiente, que podem ser extraídos de várias partes das plantas aromáticas, desde sua raiz a flores e frutos (SHARMA, BARKAUSKAITE, *et al.*, 2021).

Quanto à composição química, os óleos essenciais, podem ser divididos em terpenos, constituídos por diferentes unidades de isopreno, e hidrocarbonetos. Os compostos voláteis são responsáveis pela ação antimicrobiana e preservação dos alimentos, o que os tornam atraentes à indústria alimentícia (SHARMA, BARKAUSKAITE, *et al.*, 2021).

Os óleos essenciais têm sido extensivamente estudados como aditivos em filmes comestíveis e biodegradáveis na indústria de alimentos, não apenas por sua ação antioxidante, relacionada ao seu composto fenólico, mas também pela redução de permeabilidade ao vapor d'água, devido sua natureza lipídica (ATARÉS e CHIRALT, 2016).

Um importante parâmetro a ser avaliado na aplicação do óleo essencial em uma embalagem ativa é o odor e o sabor, que devem ser ausentes ou suave, como o óleo de copaíba que apresenta características suaves (MORELLI, MAHROUS, *et al.*, 2015).

A copaíba é uma árvore nativa de regiões tropicais, sobrevive por até 400 anos e seu óleo é constituído por sesquiterpenos e diterpenos cuja composição pode variar por região, espécie e mudanças sazonais. A vaporização dos sesquiterpenos, encontrados no óleo de copaíba, se dá entre 170 e 220 °C, e dos diterpenos entre 260 e 380°C (NORCINO, MENDES, *et al.*, 2020; FURTADO, MELO, *et al.*, 2021).

O óleo de copaíba é conhecido pela sua atividade anti-inflamatória, antifúngica, antibacteriana, antibiótica e cicatrizante, já aprovado pela *Food and Drug Administration* (TOBOUTI, MARTINS, *et al.*, 2017; MORELLI, MAHROUS, *et al.*, 2015). Essas atividades do óleo de copaíba são devidas ao β -bisabolol, que promove ação anti-inflamatória, e o β -cariofileno, que possui ação bactericida e anti-inflamatória (BONAN, BONAN, *et al.*, 2015).

Furtado *et al* (2021) analisaram o efeito do nanocompósito de Polietilenoimina/argila com óleo-resina de copaíba e óleo de babaçu em tratamento de hiperplasia benigna da próstata e constaram a redução em massa da próstata, comprovando ação antitumoral e atividade anti-hiperplásica semelhante a medicação já disponível.

A atividade antimicrobiana do óleo de copaíba já é relatada em alguns estudos envolvendo tanto o óleo resina como o óleo essencial, sendo que o óleo essencial se mostrou mais eficiente contra *S. aureus* (TOBOUTI, MARTINS, *et al.*, 2017).

A extração do óleo resina da árvore de copaíba é por meio de um furo feito na árvore onde se coleta a resina, e seu óleo essencial é obtido por meio da hidrodestilação (OLIVEIRA, RIBEIRO, *et al.*, 2017). Bonan *et al* (2015) constataram que óleo de copaíba inibiu o crescimento de *S. aureus* em nanofibras de poli(ácido láctico)/polivinilpirrolidona (PLA/PVP), tendo ação melhorada com o aumento da concentração de PVP.

Norcino e colaboradores (2020) prepararam filmes de pectina aditivados por nanoemulsões de óleo-resina de copaíba e observaram atividade antimicrobiana contra *S. aureus* e *E. coli* e a manutenção do perfil de biodegradação, sendo o sistema uma alternativa promissora para embalagem ativa de alimentos. Moreli e colaboradores (2015) revestiram filmes de PLA com óleo-resina de copaíba que apresentou efeito antibacteriano contra *B. subtilis*, mas os filmes apresentaram aspecto oleoso e com forte odor, características negativas para embalagens. Filmes de TPS e óleo essencial de copaíba foram obtidos por Brandelero e colaboradores

(2015), o OE tornou os filmes mais permeáveis mas apresentaram atividade antimicrobiana por inibir o desenvolvimento de *Fusarium sp.*

2.4 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

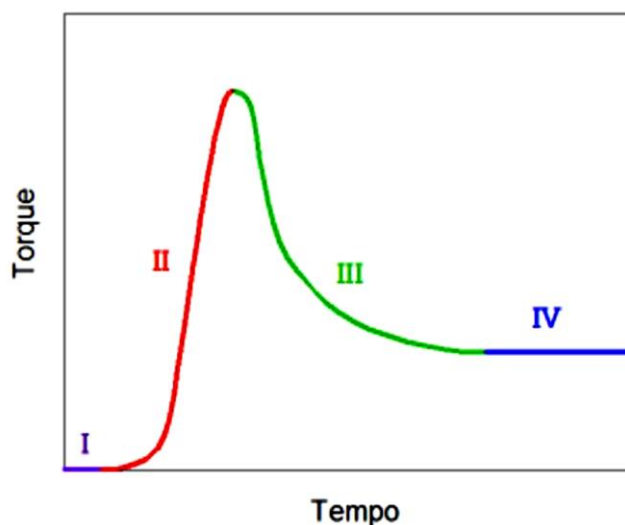
O processamento de polímeros é a parte da engenharia que envolve operações de modelagem, reações químicas e composição que visam aumentar e dar utilidade dos sistemas poliméricos. De acordo com a função, o processamento pode ser do tipo formativo, onde o polímero é transformado em um produto final, e do tipo não formativo cujas operações propõem modificar a estrutura física ou química do polímero. Os processos não formativos podem ser subdivididos em contínuo e descontínuo. No processo contínuo a alimentação, transformação e retirada do material é tida usualmente como regime permanente. Os processos descontínuos são aqueles realizados em bateladas, ou seja, a alimentação acontece apenas no início do processo (CANEDO, 2017).

Nos misturadores internos, equipamento utilizado para processar borracha e adequado ao desenvolvimento e avaliação de polímeros em laboratório, o processo é descontínuo e se desenvolve no interior da câmara como regime transiente, pois as propriedades num ponto do sistema são dependentes do tempo (TADMOR e GOGOS, 2006; ALVES, 2012; CANEDO e ALVES, 2015).

O processamento em misturadores internos segue uma série de estágios, que podem ser visualizados em um gráfico de torque *versus* tempo (Figura 6). No primeiro estágio, ocorre a deformação elástica do polímero ainda sólido (torque ~ 0). O aumento do torque caracteriza o segundo estágio e ocorre a dissipação de energia pelo atrito entre os sólidos e pela formação plástica do polímero. Ao pico entre o segundo e terceiro estágio dá-se o nome de “pico de fusão”. O terceiro estágio inicia-se imediatamente após o pico e neste estágio o polímero funde (ou amolece), o torque diminui e os mecanismos de dissipação são substituídos de forma gradual pela dissipação viscosa do fundido. No quarto e último estágio ocorre o escoamento do fundido, a dissipação viscosa e o torque se estabilizam (ALVES, 2012; CANEDO e ALVES, 2015).

O gráfico torque *versus* tempo é equivalente ao gráfico da taxa de dissipação da energia *versus* tempo (DUARTE, TAVARES, *et al.*, 2016).

Figura 5 – Gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório e os estágios de processamento



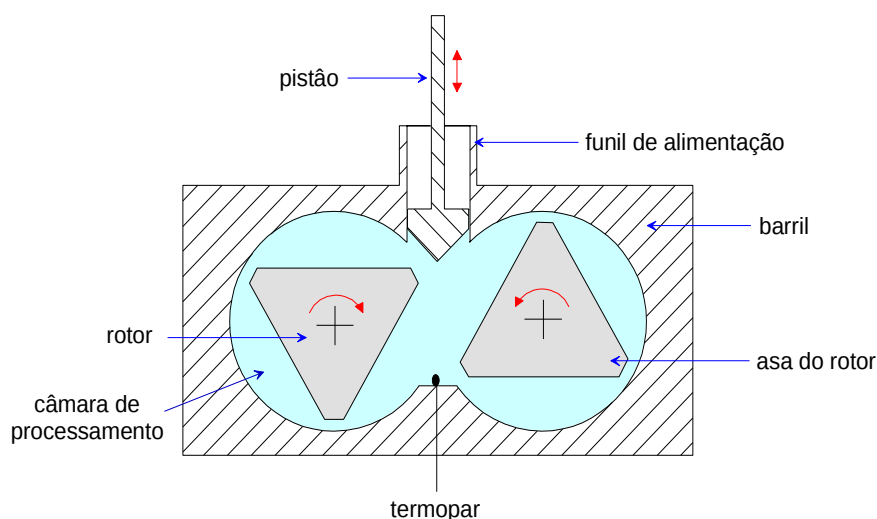
Fonte: Alves (2012).

Para realização deste trabalho utilizou-se modelo matemático desenvolvido por Canedo e Alves (2015) que relaciona torque, temperatura e tempo para o último estágio de processamento (quarto estágio) no misturador interno de laboratório para caracterizar reologicamente as amostras.

2.4.1 Misturador interno de laboratório

O misturador interno de laboratório (Haake Rheomix 600) é formado por uma *câmara* com duas meias câmaras interconectadas e dois *rotores* de seção triangular e asas helicoidais que giram em direções opostas e velocidades diferentes (em relação 1,5:1). A Figura 6 ilustra esquematicamente a seção transversal do misturador interno e a Figura 7 mostra os rotores utilizados.

Figura 6 – Esquema do misturador utilizado neste trabalho



Fonte: Canedo (2017)

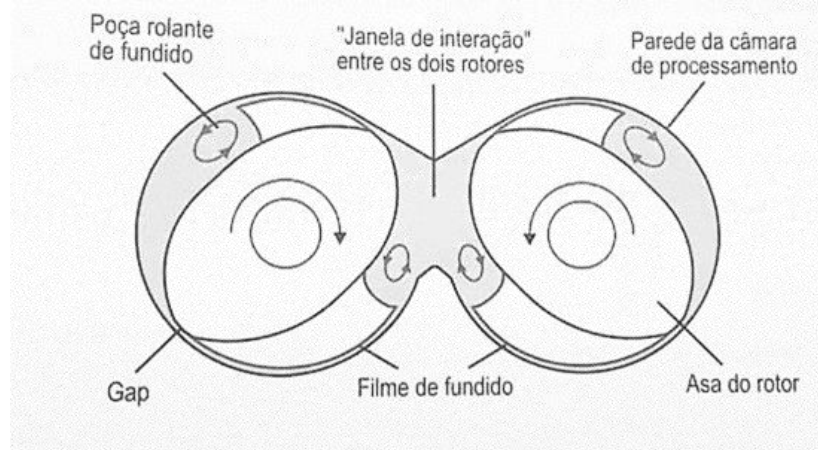
Figura 7 – Rotores tipo "roller". Em destaque, a parte que fica em contato com a amostra



Fonte: A Autora (2022).

Os rotores forçam a passagem do polímero fundido e sua carga através dos *gaps*, espaço entre a ponta das asas dos rotores e a parede da câmara de processamento gerando um acúmulo de fundido rolante entre a câmara e o rotor, sendo submetidos à intensa deformação devido ao cisalhamento, essencial ao processo de mistura (CANEDO, 2018). O misturador é usualmente operado com câmara parcialmente cheia de forma que um filme do fundido adere nas paredes da câmara, Figura 8.

Figura 8 – Geometria da seção normal de um misturador interno



Fonte: Canedo (2018).

A câmara de mistura do *Haake Rheomix 600* tem volume total de 120 cm^3 e com os rotores do tipo *roller*, o volume livre da câmara de processamento com os rotores utilizados é $V_F = 69 \text{ cm}^3$. O fator de preenchimento f é a fração do volume livre da câmara de processamento ocupado pelo material e é usualmente utilizado em torno de 0,7 (70%), medido à temperatura ambiente. A massa da batelada m é avaliada pela expressão:

$$m = \rho f V_F \quad (1)$$

onde ρ é a densidade do material, logo o volume ocupado fV_F se relaciona com a massa através da densidade. A temperatura da parede da câmara T_0 , o fator de preenchimento f e a velocidade de rotação nominal dos rotores N são parâmetros operacionais do misturador interno de laboratório. O *software* do equipamento fornece duas variáveis de processo dependentes do tempo t , o torque $Z(t)$ e a temperatura do material $T(t)$, na razão de um ponto por segundo.

2.4.2. Dependência da viscosidade com a temperatura

No processamento de sistemas poliméricos (polímeros puros, blendas e compósitos de matriz polimérica) no misturador interno de laboratório, o torque Z é proporcional à viscosidade do fundido η :

$$Z = k_1 \eta \quad (2)$$

Que, por sua vez, depende exponencialmente da temperatura T no interior da câmara de processamento:

$$\eta = k_2 \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (3)$$

onde T^* é uma temperatura de referência (arbitrária) e β é o coeficiente de temperatura da viscosidade (Canedo e Alves, 2015):

$$\beta = -\frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \quad (4)$$

A viscosidade é dependente tanto do atrito por meio da taxa de cisalhamento como da temperatura que, segundo a Equação (4), é uma função decrescente da mesma, ou seja, a variação da viscosidade com a temperatura será maior quanto maior for a viscosidade e vice-versa (ANDRADE, CANEDO, *et al.*, 2021).

Portanto,

$$Z = k \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (5)$$

ou

$$\ln Z = \ln k - \beta(T - T^*) \quad (6)$$

onde $k = k_1 k_2$ é constante para testes realizados com a mesma composição, na mesma combinação de misturador/rotores, com o mesmo fator de preenchimento e a mesma velocidade de rotação. Nessas condições, o coeficiente β pode ser obtido pela regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $\bar{T} - T^*$, com os valores médios de $Z = Z(t)$ e $T = T(t)$.

2.4.3. Dependência da viscosidade com a taxa de deformação

No processamento de polímeros fundidos no misturador interno, o escoamento do fundido é predominantemente de cisalhamento. A taxa de deformação pode ser identificada como a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, que depende da velocidade de rotação dos rotores N e da geometria do equipamento. Pode-se estimar que para um fluido não newtoniano que obedece a Lei da Potência, as características reológicas podem ser assim representadas (Canedo e Alves, 2015):

$$Z = k_3 N^n \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (7)$$

onde n é o índice de pseudoplasticidade (ou índice da potência):

$$n = 1 + \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \dot{\gamma}} \quad (8)$$

e k_3 é constante para testes realizados com a mesma composição, na mesma combinação de misturador/rotores e com o mesmo fator de preenchimento.

Eliminando o efeito da temperatura no torque, é possível avaliar se a queda no torque é referente apenas à variação da viscosidade com a temperatura ou se há outros fatores influenciando como por exemplo, a degradação do polímero devido à diminuição da massa molar (ANDRADE, CANEDO, *et al.*, 2021). O efeito da temperatura pode ser eliminado definindo o torque ajustado Z^* à temperatura de referência T^* :

$$Z^* = Z \exp\{+\beta(T - T^*)\} \quad (9)$$

Em termos do torque ajustado, a Equação (9) resulta:

$$Z^* = k_3 N^n \quad (10)$$

ou

$$\ln Z^* = \ln k_3 + n \ln N \quad (11)$$

Nessas condições, o índice de pseudoplasticidade n pode ser obtido pela regressão linear de $\ln \overline{Z^*}$ versus $\ln N$, com o valor médio de $Z^* = Z^*(t)$ num pequeno intervalo de tempo.

2.4.4. Degradação durante o processamento

As expressões anteriores assumem resinas poliméricas estáveis, isto é, cujas massas molares não variam durante o processamento. Porém, a maioria dos polímeros degrada gradualmente durante o processamento a temperaturas moderadamente elevadas, resultando na queda de sua massa molar média. Verifica-se que, para um fluido cujas características reológicas podem ser representadas pela lei da potência, a “constante” k da Equação (5) é uma função da massa molar média ponderal M_w (Canedo e Alves, 2015):

$$k \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (12)$$

Levando em consideração a definição de torque ajustado, Equação (10):

$$Z^* \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (13)$$

Consequentemente, a taxa de variação relativa do torque ajustado terminal:

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (14)$$

é uma medida da taxa de degradação ($R_z < 1$) ou extensão de cadeia ($R_z > 1$); $100 R_z$ é a porcentagem de variação de torque ajustado por unidade de tempo nas condições de processamento terminal.

O parâmetro R_z é avaliado para todos os testes utilizando o coeficiente β já estimado, para calcular o torque ajustado $Z^*(t)$ em um pequeno intervalo de tempo. Com esses valores avalia-se a média de Z^* e, pela regressão linear de Z^* versus o tempo t , a derivada dZ^*/dt .

Conhecendo o índice de pseudoplasticidade n é possível estimar a taxa de variação da massa molar média ponderal:

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} = \frac{1}{2,5+n} R_z \quad (15)$$

2.5 FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Os polímeros semicristalinos são compostos por duas fases, uma fase amorfa e outra cristalina. Cada fase possui suas próprias características químicas e físicas, uma com um certo grau de desordem e mobilidade de cadeias, outra ordenada. O comportamento de cristalização dos polímeros semicristalinos, além de dependerem da mobilidade das cadeias, dependem da energia de ativação da nucleação. As condições de processamento, como taxa de aquecimento e resfriamento, influenciam no grau de cristalinidade e a fase cristalina e amorfa tem relação dinâmica de forma que a fase amorfa pode ter um efeito significativo na formação de estruturas cristalinas (WELLEN e CANEDO, 2015; SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020).

A energia de ativação para a cristalização pode ser reduzida com a adição de agentes nucleantes que fornecem locais de nucleação para que a cristalização possa ser iniciada, influenciando na cinética de cristalização e também na morfologia do compósito (SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020). Cargas inorgânicas são utilizadas como agentes de reforço em compósitos poliméricos e tendem a agir também como agentes

nucleantes por acelerar o processo de cristalização ao induzir a nucleação para a cristalização da matriz (SU, LI, *et al.*, 2010).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma análise térmica amplamente utilizada para obter dados de tempo (t), temperatura (T) e fluxo de calor (J) absorvido ou liberado, onde uma amostra submetida a um programa de temperatura e a energia térmica trocada entre a amostra e a vizinhança é monitorada em função do tempo (WELLEN e CANEDO, 2014; CANEDO, WELLEN e ALMEIDA, 2016). Na análise de polímeros por DSC, as varreduras devem ser iniciadas cerca de 120 °C abaixo de qualquer ponto de fusão esperado e continuadas a pelo menos 30 °C acima da temperatura de fusão (BURLLET, 2008).

Diversos parâmetros como temperatura de cristalização T_c , temperatura de fusão T_m , cristalinidade relativa, fração fundida, cristalinidade absoluta X , taxa de cristalização e de fusão podem ser calculados a partir dos dados de DSC, permitindo o estudo da cinética de cristalização ou fusão.

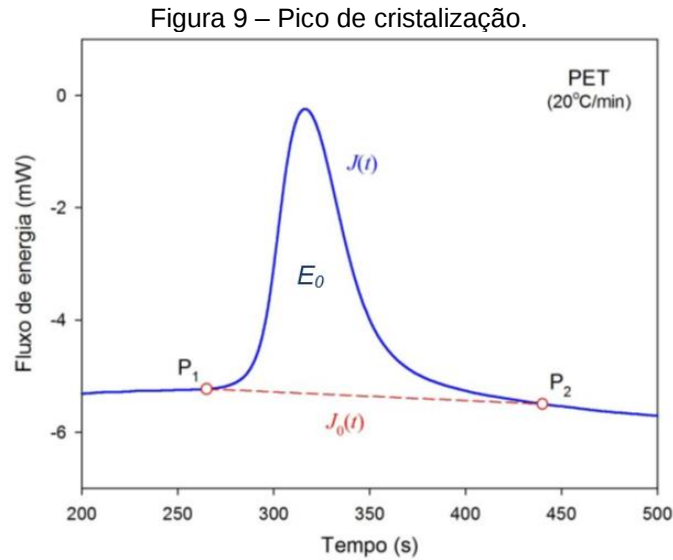
A cristalinidade absoluta é a fração mássica do material cristalino na amostra, enquanto a cristalinidade relativa corresponde à transformação que ocorre durante um evento específico em um dado momento. O estudo cinético corresponde a evolução da cristalinidade com o tempo e sua dependência com as variáveis de processo (CANEDO, WELLEN e ALMEIDA, 2016).

Os processos de cristalização liberam calor latente, sendo processos exotérmicos e podem ser do tipo isotérmico, quando ocorre a temperatura constante e do tipo não isotérmico, quando a temperatura é variável no tempo. Na cristalização não isotérmica é definida uma taxa de aquecimento ou resfriamento sendo a cristalização a partir do fundido aquela que ocorre durante o resfriamento e a cristalização a frio, a que ocorre sob aquecimento, a partir do estado sólido da amostra. Os processos de fusão são processos endotérmicos, ou seja, requerem que a vizinhança forneça calor latente, absorvendo-o (CANEDO, WELLEN e ALMEIDA, 2016).

A partir dos dados brutos de DSC na configuração de fluxo de calor *versus* tempo ou temperatura, integrado ao intervalo de tempo em que ocorre o evento de mudança de fase pode-se obter o calor latente de cristalização (E_0 – energia total liberada), por meio da Equação (16) (WELLEN e CANEDO, 2014):

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (16)$$

onde $J(t)$ é o fluxo de energia, t_1 e t_2 correspondem ao ponto inicial e final do evento, determinado utilizando a linha de base virtual direta $J_0(t)$, representada na Figura 9. A energia total liberada E_0 é a área da curva sob o pico de cristalização.



Fonte: Adaptado de Canedo (2016).

A cristalinidade relativa (x – fração cristalizada) e a taxa de cristalização c podem ser calculadas como:

$$c = \frac{dx}{dt} = \frac{|J - J_0|}{E_0} \quad (17)$$

O calor latente de cristalização ΔH_c por unidade de massa é dado pela Equação 18:

$$\Delta H_c = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (18)$$

onde m_s é a massa da amostra e w_p é a fração mássica do polímero cristalizável. O calor latente se relaciona com a cristalinidade da amostra, cuja variação ΔX_c é determinada pela Equação 19:

$$\Delta X_c = X_2 - X_1 = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (19)$$

onde X_1 é a cristalinidade da amostra antes do evento, X_2 após o evento e ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino (CANEDO, WELLEN e ALMEIDA, 2016).

As propriedades térmicas, mecânicas e a biodegradabilidade (no caso de polímeros biodegradáveis) são influenciadas pela estrutura cristalina e morfologia, que podem ser manipuladas alterando o processo de cristalização. Por isso, o fenômeno

de cristalização e a cinética de cristalização realizam um importante papel no processo de fabricação escolhido e no desempenho esperado do produto final (SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020; PAN e INOE, 2009).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAL

A resina biodegradável utilizada foi o poli (ácido láctico), PLA, de nome comercial Ingeo™ Biopolymer 2003D, fabricada pela *NatureWorks*, com densidade específica de 1,24 g/cm³, temperatura de transição vítrea de 55-60 °C, índice de fluidez (MFI) de 6 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), de acordo com o fornecedor. Este grade contém, aproximadamente, 4% de ácido D-lático, que diminui o ponto de fusão e a tendência a cristalização (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019).

Como carga foi utilizado o pó da casca do ovo (CO) de galinha *Gallus gallus domesticus*, *in natura* (COI) e termicamente tratada (COTT). O beneficiamento da casca do ovo de galinha está descrito na seção 3.2.

Foi acrescentado ao compósito PLA/COTT, o óleo essencial (OE) ou o óleo vegetal (OV) de copaíba *Copaifera officinalis* adquirido na Farmácia Pirâmide, em Recife-PE. De acordo com informações fornecidas pela Farmácia Pirâmide, o óleo essencial de copaíba possui densidade relativa de 0,921 g/mL, odor característico e é parcialmente solúvel em álcool, solúvel em benzeno e clorofórmio.

3.2 BENEFICIAMENTO DAS CASCAS DE OVO

As cascas de ovos de galinha foram coletadas no comércio local, as membranas foram removidas manualmente, em seguida lavadas em água corrente para remover materiais indesejáveis e secas à temperatura ambiente. As cascas secas e higienizadas, foram moídas por 24 h em moinho de bolas e peneiradas em peneira *mesh* 100. Foi obtido o pó da casca de ovo, o qual foi submetido a um tratamento térmico a fim de eliminar matéria orgânica e preservar o carbonato de cálcio. Dessa forma, o pó foi tratado termicamente a 400 °C por 2 horas em mufla Jung, modelo 0614. O método utilizado foi descrito por (SÁ, CARVALHO, *et al.*, 2018). As amostras não submetidas ao tratamento térmico foram referidas como *in natura*.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA CARGA

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por DRX da casca de ovo *in natura* e termicamente tratada foi realizada com radiação $K\alpha$ do Cu e varredura 2θ no intervalo 5 a 80° , em equipamento Bruker, modelo D2 Phaser. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes (LabTAg), na Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.2 Termogravimetria (TG)

Foi realizada análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de arraste de 100 mL/min), com faixa de aquecimento de 35 a 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As análises foram realizadas em equipamento Mettler Toledo, modelo TGA-2, no Laboratório de Petroquímica (LPQ), no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco.

