



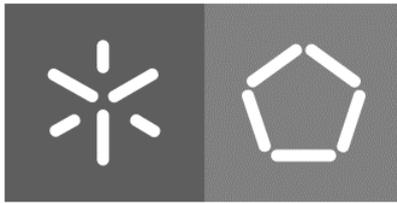
**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Ana Francisca Gomes Costa

Termoformação de biocompósitos de resíduos agroalimentares com  
fragrâncias

Ana Francisca Gomes Costa Termoformação de biocompósitos de resíduos agroalimentares com  
fragrâncias





**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Ana Francisca Gomes Costa

**Termoformação de biocompósitos de resíduos  
agroalimentares com fragrâncias**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Doutor Fernando Moura Duarte**

**Engenheiro Renato Reis**

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição-NãoComercial**  
**CC BY-NC**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

## AGRADECIMENTOS

Durante o meu percurso académico muitas foram as pessoas que me apoiaram, acompanharam e deram motivação para nunca desistir, e por isso não podia deixar de expressar o meu agradecimento especial.

Agradeço à minha família pelo apoio e paciência durante este percurso, por me apoiarem e incentivarem a ultrapassar todas as dificuldades.

Ao meu namorado, um agradecimento especial, por estar sempre disponível para me ajudar em qualquer ocasião, pela paciência e compressão ao longo deste 5 anos.

Agradecer aos meus colegas, em especial à Márcia e à Catarina, pelo apoio constante no decorrer dos anos e também à Rita pela ajuda na realização da dissertação, pela partilha e companheirismo demonstrados.

Ao Professor Doutor Fernando Moura Duarte, um agradecimento pela orientação, disponibilidade, comprometimento e conhecimento transmitido.

Quero agradecer ao PIEP, em particular à equipa de extrusão, composição e materiais avançados, pelo contributo na preparação das composições e disponibilização de equipamentos. Ao Engenheiro Renato Reis, pela coorientação e disponibilidade demonstrada.

A todos, o meu sincero agradecimento por tornarem possível esta etapa importante da minha vida académica.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Resumo

### “Termoformação de biocompósitos de resíduos agroalimentares com fragrâncias”

Neste estudo, foram desenvolvidos compósitos utilizando o biopolímero F38 da Nurel, em combinação com resíduos agroalimentares, cascas de laranja e borra de café, em várias proporções, também com inclusão de óleos essenciais, de modo a intensificar a libertação de aroma. Efetuaram-se testes de modo a selecionar a percentagem de carga e óleo essencial a utilizar, sendo que as formulações consistiram numa composição com 80% biopolímero e 20% de uma mistura que engloba a utilização de carga e óleo essencial.

Realizaram-se testes de cheiro para avaliar a libertação do aroma, através da produção de discos e avaliação por 8 semanas de 10 indivíduos, e ensaios de caracterização, incluindo análises térmicas, DSC e TGA, reológicas, MFI, e mecânicas, ensaios de tração, para avaliação da adição dos compostos ao biopolímero. Os resultados obtidos demonstraram que esta adição em diferentes percentagens não altera substancialmente as propriedades, demonstrando um efeito plasticizador dos óleos utilizados. Após análise dos resultados dos testes de cheiro e ensaios de caracterização, procedeu-se à seleção das duas composições mais promissoras, ou seja, aquelas que permitiram a libertação mais prolongada de odor e apresentaram propriedades consideradas aceitáveis com o intuito de produzir folha. Tendo em conta que um dos objetivos consistia na avaliação da capacidade de termoformação, foram também produzidas folhas sem adição de óleo essencial para estudar a influência da adição deste no processo. As folhas foram produzidas por moldação por compressão. Para termoformação de folha foram selecionados dois moldes, que permitem razões de estiramento diferentes, de modo a avaliar a capacidade da folha. Concluiu-se que a adição dos óleos essenciais permite que a enformação seja conseguida a temperaturas mais baixas, dado o efeito plasticizante. De salientar que o processo de produção de folha não se revelou o mais eficiente, uma vez que de folha para folha existiram variações significativas de espessura e distribuição de partículas não uniforme.

**Palavras-chave:** biopolímeros, borra de café, casca de laranja, óleos essenciais, termoformação.

## Abstract

“Thermoforming of agro-food waste biocomposites with fragrances”

In this study, compounds were developed using Nurel's F38 biopolymer, in combination with agri-food waste, orange peels and coffee grounds, in various proportions, also with the inclusion of essential oils, in order to intensify the release of aroma. Tests were carried out in order to select the percentage of filler and essential oil to be used, with the formulations consisting of a composition with 80% biopolymer and 20% of a mixture that includes the use of filler and essential oil.

Smell tests were carried out to evaluate the release of the aroma, through the production of discs and evaluation for 8 weeks of 10 individuals, and characterization tests, including thermal analyses, DSC and TGA, rheological, MFI, and mechanical, tensile tests, to evaluate the addition of compounds to the biopolymer. The results obtained demonstrated that this addition in different percentages does not alter the advantage of the properties, demonstrating a plasticizing effect of the oils used. After analyzing the results of the smell tests and characterization tests, the two most promising compositions were selected, that is, those that allowed the longest release of odor and in addition to properties considered acceptable with the intention of producing leaf. Taking into account that one of the objectives is to evaluate the thermoforming capacity, sheets were also produced without the addition of essential oil to study the influence of its addition on the process. The sheets were produced by improvement molding. For sheet thermoforming, two molds were selected, which allow different stretching ratios, in order to evaluate the sheet's capacity. It is concluded that the addition of essential oils allows formation to be obtained at lower temperatures, given the plasticizing effect. It should be noted that the sheet production process did not prove to be the most efficient, since from sheet to sheet there were variations in thickness and distribution of non-uniform particles.

**Keywords:** biopolymers, coffee grounds, orange peel, essential oils, thermoforming.

# ÍNDICE

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros .....	ii
Agradecimentos.....	iii
Declaração de integridade .....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas .....	xi
Lista de abreviaturas e siglas .....	xii
1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Organização da dissertação .....	2
2. Estado de arte .....	6
2.1. Enquadramento teórico .....	6
2.1.1. Laranja .....	6
2.1.2. Café.....	7
2.2. Revisão bibliográfica.....	9
2.2.1. Incorporação de cargas em polímeros .....	9
2.2.2. Incorporação de óleos essenciais em polímeros.....	11
2.3. Termoformação e termoformabilidades.....	14
2.4. Avaliação da propensão de cheiro.....	15
3. Fase 1 – Produção de compósitos .....	17
3.1. Procedimento experimental – fase 1 .....	17
3.1.1. Materiais.....	17
3.1.2. Preparação das cargas .....	19
3.1.2.1. Cascas de laranja.....	19
3.1.2.2. Café.....	23
3.1.3. Caracterização das cargas.....	24
3.1.4. Preparação dos compósitos.....	26
3.1.4.1. Incorporação da carga ao biopolímero .....	26
3.1.4.2. Incorporação do óleo essencial na carga.....	30
3.1.5. Granulação dos compósitos.....	34

3.1.6. Injeção de provetes .....	35
3.1.7. Testes de cheiro .....	37
3.1.8. Caracterização dos compósitos.....	38
3.1.8.1. Caracterização térmica.....	38
3.1.8.1.1. DSC .....	38
3.1.8.1.2. TGA .....	39
3.1.8.2. Caracterização reológica.....	40
3.1.8.3. Caracterização mecânica.....	40
3.2. Apresentação e discussão de resultados – fase 1.....	41
3.2.1. Testes de cheiro.....	41
3.2.2. Caracterização térmica.....	43
3.2.2.1. DSC .....	43
3.2.2.2. TGA .....	45
3.2.3. Caracterização reológica.....	49
3.2.4. Caracterização mecânica.....	51
4. Fase 2 – Termoformação.....	59
4.1. Testes de cheiro.....	59
4.2. Preparação de compósitos – fase 2.....	60
4.3. Produção de folha .....	63
4.4. Avaliação da capacidade de termoformação.....	66
5. Conclusões e trabalhos futuros .....	85
6. Referências bibliográficas.....	88
7. Anexos.....	93

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Metodologia .....	5
Figura 2 - Óleos essenciais selecionados.....	19
Figura 3 - Caso de tratamento 1 .....	20
Figura 4 - Caso de tratamento 2 .....	20
Figura 5 - Caso de tratamento 3 .....	21
Figura 6 - Caso de tratamento 4 .....	21
Figura 7 - Caso de tratamento 5 .....	22
Figura 8 - Borra de café .....	24
Figura 9 - Dimensões partículas de laranja antes da peneira .....	24
Figura 10 - Dimensões partículas laranja depois da peneira .....	25
Figura 11 - Dimensões partículas café depois da peneira .....	26
Figura 12 - Micro-extrusora duplo fuso (Xplore) co-rotativa .....	27
Figura 13 - Percentagens de incorporação de carga (Grade extrusão) .....	28
Figura 14 - Percentagens de incorporação de carga (Grade injeção) .....	29
Figura 15 - Incorporação de óleo após 7h .....	31
Figura 16 - Composições testadas .....	32
Figura 17 - Moinho Grindo .....	35
Figura 18 - Extrudido antes da moagem   depois da moagem.....	35
Figura 19 - Dimensão provetes injeção.....	36
Figura 20 - Provetes injetados com as diferentes composições .....	36
Figura 21 - Discos preparadas por compressão para avaliação do odor (Laranja   Café).....	37
Figura 22 - Esquema das composições testadas ensaio DSC.....	39
Figura 23 - Esquema das composições testadas ensaio TGA .....	39
Figura 24 - Esquema das composições testadas ensaio MFI.....	40
Figura 25 - Esquema das composições testadas ensaio tração .....	41
Figura 26 - Resultados obtidos DSC .....	44
Figura 27 – Resultados obtidos TGA (Composições laranja).....	47
Figura 28 – Resultados obtidos TGA (Composições café).....	48
Figura 29 - Resultados obtidos MFI a 160°C .....	51
Figura 30 - Provetes tracionados com diferentes composições.....	52
Figura 31 - Módulo secante   Módulo de Young.....	54
Figura 32 - Deformação à rutura .....	56
Figura 33 - Tensão máxima .....	58

Figura 34 - Extrusora Coperion ZSK 26 MC .....	61
Figura 35 - Composições selecionadas.....	62
Figura 36 - Mudança de tonalidade dos provetes.....	63
Figura 37 - Disposição dos grânulos na placa do molde .....	64
Figura 38 - Placas produzidas na prensa.....	65
Figura 39 - Comparação entre 2 placas com composição de laranja.....	66
Figura 40 - Desenho CAD molde com razão de estiramento de 1,33 – 1,5 .....	67
Figura 41 - Desenho CAD molde com razão de estiramento de 1,67 – 2 .....	67
Figura 42 - Desenho CAD molde termoformação com diferentes curvaturas .....	67
Figura 43 - Distribuição das partículas .....	80
Figura 44 - Defeitos nas placas .....	81
Figura 45 - Superfície das placas .....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proveniência dos grãos de café.....	7
Tabela 2 - Artigos referentes à incorporação de resíduos alimentares em polímeros.....	9
Tabela 3 - Artigos referentes à incorporação de óleos essenciais em polímeros.....	12
Tabela 4 - Propriedades do biopolímero F38 .....	17
Tabela 5 - Lista de óleos essenciais Grand Velada .....	18
Tabela 6 - Critérios de seleção do caso de tratamento casca de laranja .....	23
Tabela 7 - Composições preparadas e validadas .....	30
Tabela 8 - Abreviação composições efetuadas .....	32
Tabela 9 - Valores médios obtidos nos testes de cheiro (4 semanas) .....	42
Tabela 10 - Valores MFI (F38).....	49
Tabela 11 - Valores médios obtidos nos testes de cheiro (8 semanas) .....	59
Tabela 12 - Condições produção placas 1 mm .....	64
Tabela 13 - Condições produção placas 1,5 mm.....	65
Tabela 14 - Classificação da termoformação das placas .....	68
Tabela 15 - Termoformação placas espessura 1 mm (Razão de estiramento 1,67 - 2) .....	70
Tabela 16 - Termoformação placas espessura 1,5 mm (Razão de estiramento 1,67 - 2) .....	72
Tabela 17 - Termoformação placas espessura 1 mm (Razão de estiramento 1,33 - 1,5).....	75
Tabela 18 - Termoformação placas espessura 1,5 mm (Razão de estiramento 1,33 - 1,5) .....	75
Tabela 19 - Tabela resumo condições de termoformação .....	77
Tabela 20 - Superfície livre da placa termoformada com e sem adição de óleo essencial .....	82
Tabela 21 - Superfície livre e em contacto com o molde da placa termoformada sem adição de óleo essencial.....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

g – grama

h – horas

kg - quilograma

min – minuto

MFI – índice de fluidez

mm – milímetro

MPa – mega pascal

rpm – rotações por minuto

s – segundo

Tg – temperatura de transição Vítrea

TGA – análise termogravimétrica

Tf – temperatura de fusão

ton – toneladas

°C – graus Celsius

$\mu\text{m}$  – micrómetro

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. ENQUADRAMENTO

Os agro-resíduos são subprodutos de produções agrícolas como cascas, bagaços, aparas, caroços, sementes e caules que atualmente representam um desperdício de 1,3 mil milhões de toneladas por ano [1]. Com o crescente aumento populacional maiores são as quantidades de resíduos gerados sendo que causam problemas cada vez maiores de descarte em aterros sanitários, ração animal ou queima e poluição ambiental, o que representa uma perda de biomassa e nutrientes valiosos. Desperdícios de vegetais e frutas têm uma composição à base de amido, açúcar, proteínas e minerais, devendo ser consideradas matérias-primas para outros processos industriais e não considerados “resíduos” [2]. Assim, estes desperdícios de alimentos têm vindo a ser adicionados a polímeros virgens ou reciclados formando compósitos que estão a ganhar um papel significativo em diversas indústrias [3]. O aproveitamento de um agro resíduo produzido constantemente em grandes quantidades representa um impacto ambiental bastante significativo e, por isso, deve ser considerado [4].

Apesar da incorporação de uma carga natural a um material termoplástico permitir acrescentar valor a um resíduo, mitigando o seu desperdício, gerando simultaneamente uma nova fonte de rendimento e a promoção de uma nova economia, cria um produto com menor probabilidade de ser reciclável: um material compósito. Na verdade, para além da possível reciclagem primária dentro da indústria produtiva, os sistemas de recolha e reciclagem implementados atualmente não permitem a reciclagem destes materiais, que acabam maioritariamente depositados em aterros. Assim, o uso de biopolímeros como matriz polimérica, surge naturalmente de modo a desenvolver materiais e produtos que possam ser reutilizáveis, mas que no fim de vida útil possam ser depositados em aterros onde ocorre a compostagem, minimizando deste modo o impacto ambiental.

Os óleos essenciais, extraídos de plantas, são bastante relevantes em indústrias como a farmacêutica, aromaterapia e alimentícia e por esse motivo tem sido o foco de diversas pesquisas. Eugenol, carvacrol e limoneno são alguns dos componentes de óleos essenciais utilizados em novos filmes perfumados, sendo a sua eficácia observada em testes antimicrobianos e antioxidantes [5]. Os filmes perfumados à base de biopolímeros podem ter aplicação em

embalagens de alimentos para atenuar a sua secagem, a libertação de odores desagradáveis ou na agricultura para fitas encapsuladas de sementes [6].

Neste trabalho pretendeu-se explorar a fusão entre os agro resíduos e óleos essenciais de modo a desenvolver novas embalagens que associem o par desperdício/fragrância. Assim, considerando que certos resíduos agroalimentares apresentam um odor associado e o facto de o olfato ser um dos cinco sentidos menos estimulado aquando da criação de novos produtos, a conceção deste material procura potenciar o odor, para além do aspeto, dos resíduos agroalimentares incorporados, tendo como objetivo o reconhecimento da utilização dos mesmos por parte dos consumidores. Para além da oportunidade de criação de novos produtos, pode ainda associar-se a oportunidade de criação de novos negócios.

## **1.2. OBJETIVOS**

O principal objetivo desta dissertação é avaliar o potencial da incorporação de resíduos agroalimentares com óleos essenciais, em biopolímeros, com o intuito de produzir embalagens que possuam um aroma específico, estabelecendo uma relação entre este e o resíduo a utilizar. Para alcançar esse objetivo, serão desenvolvidos compósitos que combinam os desperdícios agroindustriais e os óleos, variando as proporções desses componentes. Serão então avaliadas as propriedades dos materiais, incluindo propriedades mecânicas, libertação de aroma, propriedades relacionadas com o processamento, como a medição do Índice de Fluidez (MFI), propriedades térmicas, como calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), bem como a capacidade desses materiais serem moldados por termoformação.

## **1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

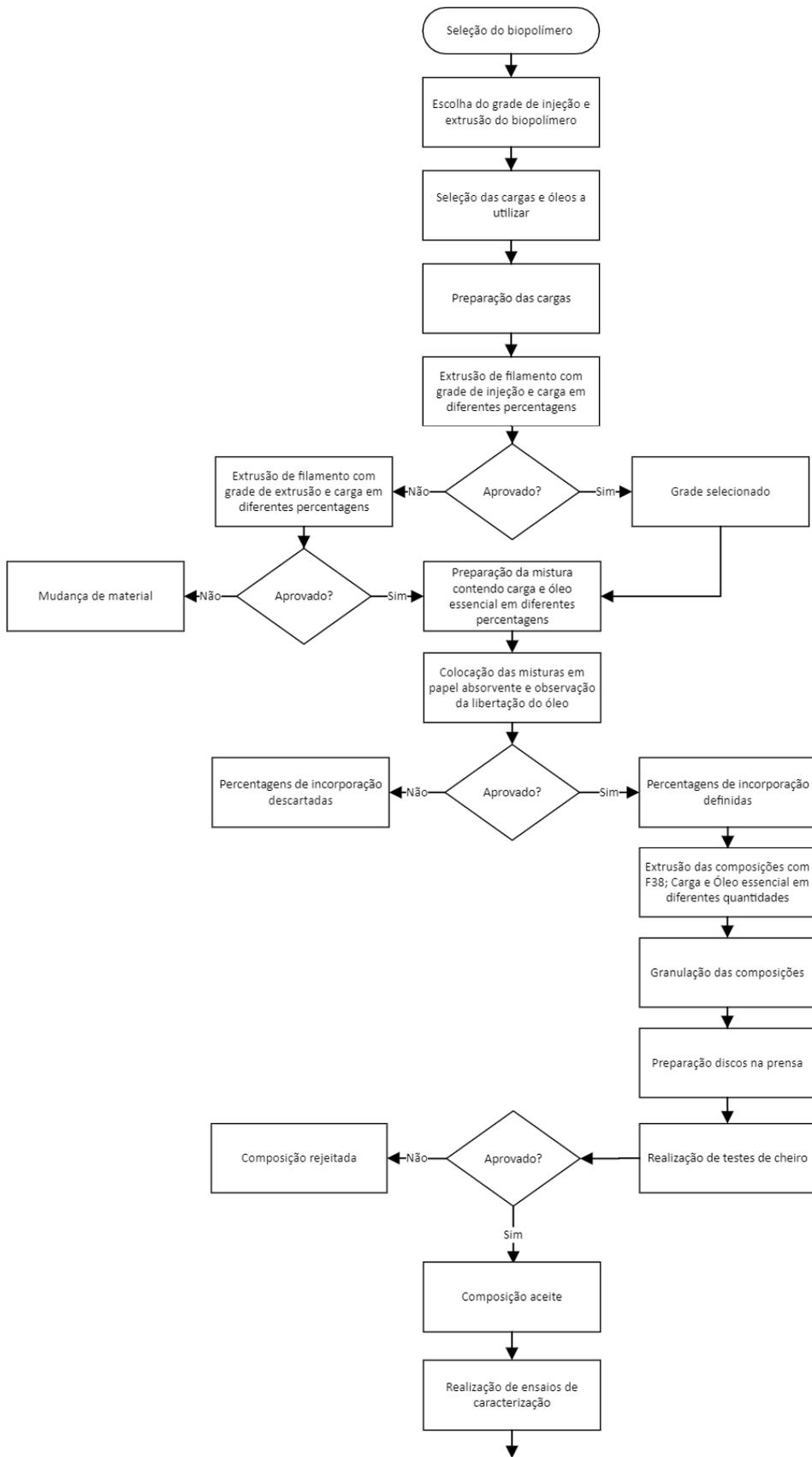
A estrutura desta dissertação está organizada em cinco capítulos principais, sendo eles: Introdução, Estado de Arte, Fase 1 – Produção de compósitos, Fase 2 – Termoformação e Conclusões e trabalhos futuros.

No primeiro capítulo, a Introdução, é estabelecido o contexto geral da pesquisa, seguido da definição dos objetivos da dissertação e da divisão dos conteúdos apresentados. O segundo capítulo, Estado de Arte, abrange o enquadramento teórico das cargas utilizadas, juntamente com uma revisão bibliográfica detalhada que referencia estudos anteriores na mesma área, incluindo

os resultados obtidos. O capítulo 3, Fase 1 – Produção de compósitos, detalha os materiais utilizados, abordando tanto a preparação das cargas e sua caracterização, a formulação dos compósitos em pequena escala na microextrusora, a moagem, injeção de provetes para ensaios de caracterização mecânica, testes de cheiro, ensaios de caracterização e respectivos resultados. A Fase 1 corresponde à produção dos compósitos em pequena escala, apenas para realização de testes, de modo a selecionar as composições mais promissoras. O capítulo 4, correspondente à Fase 2, destina-se à produção de compósitos em maior escala para produção de folha, com objetivo de avaliar a capacidade de termoformação. No capítulo final, intitulado Conclusões e trabalhos futuros, são apresentadas as conclusões derivadas da realização do trabalho, seguidas de algumas sugestões para potenciais pesquisas futuras.

A Figura 1 é referente à metodologia utilizada no decorrer do processo, separado em duas fases, desde a seleção dos materiais, até à obtenção de placas termoformadas.

FASE 1



FASE 2

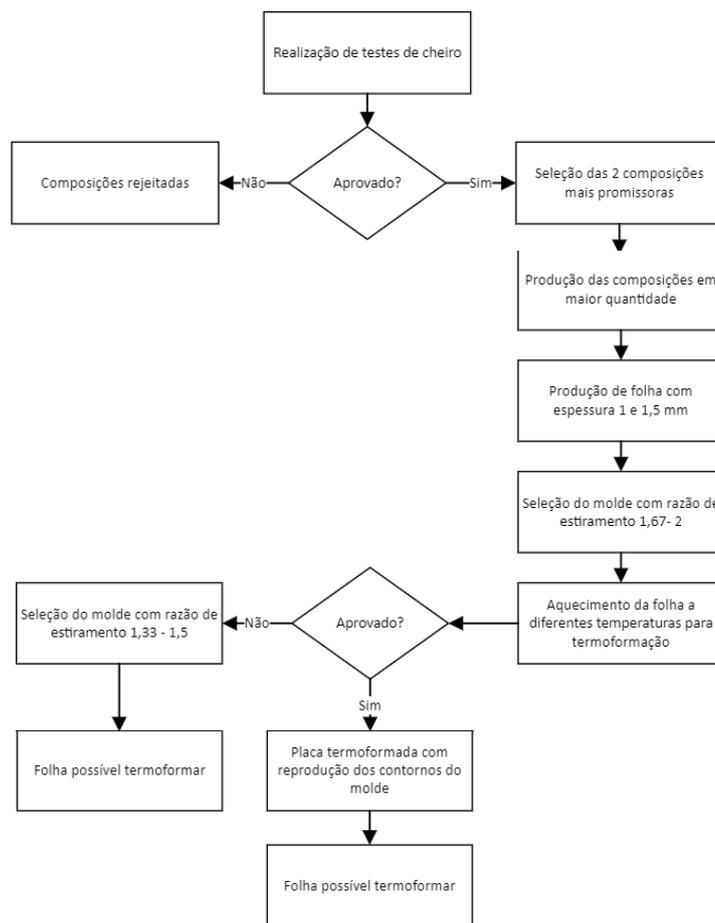


Figura 1 - Metodologia

## 2. ESTADO DE ARTE

### 2.1. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

#### 2.1.1. LARANJA

A laranja, proveniente da laranjeira, é uma fruta cítrica amplamente cultivada em Portugal, aproveitando-se das características climáticas do país, com verões quentes e invernos amenos, além de uma precipitação moderada e solo fértil [7].

Sendo um alimento abundante e frequentemente utilizado na produção de compotas e sumos, gera grandes quantidades de resíduos a partir do descarte das cascas. A casca de laranja é rica em celulose e hemicelulose, pectina, lignina e óleos essenciais e representa cerca de 20% da totalidade do fruto, sendo o resíduo de maior volume e facilidade de aproveitamento na indústria da laranja [8]. Além das cascas existe um desperdício significativo da polpa, do albedo (zona de cor branca localizada entre a casca e o gomo) e das sementes [9]. Algumas das formas de reutilizar este resíduo são:

- Fertilizantes: As cascas de laranja são ricas em nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio que são essenciais ao crescimento saudável das plantas. Ao triturar as cascas e adicioná-las ao solo é possível enriquecê-lo, ajudando a melhorar a sua qualidade e o desenvolvimento das plantas [10];
- Perfumes: As cascas de laranja contêm óleos essenciais que possuem um aroma cítrico característico. Esses óleos podem ser obtidos das cascas e usados na fabricação de perfumes, produtos de limpeza e perfumadores de ambiente [11];
- Outras aplicações: As cascas de laranja têm a capacidade de serem transformadas em objetos funcionais, como candeeiros, produzidos a partir do reaproveitamento da casca [12] e copos moldados por impressão 3D, em que quando laranjas são divididas ao meio as cascas são direcionadas para a base, onde são depositadas. Por meio de processos que envolvem a secagem, moagem e junção de PLA, as cascas são adicionadas ao biopolímero e obtido um compósito. Esse material sofre aquecimento e fusão, sendo transformado num filamento que alimenta uma impressora 3D localizada no interior da máquina [13].

## 2.1.2. CAFÉ

Os grãos de café são originados das sementes presentes no interior dos frutos da planta do café, que faz parte da família *Rubiaceae*, conforme indicado na Tabela 1. Entre as várias espécies distribuídas globalmente, as mais comuns são *a Coffea arabica* e *a Coffea canephora*. O cultivo dessas plantas exige condições específicas de temperatura e humidade, o que as leva a desenvolverem-se em regiões onde as médias mensais de temperatura se mantêm acima dos 18°C durante todo o ano, como no Brasil [14].

Tabela 1 - Proveniência dos grãos de café

	Cafeeiro	Cerejas do café	Grãos de café
Planta do café			
	[15]	[16]	[17]

Portugal, embora não seja um produtor de café verde, tem um foco predominantemente na exportação do produto depois da torra. Uma característica única do café transformado no país é sua menor acidez e aroma mais intenso, resultado de um processo de torra mais prolongado [14].

