



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102022018289-2 A2

(22) Data do Depósito: 13/09/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
26/03/2024

(54) **Título:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E PÓ DE CONCHAS DE OSTRAS COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO

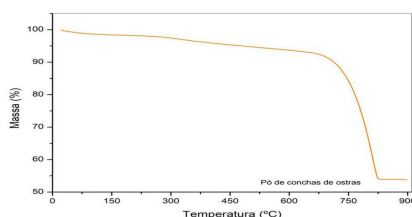
(51) **Int. Cl.:** C08K 3/014; C08K 3/26; C08L 23/04; C08L 25/04; C08L 27/06; (...).

(52) **CPC:** C08K 3/014; C08K 3/26; C08L 23/04; C08L 25/04; C08L 27/06; (...).

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

(72) **Inventor(es):** KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO; BRUNA DE OLIVEIRA SILVA RODRIGUES; ELMO SILVANO DE ARAÚJO; NATHALIA BEZERRA DE LIMA; AMANDA MARQUES LOPES ESTOLANO; HELIANA CAROLINE BATISTA DO NASCIMENTO; TIAGO FELIPE DE ABREU SANTOS.

(57) **Resumo:** FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E PÓ DE CONCHAS DE OSTRAS COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO. A formulação sustentável, objeto desta invenção, refere-se à utilização do pó de conchas de ostras em substituição ao aditivo estabilizante térmico convencional em polímeros vinílicos. Para isto, o pó de conchas, sem nenhuma modificação química prévia, foi utilizado em concentrações até 0,7%. Com relação ao pó de conchas, as análises (EDS) e (DRX) mostraram que este material é rico em cálcio. As análises (FTIR) e (UV/vis) mostraram a presença de bandas referentes ao carbonato de cálcio. A análise (MEV) mostrou que as partículas possuem formatos irregulares e distribuição heterogênea. A análise (TG) e (DSC) mostrou que este possui maior estabilidade térmica que o carbonato de cálcio industrial. Com relação às formulações, a análise (TG) mostrou que o pó de conchas confere estabilização térmica a matriz polimérica, aumentando a T_i em 39 °C e a $T_{máx}$ em 32 °C, em média. A análise (DSC) mostrou que com a adição do pó de conchas houve uma diminuição da T_g , devido ao aumento do grau de cristalinidade. Diante do exposto, o pó de conchas pode substituir os aditivos térmicos comerciais em polímeros vinílicos nas mesmas aplicações a que estes (...).



FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E PÓ DE CONCHAS DE OSTRAS COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO

Campo da invenção

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

Fundamentos da invenção

[002] Tendo em vista a necessidade de se estabilizar termicamente sistemas poliméricos, o presente relatório refere-se à ação estabilizante do pó de conchas de ostras, que se mostrou um excelente aditivo de ação estabilizante térmica em polímeros vinílicos em substituição a aditivos comerciais. Tal invento tem impacto na indústria de polímeros por se tratar de um descarte e não promover aumento no custo final do material.

[003] Devido à rigidez do PVC, os aditivos com ação térmica, por exemplo, são de grande interesse para a indústria de polímeros. Os estabilizantes térmicos são utilizados de acordo com as necessidades de processamento para aplicações no mercado, que vão desde a utilização na construção civil até filmes flexíveis utilizados em bolsas plásticas para diversos usos. Atualmente são utilizados no PVC estabilizantes térmicos a base de zinco e cálcio (ZAWADZKI et al., 2009).

[004] Sant'anna e colaboradores (2007) mostraram que o pó de conchas pode ser utilizado como aditivo no PVC, conferindo a ele boas propriedades mecânicas e com possibilidade de pigmentação, além de atuar como agente nucleante, aumentando a durabilidade do material e facilitando o processo de extrusão. Trabalhos como o de Boicko e colaboradores (2004) mostram a possibilidade de utilização das conchas de ostras em forma de pó como carga na matriz do PVC, tendo sido comprovada a

viabilidade deste processo e a qualidade do produto obtido dentro das especificações exigidas por normas.

[005] Chierighini e colaboradores (2011) ainda afirmam que o carbonato de cálcio encontrado nas conchas de ostras pode ser utilizado em diversos produtos, tais como: cal virgem, cal hidratada, carga em polímeros, bloco e pavimentos para construção civil, construções de estradas, pasta de papel, mármore compacto, em adubos e pesticidas, rações, cerâmica, indústria de tijolos, indústria de tintas, espumas de polietileno, produção de talco, produção de vidros, indústria do cimento, produção de vernizes e borrachas, correção de solos e medicamentos.

[006] Além disso, o carbonato de cálcio proveniente das conchas vem sendo muito utilizado no Brasil como suplemento alimentar para reposição de cálcio no organismo. De acordo com estudos realizados com pessoas idosas no Japão, o carbonato extraído das conchas é bem mais absorvido pelo intestino, aumentando a densidade mineral dos ossos. Este suplemento também auxilia no combate e prevenção de osteoporose (SANT' ANNA et al., 2007).