3.4 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

Para evitar a degradação hidrolítica durante o processamento, a resina biodegradável PLA foi submetida a secagem em estufa de circulação de ar a 90°C por 2 h e o pó da casca do ovo de galinha foi seca a 120°C por 12 h. Os materiais foram mantidos em um dessecador a temperatura ambiente até o processamento. O óleo essencial e o óleo vegetal foram utilizados como recebidos.

Para obtenção do compósito, inicialmente o PLA foi manualmente misturado com o CO em porcentagens de 3, 5 e 7% em massa. A porcentagem de 5% foi estabelecida como padrão, devido ter apresentado maior índice de pseudoplasticidade na caracterização reológica. A esta porcentagem foi acrescentado manualmente o óleo essencial ou vegetal em concentrações de 1 e 3% em massa. O pó da casca de ovo *in natura* também foi incorporado ao PLA no intuito de avaliar possíveis modificações em comparação ao compósito com a carga termicamente tratada. As composições já misturadas foram colocadas em misturador interno cuja massa de batelada foi determinada de modo a assegurar a constância do fator de preenchimento em 70% em todos os testes ($f = 0,7$), estimado à temperatura

ambiente. O cálculo foi realizado através da Equação 1 e as composições das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa dos materiais processados no misturador interno

Nomenclatura	m (g)	m _{PLA} (g)	m _{carga} (g)	m _{óleo} (g)
PLA	58,0	58	-	-
PLA/COTT3	58,0	56,26	1,74	-
PLA/COTT5	58,0	55,1	2,9	-
PLA/COI5	58,0	55,1	2,9	-
PLA/COTT7	58,0	53,94	4,06	-
PLA/COTT5/OE1	58,0	55,1	2,9	0,58
PLA/COTT5/OE3	58,0	55,1	2,9	1,74
PLA/COTT5/OV1	58,0	55,1	2,9	0,58
PLA/COTT5/OV3	58,0	55,1	2,9	1,74

Fonte: A Autora (2022).

As numerações utilizadas para a nomenclatura indicam a porcentagem da casca do ovo e do óleo na amostra.

3.5 CARACTERIZAÇÃO POR REOMETRIA DE TORQUE

A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque está baseada nos modelos desenvolvidos por Canedo e Alves (2015) e Alves *et al* (2016) e aplicados para o estudo de polímeros puros, aditivados, blendas e compósitos de matriz polimérica (COSTA, REUL, *et al.*, 2018; REUL, PEREIRA, *et al.*, 2018; SOUSA, COSTA, *et al.*, 2018; ANDRADE, CANEDO, *et al.*, 2021).

O misturador interno de laboratório utilizado registra a temperatura no interior da câmara de processamento T (°C) e o torque total Z (Nm) como funções do tempo t (min), a razão de 1 ponto por segundo. A análise de $T(t)$ e $Z(t)$, durante o processamento do fundido permite estimar as características reológicas por meio da dependência da viscosidade com a temperatura e a taxa de cisalhamento no compósito, além de avaliar a taxa de degradação incipiente durante o processamento.

As amostras foram processadas por 10 minutos no misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600 da Thermo Scientific, com rotores de alta intensidade do tipo *roller* em diferentes condições operacionais como indicado na Tabela 2, definidas de forma a possibilitar a caracterização por reometria de torque desenvolvida por Canedo e Alves (2015).

Tabela 2 – Condições operacionais dos testes realizados				
Teste	m (g)	T_0 (°C)	N (rpm)	t (min)
1	58,0	165	60	10
2	58,0	180	60	10
3	58,0	195	60	10
4	58,0	180	30	10
5	58,0	180	90	10
6	58,0	180	120	10
7	58,0	180	150	10

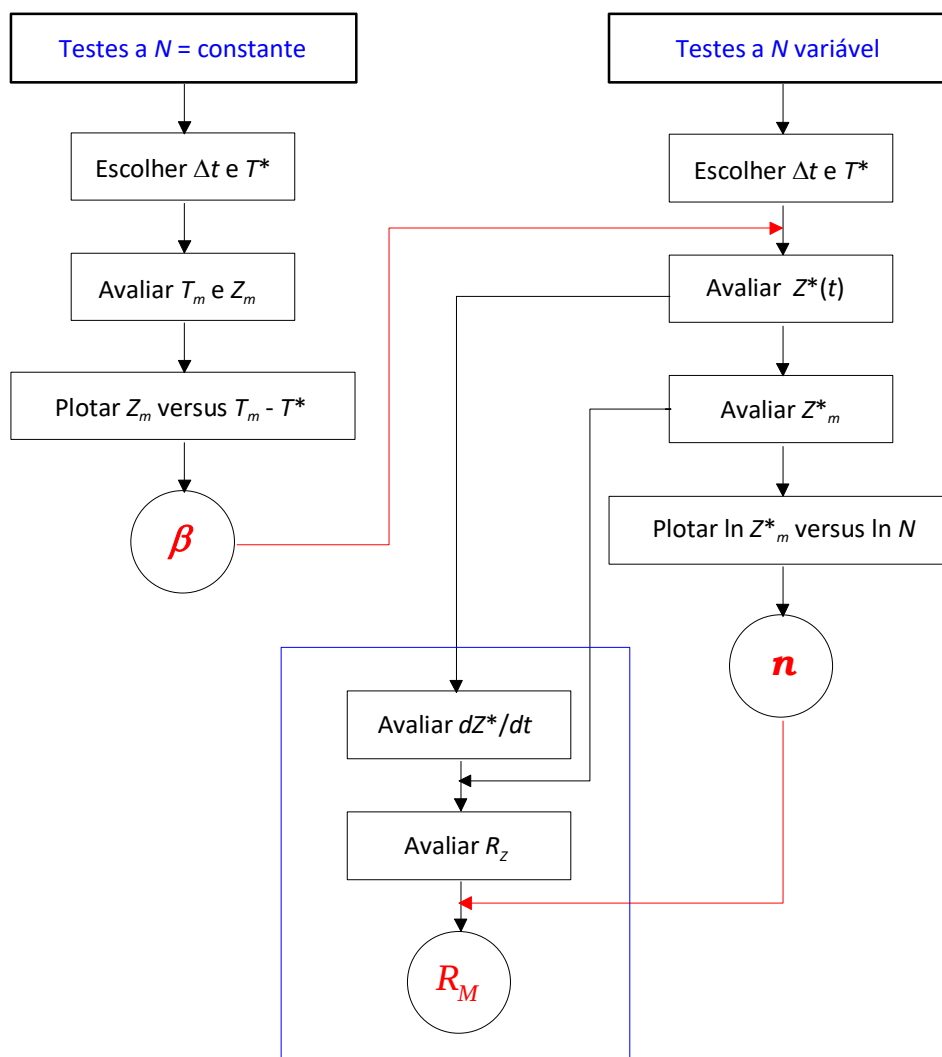
Fonte: A Autora (2012)

Os testes de 1 a 3 (Tabela 2) com velocidade constante de 60 rpm e temperatura variando de 165 °C a 195 °C foram utilizados para estimar o coeficiente de temperatura da viscosidade (β), e os testes 2 e de 4 a 7 com temperatura de parede da câmara constante, mas variando a velocidade dos rotores de 30 a 150 rpm, utilizados para estimar o índice de pseudoplasticidade (n) da resina PLA nas condições de processamento. Os testes 1 a 3 foram aplicados aos compósitos para avaliar a influência do teor da carga e do óleo essencial e vegetal durante o processamento.

A degradação incipiente durante o estágio final de processamento foi estudada nos testes de 2 e 4 a 7, cuja temperatura mantém-se constante e a velocidade dos rotores variou de 30 a 150 rpm.

A metodologia utilizada para a caracterização reológica realizada neste trabalho está apresentada no fluxograma da Figura 10 para melhor observação das etapas realizadas.

Figura 10 – Fluxograma da caracterização reológica



Fonte: A Autora (2022).

Dessa forma, a realização dos testes a diferentes condições de processamento, variando temperatura e velocidade dos rotores, permitiram avaliar o comportamento reológico do compósito por reometria de torque e verificar uma possível degradação.

3.6 ANÁLISE TÉRMICA

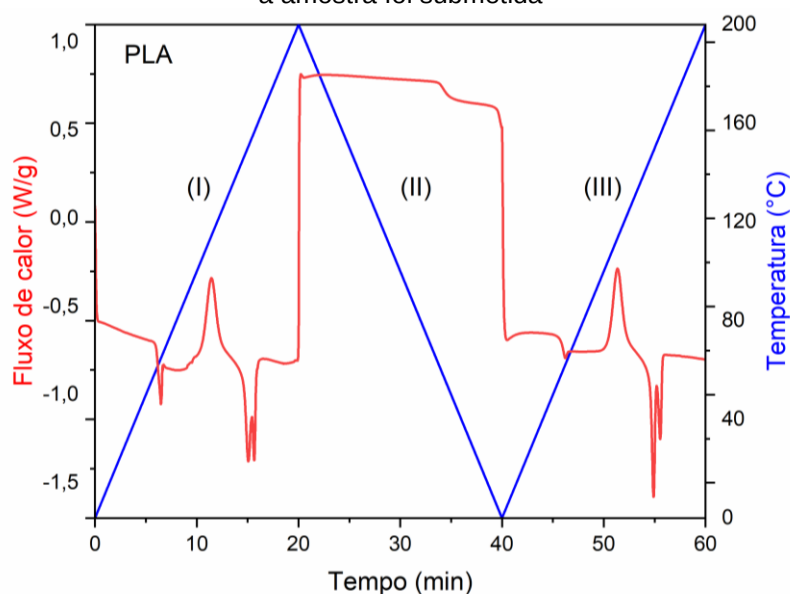
O comportamento térmico dos compósitos foi analisado com os dados obtidos por meio da calorimetria exploratória diferencial e por termogravimetria.

3.6.1 Calorimetria Diferencial Exploratória– DSC

As análises de DSC foram realizadas para estudo da fusão e cristalização das amostras, usando equipamento Mettler-Toledo, modelo DSC-1, no Laboratório de Petroquímica (LPQ), no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco.

Para a realização da técnica, as amostras foram cortadas e pesadas entre 4 a 6 mg e inseridas em cápsula de alumínio com programa térmico em três estágios: aquecimento de 0 a 200 °C, resfriamento até 0 °C e reaquecimento até 200 °C. O primeiro estágio foi realizado para eliminar o histórico térmico do polímero. As taxas de aquecimento/resfriamento foram de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹ e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, com fluxo de gás de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 11, podem ser observados os estágios do programa térmico. Os testes de DSC foram realizados nas amostras processadas no misturador interno de laboratório a 60 rpm e 180 °C, teste 2 da Tabela 2.

Figura 11 – Curva fornecida pelo DSC para o PLA puro, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para os três estágios. Em vermelho, a curva de fluxo de energia e em azul o perfil de temperaturas ao qual a amostra foi submetida



Fonte: A Autora (2022).

As variáveis primárias fornecidas pelo equipamento de DSC são os valores de temperatura da amostra (T) e fluxo de calor (J) para cada segundo ao longo do tempo

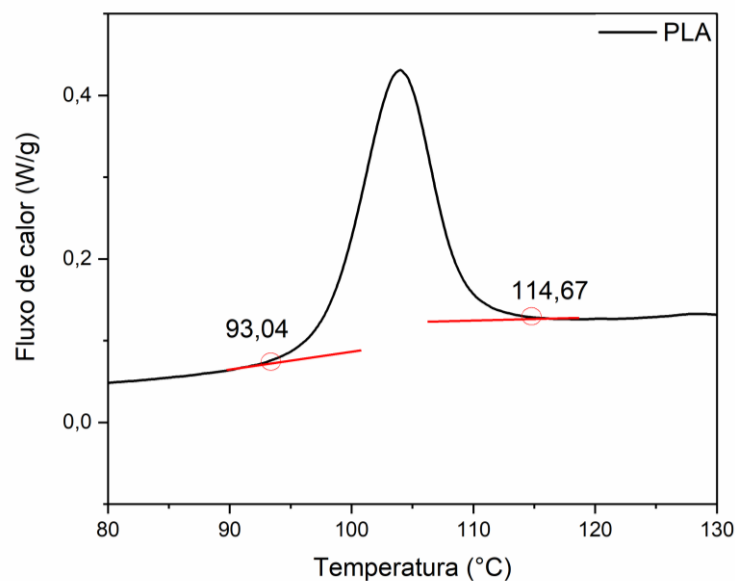
de ensaio (t). Em processos não isotérmicos as curvas em função do tempo ou da temperatura são equivalentes, como mostra a Equação 20:

$$T = T_0 \pm \Phi(t - t_0) \quad (20)$$

onde $\Phi > 0$ é a taxa de aquecimento ou resfriamento, $T(t_0) = T_0$, sendo t_0 um tempo arbitrário (CANEDO, WELLEN e ALMEIDA, 2016).

Para cada amostra testada isolou-se, da curva de fluxo de energia em função do tempo fornecida pelo DSC no terceiro estágio, o pico relativo a cristalização a frio ou fusão e determinou-se o ponto inicial e final de cada evento de acordo com retas tangentes à linha de base (retas) anterior e posterior ao evento, conforme Figura 12. Na ocorrência de cristalização a partir do fundido, isolou-se o pico no segundo estágio, ou seja, no resfriamento.

Figura 12 – Exemplo de pico de cristalização isolado, com ponto inicial e final, determinado com tangente a partir da linha de base (vermelho). Amostra do PLA puro sob reaquecimento a 5 °C/min.



Fonte: A Autora (2022).

Para analisar os picos isolados nas curvas DSC da matriz e dos compósitos, o conjunto de dados (tempo, temperatura e fluxo de energia) foi tratado utilizando o programa computacional INTEGRAL desenvolvido por Canedo (2017), para facilitar a avaliação das frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo. O programa calcula e fornece dados de diversos parâmetros como taxa máxima de cristalização ou fusão, taxa média de fração cristalizada ou fundida, temperaturas de pico de cristalização ou fusão, calor latente de cristalização, cristalinidade, entre outros.

Para o cálculo da variação da cristalinidade, segundo a Equação 19 da seção 2.5, foi considerado o valor de 93 J/g como sendo o valor da entalpia de fusão do PLA hipoteticamente 100% cristalino (ORUE, ECEIZA e ARBELAIZ, 2018).

3.6.2 Termogravimetria – TGA

Visando estudar a estabilidade térmica do PLA puro e dos compósitos a análise termogravimétrica foi realizada em um analisador termogravimétrico Mettler Toledo, modelo TGA-2 pertencente ao Laboratório de Petroquímica (LPQ), no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco. Amostras com 5-7 mg foi colocada em um cadinho de alumina, a uma faixa de temperatura de 35 a 600 °C, com taxa de varredura de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min (ANDRADE, SILVA, *et al.*, 2020).

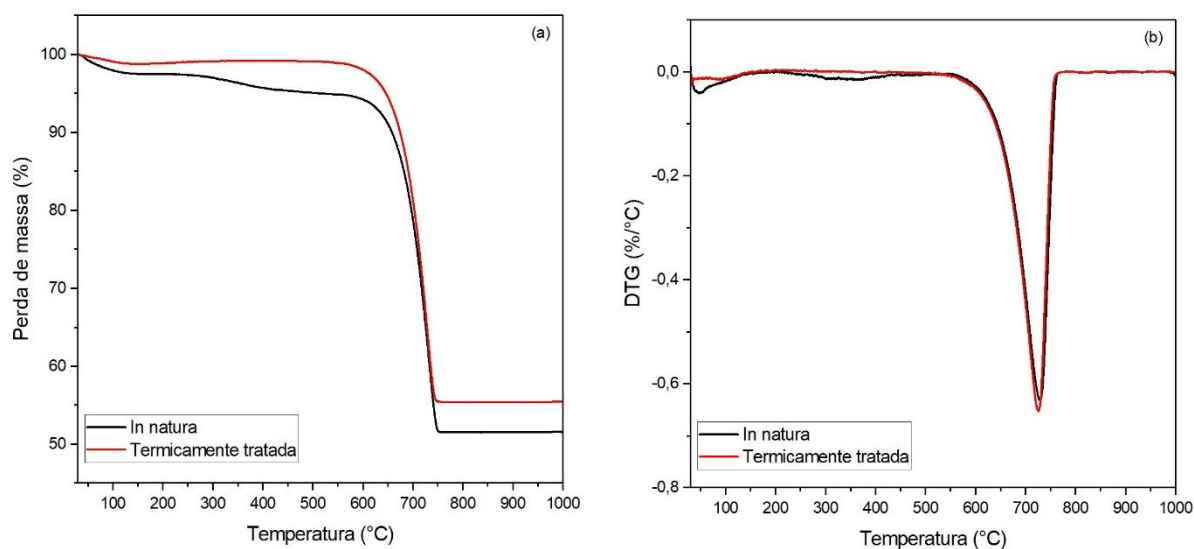
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE OVO DE GALINHA

4.1.1 Análise termogravimétrica do pó da casca do ovo *in natura* e termicamente tratada

A casca do ovo *in natura* e termicamente tratada foram analisadas utilizando TGA sob atmosfera de nitrogênio. A Figura 13 apresenta as curvas de perda de massa e DTG em função da temperatura para o pó, obtido após moagem, da casca de ovo de galinha *in natura* e termicamente tratada a 400 °C. Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 3.

Figura 13 – Curvas de TG (a) e DTG (b) para o pó da casca do ovo *in natura* e termicamente tratada a 400 °C



Fonte: A Autora (2022).

Tabela 3 – Dados obtidos por termogravimetria da casca do ovo sob taxa de aquecimento de 20 °C/min

Casca do ovo	Etapa	T ₁ - T ₂ (°C)	T _{max} (°C)	Δm (%)	Δm/Δt (%/min)
<i>In natura</i>	I	40 – 130		2,44	0,54
	II	256 – 434	728	2,72	0,31
	III	565 – 766		43,11	4,29
Termicamente tratada	I	40 – 120	726	1,07	0,27
	II	594 – 759		43,55	5,28

Fonte: A Autora (2022).

Para a casca do ovo *in natura*, foram observadas três etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura entre 40 e 130 °C e corresponde à eliminação de água, com uma perda de massa de 2,44%. A segunda etapa ocorre entre 256 e 432 °C, com baixa taxa de decomposição (0,31) e uma perda de massa de 2,72% que está relacionada a decomposição da matéria orgânica da casca do ovo. A última etapa acontece entre 565 e 766 °C, onde ocorre a eliminação de 43,11% da massa, sendo o resíduo final de 51,73%, que corresponde a cinzas e materiais inorgânicos.

A casca termicamente tratada apresentou duas etapas distintas de perda de massa, sendo a primeira observada na faixa de 40 e 120 °C, que corresponde a eliminação de água e a segunda observada entre 594 e 759 °C, que ocorreu em elevada velocidade de decomposição, apresentando um resíduo final de 55,4%. A não ocorrência da etapa relacionada a decomposição da matéria orgânica na amostra termicamente tratada é devido ao emprego do tratamento térmico.

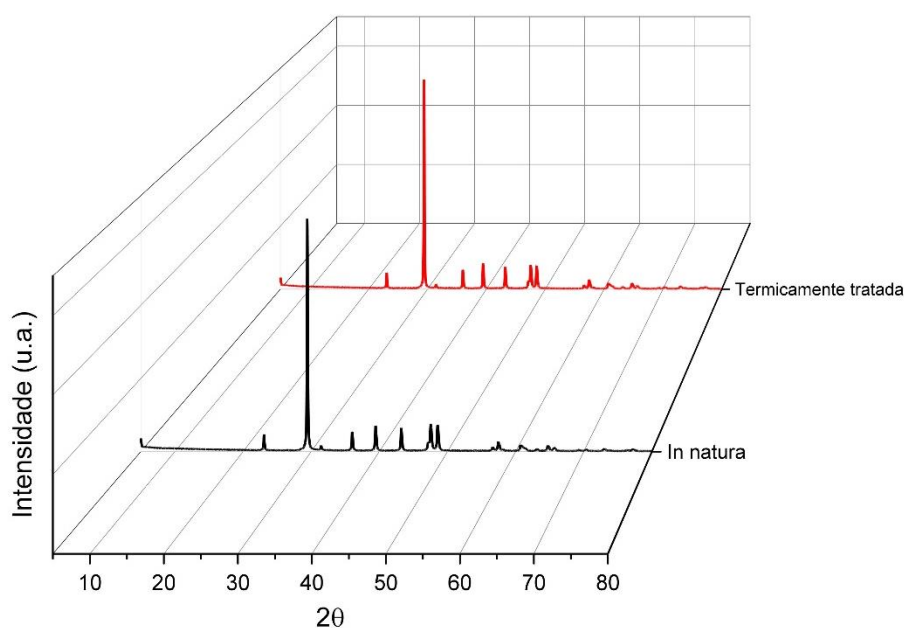
A última etapa, observada nas duas amostras, é devido a decomposição do CaCO₃ com a liberação de CO₂ (dióxido de carbono), tendo como resíduo final óxido de cálcio, cinza e outros materiais inorgânicos (SÁ, CARVALHO, *et al.*, 2018).

Resultados semelhantes foram observados por Sá e colaboradores (2018) para a casca do ovo *in natura* e calcinada da ema e por Kong e colaboradores (2010) para a casca do ovo de galinha *in natura*, também com maior perda de massa entre 260 °C e 400 °C atribuído ao CO₂ liberado com a decomposição da casca do ovo com o calor.

4.1.2 Difração De Raios X (DRX)

A composição da casca de ovo de galinha *in natura* e termicamente tratada foi determinada por DRX, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – DRX da casca do ovo de galinha



Fonte: A Autora (2022).

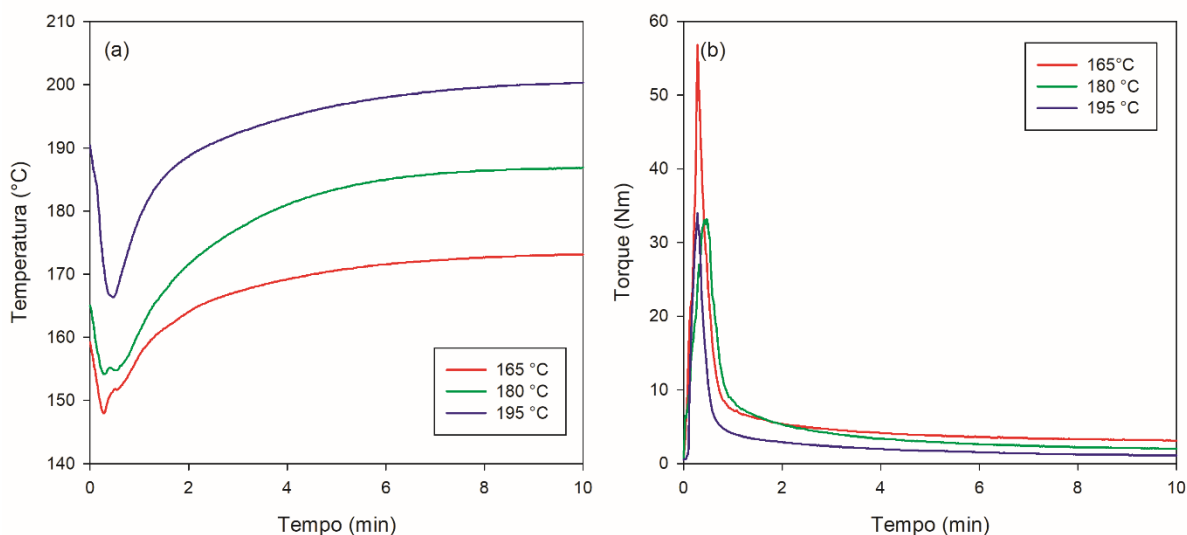
Observa-se que as fases cristalinas estão bem definidas e que não houve mudança na estrutura cristalina da casca do ovo de galinha com o tratamento térmico. A única fase presente são cristais de calcita, um polimorfo do carbonato de cálcio (ICDD, 86-2334). O mesmo padrão de DRX, indicando cristais de calcita como sendo a fase principal da casca do ovo, foi encontrado por Mosaddegh (2013) que também analisou os picos encontrados no CaCO_3 comercial, que foram semelhantes. Mosaddegh (2013) também avaliou a casca do ovo calcinada a 900°C por 1h e obteve picos de CaO , referente à decomposição do CaCO_3 para CO_2 e CaO (MOSADDEGH, 2013). A diferença nos resultados dos difratogramas obtidos neste trabalho e por Mosaddegh (2013) é devido a temperatura de calcinação do presente trabalho ser suficiente para a remoção de materiais orgânicos sem que haja a decomposição do carbonato de cálcio.

4.2 PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA

4.2.1 Processamento e parâmetros reológicos do PLA puro

Os testes foram conduzidos inicialmente com a resina PLA pura, processadas a 60 rpm por 10 minutos com temperaturas de parede da câmara variando entre 165 °C e 195 °C, como ilustra a Figura 15. As temperaturas foram escolhidas a partir da temperatura de fusão do PLA, variando em 15 °C acima e abaixo da T_m .