No decorrer do processo de produção de café verde, mais de 50% do fruto do café não é aproveitado sendo, conseqüentemente, descartado. Esse desaproveitamento inclui a polpa do fruto, as cascas, os grãos de qualidade inferior/defeituosos e a pele prateada [18]. A borra de café, sendo um resíduo gerado em grande quantidade, pode ser reutilizada para criar novos produtos, com destaque para:

- Produção de Biodiesel: A borra de café contém óleos que podem ser transformados em biodiesel por meio do processo de transesterificação. No entanto, devido à quantidade relativamente pequena de óleo presente na casca, é necessário reunir grandes volumes de borra de café para tornar esse processo viável. Isso também depende da composição da borra, incluindo o tipo de grão e o processo de torra [19];
- Geração de Eletricidade: A borra de café contém carbono que pode ser usado para

produzir biogás através da digestão anaeróbica, um processo onde a matéria orgânica é decomposta por microrganismos na ausência de oxigênio. Esse biogás pode ser usado para gerar eletricidade [20];

- Fertilizantes: A borra de café é rica em nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, essenciais para o crescimento das plantas. Quando combinada com outros materiais orgânicos, pode ser usada para enriquecer o solo e melhorar suas propriedades [21];
- Outras aplicações: A borra de café tem sido utilizada de maneiras diversas, incluindo na indústria alimentícia, na produção de palhinhas feitas a partir dela e em adição a polímeros biodegradáveis apropriados para contato com alimentos, como o PLA (ácido polilático) [22]. Além disso, ela é usada na fabricação de utensílios como copos e chávenas [23], contribuindo para o aproveitamento desse resíduo na criação de novos produtos;

## 2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão da literatura, não foram identificados estudos que abordassem a incorporação simultânea de cargas e óleos essenciais, para potencializar o odor, o que pode abrir portas para a criação de produtos potencialmente inovadores. No entanto, diante da falta de referências, surge uma incerteza quanto aos resultados esperados nas propriedades dos compósitos, como o impacto nas características térmicas, mecânicas e reológicas dos materiais, bem como as possíveis interações entre as cargas e os óleos essenciais. A investigação no tema inexplorado representa uma oportunidade para obter resultados valiosos que podem impulsionar o desenvolvimento de materiais inovadores e a criação de novos produtos. Dessa forma, são abordados individualmente a incorporação das cargas e dos óleos essenciais em polímeros.

### 2.2.1. INCORPORAÇÃO DE CARGAS EM POLÍMEROS

Ao longo da literatura é possível encontrar estudos efetuados e respectivos resultados abordando a incorporação de cargas em polímeros, sendo alguns destes compilados na Tabela 2.

*Tabela 2 - Artigos referentes à incorporação de resíduos alimentares em polímeros*

Título	Objetivo	Conclusões	Referência
Valorização da fibra de casca de aveia de resíduo industrial agroalimentar como carga para poli (3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-hexanoato)	Investigar a possibilidade de obter um material compósito de matriz de polímero totalmente de base biológica, através da incorporação de 2% e 8% v/v de fibra de casca de aveia	<b>DSC</b> O valor da Tg mantém-se inalterada com a adição de 2% de carga, sofrendo uma variação de 2°C, com a adição de 8% de carga. A Tf permanece constante com 0% e 8% de carga, aumentando 7°C com 2% de carga. Dadas as variações mínimas nos valores da Tg e Tf, pode considerar-se que não há alteração significativa das mesmas  <b>Tração</b> Ao incorporar 2% de fibra de casca de aveia ao PHBH, o módulo de Young permanece nos 1700 MPa, enquanto com a adição de 8% carga aumentou o valor até aos 1900 MPa, tornando o material mais rígido	[24]

<p><b>Valorização de Resíduos Provenientes de Café Através da Sua Incorporação em Compósitos Poliméricos</b></p>	<p>Avaliar o potencial de produção de mobiliário de esplanada e diversos artigos de utilização única com a utilização de borras de café de 5%, 20% e 40% m/m em PBAT e PBS</p>	<p><b>MFI</b> A adição de carga aumenta o valor do MFI de forma ligeira do PBAT e PBS puro para PBAT e PBS com 5% café. No caso do PBS, com adição de 20% o MFI aumenta de 8 g/10min para 65 g/10min, voltando a diminuir substancialmente aquando da incorporação de 40% de carga</p> <p><b>Tração</b> A rutura no deslocamento é diminuída com a junção de cargas aos polímeros puros. O mesmo comportamento se verifica com a força máxima que diminui com a adição dos resíduos de café</p>	<p>[25]</p>
<p><b>Casca de amendoim de resíduos agrícolas como carga sustentável para fabricação de biocompósitos de PA6</b></p>	<p>Procurar reforços de base natural que melhorem a biodegradação dos plásticos mantendo as suas propriedades térmicas, através da incorporação de 2%, 10%, 15% e 20% m/m de casca</p>	<p><b>DSC</b> A adição de carga faz diminuir a Tg de 38°C para 30°C e a Tf de 204°C para 171°C, sendo essa diminuição mais acentuada na Tf</p> <p><b>TGA</b> Biocompósitos com 2% e 10% de carga mostram perdas de massa semelhantes à da PA6. A incorporação de 15% e 20% afeta as decomposições térmica, a degradação inicia mais rápido</p>	<p>[26]</p>
<p><b>Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno com casca de banana</b></p>	<p>Estudar a interação da fibra da casca de banana com o PP em proporções de adição de 5%, 10% e 15%</p>	<p><b>TGA</b> Verifica-se um aumento da estabilidade térmica do material aquando da incorporação de maiores quantidades de carga.</p> <p><b>Tração</b> A adição de 5% e 10% de carga ao PP puro faz aumentar a tensão de rutura e diminuir a deformação. Comportamento contrário acontece à tensão de rutura com a adição de 15% de casca de banana, que diminui ligeiramente, mantendo a diminuição da deformação</p>	<p>[27]</p>
<p><b>Caracterização de compósitos de PP reciclado e fibra de coco</b></p>	<p>Minimizar impactos ambientais negativos com o desenvolvimento de compósitos que reaproveitem resíduos em 10%, 15%, 20% e 25% m/m</p>	<p><b>MFI</b> Do PP puro para a composição com PP puro e fibra de coco, o valor do MFI diminui. À medida que a concentração de carga aumenta, o índice de fluidez também aumenta, sendo esse aumento quase insignificante</p>	<p>[28]</p>

		<b>Tração</b> A resistência à tração é aumentada quando se aumenta progressivamente a quantidade de fibra de coco. Esta adição permite também um aumento no alongamento à ruptura	
--	--	--	--

Em termos gerais, o método de preparação da carga para incorporação no polímero segue um padrão semelhante nos artigos apresentados na Tabela 2. Num estudo específico, “Valorização da fibra de casca de aveia de resíduo industrial agroalimentar como carga para poli (3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-hexanoato)” [25], realizado por Giubilini et al., foi investigado o impacto da adição de fibra de casca de aveia, um resíduo agroalimentar, num polímero biodegradável. Para isso, foram formuladas composições de PHBH, PHBH com 2% de fibra de casca de aveia e PHBH com 8% de fibra de casca de aveia m/m. Os grânulos do polímero foram submetidos a uma secagem na estufa a 85°C e, posteriormente, misturados manualmente com o pó de casca de aveia, alcançando-se uma homogeneização mais completa numa extrusora de duplo fuso co-rotativa.

A incorporação de resíduos surge como uma solução economicamente vantajosa mas também promissora para atenuar desperdícios, revelando-se ambientalmente favorável e permitindo uma economia circular. Através dessa abordagem, podem-se explorar os resíduos de forma sustentável, transformando-os em recursos de valor. Pela Tabela 2 verifica-se que as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos compósitos com resíduos são notavelmente semelhantes às do polímero puro, o que indicia a possibilidade de incorporação desses materiais de forma eficaz em novas aplicações, sem comprometer a sua qualidade e desempenho. Além da redução do impacto ambiental negativo, esta alternativa abre portas para a inovação tecnológica.. economia circular

### 2.2.2. INCORPORAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS EM POLÍMEROS

Tal como a incorporação de cargas em polímeros, na literatura são encontrados estudos detalhados e seus resultados relacionados à introdução de óleos essenciais em polímeros. Na Tabela 3 encontram-se referenciados alguns dos artigos relativos a essa adição.

Tabela 3 - Artigos referentes à incorporação de óleos essenciais em polímeros

Título	Objetivo	Conclusões	Referência
<p>Efeito do óleo essencial de tomilho nas propriedades do poli (butileno adipato co - tereftalato)</p>	<p>Criar a oportunidade de um polímero biodegradável poder ser utilizado para fabricação de embalagens ativas onde são incorporadas quantidades de óleo se 1%, 2%, 5%, 10%, 15% e 20% m/m</p>	<p><b>DSC</b> A <math>T_f</math> permanece praticamente inalterada aquando da adição do óleo de tomilho, uma vez que as temperaturas diferentes em apenas 2°C</p> <p><b>TGA</b> Verifica-se o mesmo padrão de degradação do PBAT e PBAT com óleo, verificando-se estabilidade térmica até aos 350°C</p> <p><b>Tração</b> A tensão máxima diminui com 1%, 2% e 15%, sendo esta diminuição mais acentuada para os 15%. O módulo de elasticidade sofre também uma redução aquando da incorporação de 10% a 20%</p>	<p>[29]</p>
<p>Óleos essenciais de canela e gengibre para melhorar propriedades nos filmes de quitosano-carboximetilcelulose</p>	<p>Determinar o efeito da incorporação de óleos essenciais distintos em percentagens distintas nas propriedades dos filmes Incorporação do óleo essencial de canela 4,4; 8,8 e 13,2% m/m e de gengibre em 3,5; 7,0 e 10,6% m/m</p>	<p><b>TGA</b> Apesar das curvas de degradação seguirem o mesmo padrão, a adição de diferentes óleos provoca diferença na estabilidade térmica. Para o caso da canela, esta diminui com o seu aumento. E para o caso do gengibre, quando maior a quantidade de óleo, mais estabilidade</p> <p><b>Tração</b> A resistência à tração diminui com a adição dos óleos essenciais de canela e gengibre, diminuindo de forma mais acentuada com o óleo de gengibre. O alongamento à rutura aumenta com o aumento da quantidade de óleo, sendo mais notório no caso do de canela</p>	<p>[30]</p>
<p>Atividade antibacteriana, propriedades óticas, mecânicas e de barreira de filmes de amido de milho contendo óleo essencial de laranja</p>	<p>Avaliar a incorporação do óleo essencial de laranja em 0,3; 0,5 e 0,7 <math>\mu\text{L/g}</math> nas propriedades do amido de milho em quantidade</p>	<p><b>Tração</b> Diminuição da resistência à tração e aumento do alongamento à rutura quando se adiciona óleo essencial de laranja ao amido de milho. Verifica-se uma redução significativa, de cerca de 65% para 15%, no alongamento à</p>	<p>[31]</p>

		ruptura na passagem de 0 para 0,7 $\mu\text{L/g}$ de óleo essencial	
<b>Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de quitosano contendo dois óleos essenciais</b>	Desenvolver um filme antimicrobiano-antioxidante baseado em quitosano com incorporação de 10%, 20% e 30% m/m de dois óleos essenciais (óleo essencial de citronela e óleo essencial de cedro)	<p><b>DSC</b></p> <p>Com 10% m/m não se verificaram mudanças substanciais, ao passo que o pico endotérmico tendeu a se deslocar para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de óleo para 30%</p> <p><b>TGA</b></p> <p>Degradação do quitosano ocorre em 3 estágios, enquanto a degradação das composições contendo óleo ocorrem em 5 etapas</p> <p><b>Tração</b></p> <p>A resistência à tração diminui com o aumento de 10% para 30% de qualquer um dos óleos, enquanto o alongamento à ruptura aumenta com a adição de 10% e 20%, sofrendo uma diminuição substancial aquando da incorporação de 30%</p>	[32]

A técnica mais utilizada para adição de óleo essencial ao polímero é o “Solution Casting”, que consiste num material que é dissolvido num solvente adequado para formar uma solução. A mistura é vertida num molde e, em seguida, o solvente é deixado evaporar, libertando a estrutura sólida com os compostos incorporados [33]. Neste projeto, os óleos essenciais foram adicionados às cargas de forma manual, com o auxílio de uma colher, sendo posteriormente incorporados nos polímeros utilizando a extrusora.

A adição de óleos essenciais ao polímero representa um avanço tecnológico, uma vez que não apenas preserva as propriedades originais do material, mas também abre um vasto horizonte para a criação de produtos inovadores. Estes óleos, além de características aromáticas, promovem funcionalidades essenciais, como propriedades antibacterianas e antimicrobianas, atributo que não só aprimora a qualidade do produto, mas também oferece soluções inovadoras para a indústria alimentícia. A formação de embalagens ativas, capazes de proteger os alimentos de maneira natural e eficaz, representa um avanço significativo no campo da conservação de alimentos. Assim, além de prolongar a vida útil dos produtos, essas embalagens contribuem

também para a segurança alimentar, impedindo o crescimento de microrganismos prejudiciais e bactérias.

Na revisão da literatura, não foram identificados estudos que abordassem a incorporação simultânea de cargas e óleos essenciais, para potencializar o odor, o que pode abrir portas para a criação de produtos potencialmente inovadores. No entanto, diante da falta de referências, surge uma incerteza quanto aos resultados esperados nas propriedades dos compósitos, como o impacto nas características térmicas, mecânicas e reológicas dos materiais, bem como as possíveis interações entre as cargas e os óleos essenciais. Dessa forma, a investigação no tema inexplorado representa uma oportunidade para obter resultados valiosos que podem impulsionar o desenvolvimento de materiais inovadores e a criação de novos produtos.

### **2.3. TERMOFORMAÇÃO E TERMOFORMABILIDADES**

A termoformação é uma das técnicas de moldação de polímeros mais utilizadas na indústria da embalagem. O processo ocorre por etapas iniciando com a colocação de uma folha, se possível, de espessura uniforme no equipamento, seguida do respetivo aquecimento usando calor por radiação, condução ou convecção. É aplicada pressão de ar, pressão de vácuo ou com auxílio de dispositivos mecânicos para que a folha reproduza os contornos do molde. Para evitar deformações, a folha é arrefecida no molde que contem um circuito de água para controlo da temperatura. Por fim, a folha é extraída e, se necessário, são realizados cortes ou aparos para remover excessos de material tendo em conta a utilização da peça [34]. Apresenta vantagens como a simplicidade da técnica, baixo custo dos moldes e simplicidade dos mesmos, possível obtenção de materiais multi camadas e mono camadas [35], ciclos de processamento rápidos, e versatilidade no tamanho das peças [36].

Com a incorporação de cargas, como casca de laranja e borra de café, o processo de termoformação pode tornar-se mais desafiador devido à rigidez que essas cargas podem apresentar. A presença de partículas com diferentes tamanhos e densidades afeta a homogeneidade da mistura, resultando numa distribuição não uniforme. Além disso, a adição de cargas pode alterar as propriedades mecânicas do material, tornando-o mais rígido ou mais flexível, o que também pode dificultar o processo.

A adição de óleos essenciais pode também influenciar o processo de termoformação. Estes podem funcionar como plasticizantes, tendo de haver alguma compatibilidade entre ambos para evitar que o óleo migre para a superfície de forma excessiva. Ao terem função plasticizante alteram o valor da Tg do material, sendo que essa mudança pode afetar a viscosidade e a resistência ao escoamento do material durante o processo de termoformação. Além disso, a incorporação de óleos essenciais pode modificar as propriedades mecânicas do polímero, como a resistência à tração [37]. Dessa forma, é necessário ter atenção ao utilizar uma composição com polímero e óleos essenciais de forma a garantir que a compatibilidade e o efeito sobre as propriedades mecânicas sejam devidamente considerados para o sucesso do processo de termoformação.

## 2.4. AVALIAÇÃO DA PROPENSÃO DE CHEIRO

Para avaliar a libertação e intensidade do odor ao longo de um determinado período, as indústrias empregam escalas que permitem essa avaliação por meio de um grupo de avaliadores altamente especializados. Escalas de intensidade de aroma, reconhecidas internacionalmente, são usadas para classificar o odor, podendo variar em diferentes pontuações para a mesma classificação, de acordo com as necessidades da indústria.

Num exemplo de escala de intensidade, seguindo a escala de intensidade de odor padrão alemão VDI 3940, os avaliadores atribuem valores de 0 a 6 para representar a intensidade do aroma percebido. "Ausência de aroma" indica completa falta de cheiro, enquanto "Muito fraco" aponta para um aroma extremamente subtil. Conforme os números aumentam, a intensidade do aroma também aumenta, culminando em "Extremamente forte", quando o aroma é notável [38]. A escala de intensidade de aroma é a seguinte:

0 = Ausência de aroma

1 = Muito fraco

2 = Fraco

3 = Moderado

4 = Forte

5 = Muito forte

6 = Extremamente forte

As escalas de intensidade de aroma são vulgarmente usadas em várias indústrias onde a percepção e avaliação de aromas são importantes como Indústria alimentícia, em bebidas, como vinho e cervejas, cosméticos, como cremes e sabonetes e em produtos de limpeza. Para cada uma dessas indústrias são necessários avaliadores treinados de forma a garantir que os resultados sejam confiáveis, válidos e consistentes, reduzindo variações causadas por fatores individuais.

### 3. FASE 1 – PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS

#### 3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – FASE 1

##### 3.1.1. MATERIAIS

Neste estudo, foi selecionado o biopolímero da gama Inzea da Nurel, o F38, que consiste num ácido polilático rígido (PLA) de origem biológica e biodegradável. A escolha deste polímero surgiu pelos bons resultados obtidos no processo de termoformação realizado em estudos anteriores. Na Tabela 4 encontra-se as propriedades mais relevantes referentes a este material e no Anexo 1 a respetiva ficha técnica.

*Tabela 4 - Propriedades do biopolímero F38*

Módulo de Young 2300 MPa
Deformação à rutura 20%
Tensão de rutura 46 MPa
155°C < Temperatura de fusão < 170°C
Biodegradável e bio-based
> 70% de conteúdo de base biológica
Compostável industrialmente
Aprovado para contacto alimentar

Como resíduos agroalimentares foram utilizadas cascas de laranja e borras de café, uma vez que são gerados em grande quantidade e contém óleos essenciais na sua composição. As cascas de laranja foram obtidas dos bares localizados na Universidade do Minho, em Azurém, sendo provenientes dos restos de sumos produzidos e recolhidas de casa, resultantes da sua remoção para consumo. As borras de café foram recolhidas dos estabelecimentos Meltino e tratadas adequadamente.

Com o intuito de avaliar o potencial da adição de óleos essenciais em biopolímeros foi necessário analisar os produtos existentes no mercado e efetuar uma pré-seleção. Na Tabela 5 encontram-se alguns dos aromas disponíveis online, da marca Gran Velada, que comercializa

produtos para uso em perfumes, velas, sabões, cremes, purificadores de ar e cosméticos. A Gran Velada foi a selecionada, uma vez que todos os produtos se encontravam disponíveis no momento da encomenda, a um custo relativamente acessível e entrega no prazo de uma semana. Na Tabela 5 são apresentados o ponto de ebulição em graus Celsius e os principais constituintes do produto. Alguns dos óleos apresentados não têm a sua composição descrita por esta não ser disponibilizada pela marca.

*Tabela 5 - Lista de óleos essenciais Grand Velada*

Nome	Ponto de ebulição (°C)	Componentes
Essência aromática Black Citrus	71	Notas de saída: Laranja   Canela   Gengibre Notas de coração: Cravo   Gengibre   Pomelo Notas de base: Almíscar branco   Canela   Fava tonka
Óleo essencial Laranja	51	-
Óleo essencial Tangerina	52	-
Essência aromática Manga Mandarina	95	Notas de saída: Limão espremido na hora   Pêssego branco   Tangerina Notas de coração: Manga   Cana-de-açúcar   Mandarin Notas de base: Âmbar dourado   Baunilha clara
Essência aromática Tangerina	56	Notas de saída: Laranja   Tangerina   Toranja Notas de coração: Limão   Tangerina   Laranja amarga   Mirtilo Notas de base: Tangerina   Toranja
Essência aromática Flor de laranjeira	-	Notas de saída: Cítrico   fresco   Laranja Notas de coração: Verde   Floral Notas de base: Seco
Essência Tangerine musk	80	Notas de saída: Tangerina   Laranja   Limão Notas de coração: Ambrox   Cedro   Flores brancas Notas de base: Almíscar   Baunilha   Âmbar   Fava tonka
Recarga de mikados Tangerine Musk	-	Notas de saída: Tangerina   Laranja   Limão Notas de coração: Ambrox   Cedro   Flores brancas Notas de base: Almíscar   Baunilha   Âmbar   Fava tonka
Essência Flower Citrus para perfume	> 62	Notas de saída: Citrinos   Notas verdes   Tangerina   Frésia   Sálvia Notas de coração: Lírio   Cravo   Violeta   Jasmim   Calêndula   Lírio do vale   Rosa   Narciso Notas de base: Sândalo   Âmbar   Patchouli   Almíscar   Heliotrópio
Essência Musk Flower para perfume	> 80	Notas de saída: Flor de laranjeira   Tangerina   Flor de cato   Bergamota Notas de coração: Camélia branca   Lírio   Gardênia

		Frésia   Jasmim   Rosa   Lírio do vale   Peônia Notas de base: Sândalo   Almíscar
Essência de perfume Oranger Must BB	> 80	Suaves notas cítricas e florais
Essência aromática Toranja Rosa	56	Notas de saída: Toranja   Laranja Notas de coração: Toranja   Tangerina Notas de fundo: Toranja   Almíscar   Floral
Essência Café Extra	> 62	-
Essência aromática Café	118	-

O critério de escolha baseou-se, primeiramente, no ponto de ebulição, que deveria ser o maior possível para minimizar a volatilização prematura durante a preparação dos compósitos e, de seguida, nos componentes que deveriam aproximar o cheiro ao desejado. De entre as opções apresentadas foram selecionados três óleos essenciais, sendo eles essência *Tangerine Musk*, essência de perfumes *Oranger Must BB* e essência aromática *Café*, como presente na Figura 2. Adquiriram-se duas fragrâncias de laranja de modo a selecionar aquela que mais remetia ao odor pretendido.



Figura 2 - Óleos essenciais selecionados

### 3.1.2. PREPARAÇÃO DAS CARGAS

#### 3.1.2.1. CASCAS DE LARANJA

As casca de laranja foram tratadas de cinco formas diferentes, representadas nas Figura 3 a Figura 7, de modo a compreender qual o método que permitia uma obtenção de pó mais facilitada,

se o processo for feito industrialmente. Na Figura 3 é mostrada a casca ainda fresca, seguida do resultado após permanência na estufa Binder durante um período de aproximadamente 12 h a 65°C. Após seca foi triturada utilizando um liquidificador até se obter um granulado de pequena dimensão, sendo de seguida peneirado para garantir uma distribuição de tamanho reduzida. A diferença entre os casos estudados nas Figura 3 e Figura 4, reside na origem e estado da casca de laranja. No caso de tratamento 1, o resíduo foi obtido de laranjas consumidas pelo consumidor final em que todo o interior da casca é retirada, enquanto no caso de tratamento 2, as laranjas foram utilizadas para produção de sumo e toda a polpa, parte utilizada para consumo, foi retirada com auxílio de uma colher. No caso de tratamento 3, as laranjas foram colocadas na estufa com a polpa (parte comestível da laranja), tal como retiradas das máquinas de produção de sumo, colocadas na estufa, trituradas e peneiradas.

#### Caso 1



*Figura 3 - Caso de tratamento 1*

#### Caso 2



*Figura 4 - Caso de tratamento 2*

### Caso 3



*Figura 5 - Caso de tratamento 3*

Nas Figura 6 e Figura 7, o tratamento das cargas foi alterado, sendo que a casca fresca foi moída com o auxílio de uma picadora de carne manual e posteriormente seca na estufa Binder a 65°C por aproximadamente 12 h. Após ser retirada da estufa foi triturada no liquidificador e peneirada para obtenção de um pó fino. No caso de tratamento 4 foi utilizada casca de laranja sem polpa e no caso 5 com polpa, seguindo-se o mesmo procedimento.

### Caso 4



*Figura 6 - Caso de tratamento 4*

## Caso 5



*Figura 7 - Caso de tratamento 5*

Após a avaliação de todas as etapas desde a recolha até a obtenção do pó, foram compilados na Tabela 6 os parâmetros mais cruciais a serem considerados durante o processo. Estes critérios abrangem o potencial de reutilização, a facilidade de secagem, de trituração, de tratamento, de obtenção do pó e da carga, sendo os últimos considerados mais relevantes e por isso, com mais importância na soma total. Cada um desses fatores foi analisado e pontuado numa escala de 1 a 5, na qual 1 indica o desempenho mais fraco e 5 o desempenho mais alto. Os critérios avaliados foram os seguintes:

- **Obtenção da carga:** Relacionado com a facilidade com que se obtém a carga;
- **Reaproveitamento:** Relacionado com o aproveitamento da carga tal e qual como é recolhida do estabelecimento;
- **Facilidade de secagem:** Relacionado com o estado da carga após um certo período de tempo na estufa;
- **Facilidade de tritura:** Relacionado com a obtenção de grânulos de pequena dimensão de forma mais rápida;
- **Facilidade de tratamento:** Relacionado com o número de etapas até conclusão do processo;
- **Facilidade de obtenção de pó:** Relacionado com a quantidade de pó que se obtém analisando a mesma quantia de grânulos;

Tabela 6 - Critérios de seleção do caso de tratamento casca de laranja

Importância	(x2)	(x1)	(x1)	(x1)	(x2)	
Critérios	Obtenção de carga	Reaproveitamento	Secagem	Tritura	Obtenção de pó	Pontuação total
Casos						
1	3	4	5	5	4	28
2	5	3	4	5	4	30
3	5	5	2	1	1	20
4	5	3	4	5	3	28
5	5	5	2	5	3	28

Pela análise da Tabela 6 pôde concluir-se que a abordagem mais eficiente em termos de tratamento é a representada pelo caso 2, já que a soma total de pontuações atinge o valor mais alto, 30 pontos. Por outro lado, o caso 3 destaca-se de forma desfavorável devido à sua trituração significativamente mais desafiadora em comparação com os outros casos, bem como pela dificuldade em obter um pó de textura fina. A presença de polpa e albedo, parte branca do interior da laranja, adiciona textura e consistência às cascas, tornando-as mais densas e fibrosas, o que dificultou o processo. Enquanto isso, os restantes casos apresentam pontuações idênticas, tornando-os comparáveis entre si. Diante desta análise, o caso 2 aparece como a escolha preferencial para o tratamento das cascas de laranja, dada sua proeminência em termos de pontuação total em relação aos demais casos.

### 3.1.2.2. CAFÉ

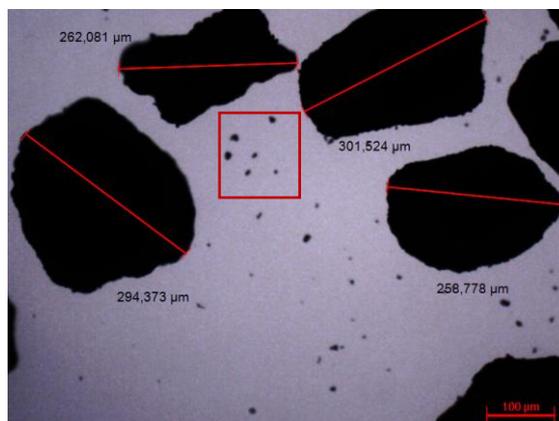
As borras de café já se encontravam devidamente tratadas para utilização, tendo sido recolhidas de estabelecimentos da Meltino, secas na estufa Binder, sendo posteriormente peneiradas, para eliminar partículas de maior dimensão e obter um pó fino e uniforme. A Figura 8 representa a borra de café após a peneira.



*Figura 8 - Borra de café*

### 3.1.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS

Com o intuito de caracterizar as partículas resultantes da trituração das casca de laranja, antes da peneira, foi utilizado o microscópio de transmissão Olympus. Os fragmentos foram colocados sob uma lamela de vidro e analisados com uma ampliação da objetiva de 2x. As linhas a vermelho correspondem à medição das partículas sendo o valor apresentado ao lado.