[007] Deste modo, vemos que existem produtos que apresentam o pó de conchas de ostras em sua composição, contudo a ação reivindicada para o pó de conchas é a de carga de enchimento e/ou funcional, o que difere da nossa invenção. O pó de conchas de ostras já vem sendo utilizado na produção de cerâmicas, em concreto polimérico e no álcool polivinílico, conforme mostram as patentes KR20030067765, KR20120088408 e CN105001569, respectivamente. Assim nas fontes pesquisadas, não foram encontrados registros da utilização do pó de conchas de ostras como componente de formulação polimérica com ação de estabilização térmica do sistema.

[008] Nossa invenção não prevê nenhuma modificação química do pó de conchas de ostras, fato que minimiza custos e etapas adicionais no processo de produção. Alguns registros encontrados na literatura nos levam para o caminho oposto. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Silva e colaboradores (2019) que estudaram o uso do pó de conchas de ostras como material para a produção de pedras artificiais para mesas e bancadas, sendo necessário misturar este material com resina de poliéster insaturada para a obtenção das propriedades desejadas.

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

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 apresenta a análise DRX do pó de conchas de ostras.

A Figura 2 apresenta as micrografias do pó de conchas de ostras.

A Figura 3 apresenta o gráfico da análise TG do pó de conchas de ostras.

A Figura 4 apresenta o gráfico da análise DSC do pó de conchas de ostras.

A Figura 5 apresenta o gráfico da análise TG do pó de conchas, do PVC e das formulações.

A Figura 6 apresenta os gráficos da análise DSC do PVC e das formulações.

Descrição da invenção

[0010] Uma vantagem da formulação que é objeto desta invenção é o método simples para obtenção do pó de conchas de ostras. O pó de conchas utilizado foi obtido através de conchas de ostras descartadas no Canal de Santa Cruz – Itapissuma/PE. As conchas foram lavadas e secas em estufa a 80 °C, durante 24h. Em seguida, aproximadamente 1 kg de conchas foram passadas em um moinho de bolas e peneiradas em uma peneira de 80 mesh.

[0011] Filmes de PVC e PVC + pó de conchas foram preparados por meio do método casting em placa de Petri. As concentrações de pó de conchas utilizadas foram de 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7% em peso do PVC (FREITAS, 2017). A massa de PVC utilizada para a preparação dos filmes foi de 1,8g em 40 mL de metil etil cetona sob agitação magnética durante 48h à temperatura ambiente (FREITAS, 2014). Após esta etapa, as soluções

foram derramadas em placas de petri de 11 cm de diâmetro e 2 cm de altura e colocadas no desumidificador durante 7 dias até a evaporação completa do solvente.

[0012] As evidências desta invenção foram registradas através da análise do pó de conchas de ostras e das formulações. O pó de conchas de ostras foi analisado por: Espectroscopia por Dispersão de Raios X (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV/vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). As formulações foram analisadas por: Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Exemplos de concretizações da invenção

[0013] A análise EDS do pó de conchas de ostras mostrou a presença de cálcio, carbono e oxigênio em maior quantidade na composição deste material, conforme os dados da Tabela 1. Isto já era esperado, pois trabalhos como o de Freire e colaboradores (2009), que analisaram o pó de conchas de ostras da mesma espécie deste estudo (*Crassostrea rhizophorae*), mostraram percentuais de 83,43% de carbonato de cálcio em sua composição, sendo considerado um material rico em cálcio. Outras espécies de ostras como a *Ostrea gigas thunberg talienwhanensis* crosse ou *Rivularis gould* apresentam 80 a 95% de carbonato de cálcio em sua composição (BOICKO et al., 2004). Deste modo, vemos que as conchas de ostras possuem, de forma geral, características muito semelhantes, inclusive em relação a sua composição química.

[0014] A análise DRX do pó de conchas de ostras mostrou picos característicos do carbonato de cálcio, conforme mostra a Figura 1, semelhantemente aos encontrados no trabalho de Barbosa (2011) para este composto na forma de calcita. O autor estudou membranas de quitosana com carbonato de cálcio para revestimento parcial dos polímeros sintéticos empregados em cânulas de fístula ruminal.

Tabela 1: Informações sobre a composição do pó de conchas de ostras.

Elemento químico	Concentração (%)
Cálcio	20,78
Carbono	32,28
Oxigênio	45,78
Sódio	0,44
Magnésio	0,26
Cloro	0,26
Alumínio	0,11
Silício	0,09

[0015] A análise FT-IR do pó de conchas de ostras possibilitou a identificação das bandas presentes neste material, as quais constam na Tabela 2. As bandas em 872 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} referem-se ao carbonato (CO_3) e também foram observadas no espectro FT-IR de conchas de ostras *Crassostrea gigas*, estudadas como fonte natural de carbonato de cálcio por Silva e colaboradores (2020), além de também terem sido observadas por Barbosa (2011), ao estudar o carbonato de cálcio extraído da casca do ovo.

Tabela 2: Bandas presentes no pó de conchas de ostras.