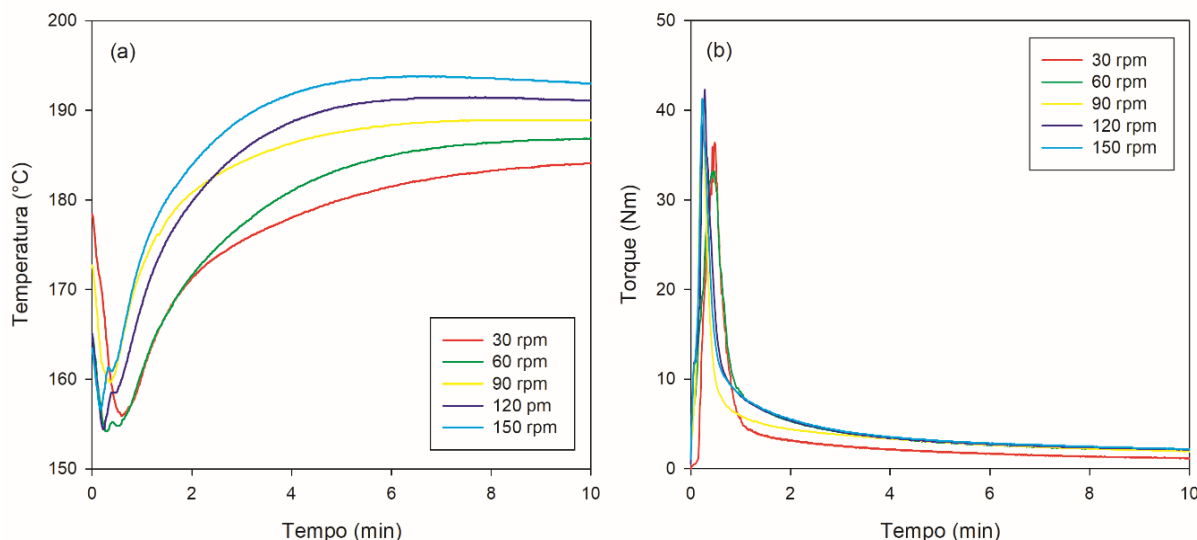
Figura 15 – Temperatura (a) e torque (b) como função do tempo para os testes a velocidade de rotação constante ($N = 60 \text{ rpm}$)



Fonte: A Autora (2021).

O PLA puro foi processado também em temperatura de parede da câmara constante e diferentes velocidades de rotação por 10 minutos, como ilustra a Figura 16.

Figura 16 – Temperatura (a) e torque (b) como funções do tempo para os testes a temperatura de parede da câmara constante ($T_0 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Fonte: A Autora (2021).

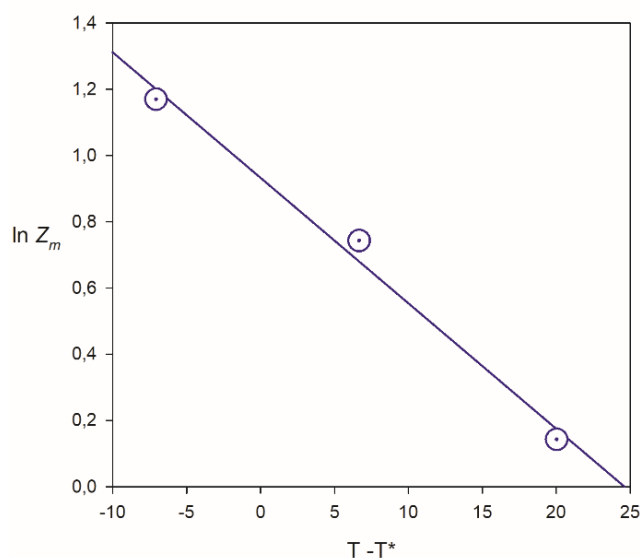
Nas Figuras 15 (a) e 16 (a), a queda de temperatura observada no interior da câmara é associada a alimentação no misturador interno por materiais à temperatura ambiente. Com a fusão do polímero, a energia mecânica se dissipa no fluxo do fundido pelo cisalhamento entre as camadas do fluido, sendo parte dessa energia armazenada em energia interna, o que resulta no aumento da temperatura do material, e parte é transferida para a câmara de processamento, mantida a temperatura constante. Quando todo o calor gerado pela dissipação da energia mecânica é transferido para a vizinhança, a temperatura atinge estado estacionário (MARINHO, CESARIO, *et al.*, 2019). A estabilização da temperatura do material no interior da câmara de mistura foi observada nos últimos 2 min de processamento. Pode-se observar no perfil de temperatura da Figura 15, que quanto maior a temperatura de parede da câmara, maior a temperatura final do polímero; e no perfil de temperatura da Figura 16 observa-se que quanto maior a velocidade do rotor, maior será a temperatura final do polímero.

O torque é a taxa de consumo de energia mecânica (potência) dentro da câmara de processamento (CANEDO, 2017). A dissipação por fricção e a deformação plástica correspondem ao pico inicial de torque. A dissipação da energia mecânica por calor aumenta a temperatura fundindo a matriz polimérica resultando na queda do torque (LIMA, *et al.*, 2017; ALVES, *et al.*, 2015). A estabilização do torque total necessário para que haja a movimentação dos rotores (Figura 15 (b) e 16 (b)) foi observada a partir de 5 min de processamento do polímero, indicando que o polímero

se encontra substancialmente fundido na segunda metade do processamento.

Os gráficos temperatura e torque em função do tempo comprovam que ambos são aproximadamente constantes no intervalo final de 8 a 10 min, independentes do tempo. Este intervalo foi escolhido para a caracterização reológica do PLA, utilizando uma temperatura de referência $T^*=180\text{ }^{\circ}\text{C}$. O coeficiente (exponencial) de temperatura da viscosidade, β , foi estimado por regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $\bar{T} - T^*$, Figura 17, onde tanto a temperatura média como o torque médio, $\bar{T}$ e $\bar{Z}$, foram avaliados com testes a velocidade constante ($N = 60\text{ rpm}$).

Figura 17 – Logaritmo do torque médio como função da temperatura no intervalo de 8 a 10 minutos, para os testes a velocidade de rotação constante

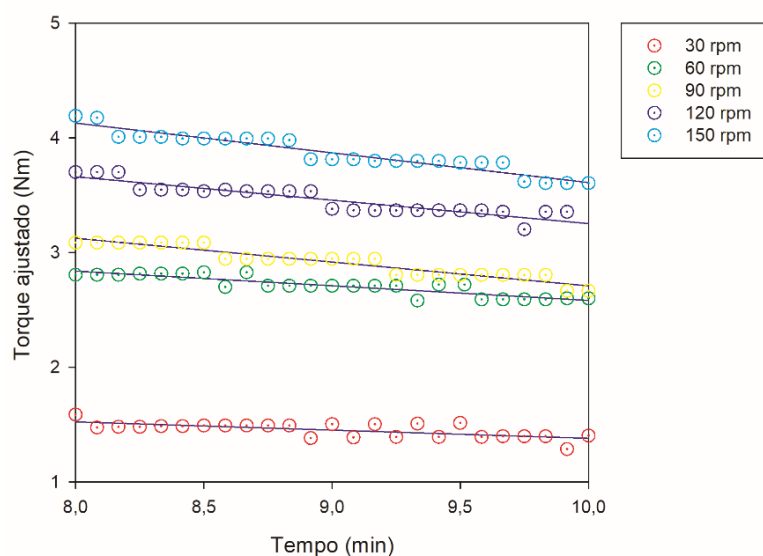


Fonte: A Autora (2021).

A regressão linear com os três pontos resulta no valor de $\beta = 0,038\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Utilizando este valor o torque ajustado à temperatura de referência pôde ser obtido de acordo com a Equação (10).

A Figura 18, apresenta o torque ajustado à temperatura de referência em função do tempo nos últimos dois minutos de processamento.

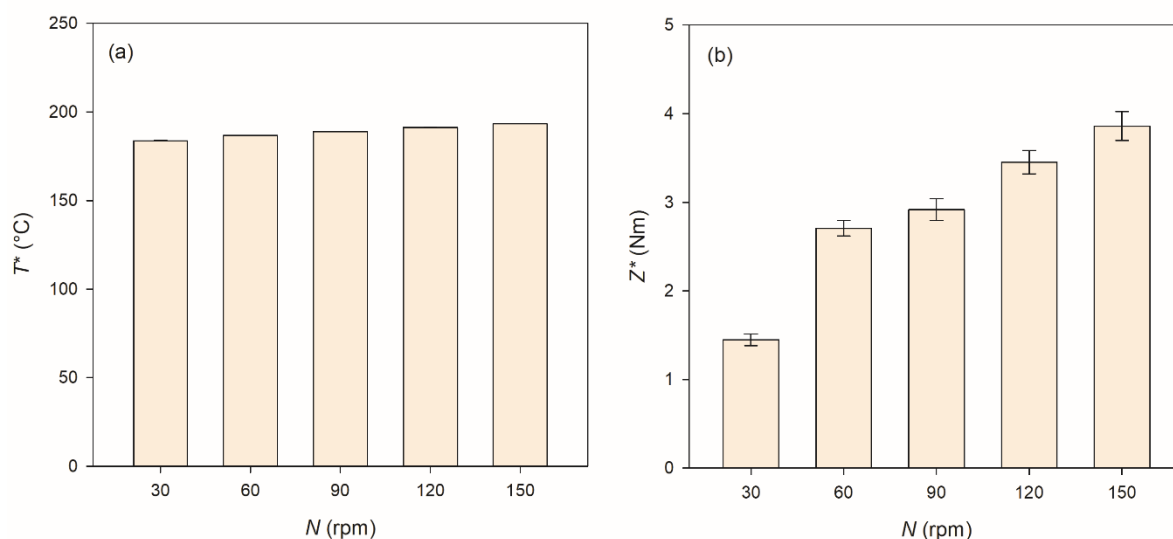
Figura 18 – Torque ajustado como função do tempo no intervalo de 8 a 10 min a temperatura da parede da câmara constante



Fonte: A Autora (2021)

O ajuste do torque elimina a dependência do torque com a temperatura devido ao aumento da mobilidade das cadeias (agitação térmica diminui a viscosidade e, então, o torque), mas não influencia a dependência da temperatura devido ao aumento da taxa de degradação (NUNES, MARINHO, *et al.*, 2018). Observa-se que quanto menor a velocidade dos rotores menor é o valor do torque ajustado e maior a sua estabilidade. O mesmo pode ser observado na Figura 19 que apresenta a temperatura média e o torque ajustado médio a diferentes velocidades de rotação dos rotores, nos últimos dois minutos de processamento.

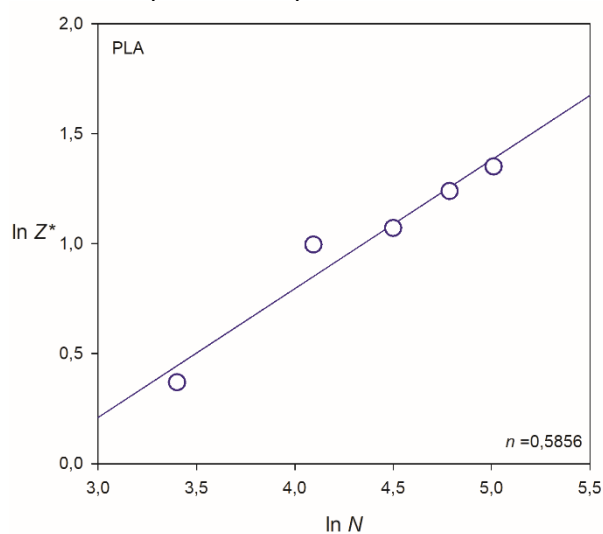
Figura 19 – Temperatura média (a) e torque ajustados médio (b) a diferentes velocidades de rotação



Fonte: A Autora (2021)

Na Figura 19 observa-se que a velocidade dos rotores teve pouca influência na temperatura interna média, porém a velocidade dos rotores tem influência significativa no torque, de forma que quanto maior a velocidade dos rotores, maior o torque. A partir do torque ajustado médio o índice de pseudoplasticidade foi determinado pela regressão linear de $\ln Z^*$ versus $\ln N$, Figura 20.

Figura 20 – Logaritmo do torque ajustado como função do logaritmo da velocidade de rotação para os testes a temperatura da parede da câmara constante



Fonte: A Autora (2021)

O valor obtido do índice de pseudoplasticidade foi de $n = 0,5856$, valor que caracteriza o comportamento de um fluido pseudoplástico. É importante ressaltar que o índice de pseudoplasticidade é um valor local, válido apenas para taxas de cisalhamento no intervalo de 10 a 100 s^{-1} , predominantes na câmara de processamento do misturador (CANEDO, 2017).

As mudanças na massa molar devido a degradação térmica, são dependentes da temperatura, logo, as variações no torque ajustado com a temperatura do processamento estão associadas à degradação do polímero (NUNES, MARINHO, et al., 2018). Com as Equações (15) e (16) avaliou-se a taxa relativa de variação do torque ajustado R_Z e a taxa de variação relativa massa molar média ponderal R_M no intervalo terminal, que são apresentadas na Tabela 4 juntamente com a média da temperatura e do torque ajustado.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento

N	$\bar{T}$	$\bar{Z}^*$	$-dZ^*/dt$	R_z	R_M
(rpm)	(°C)	(Nm)	(Nm/min)	(%/min)	(%/min)
30	183,7±0,2	1,45±0,07	0,085±0,007	-5,8±0,8	-1,9±0,2
60	186,7±0,1	2,7±0,09	0,136±0,006	-5,0±0,4	-1,6±0,1
90	188,9	2,9±0,1	0,193±0,007	-6,6±0,5	-2,1±0,2
120	191,3±0,1	3,5±0,1	0,211±0,008	-6,1±0,5	-2,0±0,2
150	193,3±0,2	3,9±0,2	0,265±0,008	-6,9±0,5	-2,2±0,2

Fonte: A Autora (2022).

É possível observar que a variação do torque (dZ^*/dt) foi pequena, um indicativo de uniformidade durante o processamento, devido a maior estabilidade proporcionada pela resina. Ainda que pequena, uma variação mais acentuada do torque foi observada a velocidades de 90, 120 e 150 rpm, que foram confirmadas graficamente pela inclinação das retas de regressão na Figura 18. As taxas de degradação durante o processamento do fundido, R_z e R_M , foram mais evidentes em relação a taxa de variação relativa do torque. Contudo, observa-se que os menores valores são atribuídos à velocidade de 60 rpm, indicando que esta é a velocidade menos agressiva ao PLA quando processado em um misturador interno.

É possível observar que a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal R_M é negativa para todos as velocidades de rotação, assim como observado na taxa de variação relativa do torque, estes resultados que indicam a degradação do PLA em todos os testes de diferentes velocidades. Quando a taxa de variação é positiva, o que não foi observado, indica a ocorrência de recuperação/extensão de cadeia. Esta degradação durante o processamento pode ser atribuída a reações de cisão de cadeia dos grupos éster (AL-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2014).

A difícil processabilidade do PLA, em especial o de cadeia linear, é também devido a rápida redução da massa molar como resultado da degradação térmica sob alto cisalhamento, o que limita sua janela de temperatura de processamento, tornando o PLA não aplicável em processamentos cuja resistência à fusão seja importante, como a moldagem por sopro (SHOJAEIARANI, BAJWA, *et al.*, 2019; AL-ITRY,

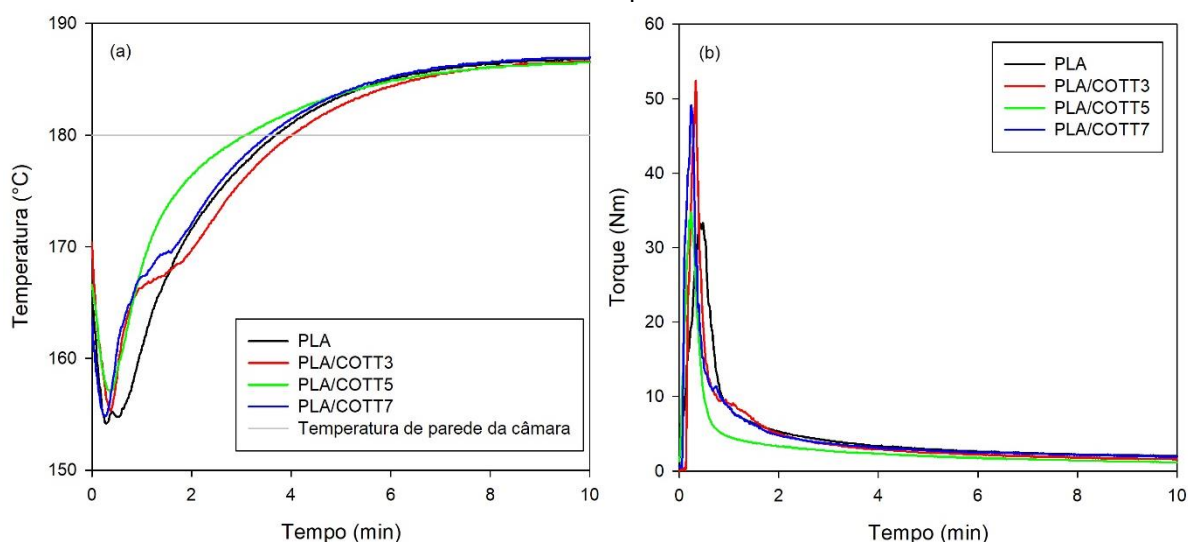
LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2014).

4.2.2 Processamento e comportamento reológico dos compósitos

4.2.2.1 Efeito da adição do pó da casca do ovo à matriz PLA

Para avaliar o efeito do teor de COTT ao PLA foram realizados os processamentos dos compósitos com 3, 5 e 7% de carga a 180 °C e 60 rpm. Na Figura 21, podem ser observados os perfis de temperatura e torque dos compositos durante 10 min.

Figura 21 – Processamento dos compósitos à 60 rpm e 180°C. (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de torque de torque



Fonte: A Autora (2022).

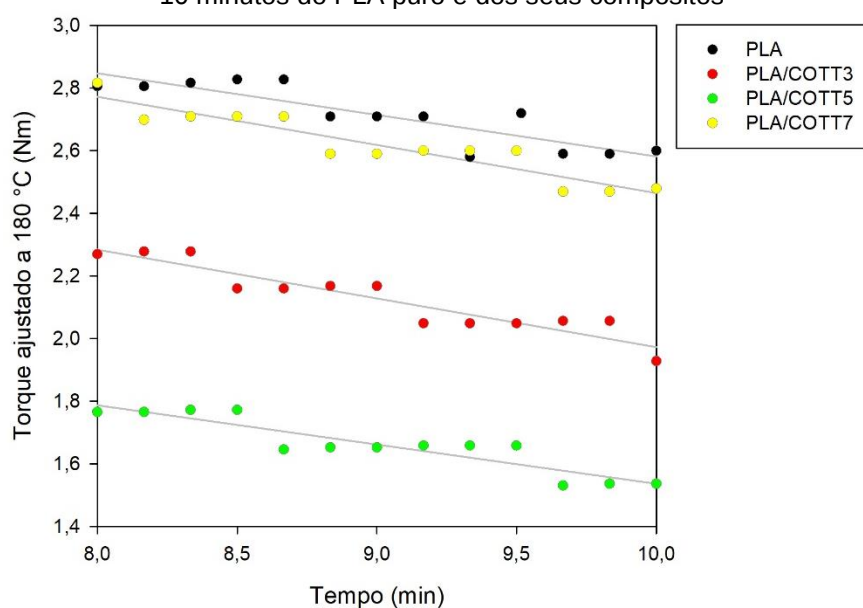
A partir da Figura 21 (a) é possível observar a redução da temperatura dentro da câmara no início do processamento devido a adição dos materiais à temperatura ambiente, em seguida ocorre a elevação deste parâmetro que se estabiliza após 8 min de processamento. A composição com 5% de COTT atingiu a temperatura setada (linha cinza, 180 °C) mais rapidamente, assim como a estabilização da temperatura do material, isto porque este teor foi suficiente para aumentar o atrito interno no material fazendo com que uma maior quantidade de energia mecânica fosse dissipada em energia térmica, elevando a temperatura do material e estabilizando-a mais rapidamente.

Na Figura 21 (b), pode-se observar que os perfis de torque apresentam um pico

logo no início do ensaio, este fenômeno ocorre devido ao atrito das partículas sólidas entre si e com as paredes da câmara, outra causa é devido a deformação plástica do polímero fazendo com que seja necessária maior energia mecânica para manter a velocidade de rotação, ocasionando assim o aumento do torque. Com a fusão do polímero o mecanismo de dissipação de energia é o atrito viscoso que requer menos energia diminuindo o torque, que por fim se estabiliza. A composição PLA/COTT5 tendeu a estabilizar o torque ao final do primeiro minuto de processamento, enquanto que os outros sistemas alcançaram esta mesma estabilidade ao final do quarto minuto de processamento.

Para os últimos dois minutos de processamento foi calculado, utilizando a Equação (9), o torque corrigido à temperatura de referência de 180 °C. Para o cálculo utilizou-se o parâmetro β encontrado para o polímero puro na seção 4.2.1, $\beta = 0,038$ °C⁻¹, sob a suposição de que este parâmetro não varia consideravelmente com a incorporação da carga no polímero (LIMA, 2017). A correção à temperatura de referência é realizada de forma a descontar o efeito da temperatura sobre o torque tornando, para esta série, o teor da carga como único fator a influenciar o torque. Na Figura 22, pode-se observar os perfis do torque ajustado referente a esta série de ensaios.

Figura 22 – Torques ajustados para temperatura de 180 °C como função do tempo no intervalo de 8 a 10 minutos do PLA puro e dos seus compósitos



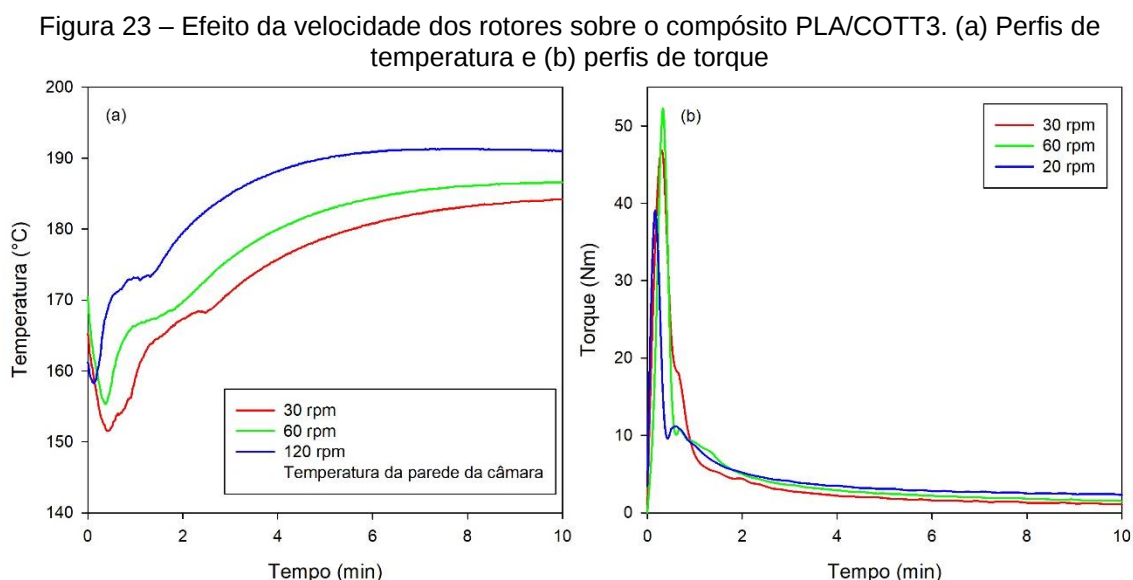
Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 22, os torques ajustados referentes aos compósitos com

carga, pode-se perceber uma diminuição no torque necessário para manter a velocidade de rotação dos compósitos em relação ao polímero puro. A inclinação negativa, observada para todos os perfis pode ser um indicativo de que a matriz está sofrendo degradação ou de que o processamento ainda não atingiu a estabilidade encontrando-se ainda em estado transiente. O compósito com 5% de carga teve menor valor no torque ajustado, devido a rápida estabilização do torque observado na Figura 22. O compósito com 7% de carga foi o que teve comportamento mais próximo do polímero puro, possivelmente a maior dispersão da carga.

4.2.2.2 Efeito da velocidade de rotação no compósito PLA/COTT

O efeito da velocidade de rotação no processamento dos compósitos foi avaliado nas misturas com 3, 5 e 7% de COTT em três velocidades diferentes de rotação: 30, 60 e 120 rpm. Na Figura 23, podem ser vistos os perfis de temperatura e torque ao longo dos 10 minutos de processamento para a composição PLA/COTT3. As composições PLA/COTT5 E PLA/COTT7 apresentaram comportamento similar, tal como apresentado nas Figuras A1 e A2 do Apêndice A. Os perfis para o polímero puro foram representados na Figura 16.