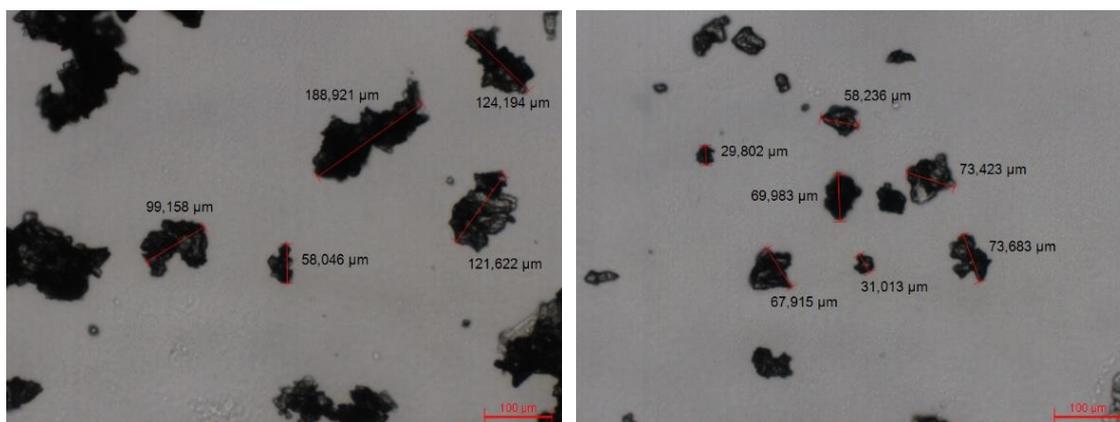


*Figura 9 - Dimensões partículas de laranja antes da peneira*

Pela análise da Figura 9 observa-se uma distribuição de tamanhos alargada, tendo a partícula de menor dimensão 258,8  $\mu\text{m}$  e a de maior dimensão 301,5  $\mu\text{m}$ . A dimensão média foi de 279,2  $\mu\text{m}$ , sendo o desvio padrão de 19,0  $\mu\text{m}$ . De salientar que se verifica a existência de grânulos, como assinalado na Figura 9 a vermelho, com dimensão bastante inferior à média apresentada, o que seria de esperar.

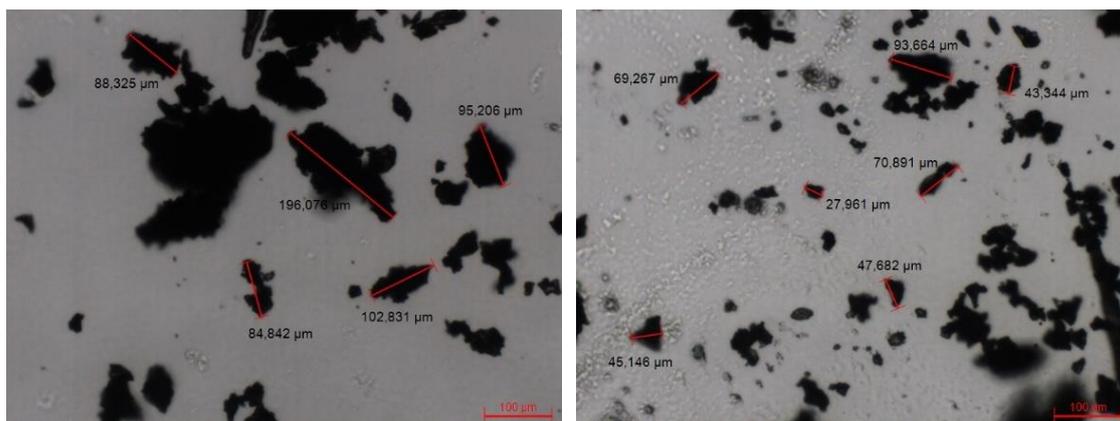
Uma vez que a carga a ser utilizada depois da tritura foi peneirada, observou-se de igual modo as partículas obtidas para obter uma dimensão média aproximada. Foi utilizado o microscópio de transmissão Olympus, com ampliação da objetiva de 10x. O pó de casca de laranja, assim como o pó de café, foi previamente misturado com algumas gotas de acetona e colocado sob a lamela com o intuito de fixar as partículas e impedir que elas se movessem. A acetona, quando aplicada à amostra, permite dispersar uniformemente as partículas na lâmina de observação, de modo a evitar aglomerações e facilitando a análise das partículas. No entanto, pode propiciar a deterioração da carga se exposta durante um maior período de tempo.

Na Figura 10, relativa à dimensão das partículas de laranja depois da peneira, foi possível verificar que o tamanho das partículas analisadas variou entre  $29,8 \mu\text{m}$  e  $188,9 \mu\text{m}$ , sendo o tamanho médio de  $83 \mu\text{m}$  e o desvio-padrão de  $42,8 \mu\text{m}$ . A partícula de maior dimensão pode ser resultado da agregação de material, ou sua sobreposição, verificando-se também uma irregularidade na forma das partículas.



*Figura 10 - Dimensões partículas laranja depois da peneira*

Na Figura 11, referente à dimensão das partículas de café depois da peneira, é apresentada uma média de distribuição de tamanhos correspondente a  $80,4 \mu\text{m}$  e um desvio-padrão de  $41,8 \mu\text{m}$ , denotando igualmente uma diferença considerável de tamanho entre partículas, uma vez que a partícula de maior dimensão tem cerca de  $196,1 \mu\text{m}$  e a de menor dimensão  $28,0 \mu\text{m}$ .



*Figura 11 - Dimensões partículas café depois da peneira*

De acordo com as observações realizadas, foi evidente uma notável redução nas dimensões das partículas, cerca de 3 vezes menor, aquando da passagem do estado de grãos para o estado de pó fino, no caso da laranja, utilizando uma peneira. Assim foi demonstrada a eficácia do processo de peneira na fragmentação e redução das partículas de tamanho inicialmente mais grosseiro, transformando-as em partículas de menor escala e granularidade. Quando comparadas as dimensões médias das partículas de pó de laranja e pó de café pode verificar-se que são semelhantes sendo de  $83,0 \mu\text{m}$  e  $80,4 \mu\text{m}$ , respetivamente. Essa transformação significativa nas dimensões das partículas é fundamental para diversas aplicações práticas, uma vez que o pó fino resultante pode ser mais facilmente incorporado em formulações de produtos e utilizados em processos de fabricação que requerem partículas finas e uniformes. Essa diminuição de tamanho pode também auxiliar a melhorar a dispersão do material.

### **3.1.4. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS**

#### **3.1.4.1. INCORPORAÇÃO DA CARGA AO BIOPOLÍMERO**

De modo a definir a percentagem de carga a adicionar ao polímero foram utilizados dois grades do biopolímero F38 da Nurel, um apropriado para extrusão e outro para injeção. Este estudo foi apenas realizado para a composição com o pó de casca de laranja, sem adição de qualquer quantidade de óleo.

Para se obter uma mistura homogénea, e uma vez que a produção foi feita em escala reduzida, apenas para utilização do material em testes de caracterização, foi utilizada a microextrusora duplo

fuso (Xplore) co-rotativa de parafusos cónicos verticais, Figura 12, disponível no PIEP. O diâmetro da fieira selecionado foi de 3 mm, a rotação dos parafusos de 50 rpm e a temperatura do fundido igual a 155°C. A composição foi misturada pelos parafusos cónicos por aproximadamente 20 s. A extrusora apenas permite a introdução de 10 g de material sendo assim necessário repetir o processo até se obter a quantidade pretendida. Foram definidas percentagens de incorporação de carga de 10%, 20%, 30% e 40%, para cada grade.

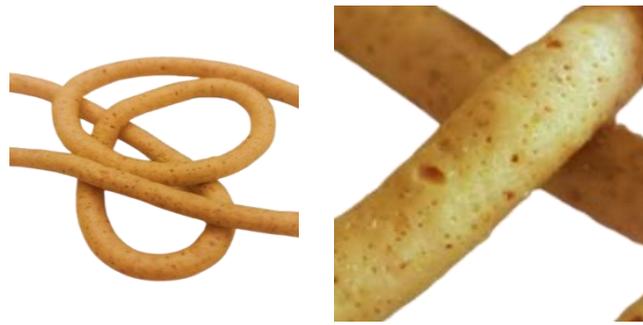


*Figura 12 - Micro-extrusora duplo fuso (Xplore) co-rotativa*

Na Figura 13 é apresentada a superfície do extrudido utilizando o grade de extrusão em percentagens de incorporação entre 10% e 40%. A imagem à esquerda corresponde ao extrudido e a direita à ampliação de uma certa parte, de modo a observar-se melhor a superfície.



10%



20%



30%



40%

*Figura 13 - Percentagens de incorporação de carga (Grade extrusão)*

Pela análise da Figura 13 verificou-se que a adição de 30% e 40% de carga ao biopolímero, o extrudado ficou bastante poroso e, por esse motivo, essas composições foram rejeitadas. As composições restantes, 10% e 20%, poderiam ser utilizadas, sendo que a selecionada foi de 20% por apresentar maior percentagem de carga, ou seja, maior reaproveitamento de desperdício no produto final e menor quantidade de polímero utilizado.

Na Figura 14 encontram-se os extrudados obtidos pela mistura de polímero com a carga, pó de casca de laranja, em percentagens de 10%, 20%, 30% e 40%, respectivamente, utilizando o grade de injeção.



10%



20%



30%



40%

*Figura 14 - Percentagens de incorporação de carga (Grade injeção)*

Todos os extrudidos representados na Figura 14 apresentaram-se muito porosos e, por isso, todas as composições utilizando o grade para injeção foram descartadas. Tal pode ter ocorrido, pelo facto que o grade de injeção ter uma viscosidade superior ao de extrusão e, por isso, ter uma menor capacidade de penetrar e preencher espaços vazios, resultando numa estrutura mais porosa.

Assim sendo, o grade de extrusão foi o selecionado para a preparação das misturas, sendo que as composições validadas para os ensaios apresentadas na Tabela 7.

O mesmo procedimento não foi testado para a composição de café, uma vez que se pretendia que as misturas com ambas as cargas tivessem equivalente percentagem de incorporação.

*Tabela 7 - Composições preparadas e validadas*

<b>Carga</b>	<b>Quantidade de carga utilizada (%)</b>	<b>Condição</b>
Casca de laranja	10	Descartada
	20	Validada
	30	Descartada
	40	Descartada
Borra de café	20	Validada

#### **3.1.4.2. INCORPORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NA CARGA**

Após a preparação das cargas, cascas de laranja e borras de café, e da seleção dos óleos essenciais a serem utilizados foram definidas percentagem de 5, 10, 20 e 30% a incorporar de óleo essencial nas cargas selecionadas, sob os 20% de carga já definidos anteriormente.

De modo a verificar a capacidade de retenção dos óleos por parte das cargas, foi elaborada uma mistura manual da carga de laranja com o óleo essencial, colocação dos dois componentes num recipiente e mistura com recurso a uma colher, e colocada em papel absorvente, em igual quantidade e numa mesma área, e analisada após 7h, Figura 15. O teste foi realizado individualmente para cada óleo essencial escolhido. Observaram-se resultados semelhantes para todos, sendo apenas o resultado do óleo essencial *Oranger Must BB* apresentado.

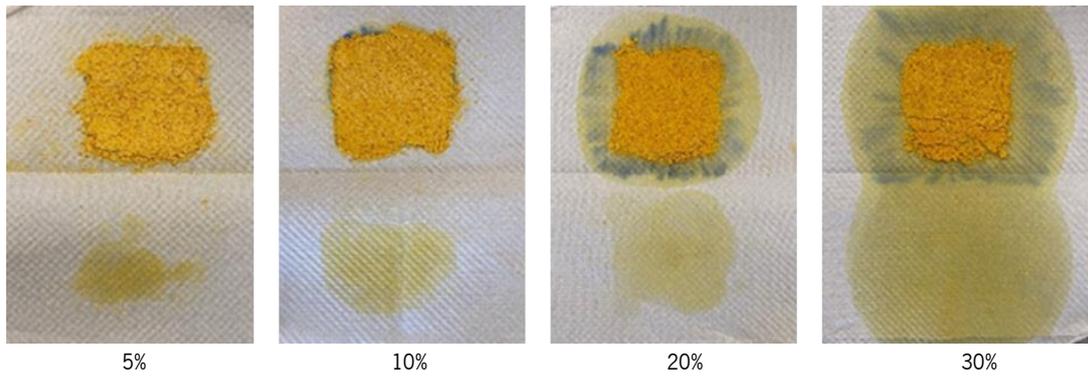
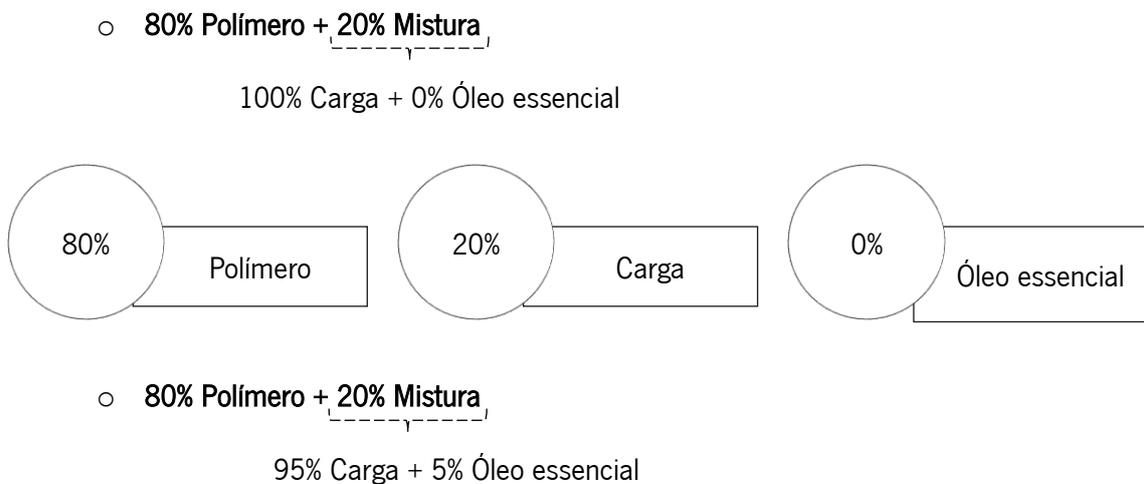
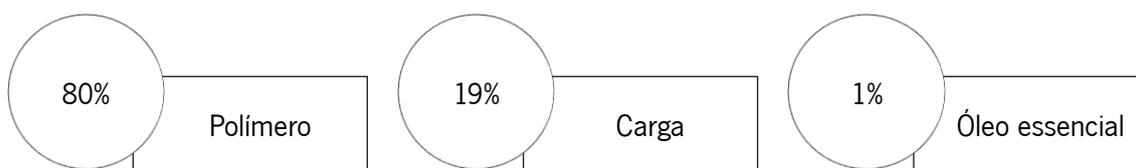


Figura 15 - Incorporação de óleo após 7h

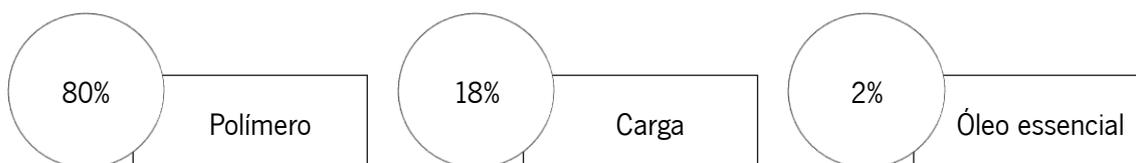
Analisando a Figura 15 verificou-se que há uma grande libertação de óleo essencial na mistura contendo 30% de incorporação, uma vez que parte deste não fica retido na carga. Por esse motivo, a composição foi descartada, sendo apenas utilizadas nas misturas as restantes quantidades. Apesar da mistura que contém 20% apresentar também uma libertação considerável foi definida como máximo de incorporação, dado que durante o processamento parte do óleo pode evaporar com a temperatura, salvaguardando-se uma quantidade de óleo suficiente para libertação de odor.

Após testadas diferentes percentagens de carga e de óleo essencial, verifica-se que todas as composições são compostas por 80% de polímero e 20% de uma mistura. Da fração de 20%, a adição de 5%, 10% e 20% representam as percentagens de óleo essencial com diferentes fragrâncias. Assim sendo, as composições testadas são apresentadas na Figura 16.





- **80% Polímero + 20% Mistura**,  
90% Carga + 10% Óleo essencial



- **80% Polímero + 20% Mistura**,  
80% Carga + 20% Óleo essencial

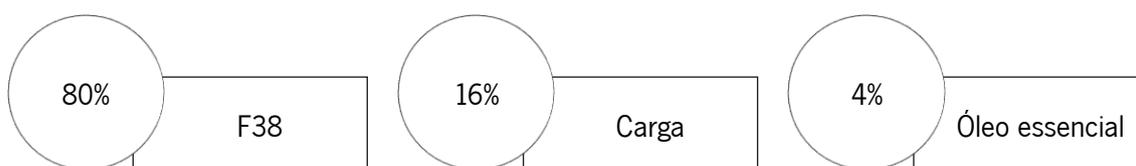


Figura 16 - Composições testadas

Nas formulações foram utilizadas como cargas, casca de laranja e borra de café, os óleos essenciais *Oranger Must BB*, *Tangerine Muske* e *Café*, sendo que para facilitar a referência ao longo do documento foram criadas abreviações para as composições, presentes na Tabela 8.

Tabela 8 - Abreviação composições efetuadas

Carga	Composições	Incorporação de material (%)	Abreviação
-	Biopolímero	100	F38
Casca de laranja	Biopolímero	80	F38_CL20
	Casca de laranja	20	

	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	19	F38_CL19_OM1
	<i>Oranger Must BB</i>	1	
	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	18	F38_CL18_OM2
	<i>Oranger Must BB</i>	2	
	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	16	F38_CL16_OM4
	<i>Oranger Must BB</i>	4	
	Casca de laranja	80	CL80_OM20
	<i>Oranger Must BB</i>	20	
	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	19	F38_CL19_TM1
	<i>Tangerine Musk</i>	1	
	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	18	F38_CL18_TM2
	<i>Tangerine Musk</i>	2	
	Biopolímero	80	
	Casca de laranja	16	F38_CL16_TM4
	<i>Tangerine Musk</i>	4	
	Casca de laranja	80	CL80_TM20
	<i>Tangerine Musk</i>	20	
Borra de café	Biopolímero	80	F38_BC20
	Borra de café	20	
	Biopolímero	80	F38_BC19_C1

Borra de café	19	
<i>Café</i>	1	
Biopolímero	80	
Borra de café	18	F38_BC18_C2
<i>Café</i>	2	
Biopolímero	80	
Borra de café	16	F38_BC16_C4
<i>Café</i>	4	
Borra de café	80	
<i>Café</i>	20	BC80_C20

Todas as composições foram produzidas com o uso da micro-extrusora duplo fuso (Xplore) co-rotativa de parafusos cónicos verticais, Figura 12, com as condições de processamento referidas anteriormente.

### 3.1.5. GRANULAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Na continuidade do processo de produção, após obter os compósitos utilizando a microextrusora duplo fuso (Xplore) co-rotativa, foi necessário granular esses materiais para a produção de discos, utilizados nos testes de cheiro, para a obtenção de provetes, necessários para os ensaios de tração e para a realização dos ensaios de caracterização. Esta etapa foi essencial para reduzir a granulometria do material, sendo utilizado o moinho Grindo, Figura 17.



*Figura 17 - Moinho Grindo*

Na Figura 18 é possível observar o aspeto do extrudido antes e depois da granulação, verificando-se uma redução considerável do tamanho do mesmo. O caso apresentado é referente ao caso da laranja, sendo que o do café apresenta o mesmo aspeto, mas de cor mais escura.



*Figura 18 - Extrudido antes da moagem | depois da moagem*

### **3.1.6. INJEÇÃO DE PROVETES**

Após a etapa de granulação procedeu-se à obtenção de provetes, na injetora Boy 22A, para a realização de ensaios de tração, que permitem obter informações relativamente à tensão máxima, módulo de elasticidade e deformação à rutura. Foram produzidos 10 corpos de prova para cada composição. Os mesmos foram injetados a duas temperaturas, de modo a determinar o efeito desta nas propriedades mecânicas.

As dimensões relativas dos provetes injetados, na Figura 19 são apresentadas em milímetros.

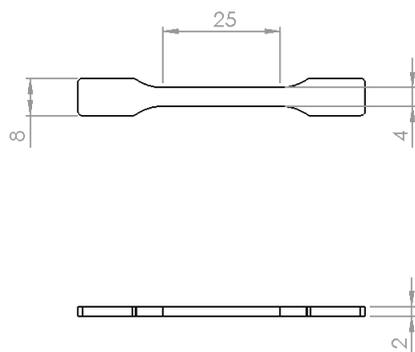


Figura 19 - Dimensão provetes injeção

Na Figura 20 encontram-se representados os provetes utilizando o biopolímero F38, as composições de laranja contendo o óleo essencial *Oranger Must BB* e *Tangerine Musk* em 4%, o provete produzido a partir das composições de café também na mesma percentagem, e os provetes compostos com as composições de laranja e café sem adição de óleo essencial, respetivamente. É possível analisar a dispersão das partículas de forma não uniforme, não se verificando outras alterações visíveis nos corpos de prova com diferentes composições. De salientar que a temperatura de injeção não provoca alterações de aspeto nos mesmos.

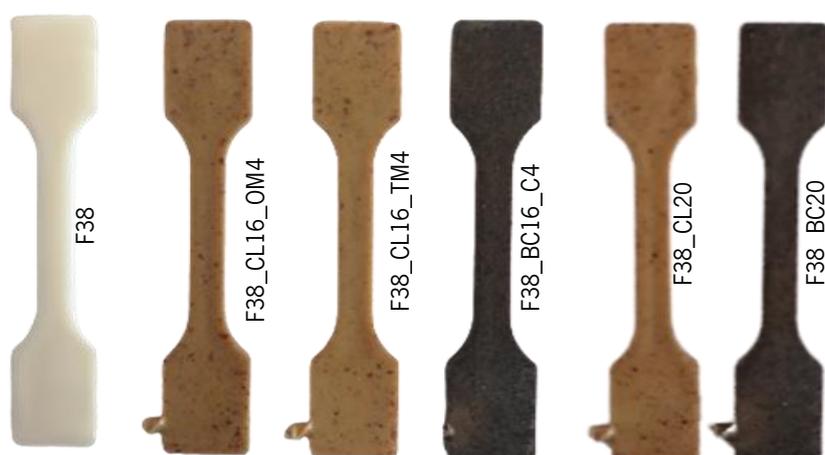


Figura 20 - Provetes injetados com as diferentes composições

### 3.1.7. TESTES DE CHEIRO

De modo a perceber a duração da fragrância adicionada às composições produzidas, referidas na Tabela 8, foram preparados discos de diâmetro 25 mm, Figura 21, por moldação por compressão, utilizando a prensa hidráulica, para ambas as cargas, sendo a temperatura de aquecimento de 165°C. Foram produzidos a temperaturas relativamente elevadas, uma vez que a essa temperatura a perda de óleos essenciais é mais acentuada. Se a avaliação do odor a 165°C é considerável, espera-se que a temperaturas menores a libertação seja ainda mais acentuada, testando-se assim condições mais extremas. A pressão utilizada foi de 10 ton e o tempo de aquecimento de 4 minutos.



*Figura 21 - Discos preparados por compressão para avaliação do odor (Laranja | Café)*

Um painel de 10 indivíduos desempenhou um papel crucial, assumindo a responsabilidade pela avaliação olfativa das amostras de placas em intervalos semanais. Essas avaliações foram efetuadas seguindo as diretrizes estabelecidas no padrão VDI 3940 da Alemanha, conforme previamente mencionado. No entanto, para simplificar o processo de avaliação, rejeitou-se a escala de classificação de 7 valores (de 0 a 6) em favor de uma escala que varia de 0 a 5. Essa abordagem simplificada foi adotada com o propósito de facilitar a atribuição de pontuações, uma vez que estes indivíduos não são devidamente treinados e qualificados. As pontuações atribuídas regeram-se pela escala apresentada:

0 = Ausência de odor

1 = Odor muito fraco

2 = Odor fraco

3 = Odor moderado

4 = Odor forte

5 = Odor muito forte

### **3.1.8. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS**

De modo a caracterizar os compósitos produzidos foram realizados ensaios térmicos, DSC (Calorimetria diferencial de varrimento) e TGA (Análise termogravimétrica), ensaios reológicos, MFI (Medição do índice de fluidez), e ensaios mecânicos, como ensaios de tração.

#### **3.1.8.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA**

##### **3.1.8.1.1. DSC**

O ensaio de DSC fornece informações sobre a T<sub>g</sub>, T<sub>f</sub>, grau de cristalinidade e entalpia de fusão, de modo a entender o efeito da adição do óleo essencial e da carga ao polímero virgem.

Seguindo a norma ASTM E1356, os ensaios de DSC foram efetuados no equipamento Netzsch DSC 200 F3 Maia, sendo realizado um varrimento em temperatura entre os 20°C e os 180°C, com uma taxa aquecimento de 10°C/min. Realizaram-se 2 aquecimentos de modo a varrer o histórico térmico e obter informações mais completas sobre o material em estudo. Foram efetuados ensaios no biopolímero sem a adição de qualquer carga ou óleo essencial, assim como nas composições contendo 80% de F38, 16% de cargas e 4% de óleos essenciais, a fim de compará-las com as composições contendo 80% de biopolímero e 20% de cargas. As composições testadas encontram-se representadas na Figura 22. No cadinho foram colocadas as composições sob forma de grânulo, previamente extrudidas e granuladas com o moinho Grindo.

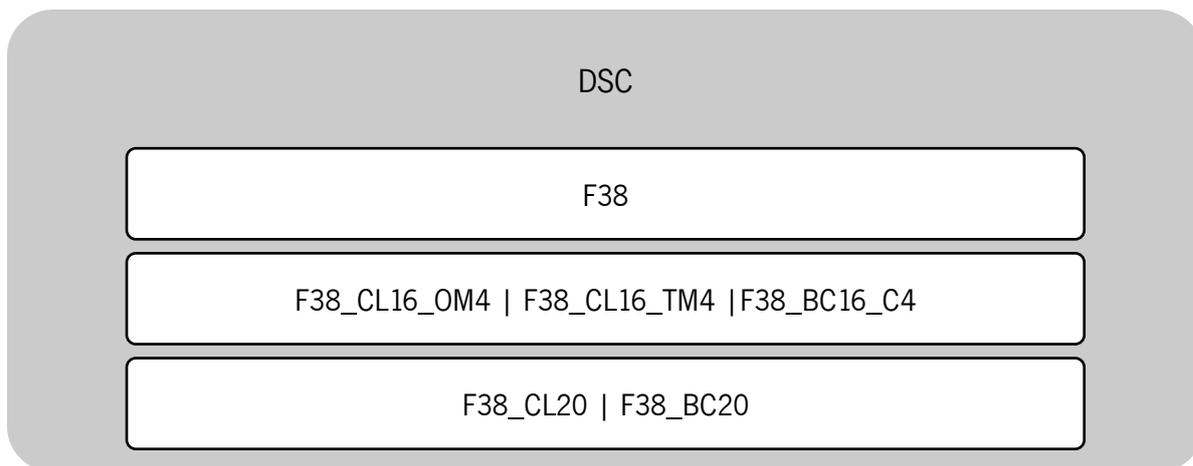


Figura 22 - Esquema das composições testadas ensaio DSC

### 3.1.8.1.2. TGA

A termogravimetria foi efetuada com o intuito de determinar a temperatura máxima a que se podem sujeitar os componentes antes de se iniciar a degradação e se a carga ajudaria a retenção do óleo essencial. O ensaio foi realizado entre os 40°C e os 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a amostra arrefecida até aos 20°C para finalizar o ensaio. O equipamento utilizado foi o tgaQ500 e uma atmosfera pré definida de azoto. A Figura 23 descreve as diferentes composições que foram submetidas ao ensaio. Essas composições consistiram em cargas na forma de pó, óleos essenciais na forma líquida e misturas resultantes da adição dos dois componentes de forma manual.