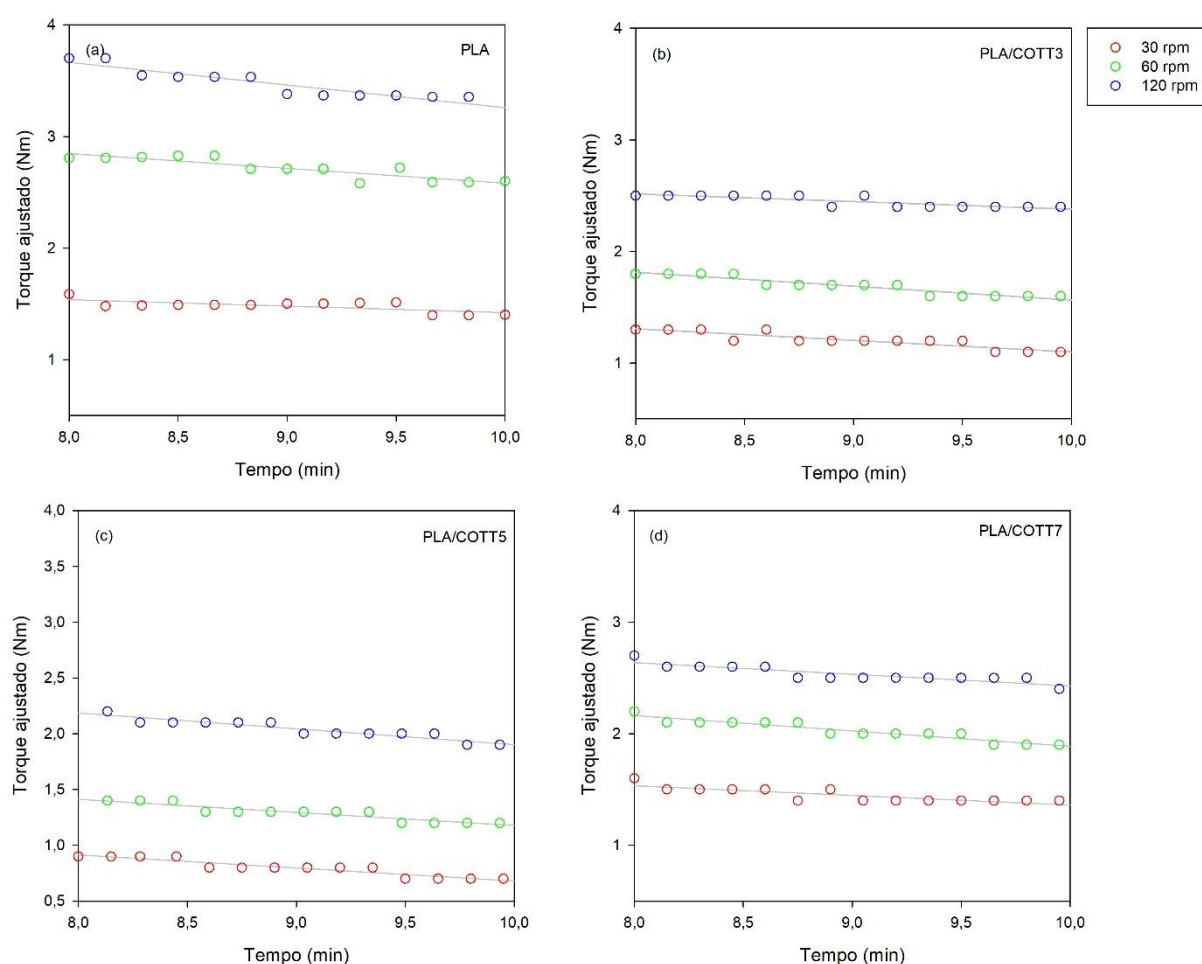
Fonte: A Autora (2022).

A taxa de dissipação de energia mecânica é maior quanto maior for a velocidade de rotação, resultando em maior aquecimento do material, fato que pode ser observado em todas as composições, portanto, o aumento da velocidade dos

rotores ocasionou um aumento na temperatura no estágio final do processamento. O aumento do torque também foi observado com o aumento da velocidade de rotação devido a maior taxa de cisalhamento provocada pela velocidade.

A Figura 24 apresenta o torque ajustado a 180 °C, avaliado de acordo com a Equação 10 para o PLA e seus compósitos, em função do tempo nos últimos dois minutos de processamento.

Figura 24 – Torque ajustado a 180 °C para as amostras processadas a diferentes velocidades de rotores. (a) PLA, (b) PLA/COTT3, (c) PLA/COTT5 e (d) PLA/COTT7



Fonte: A Autora (2022).

O aumento da velocidade de rotação provoca o aumento da taxa de cisalhamento, o que requer o aumento do torque. Isto é observado na Figura 25, para todas as composições. Inclinações negativas tênues foram observadas em todos os compósitos, e percebe-se que a inclinação aumenta com o nível da rotação. Este pode ser indicativo de que o aumento da rotação favorece a degradação do polímero. Pode-

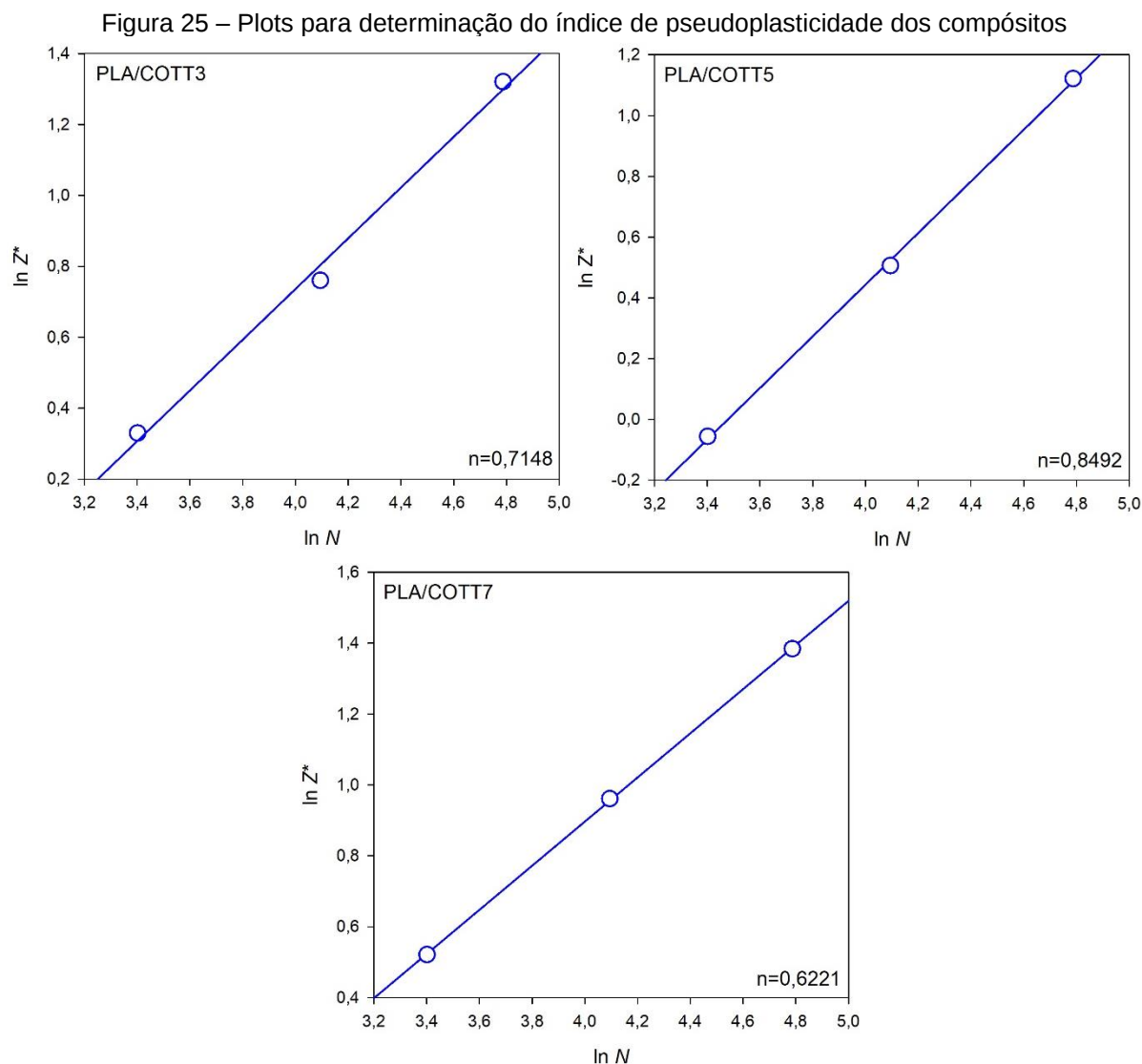
se observar também que o polímero puro apresenta curva mais uniforme em 30 rpm, o que não é observado nas composições contendo COTT. A inclinação observada nas curvas indica que a carga retarda a estabilidade do processamento ou que contribui para a degradação do sistema. Os valores do torque ajustado para o PLA/COTT5 foram menores do que os encontrados nos outros sistemas para todas as velocidades.

O índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 3, 5 e 7% de COTT foi obtido a partir da linearização da Equação 7, cujos dados estão na Tabela 5 e as regressões na Figura 25.

Tabela 5 – Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 3, 5% e 7% de COTT

Composição (%COTT)	Rotação nominal – N (rpm)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)	Z^* (Nm)	n
3	30	1,2058	183,7678	1,3906	0,7148
	60	1,6777	186,4017	2,1392	
	120	2,4496	191,1744	3,7457	
5	30	0,8033	184,3189	0,9459	0,8492
	60	1,3057	186,3074	1,6590	
	120	2,0311	190,8631	3,0699	
7	30	1,4504	183,9421	1,6844	0,6221
	60	2,0198	186,7975	2,6148	
	120	2,5380	191,9025	3,9899	

Fonte: A Autora (2022).



Fonte: A Autora (2022).

Os compósitos têm índice de pseudoplasticidade maior do que o do polímero puro que foi $n=0,5856$, isto indica que com o acréscimo de COTT aproximou o material ao comportamento de um fluido newtoniano, em especial a composição com 5% de carga. Contudo, todas as composições tiveram comportamento de fluido pseudoplástico. O valor do índice de pseudoplasticidade encontrado para o PLA/COTT7 foi menor do que para as outras composições e mais próximo do encontrado para o polímero puro, o que pode indicar maior dispersão.

Para avaliar melhor o significado das curvas do torque corrigido observadas na Figura 25, através da inclinação das mesmas obteve-se a taxa relativa de diminuição do torque ($-dZ^*/dt$), (R_z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M), utilizando os índices de pseudoplasticidade da Tabela 6.

Tabela 6 – Valores da inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de variação do torque ajustado (R_z) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para os compósitos com 3, 5 e 7% de COTT

Composição (%COTT)	Rotação nominal – N (rpm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	R_z (%/min)	R_M (%/min)
PLA	30	$0,085 \pm 0,007$	$-5,8 \pm 0,8$	$-1,9 \pm 0,2$
	60	$0,136 \pm 0,006$	$-5,0 \pm 0,4$	$-1,6 \pm 0,1$
	120	$0,211 \pm 0,008$	$-6,1 \pm 0,5$	$-2,0 \pm 0,2$
3	30	$0,1173 \pm 0,005$	$-8,4 \pm 0,8$	$-2,6 \pm 0,3$
	60	$0,1269 \pm 0,005$	$-5,9 \pm 0,5$	$-1,9 \pm 0,2$
	120	$0,0828 \pm 0,005$	$-2,2 \pm 0,2$	$-0,69 \pm 0,06$
5	30	$0,1110 \pm 0,004$	$-11,7 \pm 1$	$-3,5 \pm 0,4$
	60	$0,1120 \pm 0,004$	$-6,8 \pm 0,6$	$-2,0 \pm 0,2$
	120	$0,1330 \pm 0,005$	$-4,3 \pm 0,4$	$-1,3 \pm 0,1$
7	30	$0,0810 \pm 0,006$	$-4,8 \pm 0,5$	$-1,5 \pm 0,2$
	60	$0,1239 \pm 0,005$	$-4,7 \pm 0,4$	$-1,5 \pm 0,1$
	120	$0,1112 \pm 0,005$	$-2,8 \pm 0,2$	$-0,89 \pm 0,08$

Fonte: A Autora (2022).

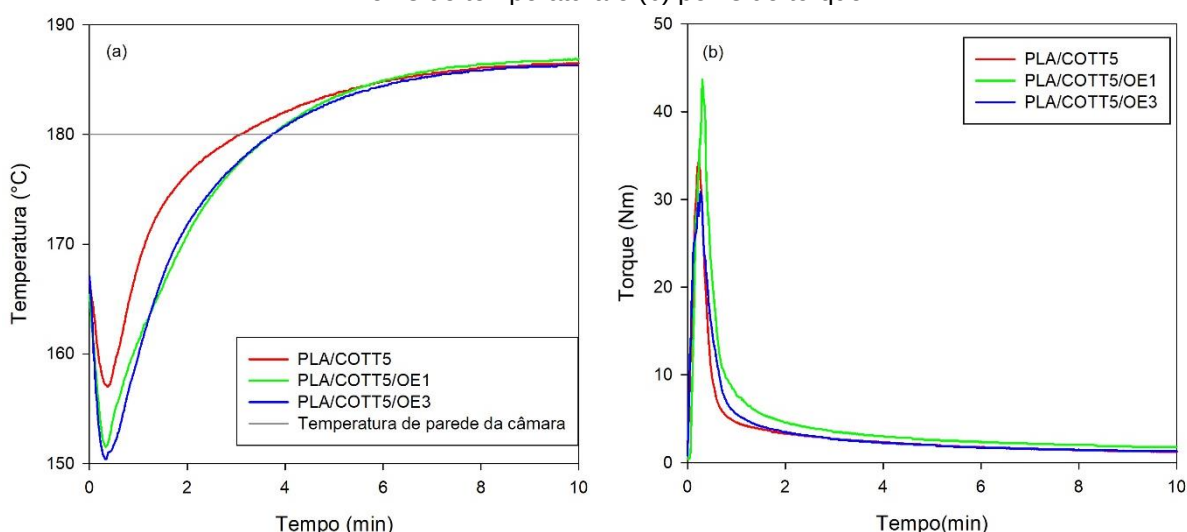
Na Tabela 6 verifica-se que no compósito com 3% de carga, a velocidade dos rotores a 120 rpm teve menor influência na degradação durante o processamento, sendo este o melhor parâmetro operacional para esta composição. O sistema contendo 5% de carga apresentou maiores taxas de degradação ao longo do processamento, isto devido ao tempo de exposição ao cisalhamento e temperatura após a estabilidade do processo ser alcançada, após o primeiro minuto de processamento. Para as velocidades 30 e 60 rpm, observa-se uma menor taxa de variação relativa do torque no compósito com 7% de COTT, sendo esta também a composição que apresentou menor degradação molar. Para todas as composições com COTT observou-se que a maior a velocidade de rotação está associada a menor taxa de degradação, o mesmo não foi observado no polímero puro, que sofreu menor degradação quando processado a 60 rpm.

4.2.2.3 Efeito da adição de óleo essencial (OE) e óleo vegetal (OV) ao compósito PLA/COTT5

A análise do efeito da quantidade de óleo essencial e do óleo vegetal no processamento dos compósitos, foi realizada variando o teor do óleo em 1 e 3% no compósito contendo 5% de carga termicamente tratada. A composição PLA/COTT5 foi escolhida devido ter apresentado o maior índice de pseudoplasticidade. As amostras foram processadas a 60 rpm com temperatura de parede de 180 °C.

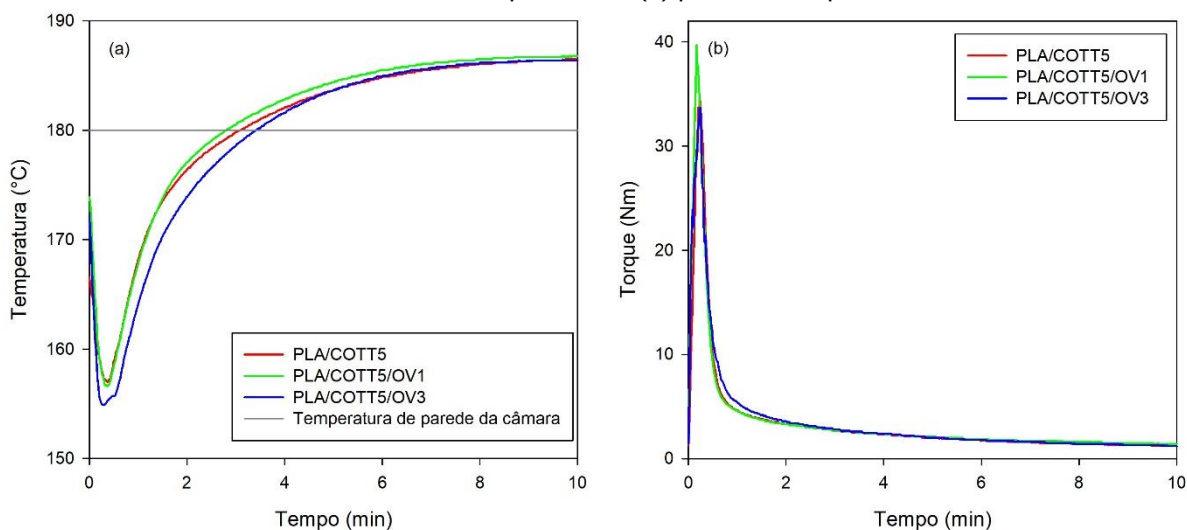
Nas Figuras 26 e 27, são observados os perfis de temperatura (a) e torque (b) dos compósitos com óleo essencial e óleo vegetal de copaíba, respectivamente, ao durante o processamento.

Figura 26 – Processamento dos compósitos com óleo essencial de copaíba à 60 rpm e 180°C. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque



Fonte: A Autora (2022).

Figura 27 – Processamento dos compósitos com óleo vegetal de copaíba à 60 rpm e 180 °C. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque

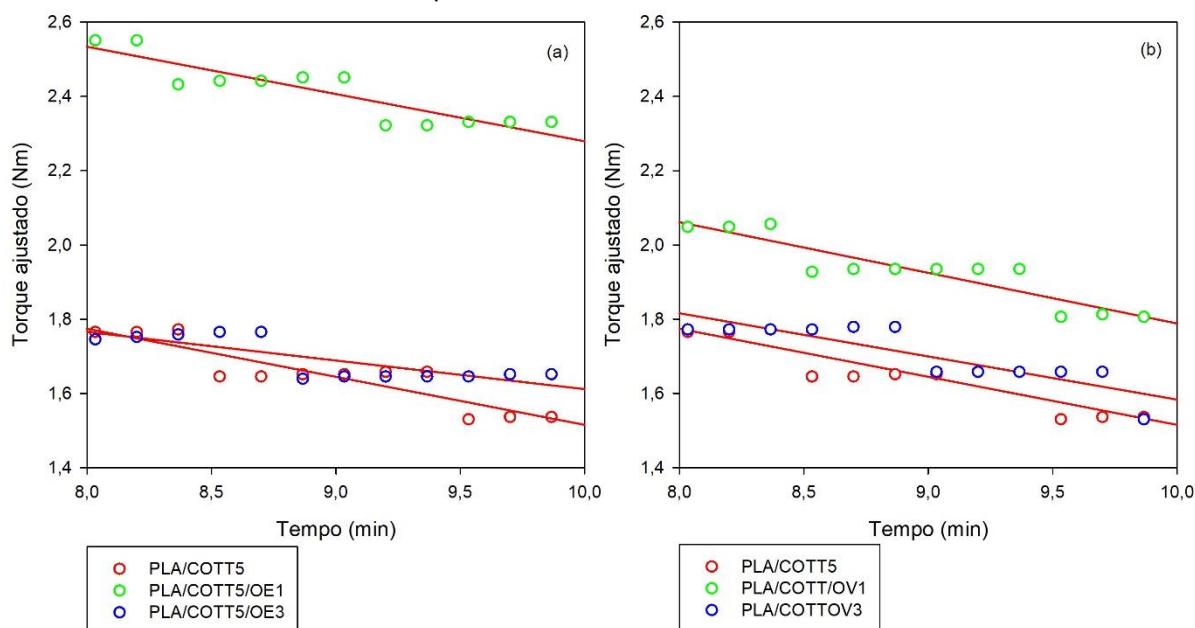


Fonte: A Autora (2022).

Na Figura 26 (a), é possível observar que as composições com óleo essencial tiveram uma maior redução da temperatura no início do processamento e que necessitaram de um intervalo de tempo maior para estabilizarem a temperatura. Este comportamento não foi observado para as composições com óleo vegetal, Figura 27 (a). Nos gráficos apresentados pode-se observar o último estágio do processamento, também conhecido como processamento do fundido com o platô formado a partir dos 6 min de processamento. Nessas condições é possível considerar que o polímero se encontra fundido. Observa-se ainda nas figuras apresentadas que o torque é aproximadamente constante nos últimos dois minutos de processamento.

Para avaliar quantitativamente o efeito do teor do óleo essencial e do óleo vegetal no comportamento dos compósitos durante o processamento a 60 rpm, calculou-se o torque ajustado à temperatura de referência de 180 °C, com valor $\beta=0,038$ determinado já determinado para o PLA puro. Os resultados estão apresentados na Figura 28, no intervalo de 8 a 10 min de processamento.

Figura 28 – Torques ajustados para os compósitos para temperatura de 180 °C como função do tempo no intervalo de 8 a 10 minutos



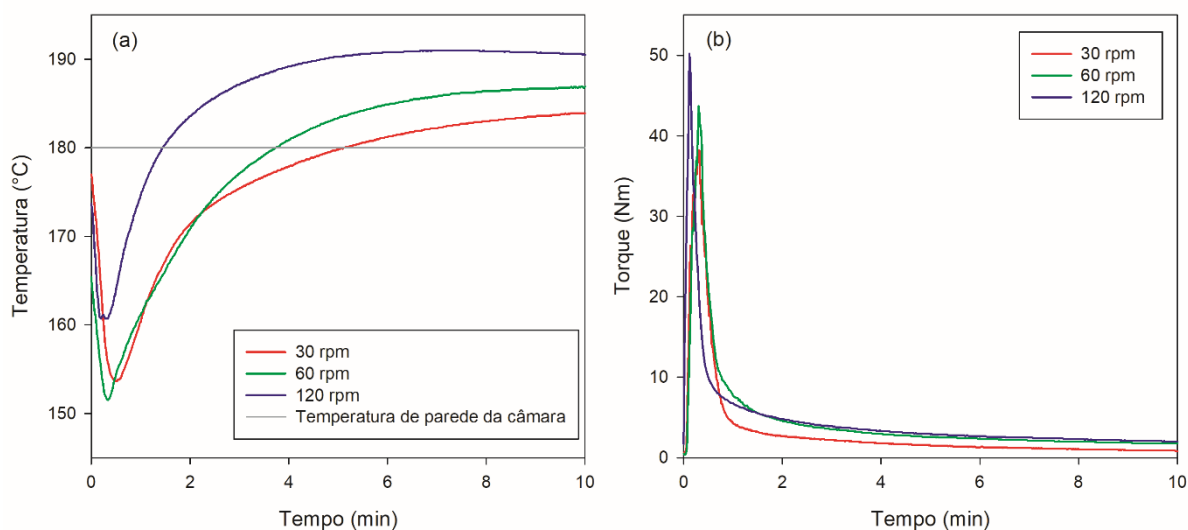
Fonte: A Autora (2022).

Na Figura 28, observa-se que os valores do torque ajustado nas composições com óleo essencial e vegetal são maiores do que do PLA/COTT5, mas que as inclinações das curvas foram semelhantes indicando pouca influência do óleo ao compósito, com exceção para o perfil do PLA/COTT5/OE3, que apresentou menor inclinação indicando maior estabilidade no processamento, ou seja, melhorou a processabilidade do compósito. As inclinações negativas são indicativo de que o processamento se encontra em estado transiente ou que está sofrendo degradação sendo mais evidentes nas composições com óleo essencial e vegetal.

4.2.2.4 Efeito da velocidade de rotação nos compósitos com óleo essencial

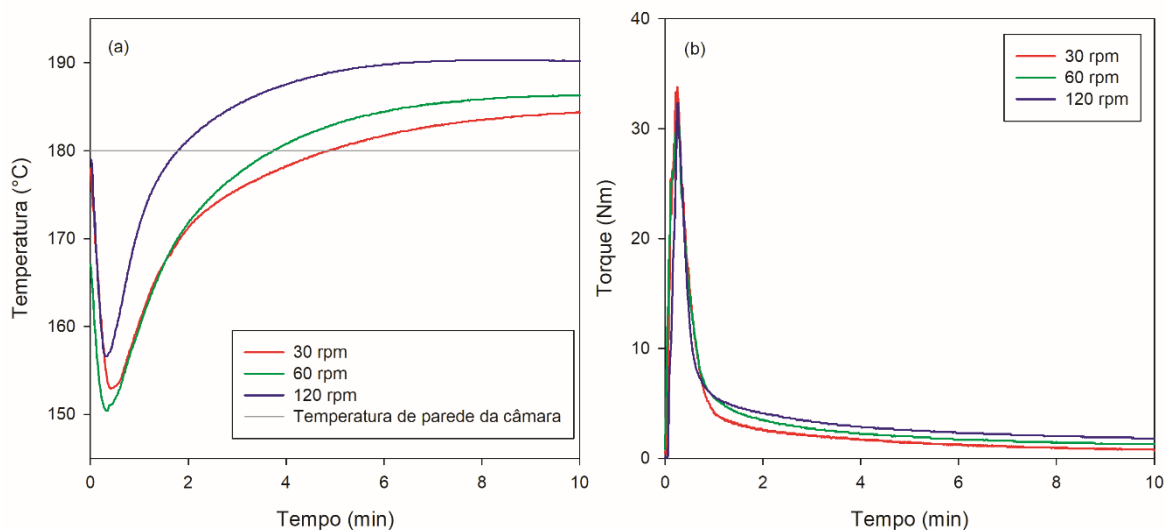
Os perfis de temperatura e torque ao longo do tempo de processamento para o compósito com óleo essencial em 1 e 3% processados a diferentes velocidades de rotores são apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29 –Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT/OE1. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque



Fonte: A Autora (2022).