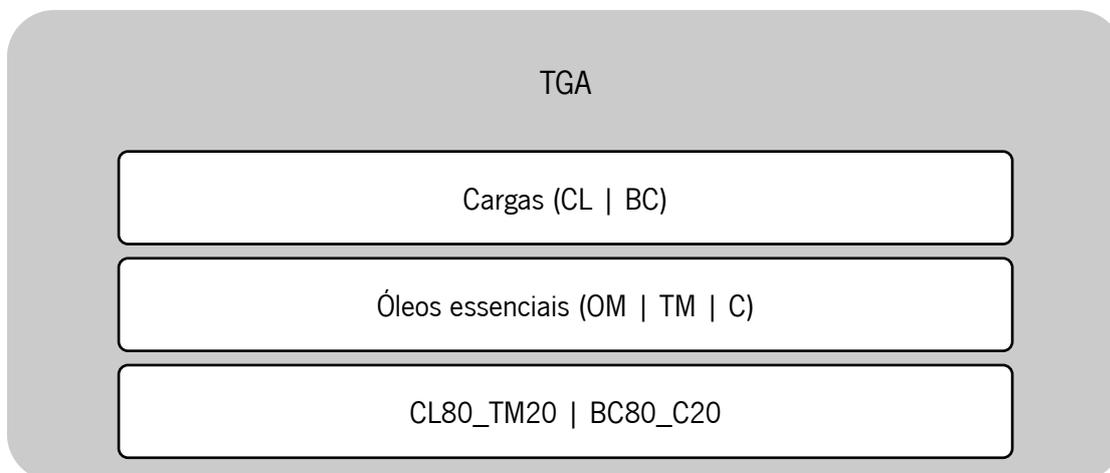


Figura 23 - Esquema das composições testadas ensaio TGA

### 3.1.8.2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

De modo a compreender se a viscosidade é alterada aquando da adição de cargas e óleos essenciais ao biopolímero virgem foram realizados ensaios de MFI no equipamento Daventest, segundo a norma ASTM D1238. Primeiramente foi realizado o ensaio apenas ao biopolímero a temperaturas entre os 160°C e os 190°C. Foi utilizado um peso de 2,160 kg, sendo estabelecido um tempo de pré aquecimento de 5 min até se atingir a primeira marca de referência. Dado esse período de tempo por concluído deu-se início ao ensaio sendo que a cada 60 s foi cortada a amostra até se alcançar a segunda marca de referência.

Em seguida procedeu-se à medição do índice de fluidez para cada mistura, F38\_Carga\_Óleo essencial, com diferentes percentagens de carga e óleo, a uma temperatura de 160°C. Foi utilizado igual tempo de pré-aquecimento, com o mesmo peso, sendo as amostras cortadas em intervalos de 60 s. O mesmo procedimento foi aplicado para o ensaio das misturas com F38\_Carga, sem a adição de óleos essenciais, composições descritas na Figura 24.

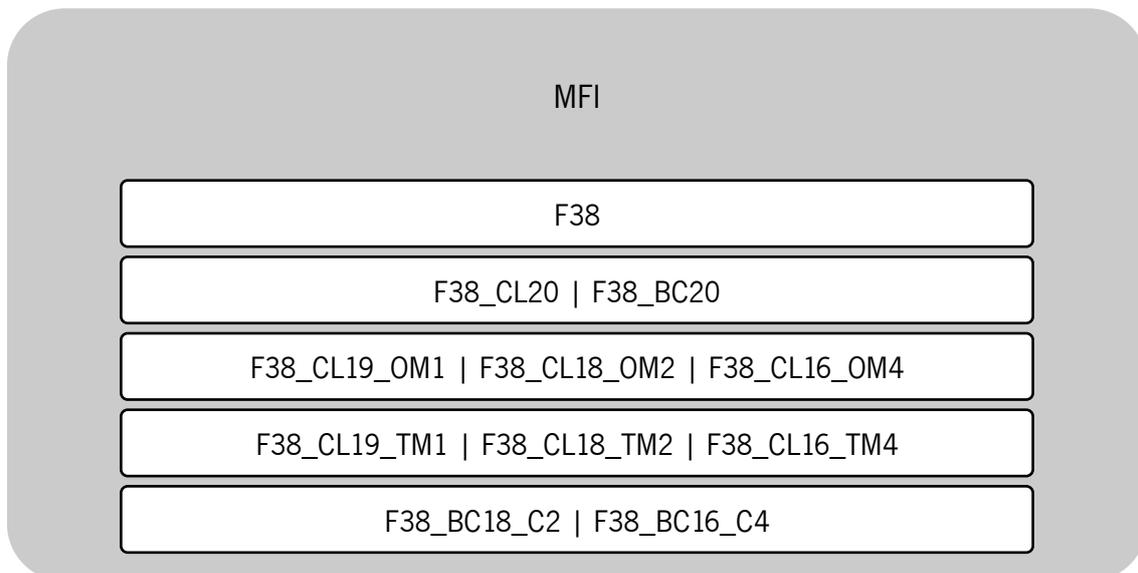


Figura 24 - Esquema das composições testadas ensaio MFI

### 3.1.8.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Os ensaios de tração foram realizados com o equipamento Instron 5969, segundo a norma ASTM D638, à temperatura ambiente e com a velocidade de 50 mm/min.

Foram realizados ensaios de tração a várias composições, tanto com quanto sem a adição de óleos essenciais, a fim de compreender o impacto dessa inclusão nas propriedades mecânicas. Foram testadas amostras com o biopolímero F38, bem como com F38 combinado com cascas de laranja e óleos essenciais com o mesmo aroma. Além disso, foram avaliados corpos de prova injetados com F38, borra de café e óleo essencial de café. Foram também testadas amostras de F38 com carga, sem a adição de qualquer aroma, conforme ilustrado na Figura 25. Os provetes foram injetados a diferentes temperaturas, especificamente 145°C e 155°C, representando a temperatura mais baixa na qual o processo de moldação pôde ser realizado e uma temperatura mais elevada em que os óleos não volatilizem.

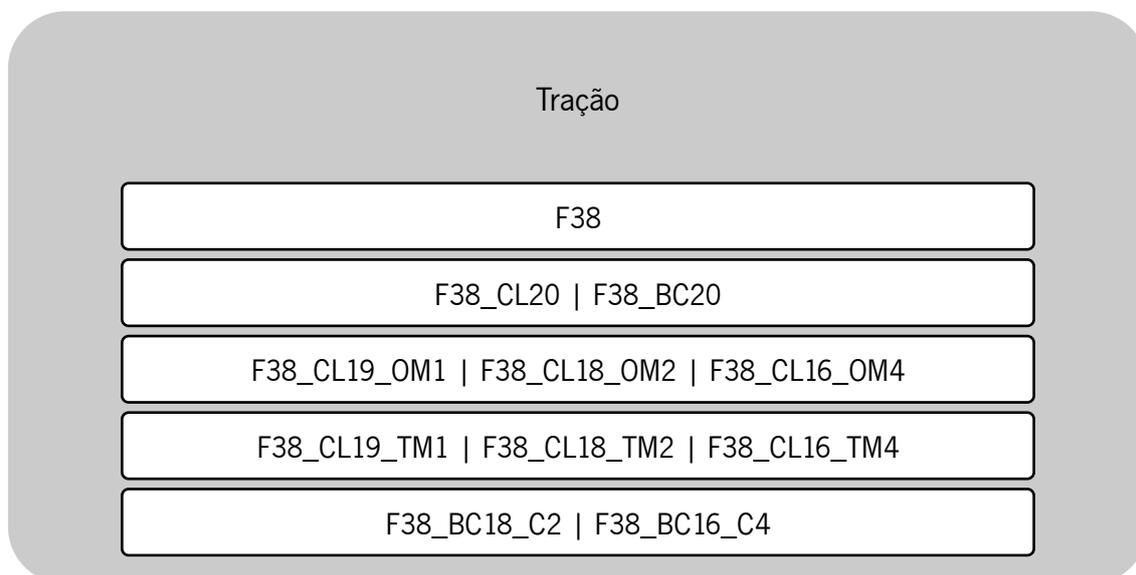


Figura 25 - Esquema das composições testadas ensaio tração

## 3.2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS – FASE 1

### 3.2.1. TESTES DE CHEIRO

De modo a avaliar a intensidade do aroma foram consideradas as classificações atribuídas por cada um dos indivíduos ao longo das semanas, sendo mostrado no Anexo 2 – Figura I, um exemplo das classificações atribuídas pelo indivíduo número 1. A Tabela 9 resume a média da pontuação obtida pelos 10 indivíduos para as composições contendo os óleos essenciais *Oranger*

*Must BB*, *Tangerine Musk* e *Café* em percentagem de 1, 2 e 4%, tendo em conta 4 semanas de avaliação.

Tabela 9 - Valores médios obtidos nos testes de cheiro (4 semanas)

Óleo essencial	<i>Oranger Must BB</i>			<i>Tangerine Musk</i>			<i>Café</i>		
Incorporação de óleo (%)	1	2	4	1	2	4	1	2	4
<b>Média</b>									
<b>Semanas</b>									
<b>1</b>	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,2	3,0	4,0
<b>2</b>	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,0	2,6	3,6
<b>3</b>	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,8	2,0	3,0
<b>4</b>	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,6	1,8	3,0
<b>Média 4 semanas</b>	2,5	3,5	4,5	2,8	3,8	4,8	0,9	2,4	3,4

A libertação de odor assume um papel de destaque neste projeto, como previamente mencionado, visto que, em muitos casos, a visão é o único sentido potenciado no processo de compra de um produto. Com o enfoque no reaproveitamento de resíduos, e considerando que alguns destes apresentam aroma inerente, procura-se potencializá-lo por meio da incorporação de óleos essenciais. Conforme evidenciado na Tabela 9, a formulação F38\_BC19\_C1 registou uma pontuação consideravelmente inferior às demais, indicando que o odor não é praticamente sentido, sendo logo descartada e, por isso, não submetida aos ensaios de caracterização.

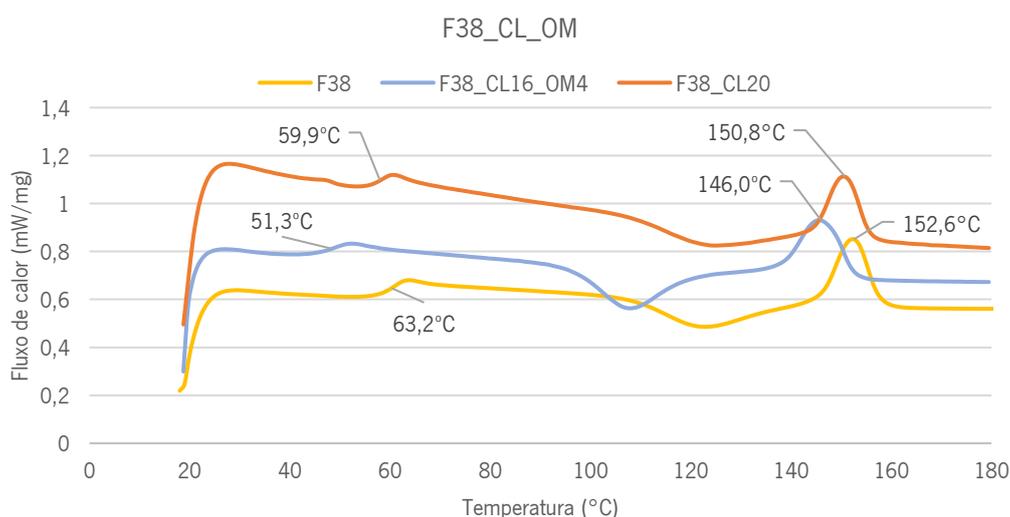
A atribuição de pontuação semanalmente pelos 10 indivíduos prosseguiu por mais 4 semanas, sendo os resultados obtidos apresentados na Fase 2.

## 3.2.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

### 3.2.2.1. DSC

Na Figura 26 apresentam-se os resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, DSC, correspondentes ao segundo aquecimento. As curvas representam a variação do fluxo de calor em relação à temperatura enquanto o material é submetido a um ciclo térmico controlado. Assim, é possível determinar a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e temperatura de fusão,  $T_f$ , tanto do biopolímero quanto das misturas analisadas.

O gráfico F38\_CL\_OM mostra o valor da  $T_g$  e  $T_f$  do biopolímero, do biopolímero apenas com carga e do biopolímero com carga e óleo essencial *Oranger Must BB*, numa percentagem de incorporação de 4%. A curva exibida em amarelo corresponde ao ensaio térmico efetuado ao biopolímero F38, sem adição de cargas e/ou óleos. A curva em azul à composição F38\_CL16\_OM4, e a curva em laranja à composição F38\_CL20. No gráfico F38\_CL\_TM, a curva exibida em amarelo corresponde ao ensaio térmico efetuado ao biopolímero F38, sem adição de cargas e/ou óleos, a curva em verde à composição F38\_CL16\_TM4, e a curva em laranja à composição F38\_CL20. No gráfico F38\_BC\_C, a curva exibida em amarelo corresponde também ao ensaio térmico efetuado ao biopolímero F38, sem adição de cargas e/ou óleos, a curva em vermelho à composição F38\_BC16\_C4, e a curva em castanho à composição F38\_BC20.



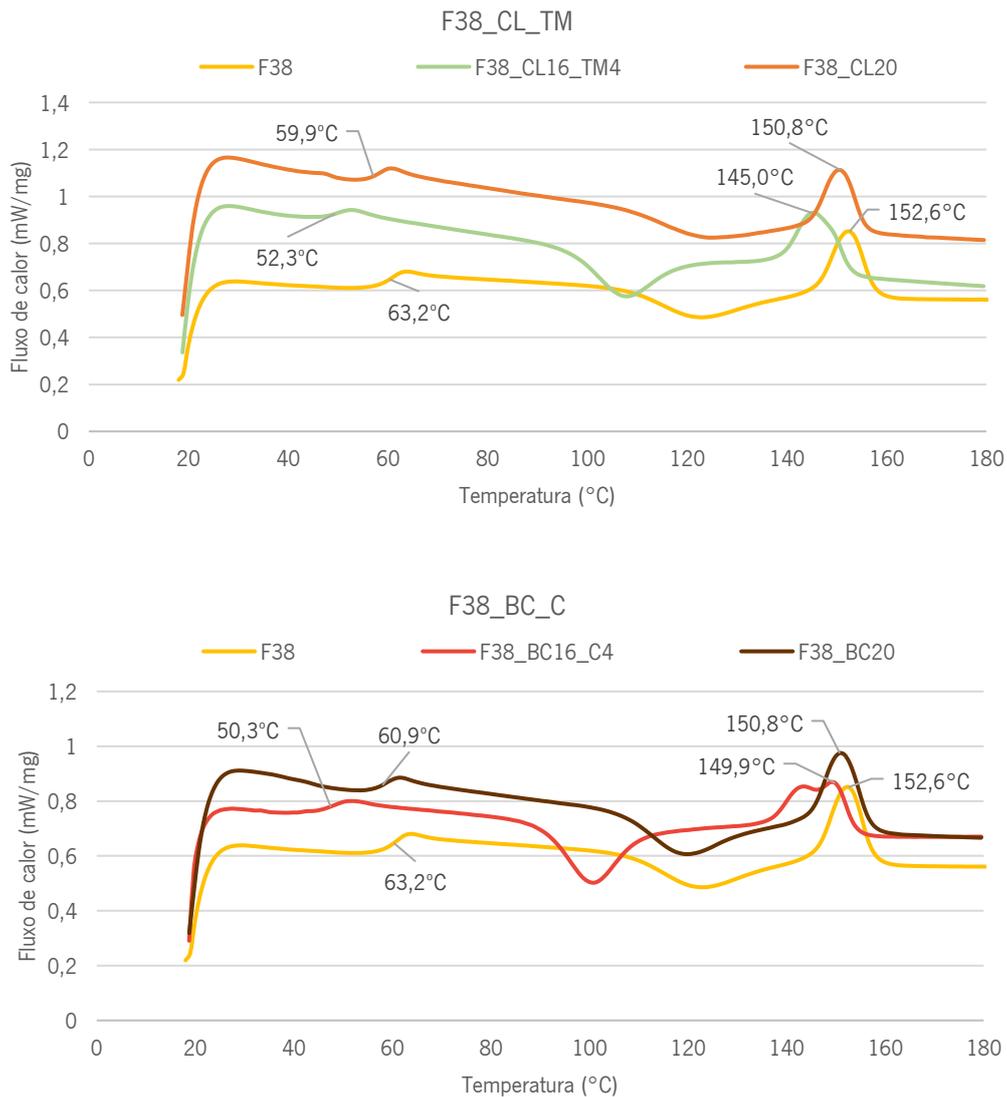


Figura 26 - Resultados obtidos DSC

Ao analisar o gráfico F38\_CL\_OM verifica-se que o valor da T<sub>g</sub> e T<sub>f</sub> do biopolímero e da composição F38\_CL20, se mantém praticamente inalterado aquando da adição de 20% de carga ao polímero virgem. Se as cargas de casca de laranja estiverem bem dispersas, existirem interações moleculares compatíveis com o polímero, apresentarem dimensões reduzida e se forem utilizadas em pequena quantidade, é expectável a estabilização das temperaturas, o que pode indicar uma boa compatibilidade entre as cargas e o polímero. O mesmo se sucede com a T<sub>f</sub>, que varia apenas em cerca de 2°C. Aquando da adição de 4% de óleo essencial ao biopolímero verifica-se uma diminuição de cerca de 12°C, em relação ao biopolímero, que pode indiciar um efeito plasticizante do mesmo, que se refere à capacidade de tornar um material mais flexível e maleável.

Esta adição permitiu que a composição fundisse a temperaturas mais baixas, 146°C ao invés de 152,6°C.

A adição do óleo essencial *Tangerine Musk* provocou o mesmo efeito que o *Oranger Must BB* havendo uma redução da Tg de cerca de 11°C, pelos mesmos motivos. A Tf sofreu uma diminuição de 8°C, à semelhança do acontecido com o outro óleo essencial de laranja.

Como seria expectável, os mesmos comportamentos foram analisados aquando da utilização da borra de café e do óleo essencial *Café*. A adição de carga mantém praticamente inalterado a valor da Tg e Tf, verificando-se uma diminuição substancial da Tg, cerca de 13°C aquando da adição de 4% de óleo. O valor da Tf mantém-se praticamente inalterado, diminui 2,7°C, aquando desta adição.

Quando um óleo com efeito plasticizante é adicionado a uma mistura, pode penetrar entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas, o que reduz as forças de atração, permitindo que estas se movam mais livremente. Quanto maior a mobilidade molecular, mais flexível e menos quebradiço o material se torna. A adição de óleo essencial provoca a redução da Tg, temperatura na qual o polímero passa de um estado rígido para um estado mais flexível, sendo que quanto menor a Tg, mais flexível é o material a temperaturas menores.

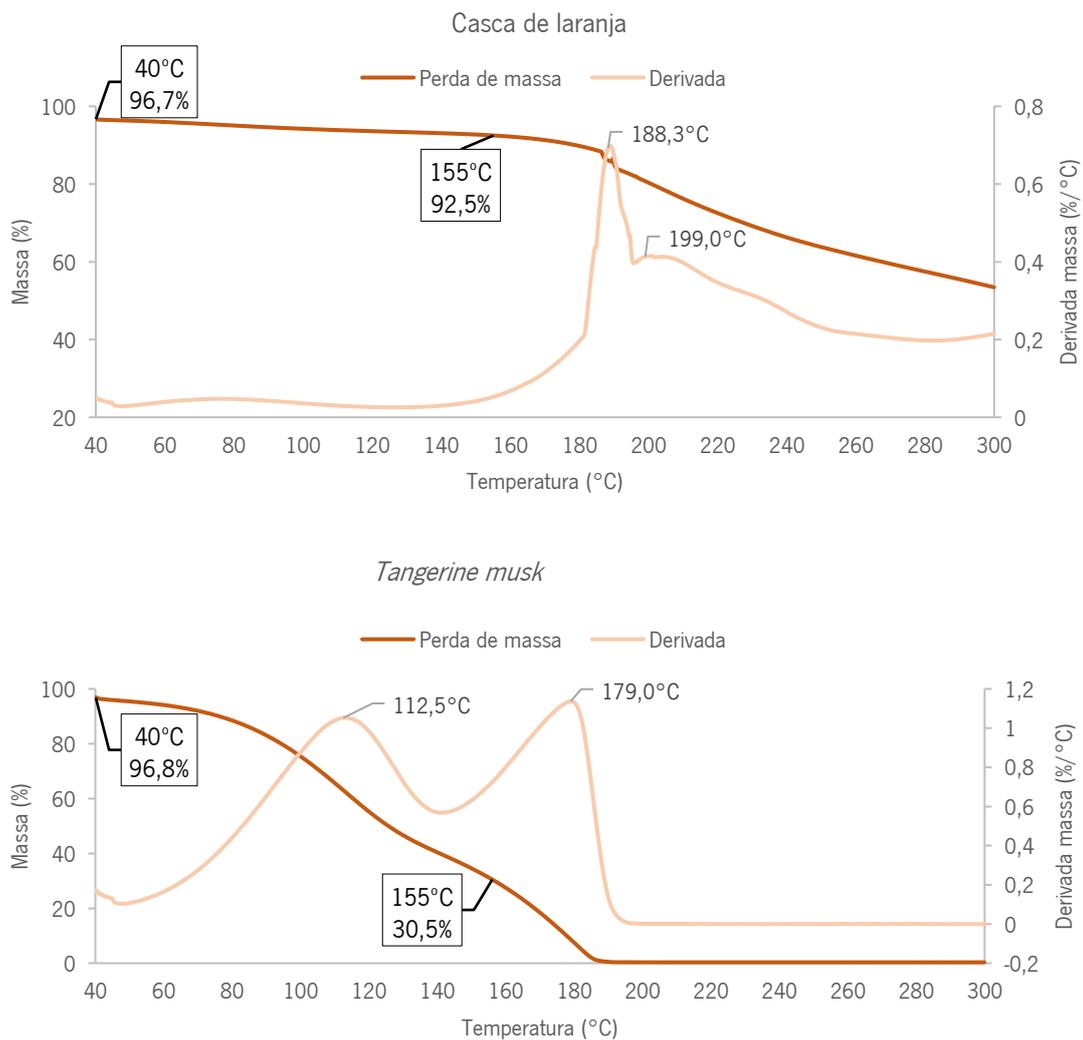
Observando as curvas correspondentes às misturas contendo óleo essencial verificou-se também a ocorrência de um pico exotérmico bem definido relacionado com a cristalização a frio, que indica a formação de estruturas cristalinas no polímero durante o arrefecimento, sendo mais notório no caso do café. Verifica-se um efeito nucleante do óleo que facilita a formação de estruturas cristalinas. Atua criando pontos de nucleação, que aceleram o processo de cristalização.

### 3.2.2.2. TGA

Com o intuito de conhecer a temperatura a partir da qual materiais como os resíduos, cascas da laranja e borras de café, os óleos essenciais e as misturas começam a degradar, foram realizados ensaios de termogravimetria. Procedeu-se à comparação do valor dos picos da derivada observados em cada um dos componentes individualmente com o da mistura com o propósito de verificar a existência de interações entre ambos, capazes de serem identificados no TGA da mistura. Os dados apresentados no gráfico contidos no quadrado preto correspondem aos valores

da massa e às temperaturas a que ocorrem. Os 40°C representam a temperatura inicial do ensaio e os 155°C, a temperatura de processamento na microextrusora.

Na Figura 27 são apresentados os gráficos de TGA relacionados com a composição de laranja, sendo mostrados os resultados para a casca da laranja, para o óleo essencial *Tangerine Musk* e para a mistura de ambos. A mistura continha 80% de casca de laranja e 20% do óleo essencial, tendo sido realizado este ensaio com o intuito de perceber se a carga ajudaria a retenção do óleo, de modo que este volatiliza-se a temperaturas superiores.



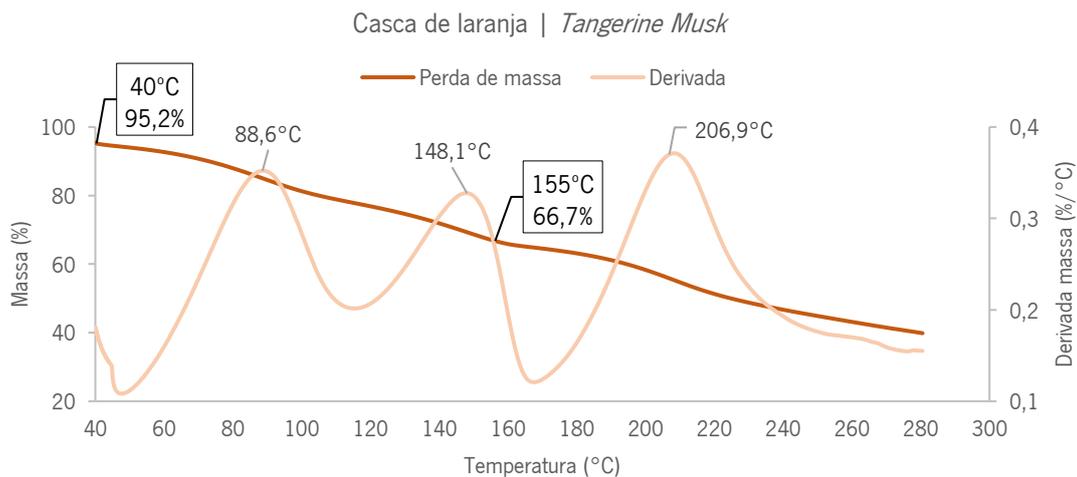


Figura 27 – Resultados obtidos TGA (Composições laranja)

Ao analisar a derivada da curva de perda de massa obtida a partir da casca de laranja, foi possível identificar dois picos distintos, localizados em 188,3°C e 199,0°C. No TGA realizado ao óleo *Tangerine Musk*, também foram identificados dois picos, à semelhança dos resultados obtidos para a casca de laranja, localizados em 112,5°C e 179,0°C, indicando as temperaturas a que os diferentes compostos presentes no óleo essencial volatilizam. No gráfico da mistura da casca de laranja e óleo essencial observou-se o aparecimento de um pico adicional, apresentando três picos de destaque em temperaturas de 88,6°C, 148,1°C e 206,9°C. A aparição deste pico na mistura pode ser devido à ocorrência de interações entre os componentes do óleo e da carga, sendo que essas interações entre ambos levam a mudanças nas temperaturas observadas. À temperatura de processamento, 155°C, foi observado que a carga teve uma perda de massa de 3,3% para 7,5%, representando um aumento de 4,2%. No caso do óleo essencial, a perda de massa variou de 3,2% para 69,5%, indicando um significativo aumento de 66%. Quanto à mistura, a perda de massa passou de 4,8% para aproximadamente 33%, resultando num aumento de cerca de 30%. Com base na proporção da mistura, 80% de casca de laranja e 20% de *Tangerine Musk*, era esperada uma perda de massa de 17% ( $0,8 \times 5\% + 0,2 \times 66\%$ ), no entanto a perda experimentalmente obtida foi de 30%, substancialmente maior do que o esperado, o que sugere que a carga não contribuiu eficazmente para a retenção do óleo, volatilizando a temperaturas menores.

Na Figura 28 são apresentados os gráficos de TGA relacionados à composição de café, sendo referentes à borra de café, ao óleo essencial *Café* e à mistura de ambos.

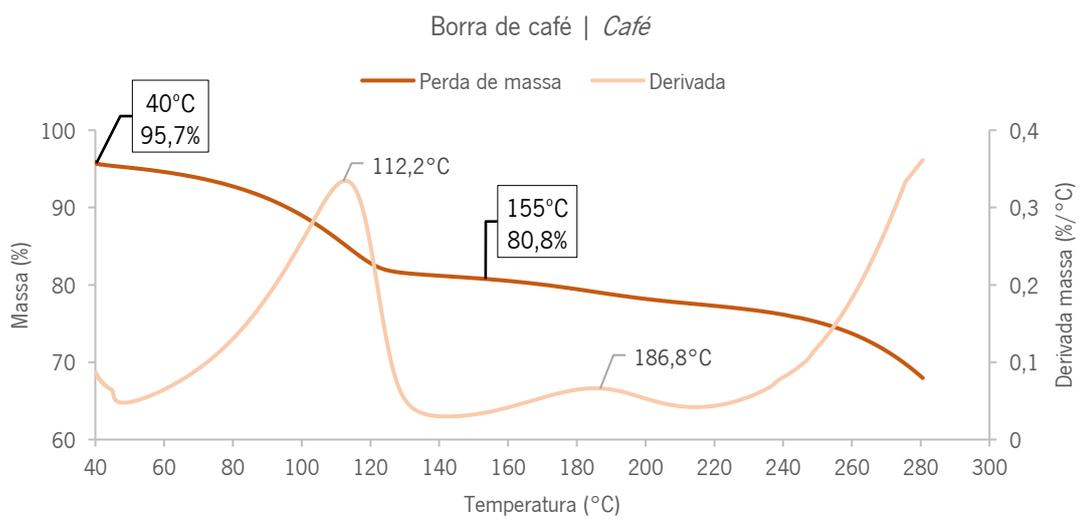
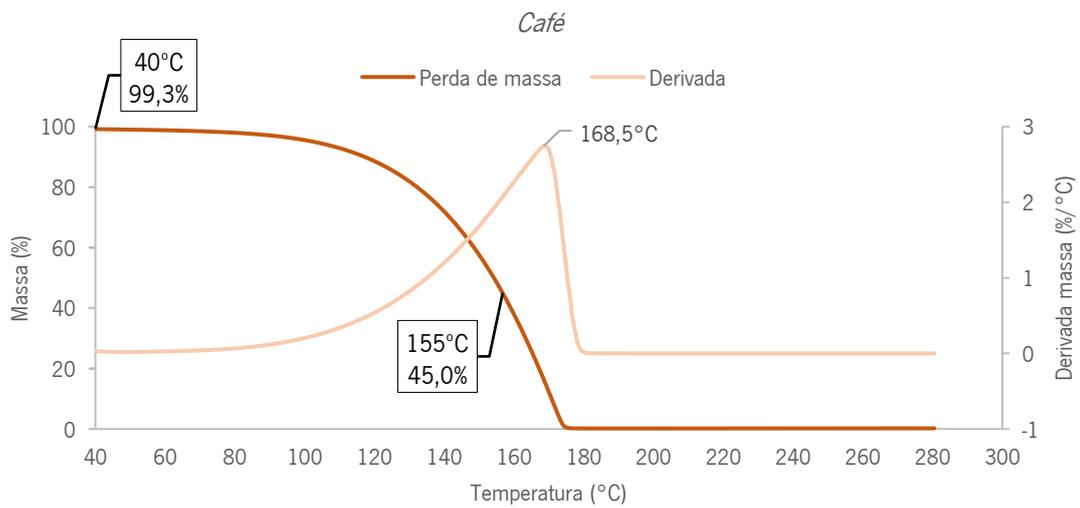
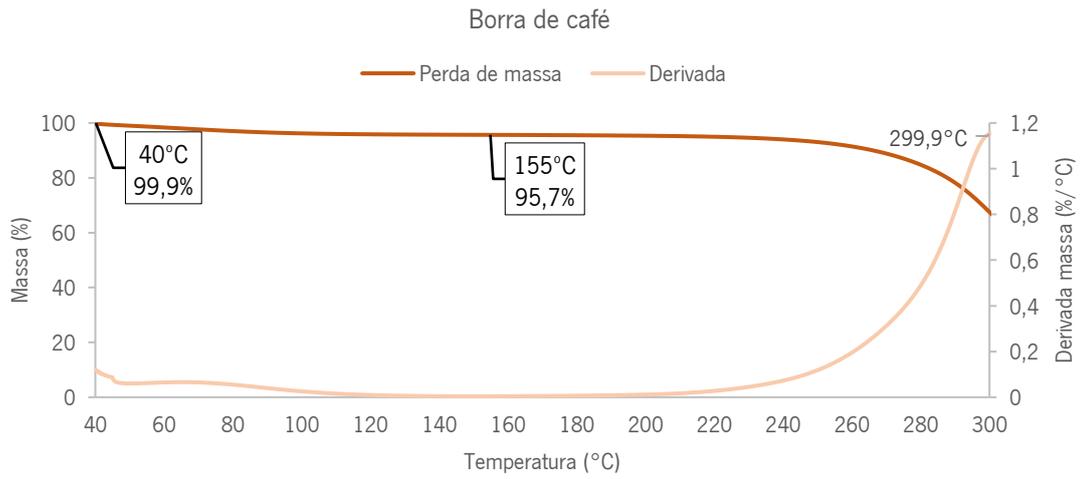


Figura 28 – Resultados obtidos TGA (Composições café)

Ao observar a curva da derivada para o ensaio realizado à borra de café foi possível observar um único pico, localizado aos 299,9°C. A análise termogravimétrica realizada ao óleo essencial *Café*, destaca também apenas um pico situado aos 168,5°C. Na análise da mistura que engloba borra de café, na forma de pó, e óleo essencial, dois picos foram evidenciados, sendo um deles aos 112,2°C e o outro aos 186,8°C. À semelhança dos resultados obtidos para as composições de laranja, também a mistura dos componentes apresenta mais um pico na derivada da perda de massa, que pode indicar interações os constituintes. A 155°C, para a borra de café, a perda de massa variou de 0,1% para 4,3%, aumentando em cerca de 5%; para o óleo essencial de 0,7% para 55%, aumento de cerca de 55%, e, à semelhança da carga de laranja, a mistura de café sofreu uma variação de 4,3% para 19,2%, ou seja, aproximadamente 15%. Uma vez que também esta composição era composta por 80% de carga e 20% de óleo, a perda de massa esperada seria de 15%, igual à obtida experimentalmente ( $0,8 \times 5\% + 0,2 \times 55\%$ ). Este resultado pode indicar que, à semelhança da mistura de laranja, possivelmente o óleo adicionado não é totalmente retido aquando da incorporação da carga, sendo que o óleo se perde a temperaturas relativamente baixas.

### 3.2.3. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Amostras do biopolímero F38 foram cortadas a cada 60 s, para diferentes temperaturas, como mencionado anteriormente, sendo o valor das massas obtidas para cada temperatura registadas no Anexo 3, bem como a média e desvio padrão.

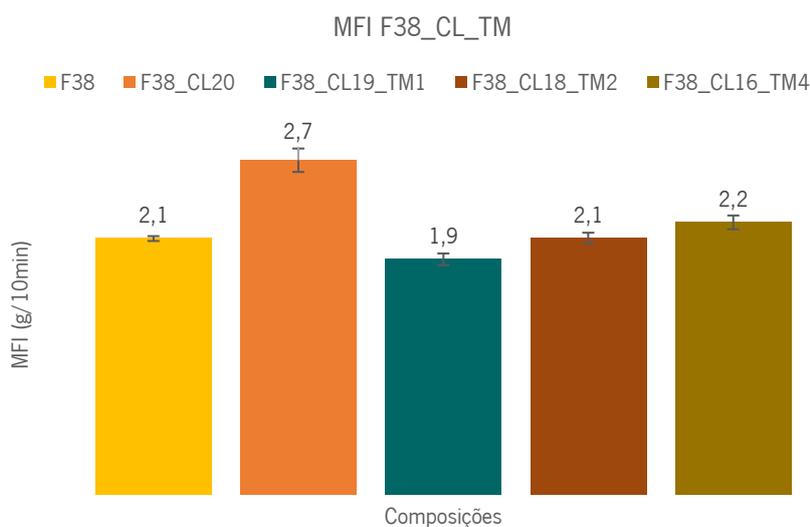
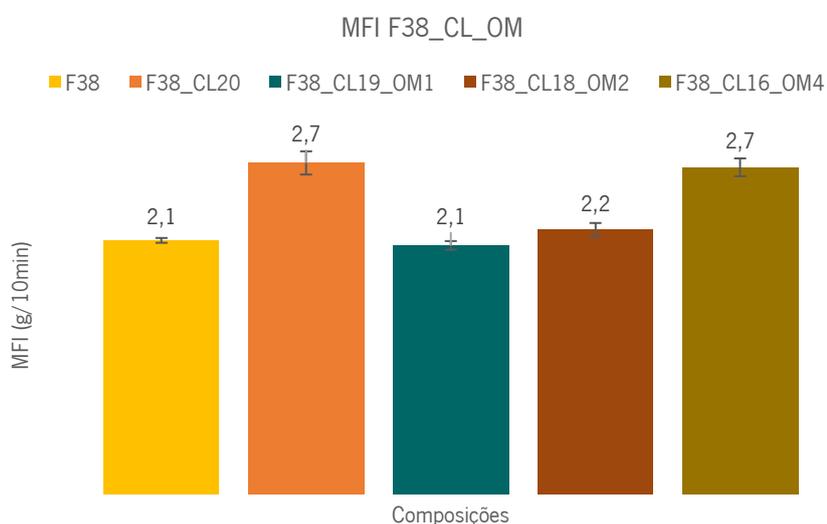
Na Tabela 10 é representado o valor do MFI para cada temperatura de fundido e intervalo de tempo de corte.

*Tabela 10 - Valores MFI (F38)*

Intervalo de corte (s)	60			
Temperatura do fundido (°C)	160	170	180	190
MFI (g/10min)	2,1	2,8	5,6	7,0
Desvio-padrão	0,02	0,02	0,05	0,07

Sendo que a mistura necessitava ser produzida a baixas temperaturas para que os óleos não volatilizem, os resultados do MFI tidos em conta para o biopolímero foram os obtidos para uma temperatura de 160°C.

A Figura 29 representa os resultados obtidos para a utilização dos diferentes óleos, com diferentes percentagens de incorporação. A barra a amarelo corresponde ao valor do MFI para o biopolímero utilizado e a barra a laranja à junção de biopolímero com carga, sem qualquer adição de óleo essencial. As barras a azul, bordô e castanho correspondem aos valores do índice de fluidez para as composições contendo 1%, 2% e 4%, respetivamente. O primeiro gráfico é referente à utilização do óleo *Oranger Must BB*, o segundo ao uso do *Tangerine Musk* e o terceiro do óleo essencial *Café*, sendo que todos os ensaios foram realizados a 160°C.



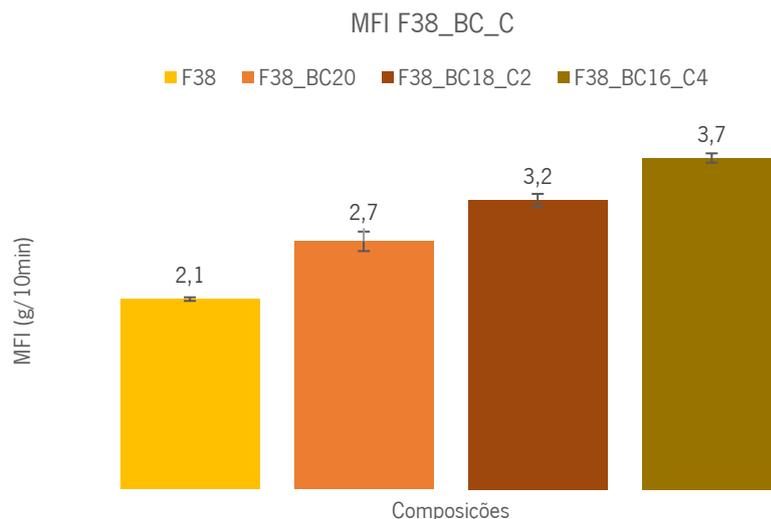


Figura 29 - Resultados obtidos MFI a 160 °C

Pela análise da Figura 29 verifica-se que para a composição F38\_CL\_OM obteve-se um MFI entre 2,1 e 2,7 g/10min, correspondendo a 1% e 4% de óleo, respetivamente, enquanto para a composição F38\_CL\_TM entre os 1,9 e 2,2 g/10 min. Uma maior variação do MFI para a composição F38\_BC\_C foi verificada com um valor entre os 3,2 g/10min e os 3,7 g/10min. Comparando o valor da MFI do biopolímero com o das composições contendo 4% de óleo essencial, as variações foram de 0,6 g/10 min, no caso do *Oranger Must BB*, 0,1 g/10min no caso do *Tangerine Musk* e 1,6g/10min no caso do *Café*. Estes resultados indicaram que o efeito da adição de cargas e óleos nas propriedades reológicas não foi muito pronunciado, uma vez que a variação foi mínima. Isto pode ter ocorrido pela volatilização de parte do óleo essencial à temperatura de realização do ensaio, que atenuou o seu efeito plasticizante verificado anteriormente, mas também pelas quantidades de incorporação serem consideravelmente reduzidas.

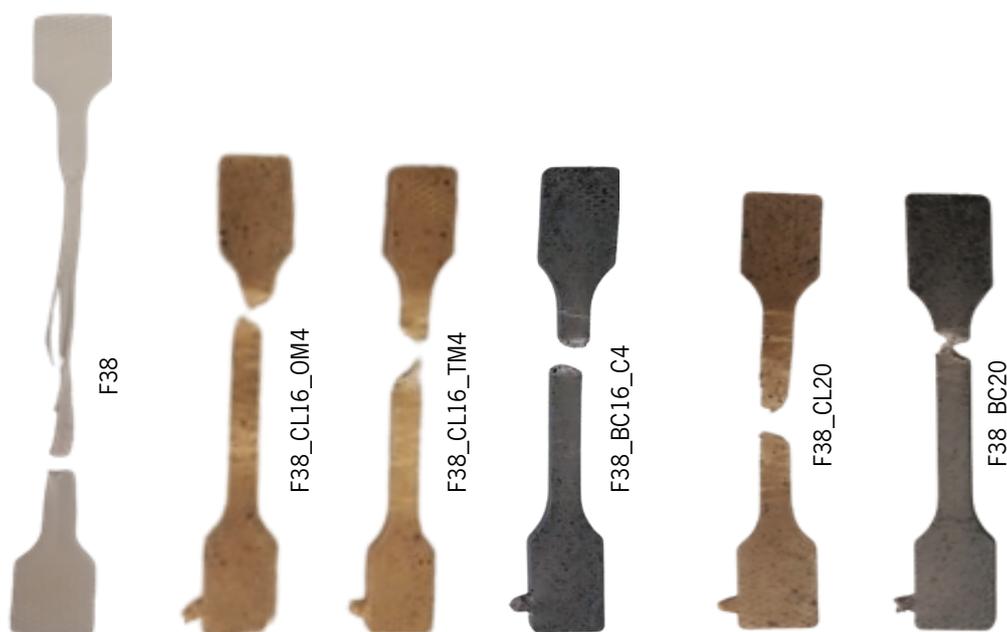
### 3.2.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

De modo a perceber o efeito da adição de carga e de óleo essencial ao biopolímero F38 foram realizados ensaios de tração. Os corpos de prova, como mencionado anteriormente, foram injetados a diferentes temperaturas, 145°C e 155°C. Os 145°C correspondem à temperatura mais baixa a que foi possível injetar e os 155°C para verificar o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas, tentando não perder parte do óleo utilizado. O módulo de Young e módulo secante,

deformação à rutura e tensão máxima foram calculados para cada uma das composições. No Anexo 4, encontram-se os gráficos tensão – deformação obtidos para cada uma das composições, às temperaturas de injeção correspondentes.

O módulo secante foi determinado tomando-se uma determinada deformação como referência, 0,1%, e dividindo o valor da tensão correspondente pela deformação. A deformação a 0,1% é uma quantidade pequena o suficiente para ser considerada na região elástica do material, onde o comportamento do material é aproximadamente linear e reversível. Nessa região, o módulo secante é mais representativo da rigidez do material. Este foi calculado uma vez que a resposta do material não era completamente linear ao longo da região elástica.

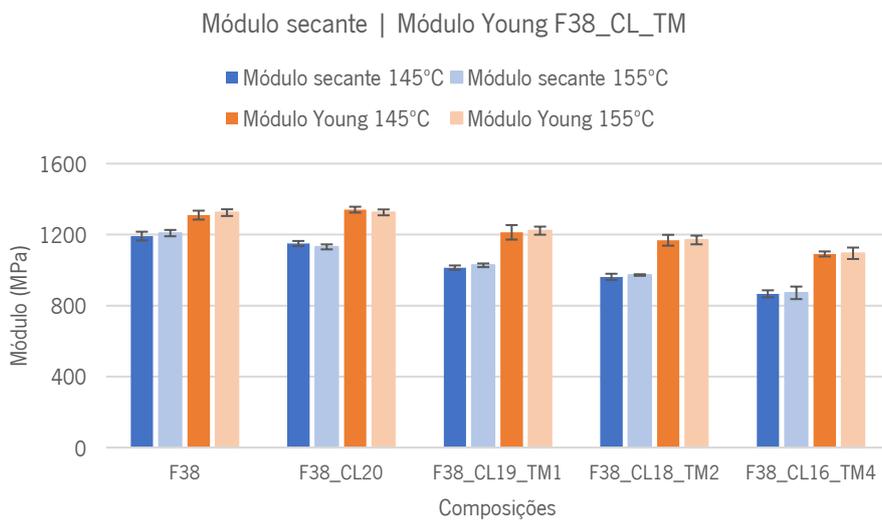
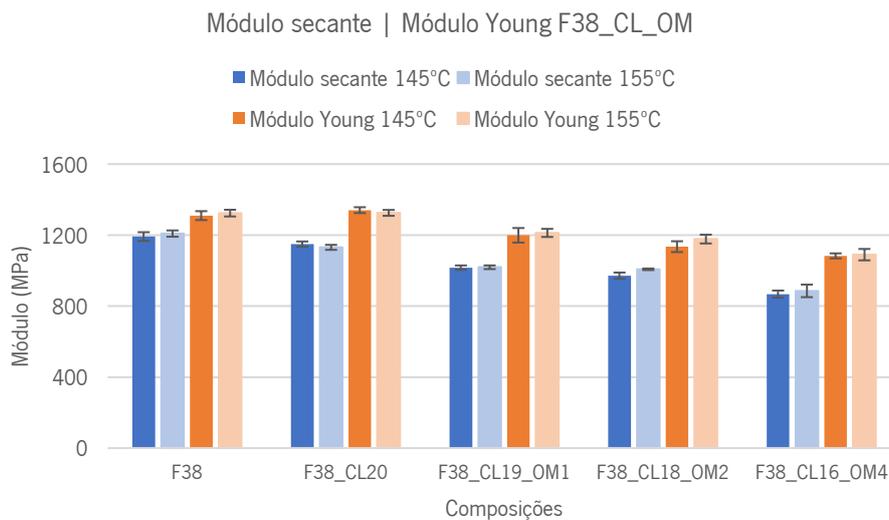
A Figura 30 demonstra o aspeto visual dos provetes tracionados com algumas das diferentes composições utilizadas. Os corpos de prova apresentados referem-se ao biopolímero virgem e às composições F38\_CL16\_OM4, F38\_CL16\_TM4 e F38\_BC16\_C4, respetivamente. Os dois restantes provetes correspondem às composições F38\_CL20 e F38\_BC20, sem adição de óleo.



*Figura 30 - Provetes tracionados com diferentes composições*

Na Figura 31 são apresentados os valores do módulo e o respetivo desvio padrão. O eixo horizontal corresponde à nomenclatura das composições, que engloba o biopolímero, o biopolímero com adição de carga em 20% e a mistura contendo óleo essencial em percentagens

de adição de 1%, 2% e 4%. O eixo vertical corresponde ao valor do módulo para uma determinada composição. As barras a azul são referentes ao valor do módulo secante, sendo a mais escura alusiva à temperatura de injeção dos provetes de 145°C e a mais clara à temperatura de 155°C. As barras a laranja referem-se ao valor do módulo de Young, sendo a mais escura alusiva à temperatura de injeção dos provetes de 145°C e a mais clara à temperatura de 155°C. O primeiro gráfico é relativo à utilização do óleo essencial *Oranger Must BB*, o segundo ao *Tangerine Musk* e o terceiro ao *Café*.



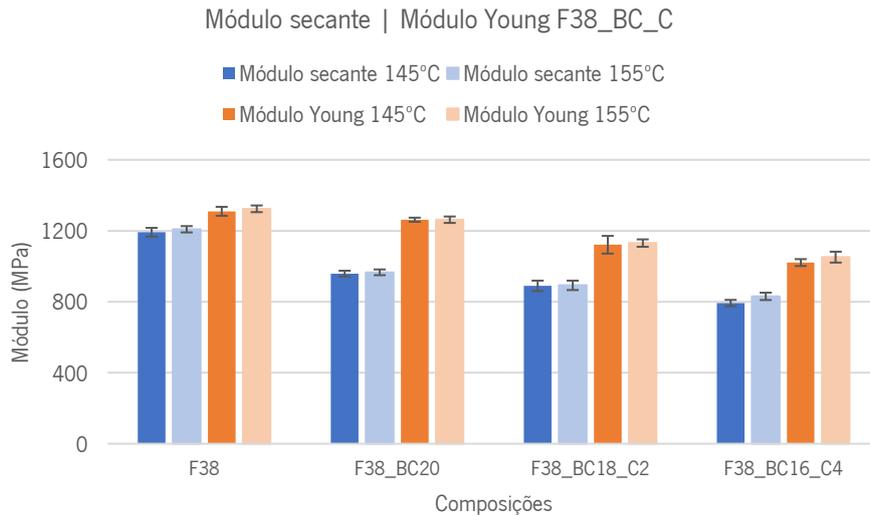


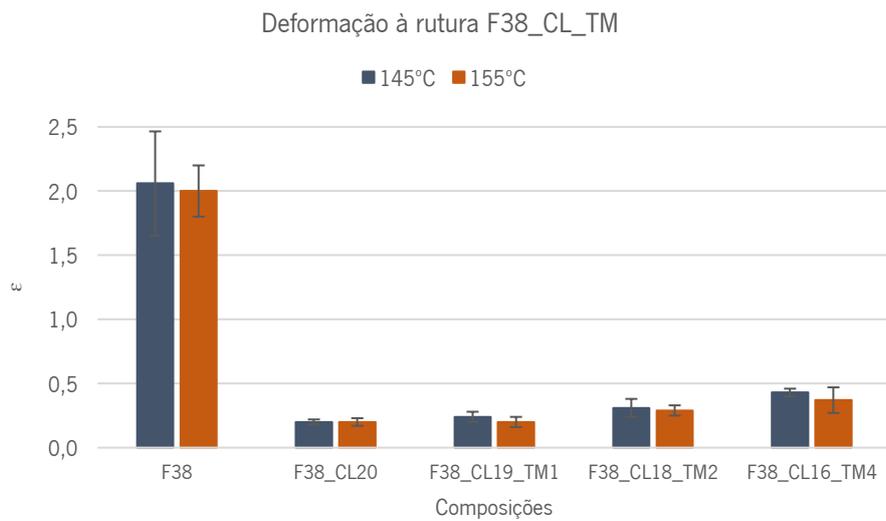
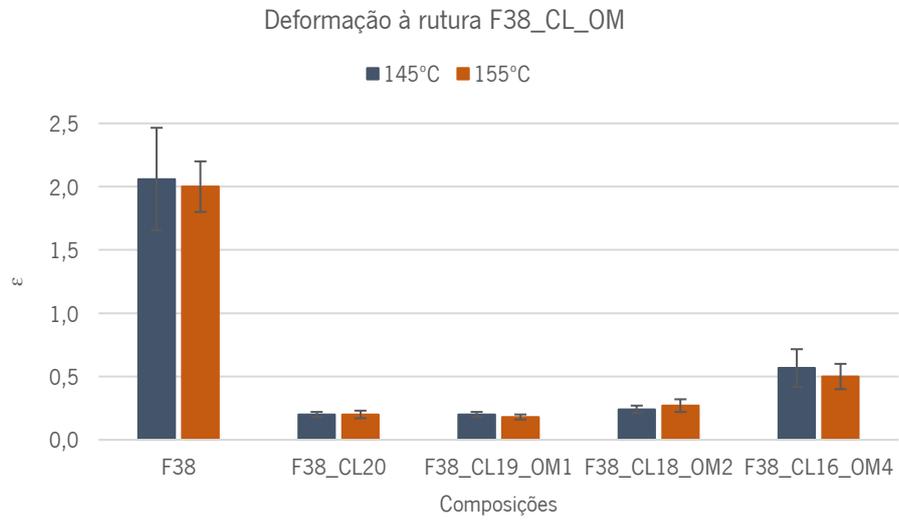
Figura 31 - Módulo secante | Módulo de Young

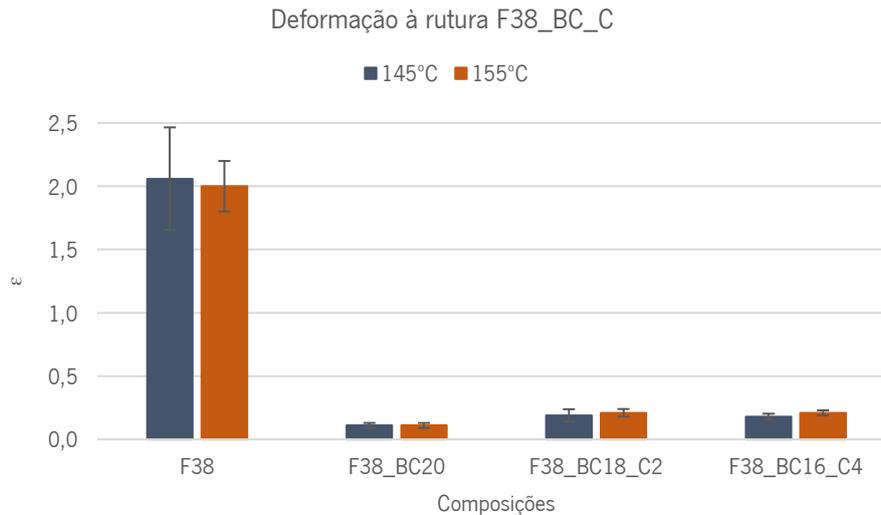
Pela Figura 31 é possível comparar os módulos a 145°C e 155°C, analisando os resultados para ambas as temperaturas. Constatou-se que a temperatura de injeção não exerce um impacto significativo sobre os valores dos módulos. Para o módulo secante, observou-se uma variação de aproximadamente 40 MPa ao passar de 145°C para 155°C na composição que continha 4% de óleo essencial *Café*. No caso do módulo de Young, a variação foi de aproximadamente 43 MPa, de 145°C para 155°C, na composição com 2% de *Oranger Must BB*. Essas variações têm um efeito residual, uma vez que estão dentro de uma margem de erro de 5%.