Figura 30 – Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT/OE3. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque



Fonte: A Autora (2022)

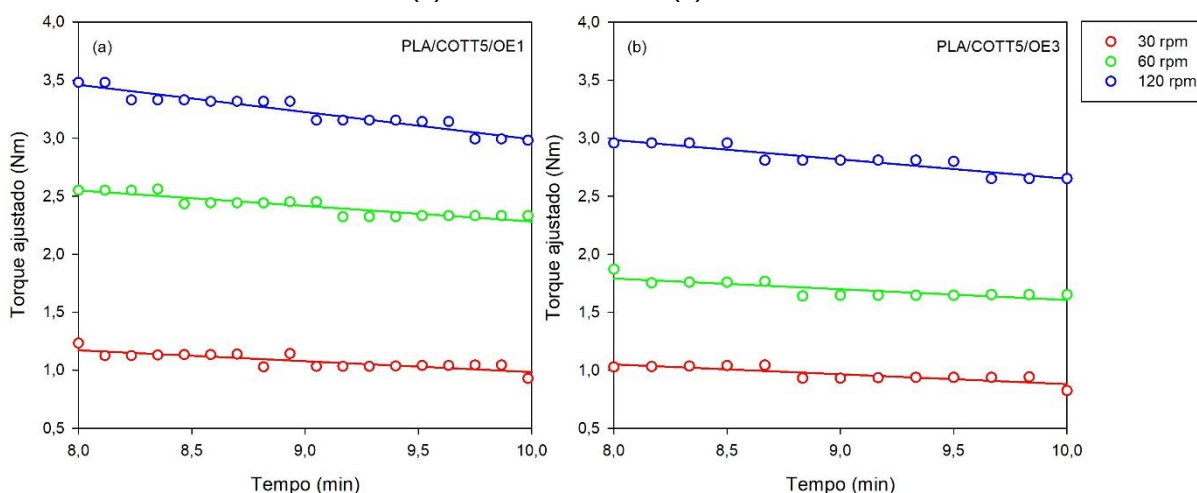
Nas Figuras apresentadas pode-se observar que quanto maior a velocidade dos rotores mais rápido a temperatura se estabiliza e, maior é o valor final desta temperatura. Observa-se que a adição do óleo essencial contribuiu para que a temperatura do material, durante o processamento, se estabilizasse mais rapidamente. Comportamento semelhante ao dos compósitos com COTT, quanto maior a velocidade dos rotores aplicada ao processamento, maior será o torque, necessário para manter a velocidade, no estágio final.

Nas Figuras 29 (b) e 30 (b) verifica-se que a fusão completa ocorre nos dois primeiros minutos de processamento para todas as composições. A forma como o

material foi alimentado e como o funil de alimentação foi fechado, são fatores que influenciam no comportamento desta zona. No último estágio é observado que o torque diminui e a temperatura aumenta com o tempo.

A queda no torque pode ser devido a vários fatores como degradação da matriz observada pela diminuição da massa molar, diminuição da viscosidade causada pelo aumento da temperatura, ou uma combinação dos fatores. Para investigar a queda do torque, o mesmo foi corrigido pelo efeito da temperatura, utilizando a Equação 9. A Figura 31, mostra o torque corrigido utilizando o valor de $\beta = 0,038$ encontrado para a matriz pura na seção 4.2.1.

Figura 31 – Torque ajustado a 180°C para as amostras processadas a diferentes velocidades de rotores. (a) PLA/COTT/OE1 e (b) PLA/COTT/OE3



Fonte: A Autora (2022).

Observa-se que os perfis de torque corrigido permanecem aproximadamente constante com o tempo, sugerindo que a diminuição do torque observado nas Figuras 29 (b) e 30 (b) ocorreram por influência da temperatura na câmara de processamento. A Figura 31 mostra também a dependência do torque com a velocidade dos rotores, sendo observados maiores valores de torque para velocidade de rotação maiores. Nota-se ainda, uma discreta diminuição nos valores de torque ajustado para a composição com maior teor de óleo essencial sugerindo o óleo ter tido efeito lubrificante no compósito, favorecendo assim o escoamento durante o processamento. Segundo Mir e colaboradores (2018), o óleo essencial favorece nas propriedades do polímero por interações intermoleculares através dos constituintes fenólicos dos óleos vegetais e o grupo hidroxila, presente no PLA.

Fazendo a regressão linear do $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ pode-se obter, através

do coeficiente angular, o índice de pseudoplasticidade dos compósitos 5% de COTT e 1 e 3% de óleo essencial de copaíba, cujos dados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos PLA/COTT5/OE1 e PLA/COTT/OE3

Composição (PLA/COTT5)	Rotação nominal – N (rpm)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)	Z^* (Nm)	n
OE1	30	0,94	183,52	1,08	0,7893
	60	1,87	186,65	2,41	
	120	2,14	190,74	3,22	
OE3	30	0,86	183,98	0,997	0,7490
	60	1,34	186,13	1,69	
	120	1,91	190,27	2,81	

Fonte: A Autora (2022).

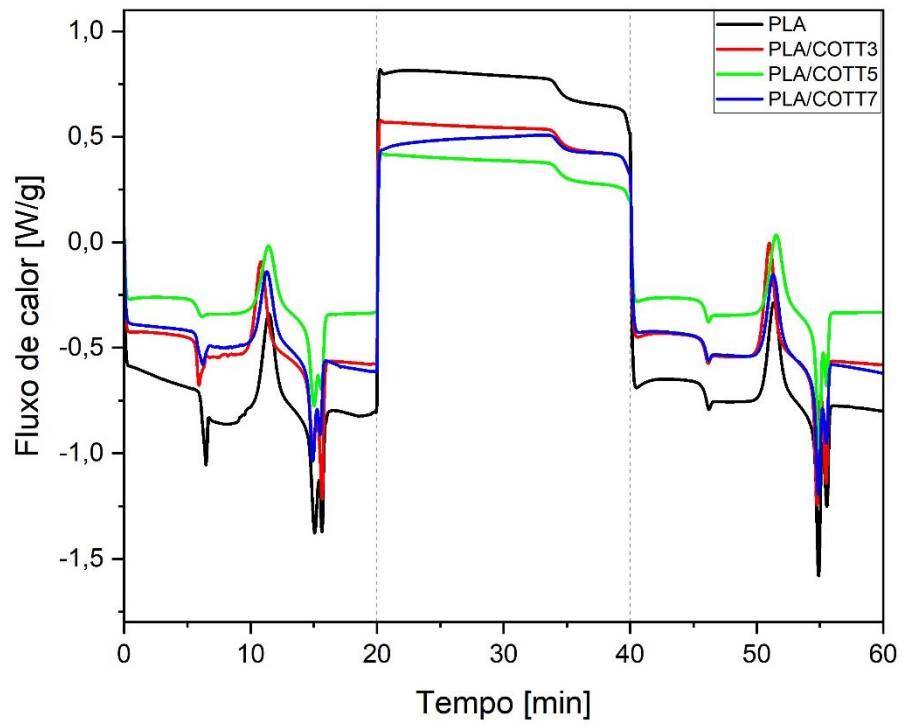
O índice de pseudoplasticidade encontrado para o compósito PLA/COTT5 foi $n=0,8492$, em comparação aos índices expostos na Tabela 7, pode-se afirmar que houve uma redução no valor de n com a adição do óleo essencial ao compósito, mas ainda um valor distante do índice encontrado para o PLA puro $n=0,5856$. Observa-se também o aumento do teor de óleo essencial implica na redução do índice de pseudoplasticidade sendo, portanto, inversamente proporcionais

O efeito da velocidade dos rotores para as composições com óleo vegetal, não foram avaliadas devido estas composições terem sido processadas apenas a uma velocidade 60 rpm, para o estudo cinético.

4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

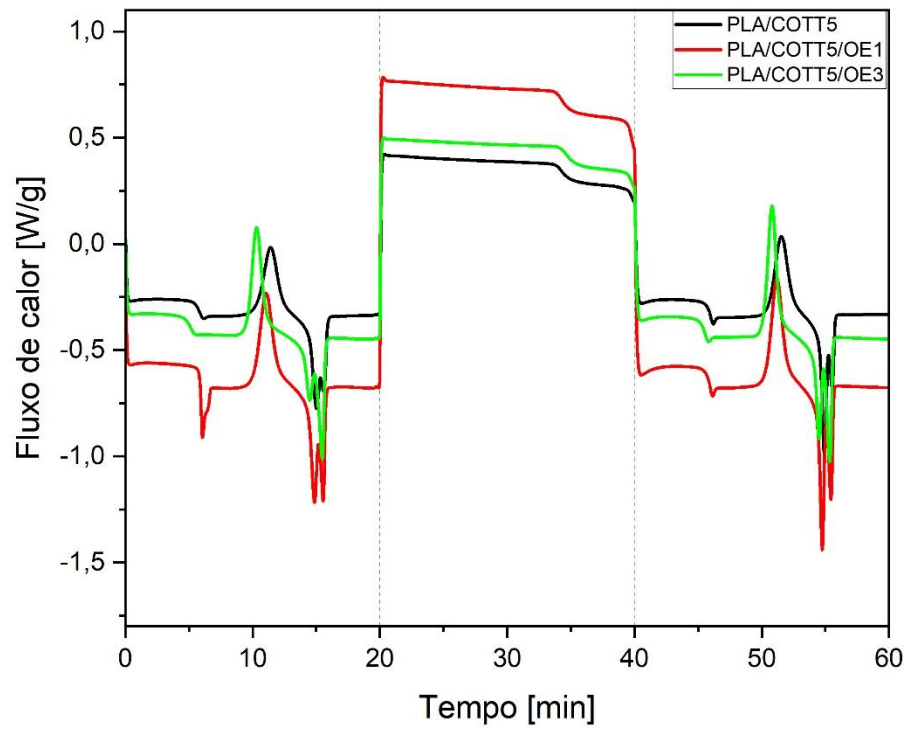
Nas Figuras 32, 33 e 34 estão os dados de fluxo de calor com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min para todas as composições processadas a 180 °C e 60 rpm. Para as análises, foram identificados os eventos exotérmicos e endotérmicos que caracterizam mudança de fase nas composições.

Figura 32 – Fluxo de calor *versus* tempo para o PLA puro e compósitos com 3, 5 e 7% de COTT



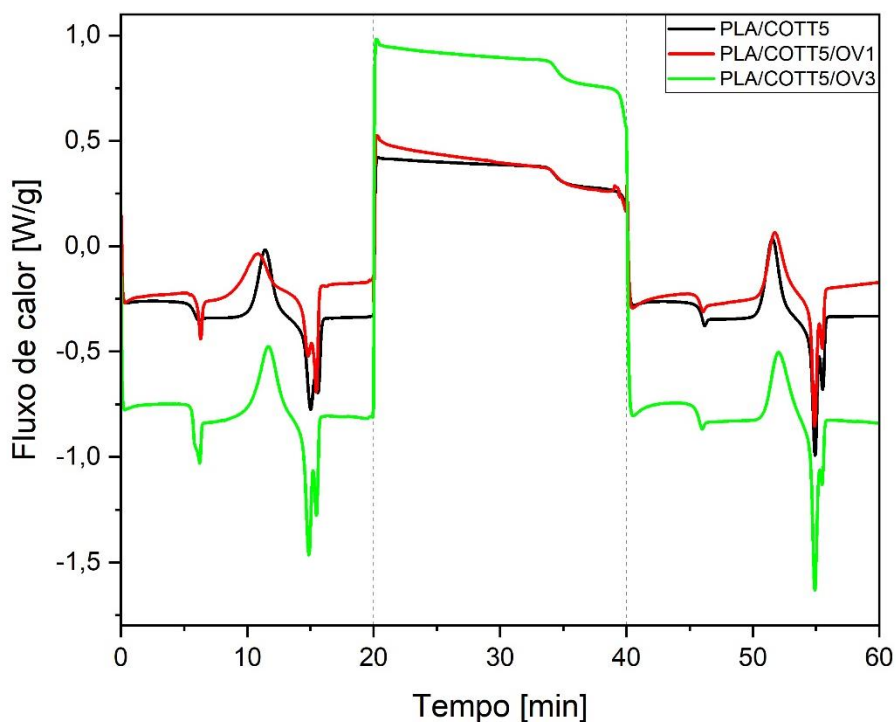
Fonte: A Autora (2022)

Figura 33 – Fluxo de calor *versus* tempo para PLA/COTT5 e compósitos com 1 e 3% de óleo essencial de copaíba



Fonte: A Autora (2022).

Figura 34 – Fluxo de calor *versus* tempo para o PLA/COTT5 e compósitos com 1 e 3% de óleo vegetal de copaíba



Fonte: A Autora (2022).

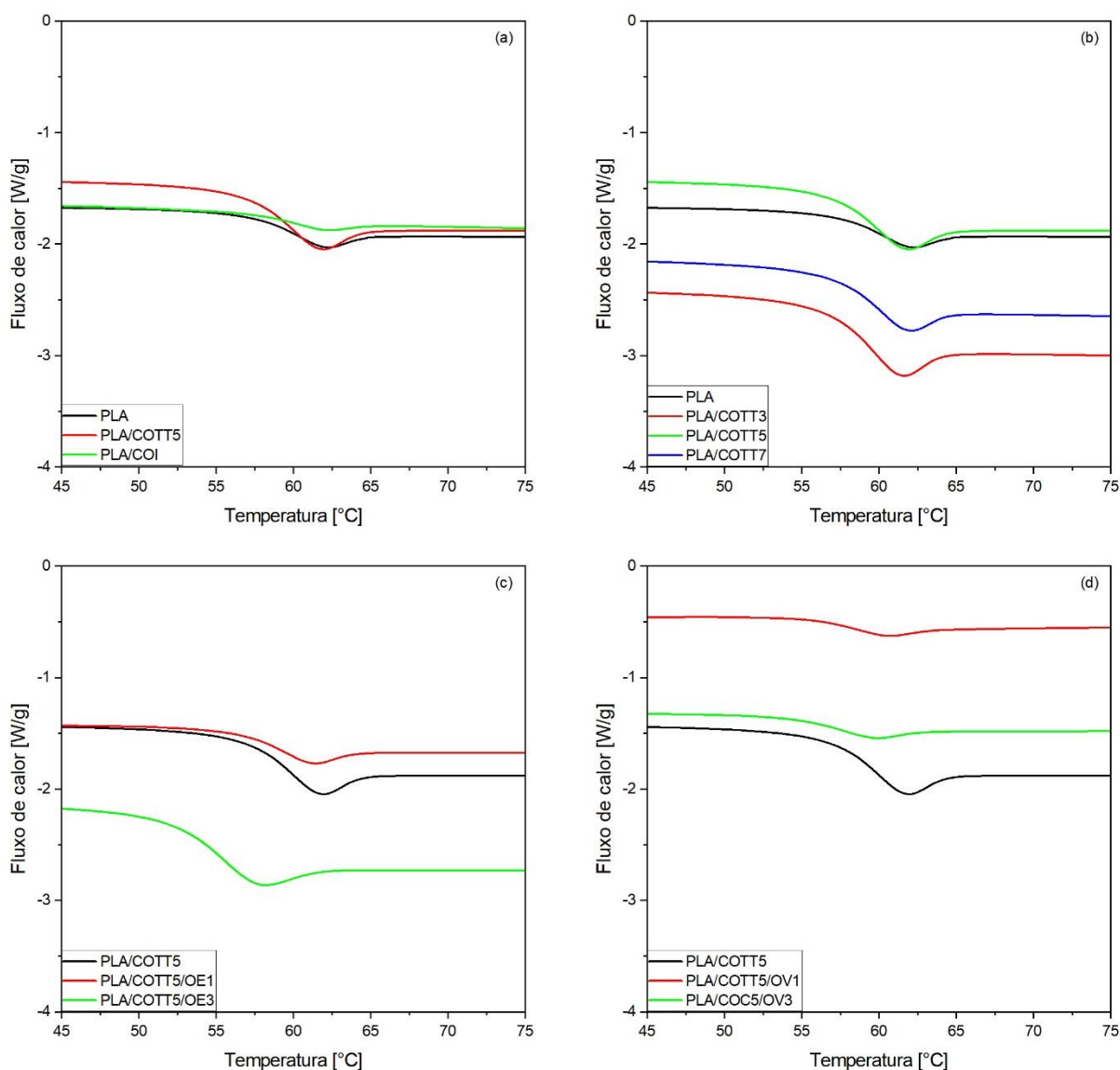
Nas Figuras 32, 33 e 34, são identificados os três estágios térmicos em que as amostras foram submetidas: primeiro aquecimento até 20 minutos, resfriamento entre 20 e 40 minutos e segundo aquecimento a partir dos 40 minutos. O primeiro aquecimento foi realizado para eliminar o histórico térmico das amostras. Não foi observado evento exotérmico no resfriamento, não ocorrendo, portanto, a cristalização a partir do fundido nas amostras submetidas a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, isso porque o PLA possui cristalização muito lenta de modo que a taxa aplicada não fornece tempo suficiente para que o PLA cristalize a partir do fundido (GUO, TSOU, *et al.*, 2021). No segundo aquecimento é possível observar a transição vítrea, um pico de cristalização, exotérmico, a frio e pico duplo de fusão, endotérmico, em todas as curvas.

Observa-se também que a fusão inicia antes da conclusão da cristalização, indicando que a matriz PLA é essencialmente amorfa (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019). Os picos observados foram isolados, tratados e analisados no programa INTEGRAL, e são referentes aos eventos de fusão e cristalização, que serão discutidos nas próximas seções.

4.3.1 Transição vítrea dos compósitos com óleo essencial e vegetal

A Figura 35 mostra as transições vítreas do PLA puro e seus compósitos.

Figura 35 – Transição vítrea observada nas composições estudadas submetidas a taxa de aquecimento de 10 °C/min



Fonte: A Autora (2022).

As varreduras de DSC, no segundo aquecimento, mostraram transições vítreas dentro da faixa de temperatura de 50 a 60°C. O OE e o OV reduziram discretamente a temperatura de transição vítrea do PLA, sendo que quanto maior o teor de óleo, menor a Tg. Na Tabela 8, encontra-se os valores calculado para a Tg.

Tabela 8 - Valores da Temperatura de Transição Vítrea para o PLA puro e seus compósitos

Amostra	T _g (°C)
PLA	59,73
PLA/COTT3	58,74
PLA/COTT5	59,07
PLA/COTT7	59,53
PLA/COI	59,96
PLA/COTT5/OE1	57,98
PLA/COTT5/OE3	53,67
PLA/COTT5/OV1	58,05
PLA/COTT5/OV3	57,27

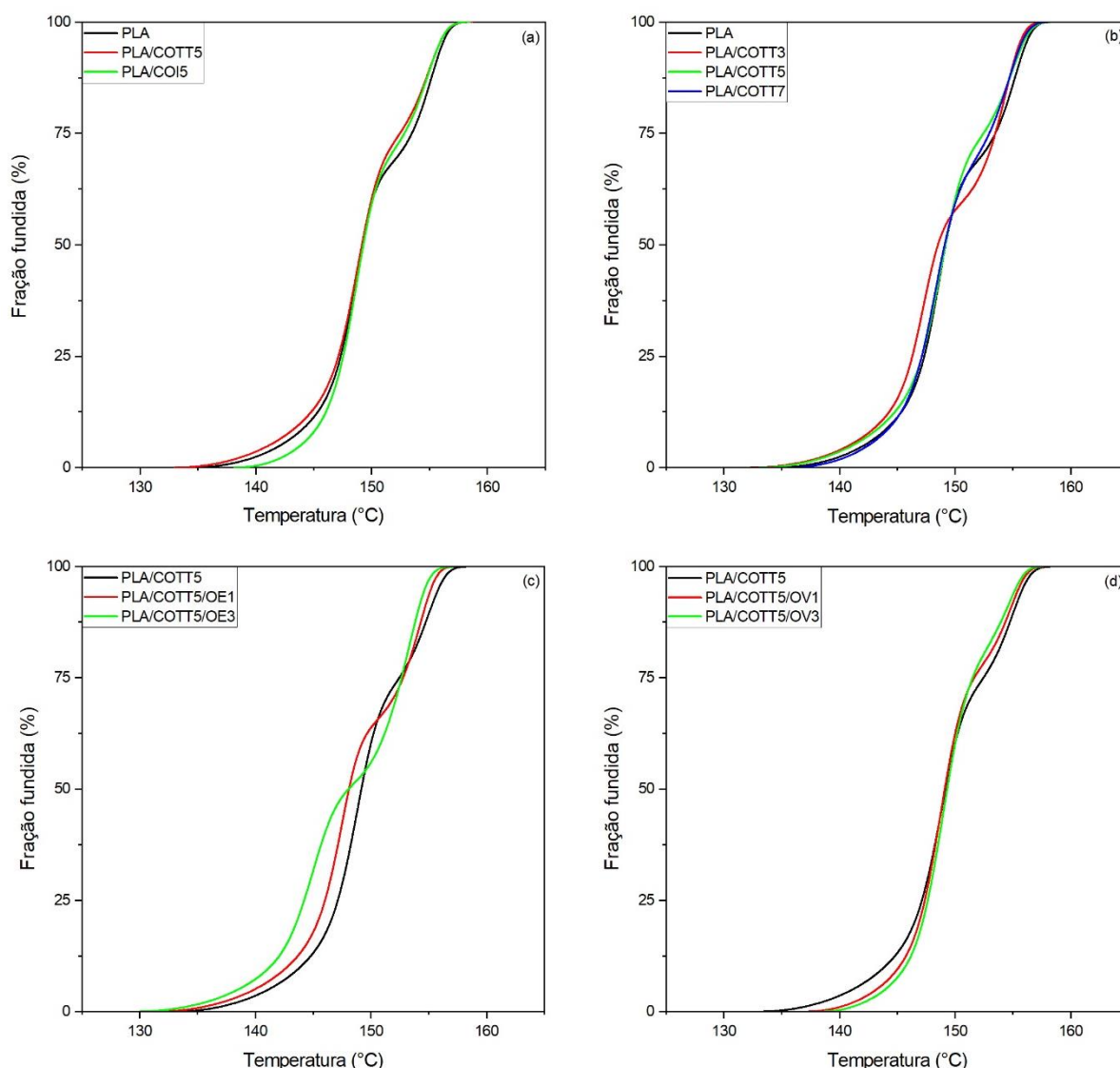
Fonte: A Autora (2022).

Observa-se que os compósitos sem óleo vegetal e essencial tiveram a temperatura de transição vítrea iguais. Nota-se, ainda, que houve uma redução de mais de 5°C na T_g do compósito PLA/COTT5/OE3. Esta redução, ainda que baixa, pode ser um indicativo de que o OE e a composição com 3% de OV tiveram ação plastificante na matriz PLA.