Verificou-se que o módulo de Young aumentou ligeiramente com a incorporação de carga, uma vez que aumenta a quantidade de partículas rígidas que, por consequência, tornam o material mais rígido, aumentando o valor do módulo. Quando se adiciona óleo essencial em quantidades crescentes, o módulo diminui, correspondendo essa diminuição a cerca de 25% no caso do *Oranger Must BB* e *Tangerine Musk* e 17% no caso do *Café*. Verifica-se então que a adição do óleo faz com o material seja menos rígido, ou seja, mais flexível. Este comportamento pode revelar-se benéfico para a etapa de termoformação, uma vez que a folha pode reproduzir mais facilmente os contornos do molde sendo mais flexível.

Na Figura 32 são apresentados os valores da deformação à ruptura e o respectivo desvio padrão. O eixo horizontal corresponde à nomenclatura das composições, que engloba o biopolímero, o biopolímero com adição de carga em 20% e a mistura contendo óleo essencial em percentagens de adição de 1%, 2% e 4%. O eixo vertical corresponde à deformação à ruptura para cada composição. As barras a azul são referentes à temperatura de injeção dos provetes de 145°C e

as barras a laranja são referentes à temperatura de injeção dos provetes de 155°C. O primeiro gráfico é relativo à utilização do óleo essencial *Oranger Must BB*, o segundo ao *Tangerine Musk* e o terceiro ao *Café*.



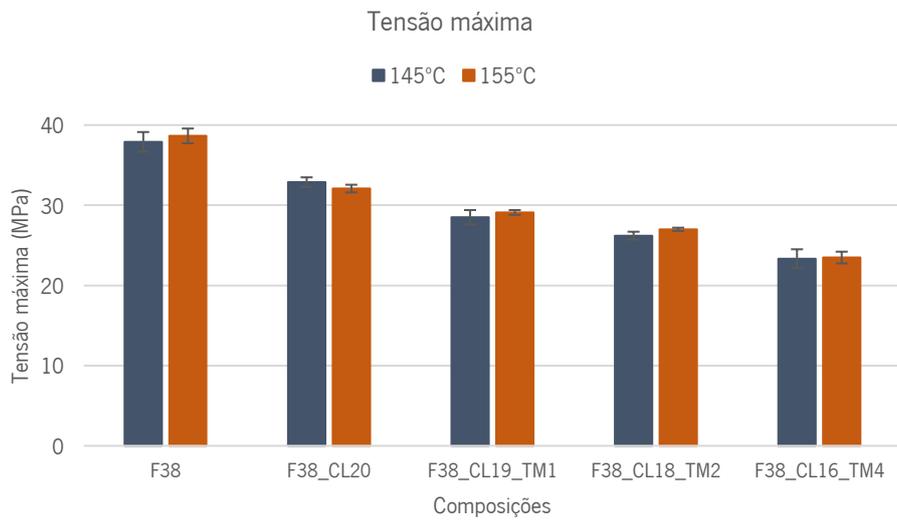
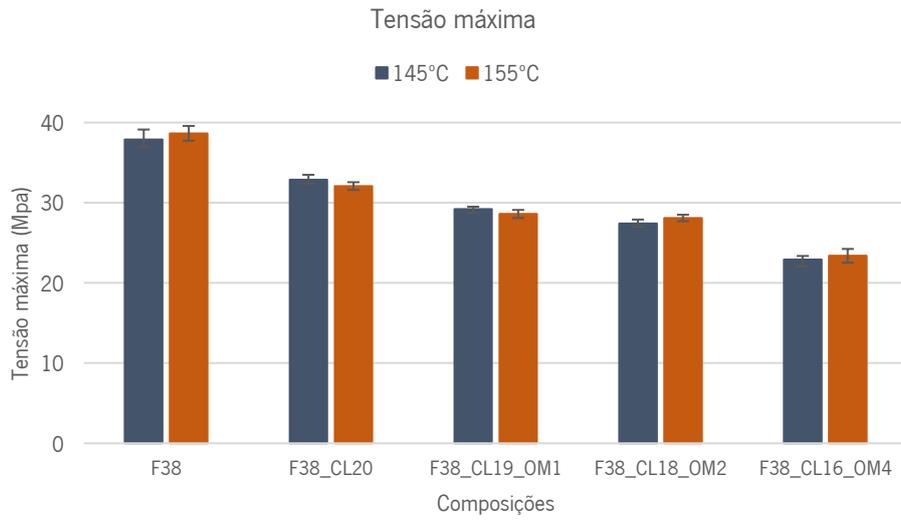


*Figura 32 - Deformação à rutura*

Na Figura 32 verificou-se que a temperatura de injeção dos provetes, não influencia significativamente a deformação à rutura, à semelhança do ocorrido com o módulo secante e módulo de Young.

Para uma temperatura de injeção de provetes de 145°C, observou-se uma diminuição acentuada do valor da deformação com a adição de cargas, casca de laranja e borra de café, uma vez que as partículas mais rígidas não se deformam, tornando o material mais rígido. Quando se diminui a quantidade de carga, aumentando-se a quantidade de óleo em simultâneo, para a composição contendo *Oranger Must BB*, o valor da deformação aumentou consideravelmente em 67%, para o *Tangerine Musk* 50% e para o *Café* também 50%. Esse aumento implica maior flexibilidade, permitindo uma maior deformação antes da rutura. O efeito foi amplificado pela diminuição da carga na composição, que, por norma, reforça a matriz polimérica, tornando-a mais rígida.

A Figura 33 representa os valores da tensão máxima e do desvio padrão. O eixo horizontal corresponde igualmente à nomenclatura das composições, o biopolímero, o biopolímero com adição de carga em 20% e a mistura com óleo essencial em percentagens de adição de 1%, 2% e 4%. O eixo vertical corresponde à tensão máxima para cada composição. As barras a azul são referentes à temperatura de injeção dos provetes de 145°C e as barras a laranja são referentes à temperatura de injeção dos provetes de 155°C. O primeiro gráfico é relativo à utilização do óleo essencial *Oranger Must BB*, o segundo ao *Tangerine Musk* e o terceiro ao *Café*.



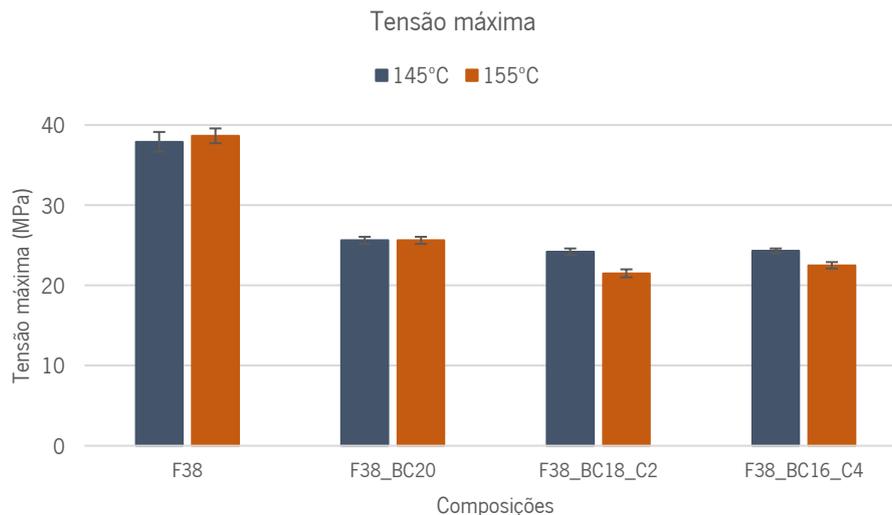


Figura 33 - Tensão máxima

Pela Figura 33 também se verificou que não há influência significativa da temperatura de injeção dos corpos de prova no valor da tensão máxima, assim como no valor dos módulos e da deformação à ruptura.

A incorporação de óleo fez diminuir a tensão máxima com a adição de 4% do óleo essencial, em cerca de 30%, no caso do *Oranger Must BB*, em 29%, no caso do *Tangerine Musk* e 5% no *Café*. Esta diminuição era expectável uma vez que diminuindo a quantidade de carga, que reforça a matriz, o material torna-se menos resistente e, por isso, com uma tensão máxima menor. A adição de óleos, diminui as forças de atração, aumentando a mobilidade, o que permite um material mais flexível, e assim uma menor tensão máxima.

Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização mecânica comprovaram o efeito plasticizante dos óleos essenciais utilizados, uma vez que ao penetrar entre as cadeias poliméricas, aumenta a distância entre elas, reduzindo as forças de atração, o que permite que estas se movam mais livremente. As composições com 4% de óleo maior apresentaram maior flexibilidade (maior deformação), menos rigidez (menor módulo) e por consequência uma menor tensão máxima. Uma vez que as composições seriam utilizadas para produzir folha para termoformação, o material deveria ser mais flexível possibilitando o processo de termoformação a temperaturas mais baixas, portanto era favorável apresentar baixa  $T_g$ , menor módulo de Young e tensão máxima e maior deformação à ruptura. Assim sendo, tornaram-se escolhas preferenciais para produção de folha em termos de propriedades as composições com 4% de cada um dos óleos essenciais.

## 4. FASE 2 – TERMOFORMAÇÃO

### 4.1. TESTES DE CHEIRO

Para avaliar a persistência do aroma das composições, os 10 indivíduos permaneceram por mais 4 semanas a atribuição de pontuações de 0 a 5 conforme a intensidade do cheiro percebido. É relevante mencionar que, na quarta semana, a composição que continha 1% de café foi excluída da análise devido à sua baixa libertação de aroma, indicando uma eficácia insatisfatória nesse aspecto. O processo contínuo de avaliação foi essencial para compreender a persistência dos aromas ao longo do tempo. Os resultados obtidos para 8 semanas de avaliação são apresentados na Tabela 11.

*Tabela 11 - Valores médios obtidos nos testes de cheiro (8 semanas)*

Óleo essencial	<i>Oranger Must BB</i>			<i>Tangerine Musk</i>			<i>Café</i>		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Incorporação de óleo (%)									
Média									
Semanas									
1	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,2	3,0	4,0
2	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,0	2,6	3,6
3	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,8	2,0	3,0
4	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,6	1,8	3,0
5	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	-	1,4	2,6
6	1,8	2,8	3,8	2,4	3,4	4,4	-	1,2	2,2
7	1,8	2,8	3,8	1,8	2,8	3,8	-	0,8	1,8
8	1,8	2,8	3,8	1,8	2,8	3,8	-	0,6	1,6
Média 8 semanas	2,2	3,2	4,2	2,5	3,5	4,5	-	1,7	2,7

Analisando os resultados obtidos ao longo de 8 semanas, Tabela 11, verificou-se que as composições contendo 4% de óleo, apresentaram uma pontuação consideravelmente superior às restantes percentagens de incorporação, como era expectável. A pontuação obtida para a composição contendo 4% *Café* revelou-se consideravelmente inferior às de laranja, indiciando assim uma menor capacidade de libertar aroma durante um maior período de tempo. Comparando a pontuação obtida para os dois óleos de laranja, verificou-se que o *Tangerine Musk* obteve uma pontuação ligeiramente superior, sendo assim selecionado. Assim, em termos olfativos, revelaram-se como escolhas preferenciais para a produção de folha as composições contendo 4% de *Tangerine Musk* e 4% de *Café*.

## 4.2. PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS – FASE 2

Considerando os resultados obtidos nos ensaios de caracterização, e tendo em mente a meta de reutilizar resíduos agroalimentares para criação de produtos que realcem o odor do resíduo por meio da aplicação de óleos essenciais, seria fundamental a escolha de uma composição que libertasse aroma por um período de tempo mais prolongado. Assim, foram escolhidas as duas composições que proporcionaram uma libertação de aroma mais intensa e boas propriedades térmicas, reológicas e mecânicas. Desta forma, foram selecionadas para produção de folha as composições contendo 4% de *Tangerine Musk* e 4% de *Café*. Para avaliar o efeito da incorporação dos óleos na capacidade de termoformação também as composições sem essa adição foram produzidas. Estas foram preparadas em maior escala, no PIEP, utilizando a extrusora laboratorial duplo-fuso (Co-rotativa) Coperion ZSK 26 MC, Figura 34, uma vez que a produção de folha para consequente termoformação exigia uma quantidade de material produzida significativa.



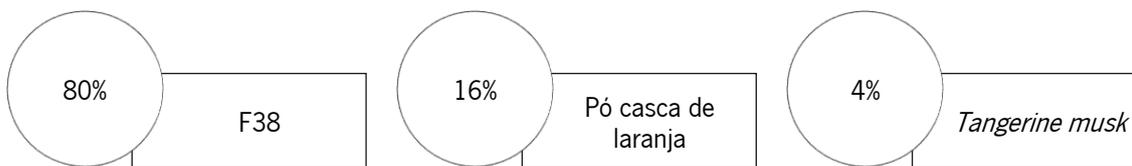
*Figura 34 - Extrusora Coperion ZSK 26 MC*

Foram produzidos 3 kg de cada composição, sendo a velocidade de rotação do fuso de 180 rpm, o diâmetro do fuso de 26 mm e a temperatura à saída da fieira o mais baixo possível, 140°C, para evitar volatilização dos óleos essenciais.

As composições produzidas são descritas na Figura 35.

- 80% Polímero + 20% Mistura de laranja

80% Pó casca de laranja + 20% Óleo essencial (*Tangerine musk*)



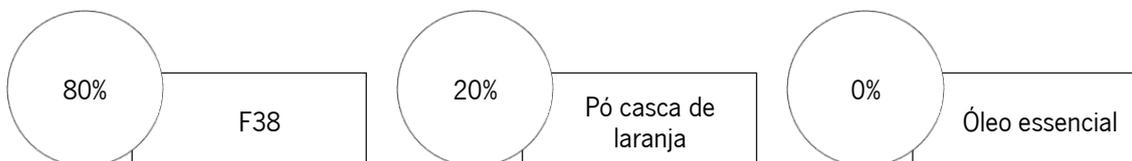
- 80% Polímero + 20% Mistura de café

80% Pó borra de café + 20% Óleo essencial (*Café*)



- 80% Polímero + 20% Mistura de laranja

100% Pó casca de laranja



- 80% Polímero + 20% Mistura de café

100% Pó borra de café



Figura 35 - Composições selecionadas

À semelhança dos compósitos obtidos por meio da microextrusora duplo fuso (Xplore), também os produzidos na extrusora laboratorial duplo-fuso (Co-rotativa) Coperion ZSK 26 MC foram moídos com recurso ao moinho Grindo, Figura 17.

De modo a demonstrar mais facilmente a diferença de tonalidades das misturas produzidas na extrusora laboratorial duplo-fuso (Co-rotativa) Coperion ZSK 26 MC e na micro-extrusora duplo fuso (Xplore) co-rotativa de parafusos cónicos verticais, foram produzidos provetes utilizando a mesma composição de laranja, nos quais é notória uma mudança de cor significativa do extrudido, como demonstrado na Figura 36. Isto resulta do maior tempo de residência do material no fuso e das maiores taxas de corte que provocam aquecimento local, que sucedem com o uso da extrusora laboratorial Coperion. Assim sendo, as placas produzidas apresentaram uma tonalidade alaranjada mais escura, sendo que o odor libertado é semelhante em ambas. Junto ao ponto de injeção, retângulo vermelho na Figura 36, verifica-se que há uma menor quantidade de partículas, sendo que o fluxo arrasta-as para baixo, provocando uma distribuição não uniforme, que pode influenciar os resultados do ensaio de tração. Utilizando as composições de café não foi possível verificar uma mudança de coloração, uma vez que estas já apresentavam uma tonalidade mais escura.



*Figura 36 - Mudança de tonalidade dos provetes*

#### **4.3. PRODUÇÃO DE FOLHA**

Os grânulos de material foram dispostos na placa do molde, com dimensões de 290x290x2 mm, como demonstrado na Figura 37, e colocados na prensa hidráulica até obtenção de placas.



Figura 37 - Disposição dos grânulos na placa do molde

As misturas de laranja e café e o biopolímero F38 foram colocados no molde em diferentes quantidades, temperaturas e tempos de aquecimento, como descrito na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições produção placas 1 mm

Composição	Quantidade material (g)	Temperatura dos pratos da prensa (°C)	Tempo aquecimento (min) – 0 ton	Tempo aquecimento (min) – 15 ton
F38	80	200	1	9
F38_CL20	90	190	1	6
F38_CL16_TM4				
F38_BC20	80	200	1	9
F38_BC16_C4				

Nas placas obtidas, Figura 38, com dimensão de 250x250 mm, não foi possível garantir uma espessura uniforme de 1mm, uma vez que os pratos da prensa não se encontravam completamente paralelos. A primeira corresponde à mistura de laranja, a intermédia à que contém apenas biopolímero e a terceira à mistura de café.

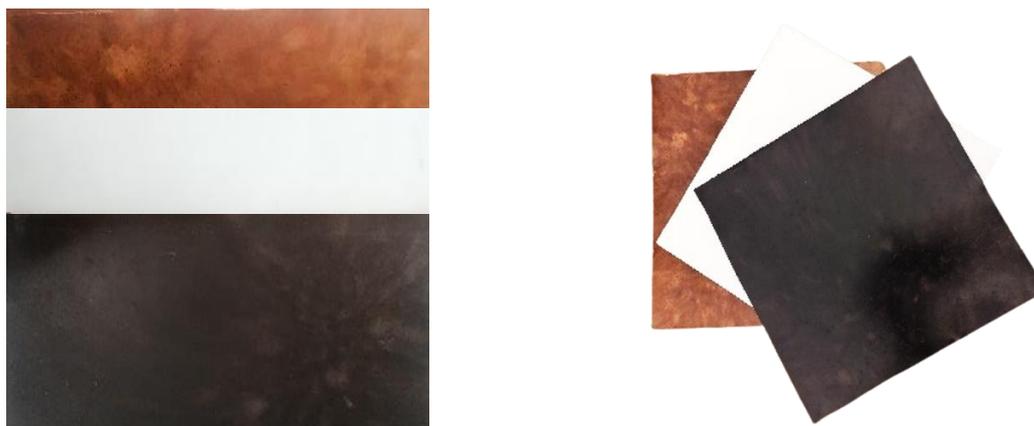


Figura 38 - Placas produzidas na prensa

O mesmo procedimento foi adotado para a produção de folha de espessura 1,5 mm, sendo as quantidades de material e a temperatura da prensa descritas na Tabela 13.

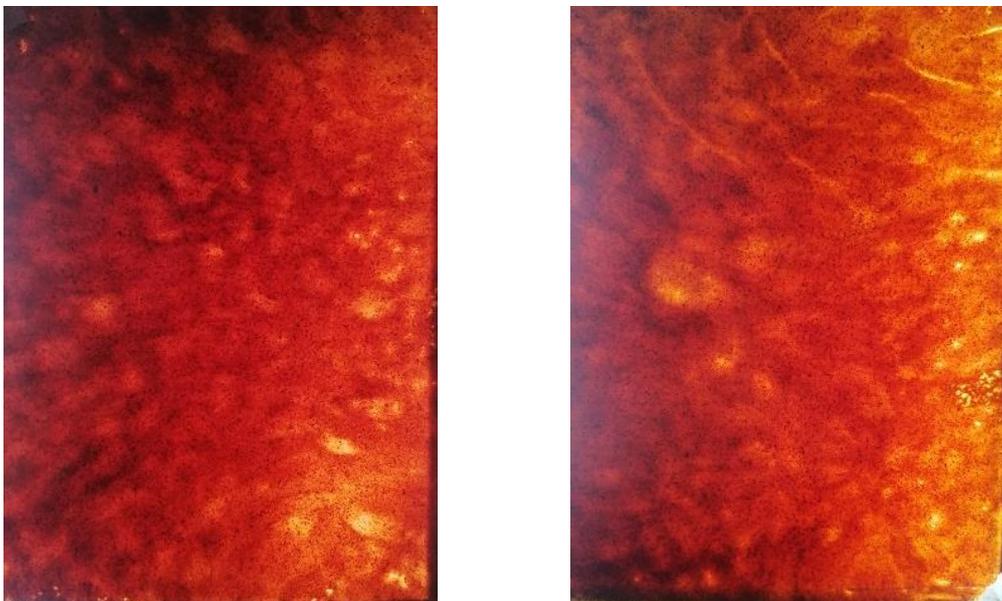
Tabela 13 - Condições produção placas 1,5 mm

Composição	Quantidade material (g)	Temperatura dos pratos da prensa (°C)	Tempo aquecimento (min) – 0 ton	Tempo aquecimento (min) – 15 ton
F38	125	200	1	10
F38_CL20	120	190	1	7
F38_CL16_TM4				
F38_BC20	110	200	1	10
F38_BC16_C4				

As placas produzidas com igual dimensão, 250x250 mm, mas espessura de 1,5 mm não garantem, à semelhança das anteriores, uma espessura uniforme ao longo de toda a folha pelos mesmos fatores.

De salientar que, na fabricação de placas pelo processo de moldação por compressão, as variações substanciais na distribuição de partículas podem ser visíveis observando as placas individualmente. A Figura 39, obtida com a utilização de um foco de luz a incidir na parte traseira

da placa, demonstra a heterogeneidade na distribuição de partículas de laranja mesmo quando se utiliza a mesma composição e processo de fabricação das placas. Essa variação na distribuição de partículas pode influenciar diretamente propriedades como a resistência, sendo que pode ter implicações no processo de termoformação por afetar a capacidade das placas se adaptarem adequadamente à forma do molde desejado durante esse processo. Nas folhas produzidas com borra de café essa heterogeneidade não é visível, dada a tonalidade escura das mesmas. Deste modo, a extrusão seria o método mais adequado para a produção de folha, de modo a minimizar as diferenças visíveis na distribuição de partículas, quer de casca de laranja, quer de borra de café.



*Figura 39 - Comparação entre 2 placas com composição de laranja*

#### **4.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TERMOFORMAÇÃO**

As folhas obtidas por compressão na prensa foram colocadas na máquina de termoformação Formech 450 DT, sendo testados diferentes tempos e temperaturas de aquecimento.

Foi utilizado um molde que permite diferentes razões de estiramento, representado nas Figura 40 e Figura 41, existindo também cavidades com diferentes raios de curvatura de 0,5, 2,5 e 5 mm (Figura 42) correspondendo, à cavidade 1, cavidade 2 e cavidade 3, respetivamente. Estes moldes permitem a avaliação da capacidade de termoformação das placas produzidas.

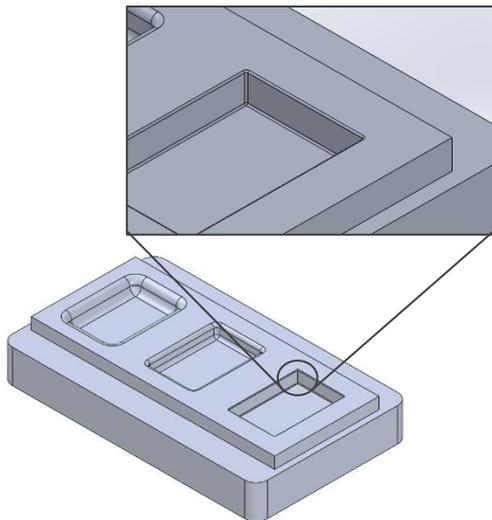


Figura 40 - Desenho CAD molde com razão de estiramento de 1,33 – 1,5

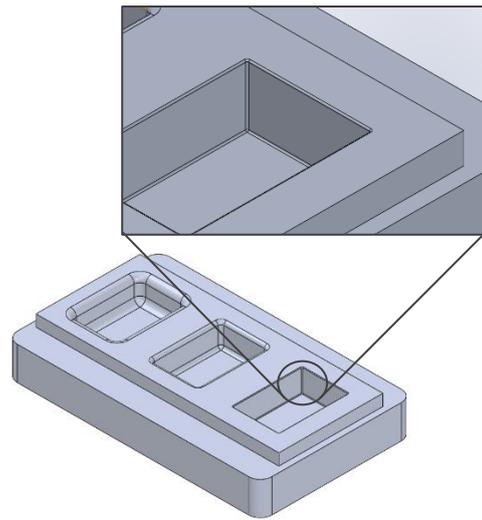
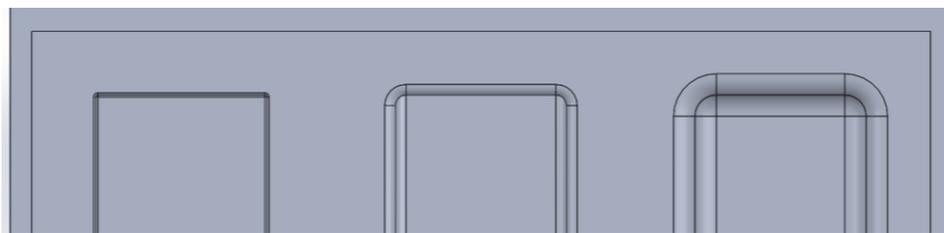


Figura 41 - Desenho CAD molde com razão de estiramento de 1,67 – 2



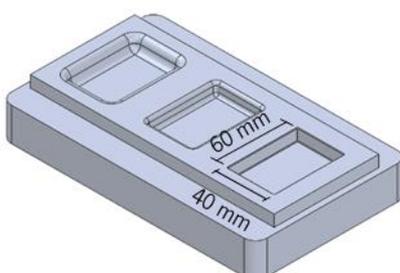
Cavidade 1 (r=0,5mm)

Cavidade 2 (r=2,5mm)

Cavidade 3 (r=5mm)

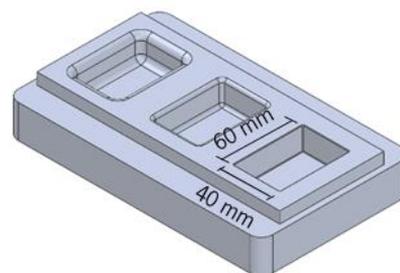
Figura 42 - Desenho CAD molde termoformação com diferentes curvaturas

Dadas as dimensões das cavidades do molde, foram calculadas as razões de estiramento para o molde com profundidade da cavidade de 10 mm e 20 mm.



Profundidade das cavidades = 10 mm

$$\text{Razão estiramento} = \frac{10+40+10}{40} = 1,5$$



Profundidade das cavidades = 20 mm

$$\text{Razão estiramento} = \frac{20+40+20}{40} = 2$$

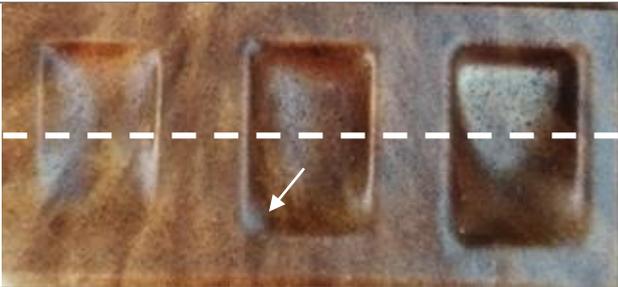
$$\text{Razão estiramento} = \frac{10+60+10}{60} = 1,33$$

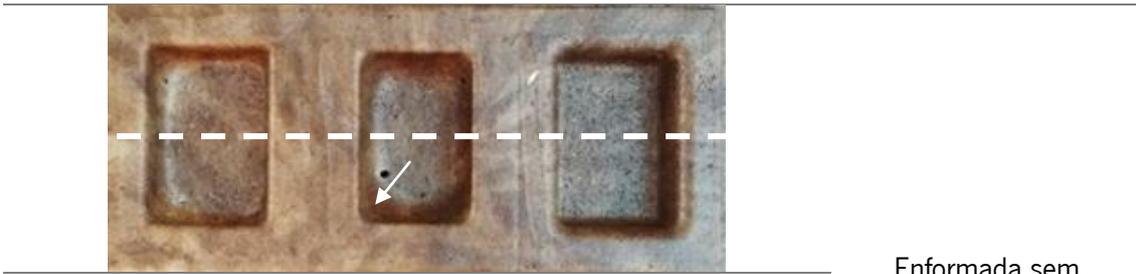
$$\text{Razão estiramento} = \frac{20+60+20}{60} = 1,67$$

Foi selecionado o molde com razão de estiramento 1,67 – 2 em detrimento do molde com razão de estiramento 1,33 – 1,5, de modo a testar a capacidade de a folha suportar uma razão de estiramento maior.