4.3.2 Estudo da fusão dos compósitos

Os picos de fusão foram integralizados utilizando o programa INTEGRAL para obter a fração fundida e a taxa de fusão como funções da temperatura. A Figura 36, apresenta os gráficos da fração fundida *versus* temperatura, para o PLA e os compósitos PLA/COTT5, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV. Foram estudadas a fusão do PLA puro e compósitos sob taxa fixa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 36 – Gráficos da fração fundida *versus* temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min



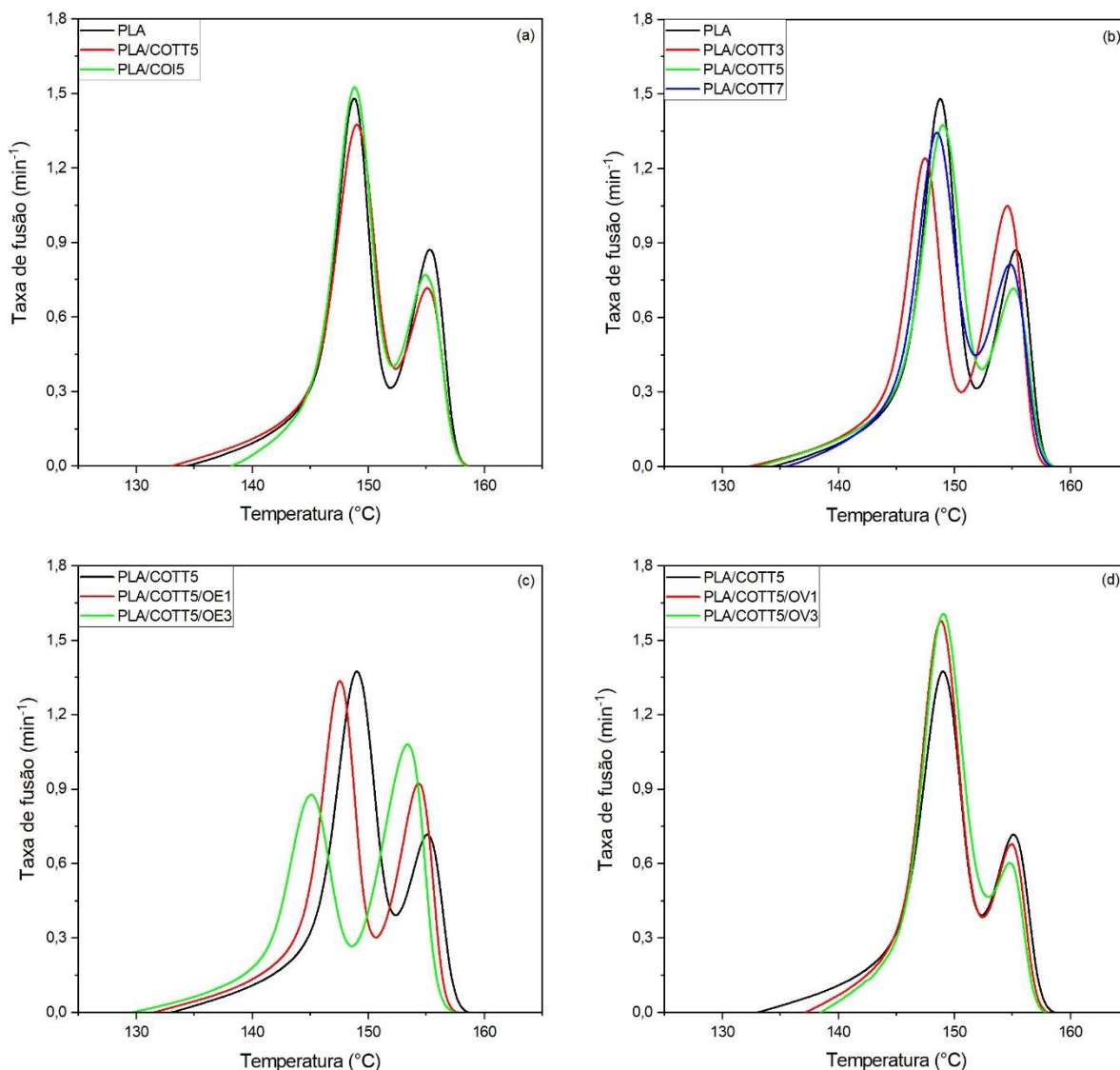
Fonte: A Autora (2022).

Na Figura 36 (a) e (b), a sobreposição das curvas demonstra que as composições PLA/COTT tiveram comportamento de fusão semelhante ao do PLA puro, exceto o PLA/COTT5 que teve fusão iniciada a uma temperatura mais elevada, mas finalizada a temperatura próxima às outras composições. Na Figura 36 (c) e (d), uma discreta diminuição da temperatura inicial e final de fusão (medidas a 1% e 99% da fração fundida) pode ser observada para os compósitos com óleo essencial, já as composições com óleo vegetal apresentaram o início da fusão em temperatura mais elevada e temperatura de fusão final diminuída, o que indica que a fusão ocorreu mais rapidamente do que para as outras composições.

Os gráficos da fração fundida *versus* temperatura, para o PLA e os compósitos

PLA/COTT5, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, são apresentados na Figura 37.

Figura 37– Gráficos da taxa de fusão *versus* temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min



Fonte: A Autora (2022)

Pode-se observar uma sobreposição de curvas nas Figuras 37 (a) e (d) indicando semelhança no comportamento de fusão para o PLA, as composições com 5% de COTT e as composições com óleo vegetal. Na Figura 37 (a) observa-se que a fusão do compósito com a carga in natura ocorreu a temperatura inicial mais elevada do que nas outras composições. Analisando a Figura 37 (b), nota-se que o PLA/COTT3 teve picos de fusão mais baixa, mas há pouca diferença nos pontos iniciais e finais das curvas indicando que a temperatura inicial e final de fusão não foi alterada significativamente com a adição do COTT. Na Figura 37 (c) observa-se que

no PLA/COTT5/OE3 o primeiro pico de fusão foi menor e o segundo maior do que as outras composições, indicando que a taxa de fusão foi mais elevada após 50% da fusão (Figura 36 (c)). Ressalta-se que a fusão de todas as composições se manifesta em uma ampla faixa de temperatura, com picos duplos e assimétricos. A fusão em pico duplo do PLA também foi observada por Guo *et al* (2021) que associou o pico com temperatura de fusão mais baixa à fusão do cristal imperfeito e o pico de temperatura mais elevada à fusão do cristal perfeito ou fusão de recristalização.

Observa-se que o compósito *in natura* teve o processo de fusão em uma menor faixa de temperatura. O óleo essencial de copaíba deslocou para temperaturas menores a faixa de temperatura de fusão, enquanto que no óleo vegetal observa-se o encurtamento da faixa de temperatura indicando um retardo no início do evento de fusão, mas com finalização do evento a temperatura próxima a de outras composições.

Os picos de fusão que ocorreram imediatamente após os picos de cristalização a frio, vistos nas Figuras 32-34, provoca a assimetria dos picos observados na Figura 37, com baixa taxa de fusão até 10 °C após a temperatura de fusão inicial. O comportamento endotérmico duplo, observado em todas as amostras, pode ser explicado por três teorias: o modelo da espessura lamelar em que a ocorrência do pico duplo é devido a espessura diferente de lamelas onde cristais mais finos e imperfeitos fundem a temperaturas mais baixas; o modelo fusão-recristalização onde há fusão de parte das lamelas e outra parte que se encontra em estado amorfo e parcialmente fundido se recristaliza e funde em temperaturas mais elevadas e; o modelo das três estruturas cristalinas, onde o polímero cristalizado a frio funde, as lamelas se reorganizam, fundem novamente e recristalizam em lamelas ainda mais perfeitas (GRACIA-FERNÁNDEZ, GÓMEZ-BARREIRO, *et al.*, 2012; ANAKABE, HUICI, *et al.*, 2016; ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019).

Os parâmetros para o evento da fusão estão apresentados numericamente na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados de fusão obtidos pelo programa Integral à taxa de 10 °C/min

$\Phi = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_{m1}	T_{m2}	$f_{\text{máx}}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_F	ΔX_F
			(°C)			(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PLA PURO	135,55	149,17	157,75	148,80	155,31	1,48	1,37	12,64	13,59
PLA/COTT3	133,61	148,52	157,25	147,47	154,58	1,24	1,50	6,08	6,54
PLA/COTT5	134,22	149,17	157,77	149,02	155,10	1,38	1,51	5,54	5,95
PLA/COTT7	136,61	149,09	157,57	148,49	154,80	1,35	1,26	5,95	6,40
PLA/COI5	139,11	149,29	157,68	148,82	154,92	1,53	1,02	2,28	2,45
PLA/COTT5/OE1	132,68	148,10	156,85	147,55	154,35	1,34	1,54	14,67	15,78
PLA/COTT5/OE3	130,96	148,07	156,58	145,09	153,39	1,08	1,71	5,45	5,86
PLA/COTT5/OV1	138,02	149,10	157,26	148,86	154,94	1,58	1,11	12,58	13,53
PLA/COTT5/OV3	139,25	149,31	157,07	149,06	154,77	1,61	1,01	17,70	19,03

Fonte: A Autora (2022).

Na Tabela 9 pode-se observar que o início da temperatura de fusão ($T_{0,1\%}$) é ligeiramente diminuída com a adição em até 5% do COTT, enquanto que no compósito com 7% de carga ocorre um discreto aumento e no compósito com carga *in natura* um aumento mais significativo é observado. A adição do óleo essencial reduziu em até quase 4 °C a $T_{0,1\%}$ do PLA/COTT, já o óleo vegetal aumentou esta temperatura em 5 °C. A temperatura de fusão final das composições é virtualmente igual, exceto para as composições com óleo essencial cujas temperaturas são ligeiramente menores, indicando um deslocamento para menores faixas de temperatura, como observado na Figura 37.

Com os dados da Tabela 9, verifica-se que o tempo necessário para fundir 50% do polímero medido desde o início do evento, $\tau_{1/2}$, foi menor para as composições com carga *in natura* e com 3% de óleo vegetal e foi maior para a composição com 3% de óleo essencial, como observado nas curvas de fração fundida.

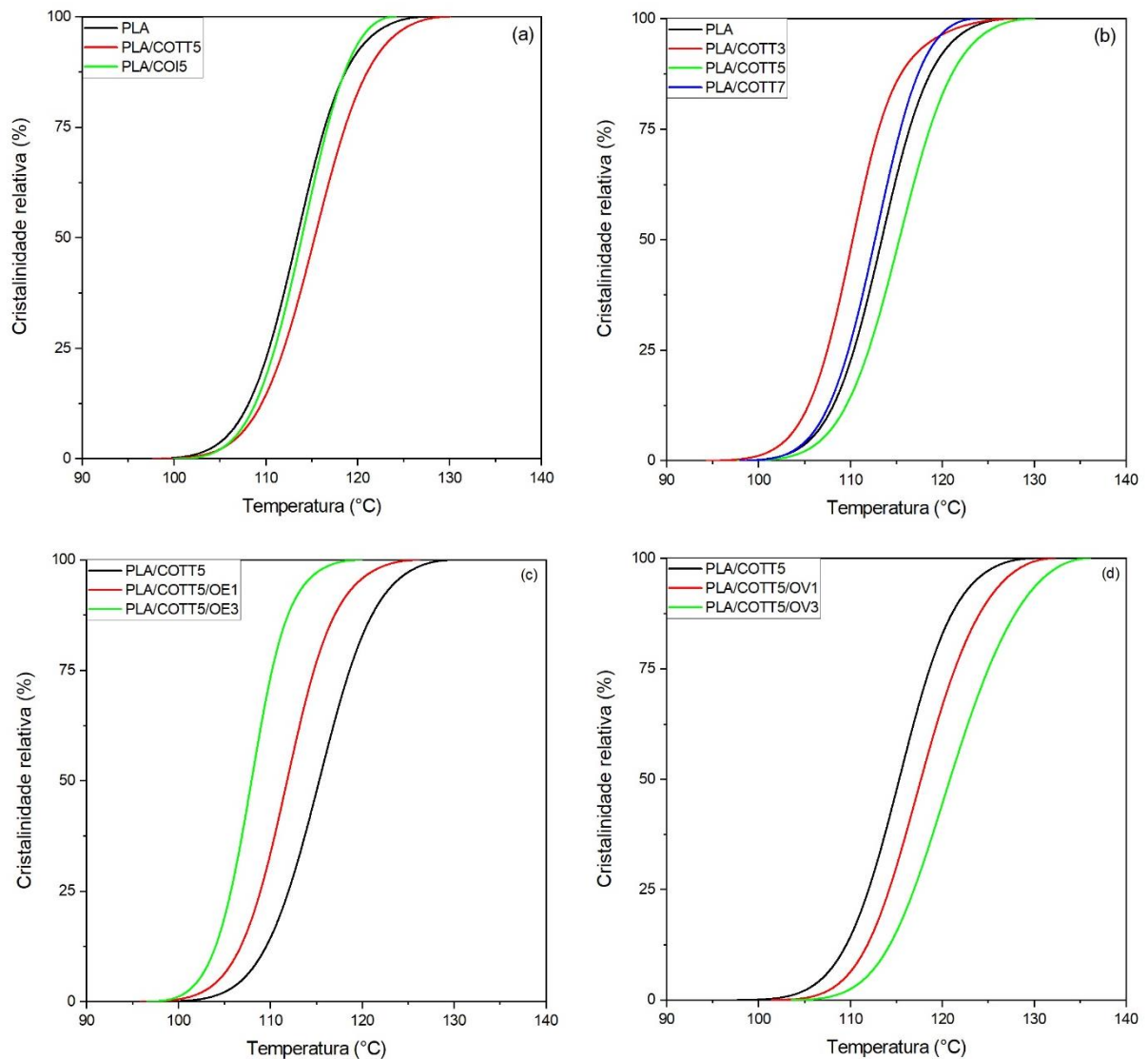
Ainda analisando os dados da Tabela 9, têm-se que as temperaturas do primeiro pico de fusão (T_{m1}) são de 5 a 8 °C menores do que do segundo pico de fusão. Dependendo das condições de processamento, o PLA pode cristalizar nas formas α -, β - e γ -, a T_m da forma β - é aproximadamente 10°C da forma α -, indicando que este último é mais estável (PAN e INOE, 2009). Não ocorreu mudança significativa na T_m do polímero com o acréscimo do pó da casca de ovo, mas as composições com óleo apresentaram discreta mudança na T_m , sendo o compósito com 3% de OE com maior diferença entre os dois picos e o com OV com menor diferença. Observou-se a redução na taxa de fusão máxima para os compósitos em relação ao PLA puro, exceto para as composições com OV. A menor taxa de fusão máxima ocorreu no compósito com 3% de OV. A adição da carga provocou uma diminuição significativa na cristalinidade exibida durante a fusão (ΔX_F), tendo o compósito com carga *in natura* apresentado uma redução de 80% em relação ao PLA e, maior ΔX_F foi observada para o PLA/COTT5/OE3.

4.3.3 Estudo da cristalização dos compósitos

A cristalinidade relativa e a taxa de cristalização podem ser expressas em função do tempo ou da temperatura quando a taxa de aquecimento for constante ($\Phi = dT/dt$), visto que neste caso a temperatura é uma função linear do tempo (WELLEN e CANEDO, 2014). Inicialmente, foram estudadas a cristalização do PLA puro e

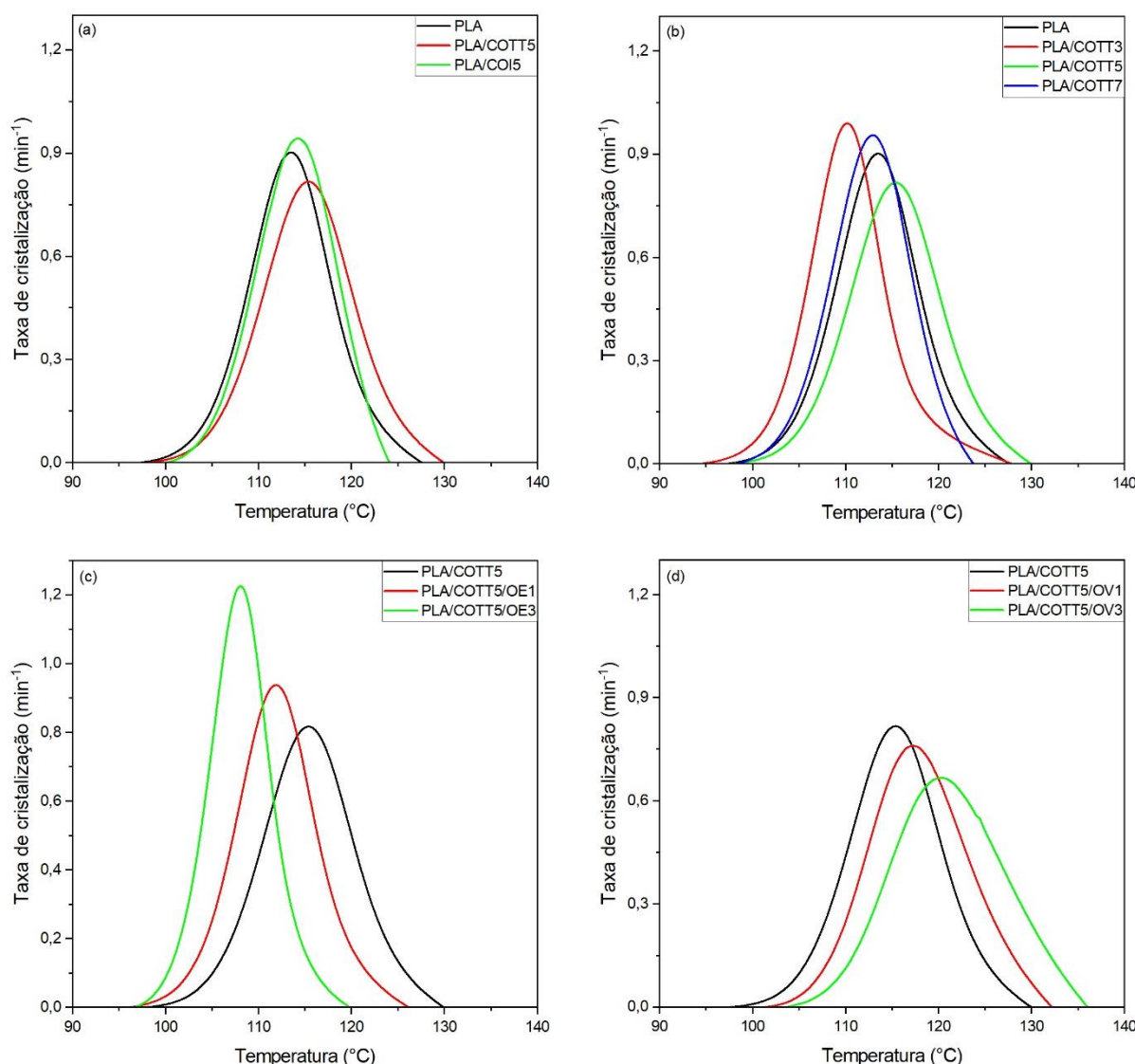
compósitos sob taxa fixa de aquecimento de 10 °C/min. As Figuras 38 e 39 apresentam a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização, respectivamente, para o PLA e os compósitos PLA/COTT, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV.

Figura 38 – Gráficos da cristalinidade relativa *versus* temperatura para o PLA, compósitos PLA/COTT, PLA/COTT/OE e PLA/COTT/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min



Fonte: A Autora (2022).

Figura 39 – Gráficos da taxa de cristalização *versus* temperatura para o PLA, compósitos PLA/CO, PLA/COTT5/OE e PLA/COTT5/OV, sob taxa de aquecimento de 10°C/min



Fonte: A Autora (2022).

Observa-se nas Figuras 38 (a) e 39 (a) que o PLA com COI teve uma faixa de temperatura de cristalização reduzida, enquanto com a carga termicamente tratada teve a faixa temperatura aumentada, ou seja, a cristalização ocorreu de forma mais lenta. Observa-se ainda que o aumento do teor de COTT reduz a velocidade de cristalização. As curvas com óleo essencial se mostraram deslocadas para temperaturas menores e nas curvas com óleo vegetal aconteceu o oposto, as curvas foram deslocadas para temperaturas maiores. Os parâmetros para o evento da cristalização das amostras submetidas a taxa de aquecimento de 10 °C/min estão apresentados numericamente na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados de cristalização obtidos pelo programa Integral à taxa de 10 °C/min

$\Phi = 10 \text{ °C/min}$	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_c	$C_{\text{máx}}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)				(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PLA	99,31	113,40	126,46	113,51	0,90	1,40	11,78	12,67
PLA/COTT3	96,55	110,24	126,41	110,20	0,99	1,36	6,04	6,50
PLA/COTT5	100,20	115,31	128,84	115,41	0,82	1,50	5,14	5,52
PLA/COTT7	99,80	112,67	122,95	112,96	0,95	1,28	4,94	5,32
PLA/COI5	101,55	113,91	123,44	114,24	0,94	1,23	1,86	2,00
PLA/COTT5/OE1	98,06	111,82	125,01	111,90	0,94	1,38	13,28	14,28
PLA/COTT5/OE3	97,87	107,94	118,72	108,07	1,23	1,01	4,90	5,27
PLA/COTT5/OV1	103,44	117,68	131,28	117,26	0,76	1,42	11,73	12,62
PLA/COTT5/OV3	105,39	120,83	135,16	120,21	0,67	1,54	16,18	17,40

Fonte: A Autora (2012).

Na Tabela 10, nota-se que houve um aumento na faixa de temperatura de cristalinidade do PLA quando acrescido com 3 e 5% de COTT, mas nota-se uma redução em 4 °C para a composição com 7% de carga. A carga *in natura* reduziu em quase 7 °C esta faixa quando comparada com a carga termicamente tratada. O óleo essencial reduziu a faixa de temperatura de cristalinidade, indicando que quanto maior o teor menor é a faixa. As composições com óleo vegetal mostraram ter comportamento contrário ao do óleo essencial, tendo também retardado o início do evento exotérmico

Segundo os dados da Tabela 10, os compósitos apenas com o pó da casca do ovo tiveram não apresentaram diferenças significativas nas temperaturas pico de cristalização (T_c) em comparação ao PLA. O OE reduziu a T_c , enquanto o OV aumentou. A taxa de cristalização máxima, $1,23 \text{ min}^{-1}$, foi apresentada pela composição de 3% de OE, já a mínima foi de $0,67 \text{ min}^{-1}$ da composição com 3% de OV, como foi observado na Figura 39. O PLA/COTT5/OE3 apresentou a menor meia vida de cristalização ($t_{1/2}$), indicando que a cristalização do compósito foi conduzida mais rapidamente.

Analisando os gráficos das Figuras 38 e 39 em conjunto com os dados da Tabela 10, observa-se que a cristalização foi mais lenta durante a cristalização a frio para os compósitos com OE do que para os compósitos com OV. O PLA/COTT5 foi o sistema que apresentou a mais lenta de cristalização. Os valores de calor latente de cristalização (ΔH_c) reduziram com o aumento do teor de carga termicamente tratada. Verifica-se que a variação de cristalinidade da amostra durante o evento de cristalização foi menor para as composições com COTT e maiores para as composições com óleo essencial e vegetal, com exceção da amostra com 3% de OE.

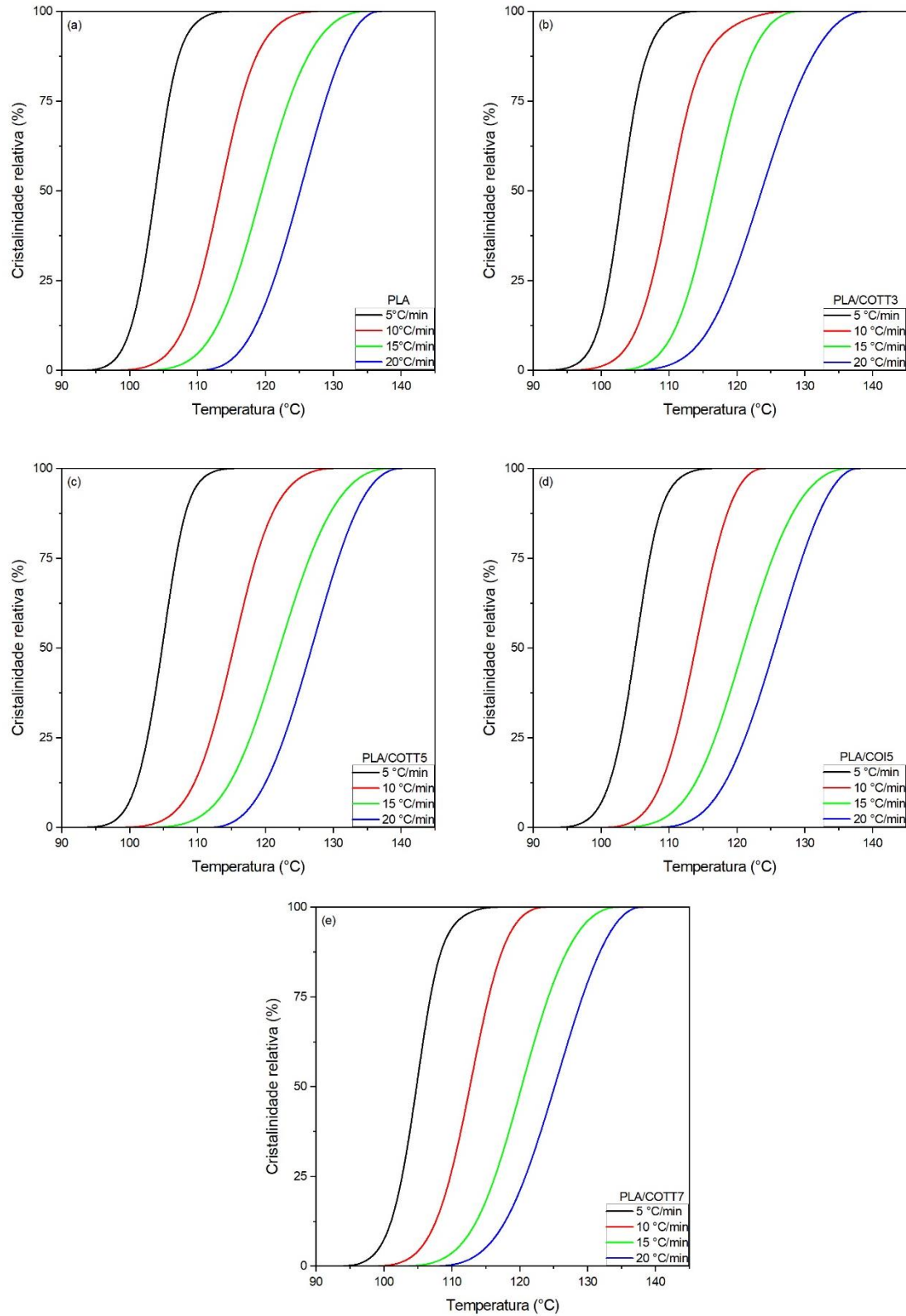
Vale ressaltar que ΔH_c e ΔH_m , Tabela 10, tem valores semelhantes, evidenciando que os compósitos são essencialmente amorfos. O PLA pode cristalizar, mas possui taxa de cristalização muito lenta, ou seja, em condições normais de processamento tendem a permanecer amorfos (ALIOTTA, CINELLI, *et al.*, 2019).