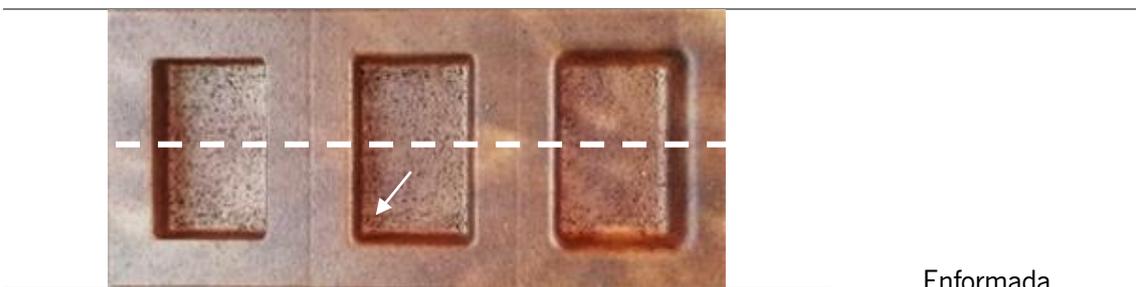
De modo a analisar o processo de termoformação, as placas foram observadas em corte, sendo que a linha a tracejado corresponde ao local de corte. As placas após a termoformação foram classificadas como Não enformada – quando a folha não deforma o suficiente para atingir a superfície do molde, Enformada sem definição – quando a folha atinge a superfície do molde mas os vértices não ficam bem definidos e Enformada - quando todos os vértices são bem definidos e a enformação foi a adequada. Na Tabela 14 são apresentadas as placas contendo casca de laranja, sendo que a seta branca representa um dos vértices da cavidade intermédia, na qual é possível verificar que quando a placa não é enformada a folha não deforma o suficiente para alcançar a base da cavidade. Comparando a placa não enformada com a enformada verifica-se que a última segue todos os contornos do molde de forma adequada. Os mesmos critério foram utilizados para classificar as placas contendo as composições utilizando borra de café.

Tabela 14 - Classificação da termoformação das placas

Placa	Classificação
	Não enformada
	



Enformada sem  
definição



Enformada



---

Na Tabela 15 são apresentados os dados relativos à temperatura de aquecimento da folha, indicada no canto superior esquerdo, para as composições selecionadas, conforme mostrado no canto inferior esquerdo. As folhas possuem 1 mm de espessura e foi aplicada uma razão de estiramento de 1,67 - 2. As setas indicam os vértices que não foram enformados com definição, de acordo com as classificações registradas na Tabela 14.

Tabela 15 - Termoformação placas espessura 1 mm (Razão de estiramento 1,67 - 2)

Figura	Classificação
<p>130°C</p>  <p>F38</p>	Enformada sem definição
<p>153°C</p>  <p>F38</p>	Enformada
<p>109°C</p>  <p>F38_CL20</p>	Não enformada
<p>136°C</p>  <p>F38_CL20</p>	Enformada
<p>130°C</p>  <p>F38_CL16_TM4</p>	Enformada
<p>115°C</p>  <p>F38_BC20</p>	Enformada sem definição

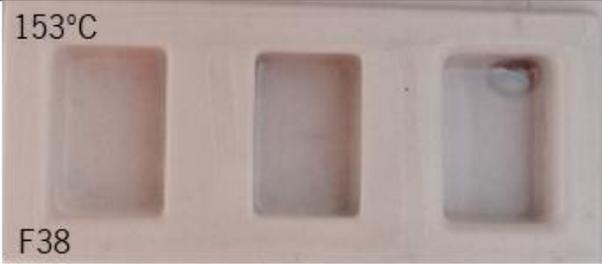
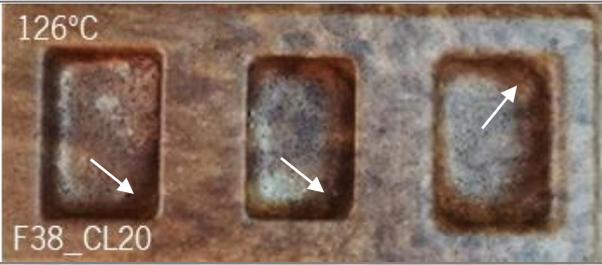
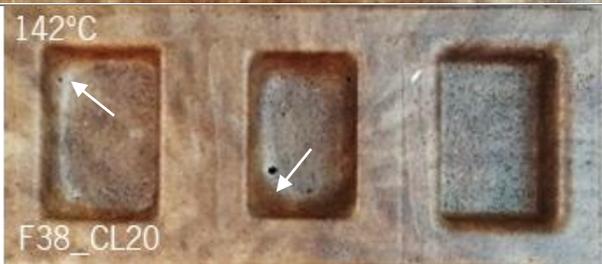
 <p>130°C F38_BC20</p>	<p>Não enformada</p>
 <p>136°C F38_BC20</p>	<p>Enformada sem definição</p>
 <p>107°C F38_BC16_C4</p>	<p>Enformada sem definição</p>
 <p>111°C F38_BC16_C4</p>	<p>Enformada sem definição</p>

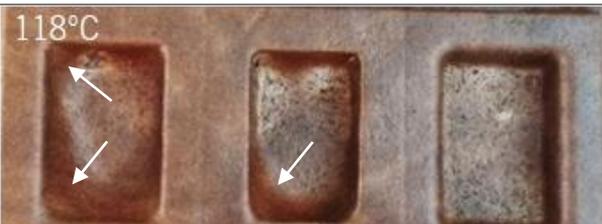
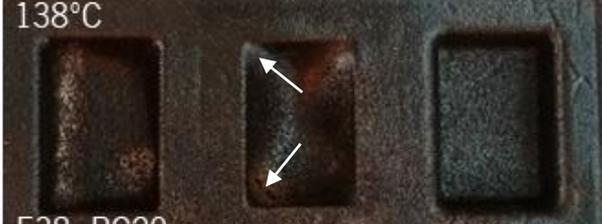
Pela análise da Tabela 15 observa-se que, na placa composta apenas por F38, a 130°C, alguns dos cantos não são bem definidos, enquanto a 153°C, a folha reproduz de forma precisa todos os contornos do molde. No caso da composição com adição de laranja, verifica-se que a temperatura de aquecimento diminui com a inclusão de óleo essencial, de 136°C para 130°C, que se pode dever ao facto de os óleos apresentarem efeito plasticizante, aumentando a flexibilidade, o que permite que seja moldado a uma temperatura mais baixa. No entanto, para a composição com borra de café, não foi possível realizar a termoformação utilizando a razão de estiramento 1,67 - 2 devido ao aparecimento de furos que impedem a ação do vácuo, tornando a termoformação inviável. No caso da composição F38\_BC20, verifica-se que a 115°C a placa foi enformada mas sem definição, tendo-se subido a temperatura para que a folha se tornasse mais maleável e reproduzisse os contornos do molde. Aquando da subida de temperatura, para 130°C, a folha rompeu, observando-se furos de grande dimensão na mesma que impediram o vácuo de atuar. Apesar da nova subida de temperatura para 136°C, a folha continuou a não conseguir ser

enformada pelo aparecimento de pequenos furos. Para a composição F38\_BC16\_4, as temperaturas de 107°C e 111°C não foram suficientes para termoformar, possivelmente pelo surgimento também de furos que impediram a definição fiel dos cantos do molde.

A Tabela 16 é referente à temperatura de aquecimento das folhas produzidas com as composições selecionadas e com uma espessura de 1,5 mm, sendo a razão de estiramento de 1,67 – 2.

Tabela 16 - Termoformação placas espessura 1,5 mm (Razão de estiramento 1,67 - 2)

Figura	Classificação
<p>148°C</p>  <p>F38</p>	Enformada sem definição
<p>153°C</p>  <p>F38</p>	Enformada
<p>126°C</p>  <p>F38_CL20</p>	Enformada sem definição
<p>138°C</p>  <p>F38_CL20</p>	Enformada sem definição
<p>142°C</p>  <p>F38_CL20</p>	Enformada sem definição

<p>118°C</p>  <p>F38_CL16_TM4</p>	<p>Enformada sem definição</p>
<p>121°C</p>  <p>F38_CL16_TM4</p>	<p>Enformada sem definição</p>
<p>139°C</p>  <p>F38_CL16_TM4</p>	<p>Enformada</p>
<p>124°C</p>  <p>F38_BC20</p>	<p>Enformada sem definição</p>
<p>138°C</p>  <p>F38_BC20</p>	<p>Enformada sem definição</p>
<p>141°C</p>  <p>F38_BC20</p>	<p>Não enformada</p>
<p>108°C</p>  <p>F38_BC16_C4</p>	<p>Não enformada</p>

<p>116°C</p>  <p>F38_BC16_C4</p>	<p>Não enformada</p>
<p>121°C</p>  <p>F38_BC16_C4</p>	<p>Não enformada</p>

Pela análise da Tabela 16, para as placas com F38, uma temperatura de 148°C não foi suficiente para termoformar a placa, verificando-se ligeiros defeitos causados pela escolha inadequada do processo de produção da mesma. A 153°C, foi possível termoformar a placa, à semelhança da de espessura 1 mm, o que não era expectável devido à diferença de espessuras. As folhas contendo a composição F38\_CL20 não conseguiram ser enformadas entre os 126°C e os 141°C, apresentando furos que impediram o atuar do vácuo, e por esse motivo, foram apenas enformadas sem definição. Ao contrário das folhas com composição F38\_CL20, as que contém a composição F38\_CL16\_TM4 foram termoformadas a 139°C, apresentando a 118°C e 121°C alguns cantos sem definição. Do mesmo modo que as composições contendo borra de café não foram possíveis enformar com espessura 1 mm, também as de espessura 1,5 mm não foram possíveis. O aparecimento de furos de vários tamanhos impedem que a folha reproduza os contornos do molde, classificando-se apenas as folhas como enformada sem definição e não enformada.

Sendo que algumas das placas de espessura 1 mm com as composições testadas não foram possíveis termoformar, tentou-se enformar com o molde que permite uma razão de estiramento menor, 1,33 – 1,5. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 17.

Tabela 17 - Termoformação placas espessura 1 mm (Razão de estiramento 1,33 – 1,5)

Figura	Classificação
 <p>126°C F38_BC20</p>	Enformada
 <p>119°C F38_BC16_C4</p>	Enformada

As folhas utilizando a composição de café, com uma razão de estiramento menor, foram possíveis termoformar a 126°C, para a composição F38\_BC20 e 119°C, para a composição F38\_BC16\_C4. Verifica-se que a adição de óleo essencial permite enformar a menores temperaturas, dado o efeito plasticizante do óleo selecionado.

À semelhança das placas de 1 mm que não foram possíveis termoformar com uma razão de estiramento superior, também as de espessura 1,5 mm foram testadas com uma razão menor, como descrito na Tabela 18.

Tabela 18 - Termoformação placas espessura 1,5 mm (Razão de estiramento 1,33 - 1,5)

Figura	Classificação
 <p>129°C F38_CL20</p>	Enformada sem definição

<p>155°C</p>  <p>F38_CL20</p>	<p>Enformada</p>
<p>125°C</p>  <p>F38_BC20</p>	<p>Não enformada</p>
<p>133°C</p>  <p>F38_BC20</p>	<p>Enformada</p>
<p>126°C</p>  <p>F38_BC16_C4</p>	<p>Enformada</p>

A 129°C, para a composição F38\_CL20, a enformação foi possível, mas sem definição dos cantos da folha em algumas cavidades, ao aumentar a temperatura da mesma até aos 155°C, a reprodução dos todos os contornos do molde já foi possível. Para a composição F38\_BC20, a 125°C, existiu um rompimento da lateral da folha, resultando numa não enformação. Aos 133°C, foi possível a enformação total da folha, com boa reprodução dos contornos. Verifica-se que com a adição de óleo essencial, composição F38\_BC16\_C4, a temperatura da folha reduziu para os 126°C, denotando-se, como já mencionado, o possível efeito plasticizante do mesmo.

A Tabela 19 apresenta as temperaturas a que foi possível termoformar as folhas com cada composição, espessura e razão de estiramento. O termo não termoformada engloba as classificações não enformada e enformada sem definição, uma vez que em ambos os casos a folha não reproduziu fielmente os contornos do molde. O termo termoformada implica que a folha reproduza todos os contornos do molde.

Tabela 19 - Tabela resumo condições de termoformação

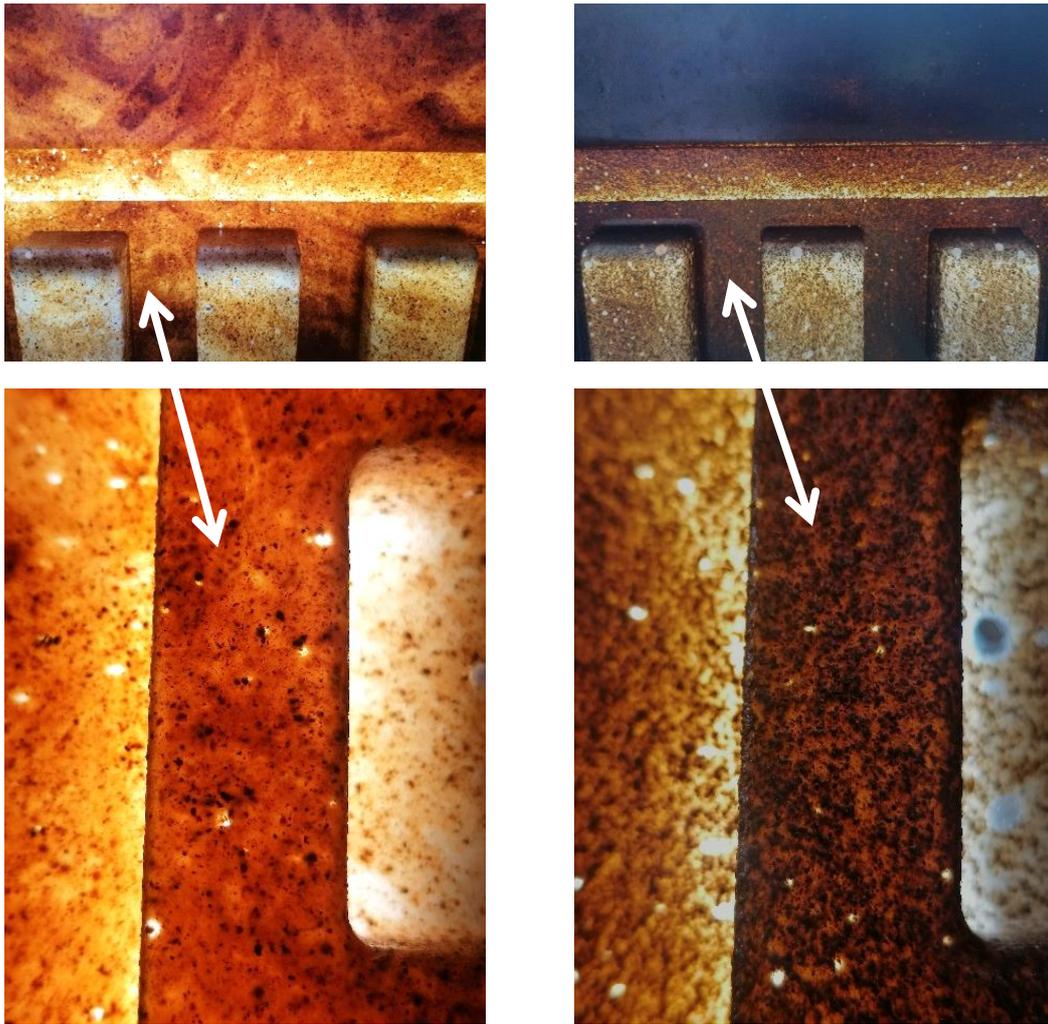
Composições	Temperatura de aquecimento (°C)	Espessura da folha (mm)	Razão de estiramento	Classificação
F38	153	1	1,67 - 2	Termoformada
	153	1,5	1,67 - 2	Termoformada
F38_CL20	136	1	1,67 - 2	Termoformada
	126	1,5	1,67 - 2	Não termoformada
	(...)			
	142			
155	1,5	1,33 - 1,5	Termoformada	
F38_CL16_TM4	130	1	1,67 - 2	Termoformada
	139	1,5	1,67 - 2	Termoformada
F38_BC20	115	1	1,67 - 2	Não termoformada
	(...)			
	136			
	126	1	1,33 - 1,5	Termoformada
	124	1,5	1,67 - 2	Não termoformada
	(...)			
141				
133	1,5	1,33 - 1,5	Termoformada	
F38_BC16_C4	107	1	1,67 - 2	Não termoformada
	(...)			
	111			

119	1	1,33 – 1,5	Termoformada
108			
(...)	1,5	1,67 - 2	Não termoformada
121			
115	1,5	1,33 – 1,5	Termoformada

Com base na análise da Tabela 19, foi possível tirar conclusões em relação à razão de estiramento e temperatura da folha para as diferentes placas. Para a composição contendo apenas o biopolímero verifica-se que, quer para a espessura de 1 mm, quer para a espessura de 1,5 mm, para uma mesma razão de estiramento, a temperatura de aquecimento da folha é igual. Isto pode indicar, como mencionado anteriormente, que a espessura da folha não é uniforme ao longo de toda a folha e, por esse motivo, ambas termoformam à mesma temperatura. Para as composições contendo casca de laranja, sem adição de óleo essencial, verificou-se que a folha com espessura maior não foi possível termoformar numa ampla gama de temperatura, tendo de se recorrer ao molde com razão de estiramento menor. Quando à composição contendo óleo, para ambas as temperaturas, as placas foram possíveis termoformar. Com a adição de óleo à composição, a temperatura de aquecimento da folha diminui, para uma mesma razão de estiramento. No que concerne às composições contendo borra de café, foi necessário utilizar o molde com razão de estiramento 1,33 – 1,5, uma vez que furos surgiram à superfície da placa e impediram a atuação do vácuo. Verificou-se a diminuição das temperaturas de aquecimento da folha, aquando da adição do óleo essencial, o que pode dever-se ao efeito plasticizante dos óleos essenciais, como demonstrado anteriormente. O método de produção de folha não se revelou o mais eficaz, pela não uniformidade de espessuras e pela distribuição de partículas díspar de folha para folha. Se tivessem sido produzidas por extrusão, é possível que esses aspetos fossem atenuados e, possivelmente, todas as folhas aguentassem ser termoformadas utilizando razões de estiramento maiores.

Pode concluir-se que as composições selecionadas para produção de folha, foram possíveis termoformar, utilizando um molde com razões de estiramento menores, 1,33 – 1,5, ou com razões de estiramento maiores, 1,67 – 2. No entanto, e dada a não uniformidade de distribuição de espessuras e partículas na folha, estas podem não conseguir ser termoformadas utilizando as condições sugeridas na Tabela 19.

A Figura 43 é referente às placas de laranja e café termoformadas, respetivamente, sendo indicado com uma seta a ampliação da mesma para observação da distribuição das partículas em maior escala. Na Figura 43(a), após termoformação, foi possível observar a distribuição de partículas da carga de laranja sobre as placas, sendo evidente que esta distribuição não foi uniforme, exibindo variações substanciais de placa para placa. Tal heterogeneidade na disposição das partículas foi resultado do processo de produção de folha não adequado. Ao analisar a Figura 43(b) que representa a produção de folha utilizando a carga de café, verificou-se que a superfície dessas placas é ligeiramente mais rugosa em comparação com as placas produzidas a partir da casca de laranja, que pode estar relacionada com a dimensão das partículas de carga. Pela análise dos resultados obtidos na microscopia de transmissão, as partículas de café depois de moer são menores que as da laranja, 3  $\mu\text{m}$ , no entanto, é de salientar que o caso se refere a uma pequena amostragem, podendo não corresponder à globalidade, não sendo possível garantir que as partículas não estivessem aglomeradas umas em cima das outras.



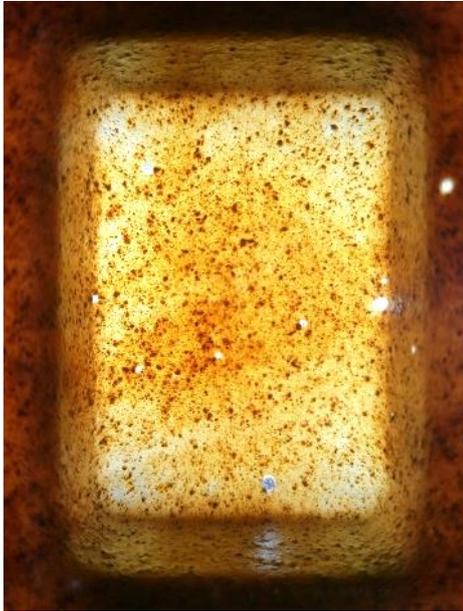
(a) Placa laranja

(b) Placa café

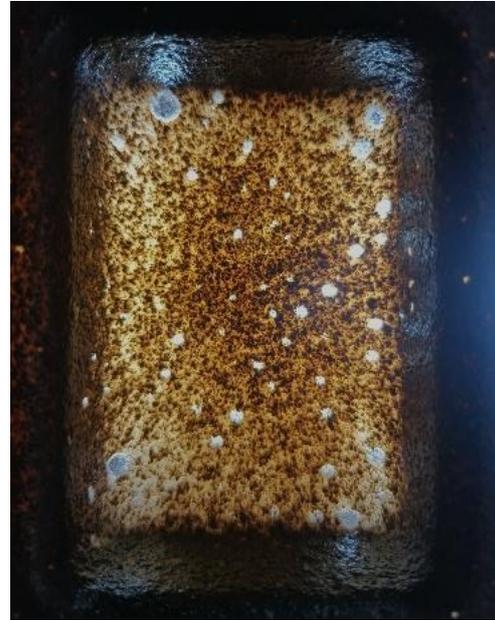
Figura 43 - Distribuição das partículas

Nas placas fabricadas pelo processo de moldação por compressão e incorporando materiais como casca de laranja e borra de café, foi possível identificar defeitos significativos que comprometeram a qualidade do produto final, Figura 44. O aparecimento de furos, de diferentes dimensões, como mencionado anteriormente, Figura 44 (a) e Figura 44 (b), assim como o rompimento da folha, Figura 44 (c), impediram a criação de um vácuo adequado, que resultou na não enformação das placas ou na enformação inadequada. Estes defeitos podem ter surgido do método de produção de folha inadequado, em que não sendo a espessura da folha termoformada uniforme, levou à formação de áreas mais finas que são mais propensas ao aparecimento de furos, conseqüentemente o aquecimento da folha também não é uniforme, fazendo com que algumas áreas possam atingir uma temperatura mais elevada do que outras. Não sendo a mistura

homogênea, pode haver variações na concentração de partículas, havendo zonas com maior aglomeração de partículas, menos propícias a estes defeitos.



(a) Furos na placa de laranja



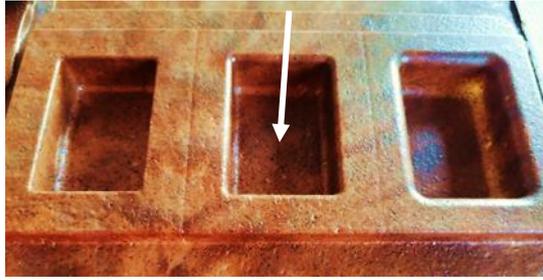
(b) Furos na placa de café



(c) Rompimento na placa de café

Figura 44 - Defeitos nas placas

Após o processo de termoformação das peças, procedeu-se à análise das cavidades utilizando a lupa Leica DMS1000, com uma ampliação de 2,5x, de modo a verificar a superfície resultante mais pormenorizadamente. Foram analisadas tanto a superfície livre quanto a superfície em contacto com o molde das peças termoformadas, especificadas na Figura 45(a) e Figura 45(b), respetivamente. A seta corresponde ao local analisado na lupa.



(a) Superfície livre

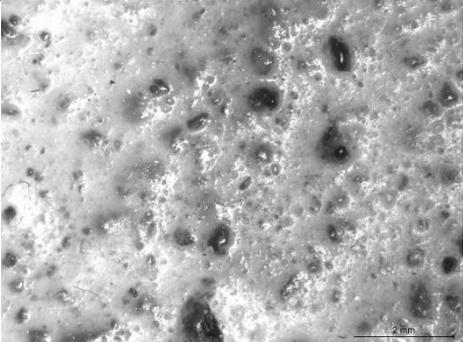
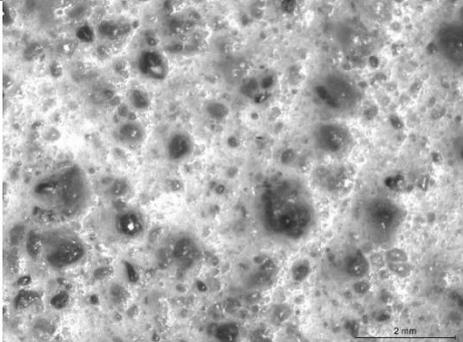
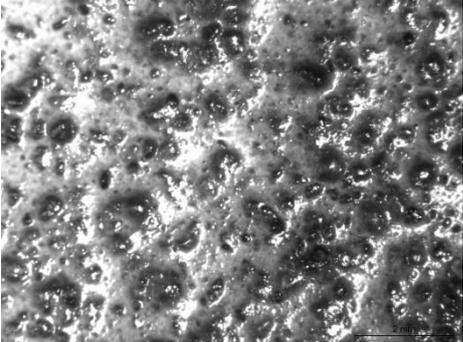
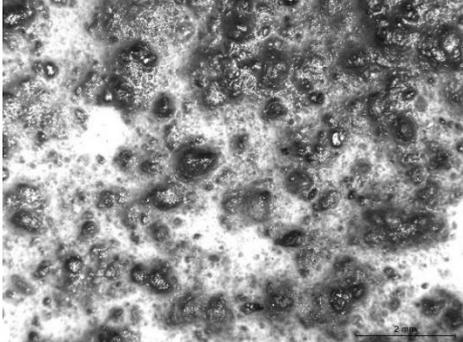


(b) Superfície em contacto com o molde

Figura 45 - Superfície das placas

Placas termoformadas sem adição de óleo essencial (F38\_CL20 | F38\_BC20) e com adição de 4% de óleo essencial foram observadas de modo a entender se a adição de óleo afeta a distribuição das partículas, como demonstrado na Tabela 20. As imagens são referentes ao observado na lupa Leica DMS1000 analisando a superfície livre das placas.