4.3.4 Influência da taxa de aquecimento no comportamento de cristalização dos compósitos

Os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para o PLA e os compósitos com 3, 5 e 7% de COTT e com 5% de COI são apresentados na Figura

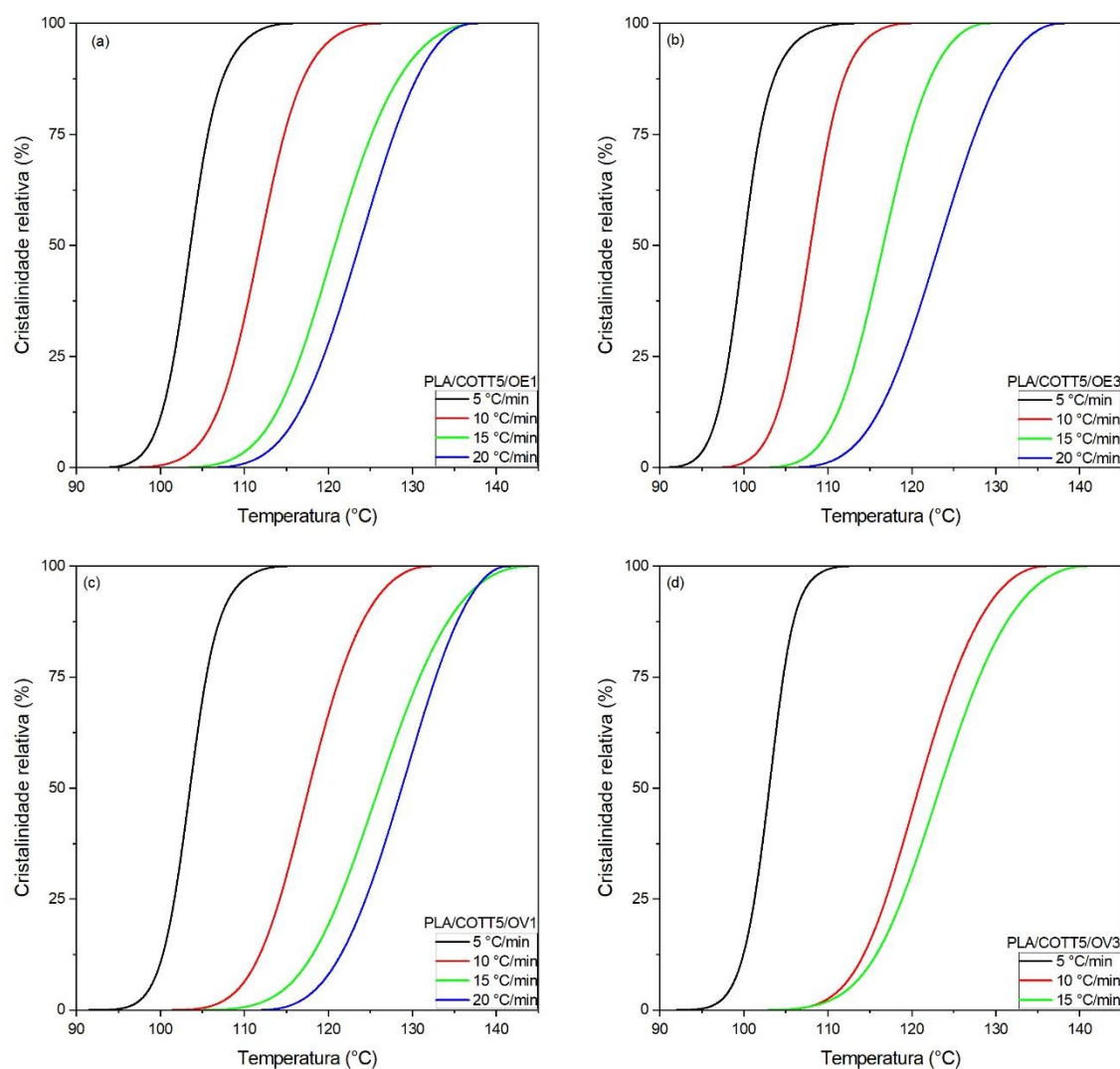
40 e na Figura 41, para os compósitos com óleo essencial e óleo vegetal.

Figura 40 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA; (b) PLA/COTT3; (c) PLA/COTT5; (d) PLA/COI5; (e) PLA/COTT7



Fonte: A Autora (2022).

Figura 41 – Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA/COTT5/OE1; (b) PLA/COTT5/OE3; (c) PLA/COTT5/OV1 e (d) PLA/COTT5/OV3



Fonte: A Autora (2022).

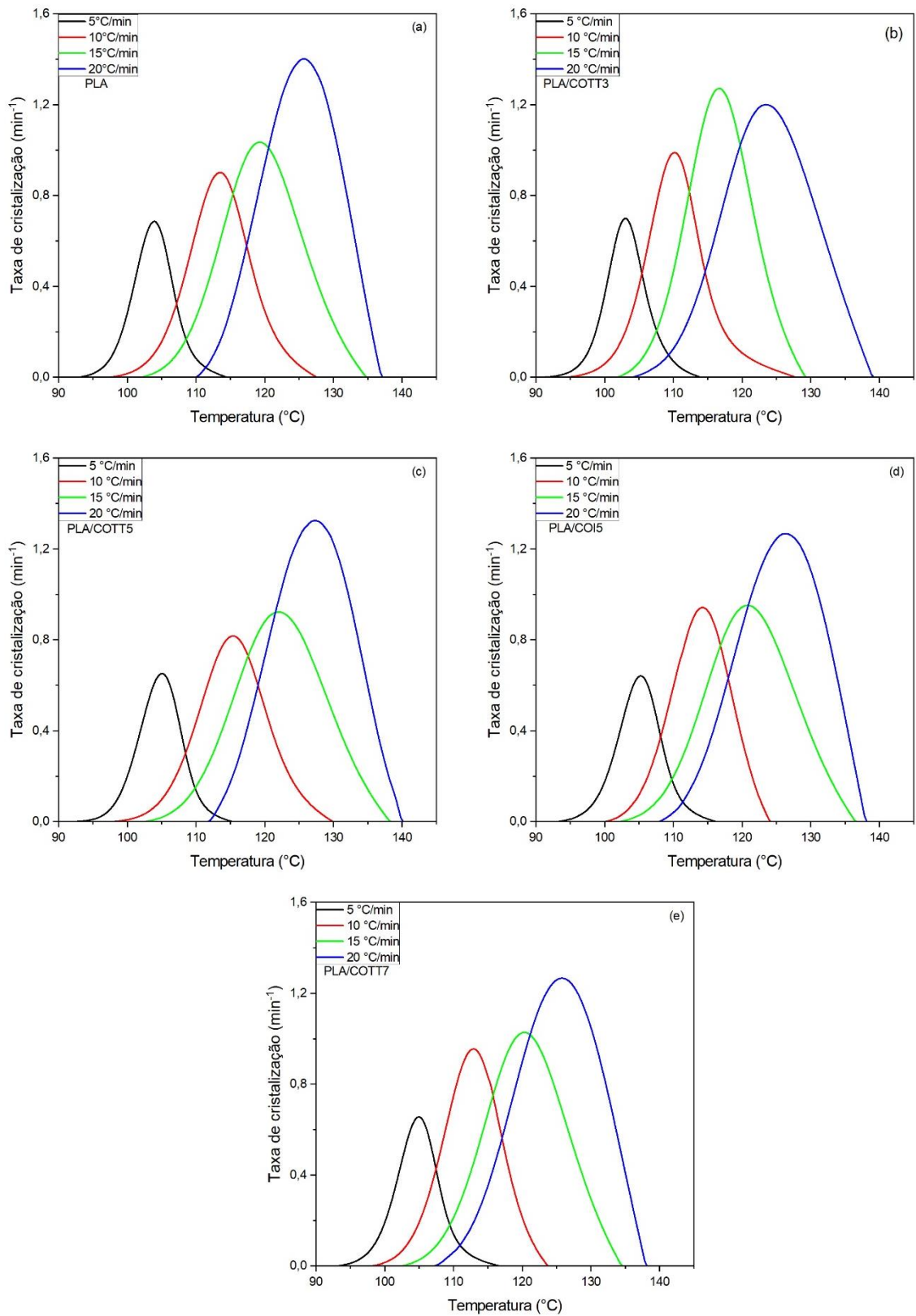
Nas Figuras 40 e 41, observa-se que a taxa de aquecimento tem influência significativa nas curvas sigmóides da cristalinidade relativa. Com o aumento das taxas, a cristalização a frio foi deslocada para temperaturas mais elevadas, este deslocamento foi de em média 15 °C, quando comparado a menor e maior taxa de aquecimento. O oposto tem sido observado na cristalização a partir do fundido, onde taxas mais elevadas deslocam o evento para temperaturas mais baixas, isso porque quanto menor a taxa de resfriamento maior o tempo para que ocorra a nucleação em temperaturas mais elevadas (SILVA, SCHÄFER, *et al.*, 2020; ARRUDA, SOUSA, *et al.*, 2018).

Verifica-se que com o aumento da taxa de aquecimento, há um aumento da

faixa de temperatura e conseqüentemente do tempo de cristalização, sendo visualizado de forma mais definida nas composições com óleo vegetal, Figura 41 (c) e (d).

A Figura 42 apresenta os picos de cristalização a frio normalizados, taxa de cristalização, em função da temperatura para o PLA, seus compósitos com 3, 5 e 7% de casca do ovo de galinha termicamente tratada e com 5% da carga *in natura*.

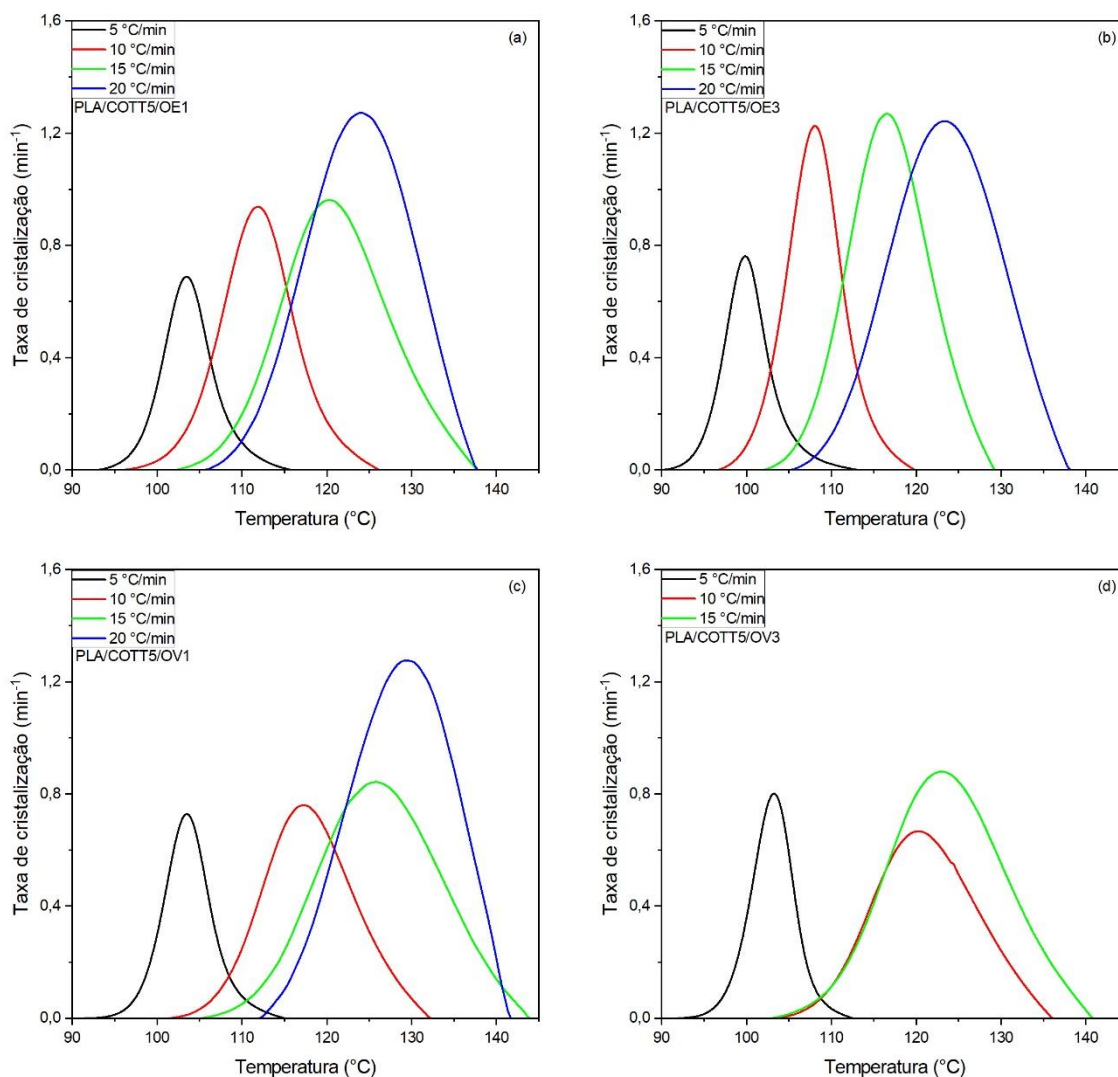
Figura 42 – Curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento. (a) PLA; (b) PLA/COTT3; (c) PLA/COTT5; (d) PLA/COI5; (e) PLA/COTT7



Fonte: A Autora (2022).

Na Figura 43, também pode-se observar os perfis da taxa de cristalização em função da temperatura para os compósitos com óleo essencial e óleo vegetal.

Figura 43 – Curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. (a) PLA/COTT5/OE1; (b) PLA/COTT5%/OE3; (c) PLA/COTT5/OV1 e (d) PLA/COTT5/OV3



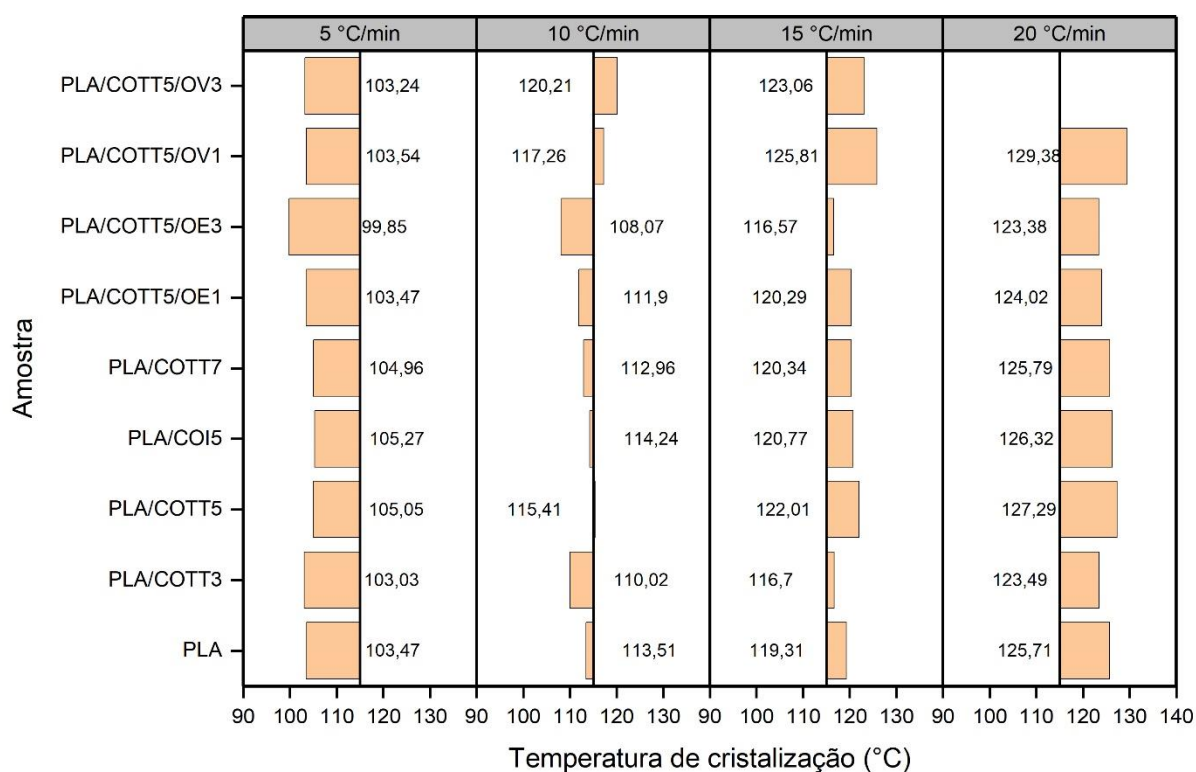
Fonte: A Autora (2022).

Nas Figuras 42 e 43 verificou-se, para todas as composições, que com o aumento da taxa de aquecimento, os picos são deslocados para temperaturas mais elevadas, há um alargamento da curva e um aumento na intensidade dos picos, indicando cristalização mais lenta e maiores faixas de temperatura. Esse comportamento também foi observado por Silva *et al* (2020) ao estudar a cinética de cristalização do PLA/Babaçu. Os compósitos submetidos a baixas velocidades de aquecimento, cristalizam-se em menor temperatura. Na Figura 43 (c) e (d) foi observada uma baixa taxa de cristalização nas curvas com óleo vegetal, indicando

que o óleo vegetal dificultou a inicialização e formação de núcleos de cristalização para um mesmo intervalo de tempo.

Na Figura 44, pode-se comparar as temperaturas de cristalização em função da taxa de aquecimento para cada composição, onde se observa o mesmo fenômeno de deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de aquecimento.

Figura 44 – Temperatura de cristalização para diferentes taxas de aquecimento para cada composição. (Linha central no eixo $y=115\text{ }^{\circ}\text{C}$, para melhor visualização da influência da taxa de aquecimento na temperatura de cristalização).



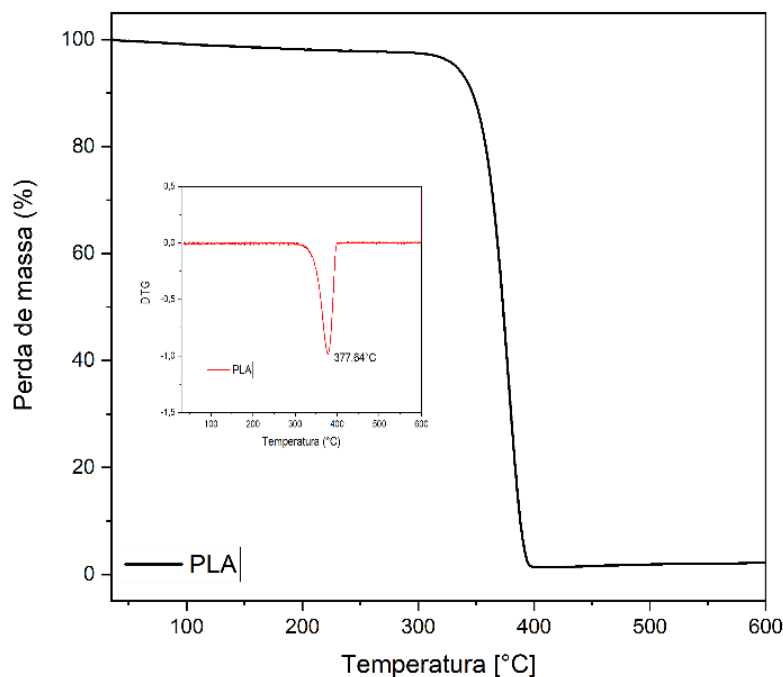
Fonte: A Autora (2022).

Observa-se que com o aumento do teor COTT, houve um aumento da temperatura de cristalização, já o comportamento inverso é observado com o aumento do teor de OE. A T_c das amostras foram abaixo de $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ quando submetida a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. As temperaturas pico de cristalização foram maiores para as composições com OV em todas as taxas de aquecimento, a partir da taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ foram maiores que $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante a análise dos dados observou-se que o PLA/COTT5/OE3 apresentou dois picos de cristalização, sendo o primeiro a $92,40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o segundo a $103,24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PLA E COMPÓSITOS

A estabilidade térmica das amostras, processadas no misturador interno a 60 rpm e 180°C, foram estudadas através da perda de massa e as correspondentes curvas derivadas. A Figura 45 apresenta a curva TGA do PLA puro.

Figura 45 – Curva TGA do PLA puro, com DTG em detalhe

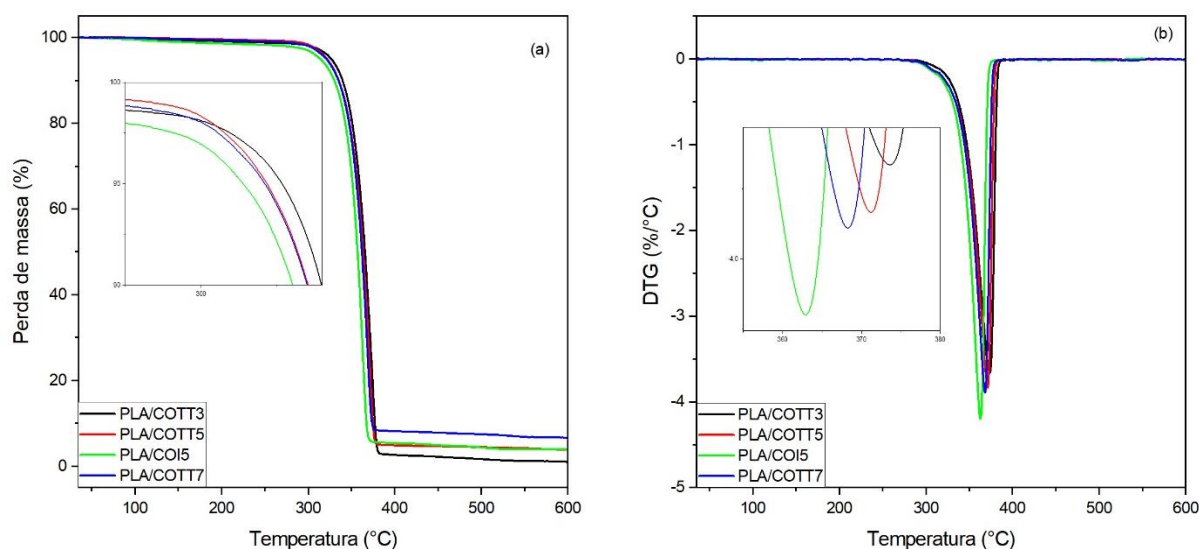


Fonte: A Autora (2022).

Observa-se estabilidade térmica no PLA em temperatura próxima a 320 °C, onde inicia, em um único estágio, o processo de decomposição que continua até 396 °C, sendo a 377 °C a temperatura onde a variação de perda de massa é máxima. O resíduo final do PLA puro a 600 °C foi de 2,22 %, descrito na Tabela 11.

As curvas TGA e DTG dos compósitos com 3, 5 e 7% de casca de ovo termicamente tratada em matriz PLA podem ser observadas na Figura 46.

Figura 46 – Curvas TGA (a) e DTG (b) dos compósitos PLA/CO

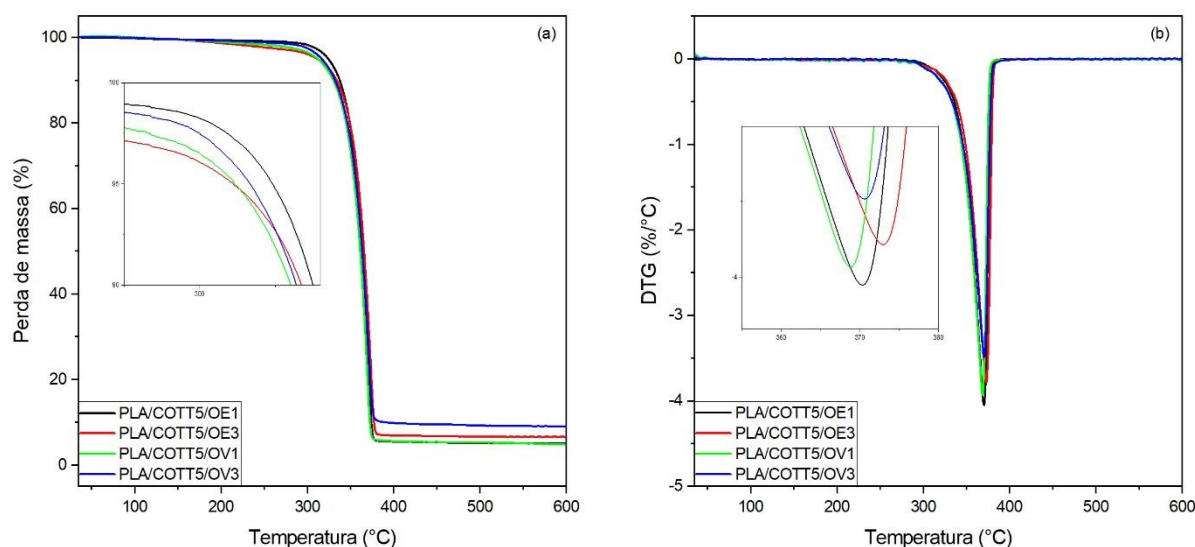


Fonte: A Autora (2022).