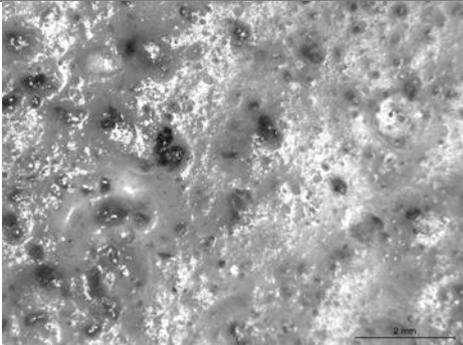
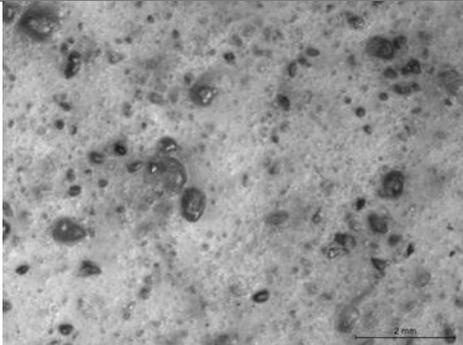
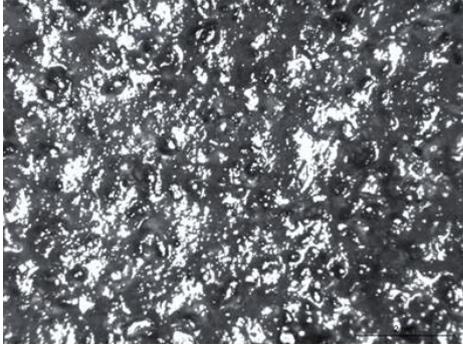
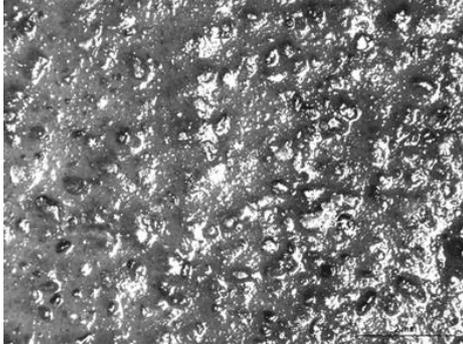
Tabela 20 – Superfície livre da placa termoformada com e sem adição de óleo essencial

Composição	80% F38 + 20% Carga	80% F38 + 16% Carga + 4% Óleo essencial
Laranja		
Café		

Pela análise da Tabela 20 verifica-se que ao observar as placas não ocorrem mudanças perceptíveis na textura ou na aparência das placas com a inclusão do óleo essencial. Isso sugere que o óleo essencial não afeta a morfologia superficial das placas de forma significativa. As partículas exibem uma ligeira variação nas suas dimensões, o que indica que o tamanho das partículas não é uniforme e que existem diferenças substanciais entre elas. Essa heterogeneidade nas dimensões das partículas é uma característica importante a ser considerada ao analisar e interpretar os resultados das observações, pois pode influenciar significativamente as propriedades e o desempenho das placas em diferentes contextos e aplicações.

A Tabela 21 é referente à superfície das placas, tanto a superfície livre quanto a em contacto com o molde, sem a adição de óleo essencial às composições utilizando casca de laranja e borra de café.

*Tabela 21 – Superfície livre e em contacto com o molde da placa termoformada sem adição de óleo essencial*

Composição	80% F38 + 20% Carga	
	Superfície livre	Superfície em contacto com o molde
Laranja		
Café		

Pela análise das placas em questão, Tabela 21, é notório que a superfície livre apresenta uma textura mais rugosa em comparação com a superfície em contacto com o molde. A superfície em contacto com o molde é menos rugosa, uma vez que a folha é comprimida contra o molde, tornando-a mais lisa. A dispersão não homogénea de partículas deve-se ao processo de produção não adequado, em comparação com o método de extrusão de folha. Como referido anteriormente verifica-se uma falta de uniformidade nas dimensões das partículas que pode ter implicações significativas nas propriedades das placas, como a resistência.

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste estudo, foram desenvolvidos composições usando o biopolímero F38 da Nurel, juntamente com a adição de resíduos agroalimentares, como casca de laranja e borra de café, em várias proporções, tanto com quanto sem a adição de óleos essenciais. A incorporação desses óleos essenciais teve como objetivo intensificar a libertação de aroma dos resíduos. Com base nisso, foram preparadas composições na microextrusora, com 80% de biopolímero e 20% de uma mistura, onde essa mistura incluiu tanto a carga quanto o óleo essencial. O propósito principal dessas formulações era entender se a adição de carga e óleo essencial afetava as propriedades dos materiais resultantes. Diversos testes de caracterização foram conduzidos para avaliar as propriedades dos materiais produzidos. A análise térmica, inclui DSC e TGA, a análise reológica, MFI e o ensaio mecânico, ensaio de tração.

Pelo ensaio de DSC, verificou-se que a adição de 20% de carga ao biopolímero não afetou significativamente o valor das temperaturas, sendo que com a incorporação de óleo, observou-se uma diminuição da T<sub>g</sub> e da T<sub>f</sub>, indicando um possível efeito plasticizante do mesmo. Os óleos essenciais utilizados demonstraram um efeito plasticizante, sendo que ao penetrar entre as cadeias poliméricas, diminui as forças de atração, aumentando a mobilidade molecular, o que torna o material mais flexível a temperaturas menores.

Ensaio de TGA foram realizados às cargas em formato de pó, aos óleos essenciais e à mistura de ambos. À temperatura de processamento, verificaram-se perdas de massa reduzidas para as cargas e perdas consideráveis para os óleos essenciais. A mistura dos componentes faz com que essa perda seja intermédia, sendo de salientar que a mistura contém 80% de carga e 20% de óleo. As perdas de massa obtidas nos ensaios foram iguais, no caso do café, e superiores, no caso da laranja, às teoricamente esperadas, podendo indicar que a carga não ajuda a retenção do óleo a temperaturas maiores. Na curva da derivada verificou-se o aparecimento de um pico adicional na mistura relacionado com interações entre os componentes presentes.

Os ensaios de MFI mostraram que a incorporação de cargas e óleos não tem efeito muito pronunciado nas propriedades reológica, uma vez que a variação é de apenas 0,6 g/10min e 0,1 g/10min para o caso das composições de laranja e 1,6 g/10min para o caso das composições de Café. Isto pode ocorrer pela volatilização de parte do óleo essencial à temperatura de 160°C, que atenua o seu efeito plasticizante verificando anteriormente ou pela quantidade presente ser relativamente baixa.

Nos ensaios de tração verificou-se que o aumento da quantidade de qualquer óleo essencial, de 0% para 4%, provocou uma diminuição do módulo de elasticidade e a da tensão máxima, e aumento da deformação à ruptura. Efeito que pode ser justificado pelo decréscimo da quantidade de carga, que faz diminuir as partículas rígidas, tornando o material menos rígido. A adição de óleo, com efeito plasticizante, diminui as forças de atração, aumentando a mobilidade das cadeias e, por consequência, a flexibilidade. O aumento da temperatura de injeção dos provetes de 145°C para 155°C, não influenciou de forma significativa os parâmetros avaliados.

As composições contendo 4% de cada um dos óleos, para ambas as cargas, apresentaram um bom desempenho em termos térmicos, reológicos e mecânicos, sendo que as que continham o máximo de óleo *Tangerine Musk* e *Café* também se destacaram por libertar aroma por um período de tempo mais longo, o que as tornou escolhas preferenciais para a produção de folhas e subsequente termoformação. Para avaliar o efeito da adição dos óleos essenciais na capacidade de termoformação das folhas, também as composições sem esta incorporação foram produzidas em maior quantidade, utilizando a extrusora laboratorial duplo-fuso (Co-rotativa) Coperion ZSK 26 MC.

Com a utilização do molde que permite uma razão de estiramento 1,67 - 2, foi observado que as placas com 1 mm de espessura foram facilmente moldadas por termoformação, com exceção das composições F38\_BC20 e F38\_BC16\_C4, que continham café na sua composição. Nesses casos, a formação de furos impediu a criação do vácuo necessário para o processo. Da mesma forma, as placas com 1,5 mm de espessura das composições F38\_CL20, F38\_BC20 e F38\_BC16\_C4 não puderam ser enformadas. Para contornar esse problema e permitir o processo de termoformação, optou-se por utilizar um molde que permite uma razão de estiramento menor, 1,33 - 1,5, decisão que foi fundamental para evitar o rompimento das placas durante o processo, possibilitando assim o termoformação bem-sucedida de todas as composições.

Como trabalhos futuros devem fazer-se ensaios de caracterização térmica, caracterização reológica e caracterização mecânica às composições extrudidas com a extrusora laboratorial duplo-fuso (Co-rotativa) Coperion ZSK 26 MC, uma vez que as propriedades do material podem alterar consoante a extrusora utilizada. Realizar ensaios de TGA à mistura de cargas e óleos também contendo o polímero. Deve tentar produzir-se folha por extrusão, em vez de moldação por compressão e definir temperaturas mínimas e máximas de termoformação, obtendo uma janela operatória para cada composição. Testes de biodegradabilidade podem também ser efetuados de

modo a perceber se a incorporação do óleo essencial afeta a degradação de um biopolímero com uma certa percentagem de carga.

Em resumo, o estudo demonstrou que é possível termoformar placas com 20% de carga e com incorporação de óleos essenciais, o que se revela uma abordagem viável para reutilizar resíduos agroalimentares em grande quantidade, contribuindo para mitigar o impacto ambiental desses resíduos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Agri-Food Waste. (n.d.). Encyclopedia.pub. Acedido em: 9 Janeiro 2023. Disponível em: <https://encyclopedia.pub/entry/3650>.
- [2] Ray, R. C. (Ed.). (2022). *Fruits and Vegetable Wastes*. Springer Nature Singapore. Acedido em: 4 Janeiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-981-16-9527-8>.
- [3] Abba, H. A., Nur, I. Z., & Salit, S. M. (2013). Review of Agro Waste Plastic Composites Production. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 01(05), 271–279. Acedido em: 10 Janeiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.15041>.
- [4] Ferri, M., Vannini, M., Ehrnell, M., Eliasson, L., Xanthakis, E., Monari, S., Sisti, L., Marchese, P., Celli, A., & Tassoni, A. (2020). From winery waste to bioactive compounds and new polymeric biocomposites: A contribution to the circular economy concept. *Journal of Advanced Research*, 24, 1–11. Acedido em: 8 Janeiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.02.015>.
- [5] Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., Melo, N. R. de, & Sanches-Silva, A. (2017). Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 132–140. Acedido em: 5 Janeiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.11.021>.
- [6] Antosik, A., Wilpiszewska, K., Wróblewska, A., Markowska-Szczupak, A., & Malko, M. (2017). Fragrant starch-based films with limonene. *Current Chemistry Letters*, 6(2), 41–48. Acedido em: 12 Janeiro 2023. Disponível em: <http://m.growingscience.com/beta/ccl/2483-fragrant-starch-based-films-with-limonene.html>.
- [7] As laranjas de Portugal | Rubrica Cultiva-te | AgroB Business School EV. Espaço Visual. Acedido em: 21 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://www.espaco-visual.pt/laranjas-de-portugal/>.
- [8] Ayala, J. R., Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Curiel-Alvarez, M. A., León, J. A., Sagaste, C. A., & Montes, D. G. (2021). Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars. *Molecules*, 26(5), 1348. Acedido em: 21 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>.

- [9] Suri, S., Singh, A., & Nema, P. K. (2022). Current applications of citrus fruit processing waste: A scientific outlook. *Applied Food Research*, 2(1), 100050. Acedido em: 6 Março 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100050>.
- [10] Guerrero, C. C., Carrasco de Brito, J., Lapa, N., & Oliveira, J. F. S. (1995). Re-use of industrial orange wastes as organic fertilizers. *Bioresource Technology*, 53(1), 43–51. Acedido em: 7 Março 2023. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00050-0](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00050-0)
- [11] Zapping orange peel oil into new, pleasant aroma compounds. (n.d.). American Chemical Society. Acedido em: 7 Março 2023. Disponível em: <https://www.acs.org/pressroom/presspacs/2022/acs-presspac-june-1-2022/zapping-orange-peel-oil-into-new-pleasant-aroma-compounds.html>.
- [12] Lamp made with orange peels. (2021, July 12). Matrec. Acedido em: 7 Março 2023. Disponível em: <https://www.matrec.com/en/trends-news/lamp-made-with-orange-peels>.
- [13] Carlo Ratti's orange squeezer serves juice in bioplastic cups made from the peel. (2019). Dezeen. Acedido em: 9 Março 2023. Disponível em: <https://www.dezeen.com/2019/09/10/carlo-ratti-feel-the-peel-circular-orange-juice-bar-design/>.
- [14] Doutora, O., Ferreira Da Cunha, A., Júri, Q., Ana, D., & Ferreira Da Cunha Queda, C. (n.d.). Otimização do processo de compostagem de resíduos da torrefação de café Engenharia do Ambiente. Acedido em: 13 Março 2023. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/25690/1/TESE%20VERS%c3%83%20FINAL.pdf>
- [15] Carvalho, Monique. Nome científico do café e suas espécies. Grão Gourmet. Acedido em: 13 Março 2023. Disponível em: <https://www.graogourmet.com/blog/nome-cientifico-do-cafe-e-suas-especies/>.
- [16] Is Coffee A Fruit? You Might Be Surprised. Acedido em: 13 Março 2023. Disponível em: <https://www.elevatedcoffeebrew.com/is-coffee-a-fruit/>.
- [17] Compre Café Verde / Cru de qualidade especial. Unique Cafés. Acedido em: 14 Março 2023. Disponível em: <https://uniquecafes.com.br/categoria-produto/cafe-verde-cru/>.
- [18] Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46(2), 488–495. Acedido em: 15 Março 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>.

- [19] Blinová, L., Bartošová, A., & Sirotiak, M. (2017). Biodiesel Production from Spent Coffee Grounds. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology*, 25(40), 113–121. Acedido em: 15 Março 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/rput-2017-0013>.
- [20] Da, S., Sousa, S., Catedrática, P., Costa, E., Fernandes, N., Duarte, A., Auxiliar, P., Guerreiro, M., & Mesquita De Oliveira, D. (2016). Valorização energética de borras de cereais e café através da codigestão anaeróbia com chorume de porco Engenharia do Ambiente. Acedido em: 17 Março. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/13386/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Vers%C3%A3o%20definitiva.pdf>.
- [21] Coffee waste as an alternative fertilizer with soil improving properties for sandy soils in humid tropical environments. (n.d.). ResearchGate. Acedido em: 16 Março 2023. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/263375752\\_Coffee\\_waste\\_as\\_an\\_alternative\\_fertilizer\\_with\\_soil\\_improving\\_properties\\_for\\_sandy\\_soils\\_in\\_humid\\_tropical\\_environments](https://www.researchgate.net/publication/263375752_Coffee_waste_as_an_alternative_fertilizer_with_soil_improving_properties_for_sandy_soils_in_humid_tropical_environments).
- [22] Coffee grounds can also be made into straws. Acedido em: 19 Março 2023. Disponível em: <https://www.homestraw.com/coffee-grounds-can-also-be-made-into-straws/>.
- [23] Sheth, S. These cups are made from recycled coffee waste. They're reusable, shatter-proof, and smell like coffee! - Yanko Design. Acedido em: 19 Março 2023. Disponível em: <https://www.yankodesign.com/2022/06/28/these-cups-were-made-from-recycled-coffee-waste-theyre-reusable-shatter-proof-and-smell-like-coffee/>
- [24] Giubilini, A., Sciancalepore, C., Messori, M., & Bondioli, F. (2020). Valorization of oat hull fiber from agri-food industrial waste as filler for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23(1), 402–408. Acedido em: 6 Janeiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01104-4>.
- [25] Arseni, L. Valorização de Resíduos Provenientes de Café Através da Sua Incorporação em Compósitos Poliméricos. Acedido em: 2 Março 2023. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/135196>.
- [26] Oulidi, O., Nakkabi, A., Boukhelifi, F., Fahim, M., Lgaz, H., Alrashdi, A. A., & Elmoualij, N. (2022). Peanut shell from agricultural wastes as a sustainable filler for polyamide biocomposites

fabrication. *Journal of King Saud University - Science*, 34(6), 102148. Acedido em: 1 Março 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102148>.

[27] Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno com casca de banana. Acedido em: 3 Março 2023. Disponível em: <https://docplayer.com.br/33964068-estudo-das-propriedades-mecanicas-e-termicas-de-compositos-de-polipropileno-com-casca-de-banana.html>.

[28] Jafelice, D. A. (2013). Caracterização de compósitos de polipropileno reciclado e fibra de coco. Acedido em: 5 Março 2023. Disponível em : <https://dspace.mackenzie.br/items/8903856f-4549-4a75-bb30-98bd51f0eae3>.

[29] Luna, P. B. F. G. da S. de. Efeito do óleo essencial de tomilho nas propriedades do poli (butileno adipato co-tereftalato). Acedido em: 1 Março 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44536>.

[30] Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei, M. R., Hashemi, M., Le Coz, C., & Coma, V. (2017). Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids*, 70, 36–45. Acedido em: 20 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.015>.

[31] Do Evangelho, J. A., da Silva Dannenberg, G., Biduski, B., el Halal, S. L. M., Kringel, D. H., Gularte, M. A., Fiorentini, A. M., & da Rosa Zavareze, E. (2019). Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 222, 114981. Acedido em: 21 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114981>.

[32] Shen, Z., & Kamdem, D. P. (2015). Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 289–296. Acedido em: 20 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.046>.

[33] Vianna, T. C., Marinho, C. O., Marangoni Júnior, L., Ibrahim, S. A., & Vieira, R. P. (2021). Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1803–1819. Acedido em: 29 Fevereiro 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.170>.

- [34] Thermoforming Process - an overview | ScienceDirect Topics. Acedido em: 29 Março 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/thermoforming-process>.
- [35] Duarte, F. M. (2022). *Termoformação*.
- [36] Advantages, Disadvantages and Applications of Thermoforming. (2023, February 25). Mechanical Engineering. Acedido em: 29 Março 2023. Disponível em: <https://www.mechteaching.com/2023/02/advantages-disadvantages-and.html>
- [37] Biswas, A., do Socorro Rocha Bastos, M., Furtado, R. F., Kuzniar, G., Boddu, V., & Cheng, H. N. (2020). Evaluation of the Properties of Cellulose Ester Films that Incorporate Essential Oils. *International Journal of Polymer Science*, 2020, e4620868. Acedido em: 29 Março 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2020/4620868>.
- [38] Szulczyński, B., Gębicki, J. (2019). Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic [Review of Determination of Odor Intensity of Binary Gas Mixtures Using Perceptual Models and an Electronic Nose Combined with Fuzzy Logic]. Acedido em: 29 Março 2023. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/335073588\\_Determination\\_of\\_Odor\\_Intensity\\_of\\_Binary\\_Gas\\_Mixtures\\_Using\\_Perceptual\\_Models\\_and\\_an\\_Electronic\\_Nose\\_Combined\\_with\\_Fuzzy\\_Logic](https://www.researchgate.net/publication/335073588_Determination_of_Odor_Intensity_of_Binary_Gas_Mixtures_Using_Perceptual_Models_and_an_Electronic_Nose_Combined_with_Fuzzy_Logic).

# 7. ANEXOS

## Anexo 1

### Ficha técnica biopolímero F38

[View online product page](#)

## INZEA® F38

Technical DataSheet | Supplied by Nurel

INZEA® F38 by Nurel is a bio-based, biodegradable rigid polylactic acid (PLA) grade. Exhibits improved thermal stability. It contains >70% renewable content. It is suitable for 3D printing filaments, injection blow molding, extrusion thermoforming, blown film extrusion and blow molding extrusion applications. Recommended for compostable bottles (dairy bottles, beverage bottles, containers for phytosanitary products or consumer goods), disposable food service products such as trays, bowls, plates, glasses & lids, cutlery, straws. It is also used in single use items including stationary items, pens, tape containers, make-up packaging, candy boxes, disposable health & beauty items. INZEA® F38 by Nurel complies with EN 13432 international standards for compostability in industrial composting, USDA and FDA 10/2011 regulations.

<b>Product Type</b>	3D Printing Polymers/ Photopolymers PLA (Polylactide) > PLA
<b>Product Status</b>	COMMERCIAL
<b>Applications/ Recommended for</b>	Packaging > Food - Trays Stationary > Pens & Pencils Packaging > Food - Bottle, carbonated drinks Packaging > Food - Closures (lids, cap) Injection molding - thermoplastics > Blow molding Thermoforming/ Vacuum forming Extrusion > Films (blown) 3D Printing/Additive Manufacturing Extrusion > Blow molding
<b>Food contact approval</b>	Yes
<b>Biodegradable</b>	Yes
<b>Bio Based</b>	Yes
<b>Bio Based Content (%)</b>	>70
<b>Labels/Agency Rating</b>	BioPreferred label (USDA), OK Compost, EN 13432 FDA Regulation 10/2011
<b>Key Features</b>	Biodegradable Compostable Food contact approved Renewable Resource Content

---

## INZEA® F38 Properties

<b>Thermal</b>			
	Value & Unit	Test Condition	Test Method
<b>Melting Point</b>	140 - 155 °C	10°C/min, Differential Scanning Calorimetry (DSC)	ISO 3146
<b>Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)</b>	60 °C	Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 75-1/-2
<b>Mechanical</b>			
	Value & Unit	Test Condition	Test Method
<b>Elongation at Yield</b>	2.7 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/-2
<b>Tensile Modulus</b>	2300 MPa	23°C, 1mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/-2
<b>Tensile Strength</b>	46 MPa	23°C, 50mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/-2
<b>Elongation at Break</b>	20 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/-2
<b>Flexural Modulus</b>	2200 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 178
<b>Flexural Strength</b>	55 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 178
<b>Impact Strength, Charpy Notched</b>	5.6 kJ/m <sup>2</sup>	23°C, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 179/1eA
<b>Physical</b>			
	Value & Unit	Test Condition	Test Method
<b>Density</b>	1.23 g/cm <sup>3</sup>	At 23°C, 50% H.R	ISO 1183-1
<b>Melt Rate (MVR)</b>	1.8 cc/10 min	At 190°C, 2.16 kg	ISO 1133

## INZEA® F38 Processing Guidelines

<b>Injection Molding</b>	Value & Unit	Test Condition	Test Method
<b>Melt Temperature</b>	155 - 170 °C		
<b>Mold Temperature</b>	20 - 30 °C		
<b>Drying Temperature</b>	60 °C		

<b>Extrusion/Injection Molding</b>	Value & Unit	Test Condition	Test Method
<b>Moisture Content</b>	< 1 %		

## Anexo 2

### Testes de cheiro

Figura I – Exemplo da tabela de classificação de odor para o indivíduo 1 ao longo das 8 semanas

Indivíduo 1	Incorporação de óleo (%)	Oranger Must BB			Tangerine Musk			Café		
		1	2	4	1	2	4	1	2	4
	Semanas									
	1	2	3	4	3	4	5	1	3	4
	2	2	3	4	3	4	5	1	3	4
	3	2	3	4	3	4	5	1	2	3
	4	2	3	4	3	4	5	1	2	3
	5	2	3	4	3	4	5	0	2	3
	6	2	3	4	2	3	4	0	2	3
	7	2	3	4	2	3	4	0	1	2
	8	2	3	4	2	3	4	0	1	2

Figura II – Médias semanais para cada percentagem de incorporação e total ao fim de 4 e 8 semanas

Incorporação de óleo (%)	Oranger Must BB			Tangerine Musk			Café		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Semanas									
1	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,2	3,0	4,0
2	2,6	3,6	4,6	2,8	3,8	4,8	1,0	2,6	3,6
3	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,8	2,0	3,0
4	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,6	1,8	3,0
5	2,4	3,4	4,4	2,8	3,8	4,8	0,2	1,4	2,6
6	1,8	2,8	3,8	2,4	3,4	4,4	0,0	1,2	2,2
7	1,8	2,8	3,8	1,8	2,8	3,8	0,0	0,8	1,8
8	1,8	2,8	3,8	1,8	2,8	3,8	0,0	0,6	1,6
Média Total 4 semanas	2,5	3,5	4,5	2,8	3,8	4,8	0,9	2,4	3,4
Média Total 8 semanas	2,2	3,2	4,2	2,5	3,5	4,5	0,5	1,7	2,7

### Anexo 3

Valores massas MFI

Tabela I - F38

Intervalo de corte (s)	60			
Temperatura do fundido (°C)	160	170	180	190
Massa (g)				
Amostras				
1	0,213	0,299	0,540	0,591
2	0,246	0,291	0,631	0,733
3	0,207	0,291	0,562	0,711
4	0,216	0,260	0,605	0,774
5	0,203	0,329	0,524	-
6	0,198	0,263	0,470	-
7	0,211	0,282	-	-
8	0,199	0,252	-	-
9	0,179	-	-	-
10	0,237	-	-	-
11	0,244	-	-	-
<b>Média</b>	0,214	0,283	0,555	0,702
<b>Desvio-padrão</b>	0,020	0,023	0,053	0,068

Tabela II - F38\_CL

<b>Massa (g)</b>	
<b>Amostras</b>	
1	0,135
2	0,186
3	0,247
4	0,257
5	0,324
6	0,388
7	0,382
<b>Média</b>	0,274
<b>Desvio-padrão</b>	0,096

Tabela III - F38\_CL\_OM

<b>Incorporação de óleo (%)</b>	1	2	4
<b>Massa (g)</b>			
<b>Amostras</b>			
1	0,234	0,282	0,149
2	0,259	0,290	0,274
3	0,226	0,215	0,260
4	0,183	0,187	0,224
5	0,156	0,212	0,345
6	0,177	0,127	0,371
<b>Média</b>	0,206	0,219	0,271
<b>Desvio-padrão</b>	0,036	0,056	0,074

Tabela IV - F38\_CL\_TM

Incorporação de óleo (%)	1	2	4
<b>Massa (g)</b>			
<b>Amostras</b>			
1	0,120	0,230	0,144
2	0,152	0,130	0,196
3	0,174	0,192	0,281
4	0,226	0,201	0,272
5	0,226	0,235	-
6	0,260	0,274	-
<b>Média</b>	0,193	0,210	0,223
<b>Desvio-padrão</b>	0,048	0,045	0,056

Tabela V - F38\_BC

<b>Massa (g)</b>	
<b>Amostras</b>	
1	0,121
2	0,229
3	0,345
4	0,400
<b>Média</b>	0,274
<b>Desvio-padrão</b>	0,108

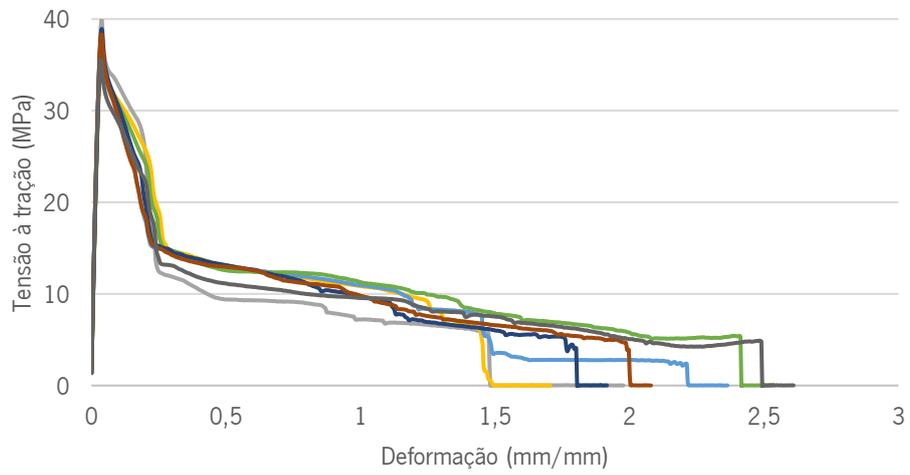
Tabela VI - F38\_BC\_C

Incorporação de óleo (%)	2	4
<b>Massa (g)</b>		
<b>Amostras</b>		
1	0,337	0,285
2	0,285	0,403
3	0,441	0,416
4	0,332	0,359
5	0,226	-
6	0,342	-
7	0,241	-
<b>Média</b>	0,319	0,366
<b>Desvio-padrão</b>	0,330	0,070

## Anexo 4

### Ensaio de tração

F38 145°C



F38 155°C