Verifica-se que os compósitos com CO apresentam dois estágios de perda de massa, um devido a eliminação de água e outro devido a degradação polimérica, com acentuada perda de massa. No detalhe da Figura 46 (a) percebe-se que o compósito com carga *in natura* apresentou perda de massa inicial maior que os outros compósitos devido a presença de material orgânico e umidade. O aumento do teor de CO provoca a redução da temperatura de degradação máxima. Como esperado, o resíduo final foi maior para os compósitos com teor mais elevado de carbonato de cálcio. Observa-se também, Figura 46 (b), que a carga *in natura* deslocou o pico de degradação máxima para temperatura mais baixa.

Na Figura 47, estão apresentadas as curvas TGA e DTG dos compósitos PLA/COTT5 com óleo essencial e vegetal.

Figura 47 – Curvas TGA (a) e DTG (b) dos compósitos PLA /COTT5 com 1 e 3% de óleo essencial e vegetal



Fonte: A Autora (2022).

Observa-se na Figura 47 uma perda de massa inicial, em baixa taxa de decomposição, devido a retirada de umidade e de voláteis do material. Essa variação inicial da massa foi maior para a composição com 3% de OE, que provocou uma maior degradação no PLA. Um deslocamento da temperatura máxima de degradação para maiores valores é observado, quanto maior o teor de óleo essencial ou vegetal.

A Tabela 11 contém a temperatura inicial (T_{onset}), final (T_{endset}) e de degradação máxima ($T_{\text{máx}}$), bem como o resíduo final a 600 °C das composições estudadas.

Tabela 11 – Dados obtidos por termogravimetria do PLA e compósitos sob taxa de aquecimento de 10 °C/min

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo a 600°C (%)
PLA	317	396	377	2,22
PLA/COTT3	317	381	374	1,01
PLA/COTT5	317	378	371	3,82
PLA/COI5	317	371	363	3,89
PLA/COTT7	317	376	368	6,62
PLA/COTT5/OE1	317	378	370	5,01
PLA/COTT5/OE3	317	380	373	6,52
PLA/COTT5/OV1	317	375	369	4,78
PLA/COTT5/OV3	317	378	371	9,00

Fonte: A Autora (2022).

Observa-se que as amostras apresentaram estabilidade térmica até 317 °C, que a temperatura de degradação inicial não alterou em nenhum dos compósitos, sendo possível afirmar que o CO não teve influência na difusão térmica da matriz. Todos os compósitos apresentaram temperatura de degradação máxima mais baixa do que a do PLA de forma que quanto maior o teor de CO, menor é a temperatura de degradação máxima. As composições com OE e OV apresentaram maior resíduo a 600 °C do que o PLA/COTT5, sendo o PLA/COTT5/OV3 o que apresentou maior resíduo final. Tanto o óleo essencial como o óleo vegetal aumentaram os produtos de pirolise da decomposição térmica do PLA.

A taxa de degradação foi maior no compósito com carga *in natura*, sendo iniciada à mesma temperatura, mas finalizada com 7 °C abaixo da T_{endset} do compósito com carga termicamente tratada com mesmo teor, apresentou também menor temperatura de degradação máxima.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado o beneficiamento do pó da casca do ovo de galinha, por moagem e tratamento térmico. Os resultados da análise termogravimétrica demonstraram que o tratamento térmico foi efetivo para a retirada de matéria orgânica e moléculas de água. As difrações de raios x apontaram apenas a presença de calcita, não havendo diferença na estrutura cristalina entre a carga tratada termicamente e *in natura*.

Os resultados indicaram que com o aumento do teor de casca do ovo de galinha, as propriedades térmicas e reológicas foram alteradas de acordo com o teor. Das curvas temperatura *versus* tempo, como esperado, observou-se que quanto maior a velocidade de rotação, maior a temperatura final de processamento. A incorporação do pó da casca do ovo aumentou a viscosidade da matriz PLA. Os compósitos com óleo essencial de copaíba e óleo vegetal tiveram comportamentos diferentes.

As curvas de DSC, para 10 °C/min apontaram picos endotérmicos duplos para todas os sistemas na faixa de temperatura de 145 a 156 °C. O estudo da cristalinidade, indicou que a cristalização se torna mais lenta com o aumento do teor de COTT em até 5%. Os dados de DSC, sob diferentes taxas de aquecimento, permitiram observar que o aumento da taxa de aquecimento implica no aumento da temperatura pico de cristalização. Todos os sistemas estudados apresentaram cristalinidade relativa menor do que a matriz, com exceção da composição PLA/COTT5/OV3.

Com a análise termogravimétrica foi possível observar que a casca do ovo diminuiu a estabilidade térmica do material apresentando temperatura de degradação máxima menor do que a do PLA e que os óleos aumentaram os produtos de pirolise.

Dentre as composições PLA/COTT estudadas, o PLA/COTT5 se destaca devido a rápida estabilização do torque e da temperatura durante o processamento, além de ter melhor índice de pseudoplasticidade. A degradação observada a esta composição pode ser diminuída reduzindo o tempo de processamento.

A composição PLA/COTT5/OE3, apresentou maior estabilidade do torque em todas as velocidades, mas principalmente quando processado a 30 rpm, indicando

bom desempenho de processo. Além disso, atuou como plastificante reduzindo a Tg, e apresentou boa estabilidade térmica.

5.2 PERSPECTIVAS

Realizar teste de fluorescência de raios x, no pó da casca do ovo de galinha *in natura* e tratada termicamente, de forma a avaliar quantitativamente cada componente da casca do ovo.

Utilizar a microscopia eletrônica de varredura para o estudo morfológico da carga e interface carga/matriz.

Realizar cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas do óleo vegetal e essencial de copaíba, no intuito de identificar e quantificar os componentes presentes no OE e OV utilizado, buscando justificar a ineficiência do óleo testado quanto a ação antimicrobiana e verificar probabilidade de ação antioxidante.

Realizar teste de ação antioxidante para as composições com OV e OE.
Ampliar o estudo cinético com os modelos macrocinéticos de Mo, Pseudo-Avrami e Osawa.

Realizar estudos mecânicos para os compósitos estudados.

Realizar teste de ação antioxidante para as composições com OV e OE.

Determinar a biodegradabilidade dos compósitos.

REFERÊNCIAS

- AFRAMEHR, W. M. *et al.* Effect of Calcium Carbonate Nanoparticles on Barrier Properties and Biodegradability of Polylactic Acid. **Fibers and Polymers**, v. 18, p. 2041-2048, 2017. ISSN 11.
- ALIOTTA, L. *et al.* Rigid filler toughening in PLA-Calcium Carbonate composites: Effect of particle surface treatment and matrix plasticization. **European Polymer Journal**, p. 79-88, 2019.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. **European Polymer Journal**, p. 90-102, 2014.
- ALMEIDA, T. G. *et al.* Degradation during processing in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque reometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.
- ALVES, T. S. **Efeito do polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).** Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
- ALVES, T. S. *et al.* Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2015.
- ANAKABE, J. *et al.* The effect of the addition of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate)copolymer on the properties of polylactide/poly(methyl methacrylate) blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43935-43944, 2016.
- ANDRADE, D. S. C. *et al.* Characterization of Poly (Ethylene Terephthalate) by Torque Rheometry. **Materials Research**, v. 24, 2021.
- ANDRADE, M. F. D. *et al.* A study of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/orange essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, p. 1-8, 2020.
- ARMENTANO, I. *et al.* Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1720-1747, 2013.
- ARRIETA, M. P. *et al.* Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 760-768, Junho 2013.
- ARRUDA, S. A. *et al.* Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of PHB/babassu Compounds. **Materials Research**, v. 21 (5), p. e20180213, 2018.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51-62, 2016.
- BARLETTA, M.; PUOPOLO, M. Thermoforming of compostable PLA/PBS blends reinforced with highly hygroscopic calcium carbonate. **Journal of Manufacturing Process**, p. 1185-1192, 2020.

BHAGIA, S. *et al.* Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, uupcycling and opportunities for biorefineries. **Applied Materials Today**, v. 24, p. 101078, 2021.

BONAN, R. F. *et al.* In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera* sp.) oil. **Materials Science and Engineering C**, v. 48, p. 372-377, 2015.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

BURLLET, D. J. Quality Control. In: BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Science B.V., v. 5, 2008. Cap. 19, p. 695-732.

CAMPOS-REQUENA, V. H. *et al.* Polymer/clay nanocomposite films as active packaging material: Modeling of antimicrobial release. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 461-475, 2015.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª. ed. Campina Grande: PPGCEMat-UFCG, 2017.

CANEDO, E. L. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. Workshop CFD/UFCG. Campina Grande: [s.n.]. 2015.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros - Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. 3ª. ed. Recife: ANP PRH-28/DEQ/UFPE, 2016.

COSTA, A. R. M. *et al.* Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. **Polymer Testing**, v. 69, p. 266-285, 2018.

DUARTE, I. S. *et al.* Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. **Polymer degradation and Stability**, v. 124, p. 26-34, 2016.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Bioplastics market data. **European Bioplastics**, 20 janeiro 2021. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 20 janeiro 2021.

FURTADO, P. D. S. *et al.* Benign prostatic hyperplasia therapy through liquisolid technology composed of polymer-layered nanocomposites based on silicate that contain babassu oil and copaiba oil-resin. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 64, p. 102586, 2021.

GAVRIL, G.-L. *et al.* Influence of medicinal and aromatic plants into risk assessment of a new bioactive packaging based on polylactic acid (PLA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 132, p. 110662, 2019.

GOODARZI, M. M. *et al.* Development of an easy-to-use colorimetric pH label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 240-247, 2020.

GRACIA-FERNÁNDEZ, C. A. *et al.* New approach to the double melting peak of poly(L-lactic acid) observed by DSC. **Journal of Materials Research**, v. 21, p. 1379-1382, 2012.

GUO, J. *et al.* Conductivity and mechanical properties of carbon black-reinforced poly(lactic acid) (PLA/CB) composites. **Iranian Polymer Journal**, v. 30, p. 1251-1262, 2021.

HUDA, M. S. *et al.* Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 424-432, 2008.

IOANNIDOU, S. M. *et al.* Techno-economic risk assessment, life cycle analysis and life cycle costing for poly(butylene succinate) and poly(lactic acid) production using renewable resources. **Science of the Total Environment**, v. 806, p. 150594, 2022.

ISLAM, M. S.; ISLAM, M. M.; ISLAM, K. N. The Effect of CaCO₃ Nanoparticles and Chitosan on the Properties of PLA Based Biomaterials for Biomedical Applications. In: HASHMI, S.; CHOUDHURY, I. A. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 736-745.

JAQUES, N. G. *et al.* Kinetic investigation of eggshell powders as biobased epoxy catalyzer. **Composites part B**, v. 183, p. 107651, 2020.

KETATA, N. *et al.* Processing and properties of flax fibers reinforced PLA/PBS biocomposites. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

KHALID, M. Y. *et al.* Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 31, p. e00382, 2022.

KHAN, S. R. *et al.* Agar and egg shell derived calcium carbonate and calcium hydroxide. **Chemical Physics Letters**, 2019.

KOMAL, U. K.; LILA, M. K.; SINGH, I. PLA/banana fiber based sustainable biocomposites: A manufacturing perspective. **Composites Part B**, v. 180, p. 107535, 2020.

KONG, J. *et al.* High-performance biodegradable polylactide composites fabricated using a novel plasticizer and functionalized eggshell powder. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 46-53, 2018.

LEE, M.; TSAI, W.-S.; CHEN, S.-T. Reusing shell waste as a soil conditioner alternative? A comparative study of eggshell and oyster shell using a life cycle assessment approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121845, 2020.

LI, Y. *et al.* The Physical properties of poly (L-lactide) and functionalized eggshell powder composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 63-73, 2016.

LI, Y. *et al.* Crystallization behaviors of poly(lactic acid) composites fabricated using functionalized eggshell powder and poly(ethylene glycol). **Thermochimica Acta**, v. 663, p. 67-76, 2018.

LIANG, J.-Z. *et al.* Crystalline properties of poly(L-lactic acid) composites filled with nanometer. **Composites:Part b**, p. 1646-1650, 2013.

LIMA, J. C. **Estudo da cristalização não-isotérmica de biocompositos de poli(caprolactona)/fibra de coco. Dissertação (Mestrado)**. Recife-PE: UFPE, 2017.

LIMA, P. S. *et al.* Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, v. 32, p. 775-787, 2017.

MARINHO, V. A. D. *et al.* Heat transfer coefficient in internal mixers for different polymers and processing conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 152, p. 266-473, 2019.

MCGAURAN, T. *et al.* Incorporation of poultry eggshell and litter ash as high loading polymer filler in polypropylene. **Composites Part C: Open Access**, v. 3, 2020.

MIR, S. A. *et al.* Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science & Technology**, p. 141-154, 2018.

MORELLI, C. L. *et al.* Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 134-141, 2015.

MOSADDEGH, E. Ultrasonic-assisted preparation of nano eggshell powder: A novel catalyst in green and high efficient synthesis of 2-aminochromenes. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 20, p. 1436-1441, 2013.

NEKHAMANURAK, B.; PATANATHABUTR, P.; HONGSRIPHAN, N. The influence of micro-/nano-CaCO₃ on thermal stability and melt rheology behavior of poly(lactic acid). **Energy Procedia**, v. 56, p. 118-128, 2014.

NOFAR, M. *et al.* Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay. **Composites Part B**, 2020.

NORCINO, L. B. *et al.* Pectim films loaded with copaiba oil nanoemulsions for potential use as bio-based active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 106, p. 105862, 2020.

NUNES, M. A. B. S. *et al.* Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281-288, 2018.

OLIVEIRA, L. G. S. D. *et al.* Chemical variability of essential oils of *Copaifera langsdorffii* Desf. in different phenological phases on savannah in the Northeast, Ceará, Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 455-464, 2017.

ORUE, A.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers. **Industrial Crops & Products**, p. 170-180, 2018.

PAN, P.; INOE, Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 605-640, 2009.

PEPLOW, M. The plastics revolution: how chemists are pushing polymers to new limits. **Nature**, 17 Agosto 2016. Disponível em: <<https://www.nature.com/news/the-plastics-revolution-how-chemists-are-pushing-polymers-to-new-limits-1.20433>>.

PIEKARSKA, K.; PIORKOWSKA, E.; BOJDA, J. The influence of matrix crystallinity, filler grain size and modification on properties of PLA/calcium carbonate composites. **Polymer Testing**, p. 203-209, 2017.

PLASTIC EUROPE. Plastics - the Facts 2020. **Plastic Europe**, 2020. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/5716/0752/4286/AF_Plastics_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL.pdf>. Acesso em: 2021.

PRAPRUDDIVONGS, C.; THAPANEEWONGPREEDEE. Use of eggshell powder as a potential hydrolytic retardant for citric acid-filled thermoplastic starch. **Powder Technology**, v. 370, p. 259-267, 2020.

REUL, L. T. A. *et al.* Polycaprolactone/babassu compounds: rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**, 2018.

SÁ, M. L. D. *et al.* Biodegradation of Poly (3-hydroxybutyrate)/Eggshellsystems. **Materials Research**, v. 21(4), 2018.

SAGAN, C. **Cosmos**. 1ª. ed. [S.l.]: Francisco Alves, 1980.

SHARMA, S. *et al.* Essential oils as additives in active food packaging. **Food Chemistry**, 2021.

SHEN, X.-J. *et al.* Improved mechanical and antibacterial properties of silver-graphene oxide hybrid/polylactid acid composites by in-situ polymerization. **Industrial Crops & Products**, v. 130, p. 571-579, 2019.

SHOJAEIARANI, J. *et al.* Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites. **Composites Part B**, p. 483-489, 2019.

SILVA, D. D. D. *et al.* Síntese e biodegradação em solo de copolímeros de PET-co-PLA. **Matéria**, v. 23, 2018.

SILVA, I. D. D. S. *et al.* An investigation of PLA/Babassu cold Crystallization kinetics, v. 141, p. 1389-1397, 2020.

SOUSA, F. M. *et al.* Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, 2018.

SU, Z. *et al.* The nucleation effect of modified carbon black on crystallization of poly(lactic acid). **Polymer Engineering & Science**, v. 50, p. 1658-1666, 2010.

TADMOR; GOGOS. **Principles of polymer processing**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

TAJEDDIN, B.; ARABKHEDRI, M. Polymers and packing food. In: MARIAM AL ALI ALMAADEED, D. P. M. A. C. **Polymer Science and Innovative Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 525-543.

TOBOUTI, P. L. *et al.* Antimicrobial activity of copaiba oil: A review and a call for further research. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 94, p. 93-99, 2017.

TURCO, R. *et al.* Biocomposites based on Poly(lactic acid), Cynara Cardunculus seed oil and fibrous presscake: a novel eco-friendly approach to hasten PLA biodegradation in common soil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 188, 2021.

VANDEGINSTE, V. Food waste eggshell valorization through development of new composites: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 29, 2021.

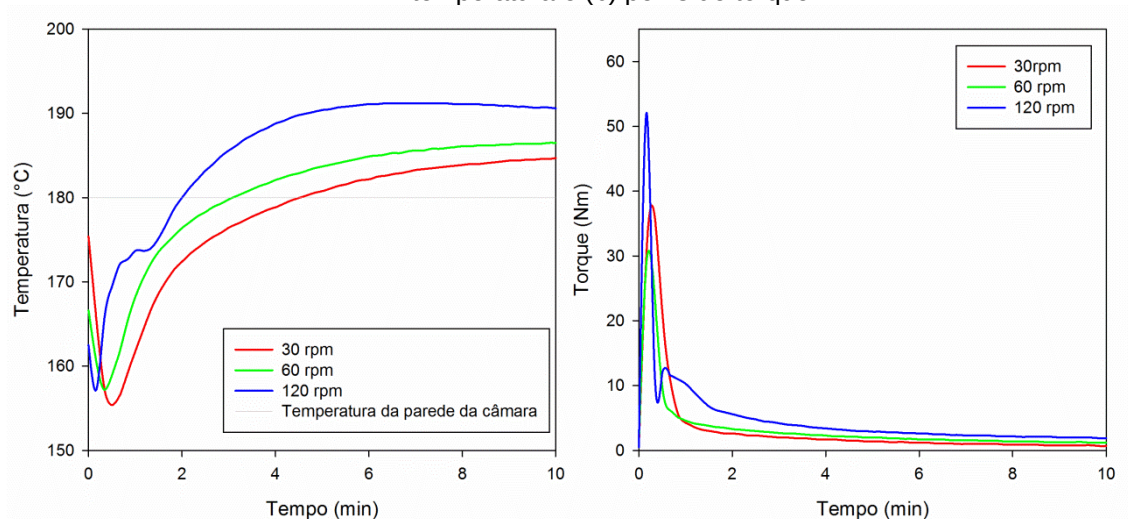
WANG, D. *et al.* Preparation and characterization of polylactic acid nanofiber films loading Perrilla essential oil for antibacterial packaging of chilled chicken. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 379-388, 2021.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. **Polymer Testing**, v. 40, p. 33-38, 2014.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Complex cold crystallisation peaks in PET/PS blends. **Polymer Testing**, v. 41, p. 26-32, 2015.

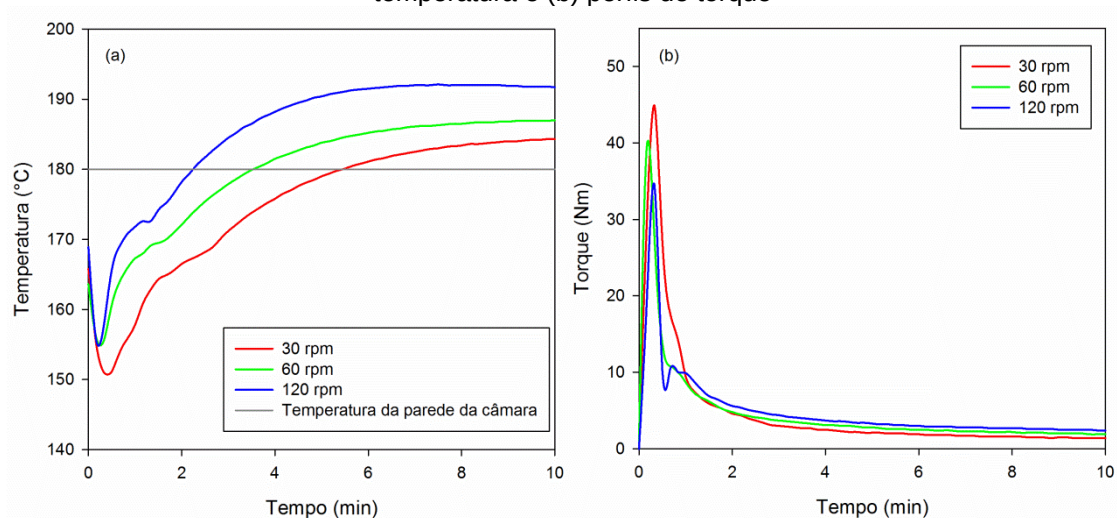
APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Figura A1 – Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT-5%. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque



Fonte: A Autora (2022).

Figura A2 – Efeito da velocidade dos rotores sobre o compósito PLA/COTT7. (a) Perfis de temperatura e (b) perfis de torque



Fonte: A Autora (2022).

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO POLI(ÁCIDO LÁTICO)



Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Applications ⁽²⁾ Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

Dairy containers
Food serviceware
Transparent food containers
Hinged-ware
Cold drink cups

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression	375°F	190°C

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Section		
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.

Vacuum out hopper system to avoid contamination.

Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.

Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.

At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of 40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to Ingeo and the Ingeo logo are trademarks or registered trademarks in the USA and other countries. atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If

vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a fullface respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although

additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

appropriate steps to protect the environment and the health standpoint of human health and environmental quality. To

of our employees and the public. help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist

Customer Notice customers in dealing with ecological and product safety

~~considerations. Your sales representative can arrange the~~ NatureWorks encourages its customers and potential users proper contacts. NatureWorks literature should be consulted of its products to review their applications from the prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED

HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our

[website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345



ANEXO B – FICHA TÉCNICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE COPAÍBA

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Insuno:	Oleo De Copaiba	Data de Análise:	05-02-2021
Lote Interno:	21B02-B008-072763	Lote Fabricante:	59/01
Data de Fabricação:	01-01-2021	Data de Validade:	01-07-2022
Origem:	Brasil	Procedência:	Brasil
Condições de Armazenamento:	Temperatura Ambiente	Ordem de Fracionamento:	072763

DCB:	-	DCI:	-
CAS:	8001-61-4	Peso Molecular:	-
Fórmula Molecular:	-		

Testes	Especificações	Resultados	Unidade	Referências
Descrição *	Líquido, amarelo a marrom, com odor característico.	Conforme		Fabricante
Densidade relativa *	0,918 - 0,935	0,921	g/mL	Fabricante
Solubilidade *	Parcialmente solúvel em álcool, solúvel em benzeno e clorofórmio.	Conforme		Fabricante

Conclusão:

Aprovado ☒ (X)
 Reprovado ☐ ()

Farmacêutico Responsável:
 João Paulo Saito Mendes
 CRF-GO, Nº 7.155
 Fagron Services Brasil

Farmacêutico Responsável:
 Amanda R. Victorino
 CRF-SP, Nº 80.036
 Rastor Brasil
 SAC: (11) 4785-1600

Farmacêutico Responsável:
 Ellen Ferreira Faria de Silva
 CRF-SP, Nº 61.431
 Infinito Pharma
 BATEC: (19) 2101-4005

Farmacêutico Responsável:
 Bruna Tavares Gomes de Silva
 CRF-SP, Nº 73.801
 Via Fama
 SAC: (11) 4703-9642

Farmacêutico Responsável:
 Karina Maria da Silva
 CRF-SP, Nº 68.627
 Phoron Fitobiotico
 SAC: (18) 3429-1199

Farmacêutico Responsável:
 Juliana Ferraz
 CRF-SP, Nº 04.260
 Organic Cosmeceuticals
 SAC: (11) 3014-8461
 Lavvatis
 SAT: (11) 2105-9259

Fim do Documento