Bandas do pó de conchas de ostras (cm^{-1})	Atribuições
1403	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1036	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
872	$\gamma(\text{CO}_3)$
708	$\delta_{\text{d}}(\text{OCO})$
1797	$\nu(\text{O-C})$
527	$\delta(\text{OCO})$

[0016] A análise UV/vis do pó de conchas de ostras possibilitou a identificação das bandas presentes neste material. Foram observados picos de absorção em $\lambda = 427$ nm e $\lambda = 738$ nm. Tao e colaboradores (2015) também observaram picos na região de $\lambda = 400$ nm para o carbonato de cálcio, ao estudarem nanopartículas de carbonato de cálcio e dióxido de titânio para aplicação na indústria de papel. Picos na região de $\lambda = 400$ nm também foram observados por Gupta e colaboradores (2015) ao analisarem o espectro UV/vis do carbonato de cálcio industrial.

[0017] A análise das micrografias do pó de conchas de ostras, apresentadas na Figura 2 mostrou uma distribuição heterogênea das partículas, que por sua vez, possuem formatos irregulares. Hamester e colaboradores (2012) também observaram formatos irregulares e uma distribuição heterogênea das partículas ao analisarem conchas de ostras e de mexilhões por meio de MEV, além de comprovarem que a morfologia das mesmas é mais irregular e heterogênea que a do carbonato de cálcio comercial.

[0018] O gráfico da análise TG do pó de conchas de ostras é apresentado na Figura 3. A degradação térmica ocorre em apenas uma etapa, que corresponde à liberação de dióxido de carbono, dando origem ao óxido de cálcio (MURAKAMI et al., 2007) e possui temperatura inicial de degradação (T_i) de 661 °C. Murakami e colaboradores (2007) estudaram as propriedades físico-químicas do carbonato de cálcio obtido a partir da casca do ovo. Os autores observaram que o carbonato de cálcio industrial possui uma estabilidade térmica até 600 °C, degradando-se após esta temperatura. Já para o carbonato de cálcio com origem na casca do ovo, observou-se que este material possui maior estabilidade térmica, degradando-se após a temperatura de 630 °C. Desde modo, vemos que o pó de conchas de ostras, material rico em cálcio, possui maior estabilidade térmica que o carbonato de cálcio de origem industrial. Analisando a $T_{máx}$, foi encontrado um valor de 809 °C para o pó de conchas de ostras. Murakami e colaboradores (2007) também encontraram um valor maior de $T_{máx}$ (771,5 °C) para o carbonato de cálcio obtido a partir da casca do ovo quando comparado ao do carbonato de cálcio industrial, que era de 749,9 °C.

[0019] O gráfico da análise DSC do pó de conchas de ostras é apresentado na Figura 4. O resultado mostrou um pico endotérmico largo e um exotérmico em 816 °C. De acordo com Barbosa (2011), o pico endotérmico corresponde ao processo de desidratação (perda de água residual) e o pico exotérmico corresponde ao processo de decomposição. Silva e colaboradores (2019) também observaram estes picos ao estudarem o pó de conchas de ostras da espécie *Crassostrea gigas* como material para fabricação de pedras artificiais, tendo encontrado um pico de decomposição em 761,5 °C.

[0020] Os gráficos da análise TG das formulações são apresentados na Figura 5 e os dados obtidos na referida análise estão registrados na Tabela 3. A degradação térmica do PVC puro ocorre em duas etapas: na primeira ocorre a liberação de HCl e a formação de uma estrutura poliênica e na segunda ocorre o rompimento das cadeias e a formação de produtos de decomposição (MARONGIU et al., 2003). Contudo, foi observada a ausência da segunda etapa de degradação para as formulações não irradiadas. Esse fenômeno indica que o pó de conchas de ostras modificou o mecanismo de degradação térmica do PVC. Trabalhos como o de Zhao e colaboradores (2013), que estudaram o efeito do fulereno (C_{60}) na resistência à degradação térmica de polímeros com diferentes processos de degradação, também observaram que o fulereno alterou o mecanismo de degradação térmica, no ar, do polietileno de alta densidade (HDPE). Liufu e colaboradores (2005) investigaram o comportamento da degradação térmica do poliacrilato com a adição de óxido de zinco (ZnO) e também observaram que o óxido alterou o mecanismo de degradação do polímero. Analisando a temperatura T_i e a $T_{máx}$ para os sistemas de PVC e para as formulações não irradiadas, observou-se que a adição de pó de conchas de ostras na matriz do PVC causou um aumento de temperatura na primeira etapa de degradação em todas as concentrações estudadas. Contudo, os maiores aumentos de temperatura ocorreram na concentração de 0,5% (m/m), sendo de 39 °C para T_i e de 32 °C para $T_{máx}$.

[0021] Analisando a temperatura T_i e a $T_{m\acute{a}x}$ para os sistemas de PVC e para as formulações irradiadas, observou-se que a adição de pó de conchas de ostras na matriz do PVC causou um aumento de temperatura nas duas etapas de degradação. Isto são indícios de que o pó de conchas de ostras conferiu proteção térmica ao PVC.

Tabela 3: Temperaturas de decomposição térmica para o PVC e PVC + pó de ostras nas diferentes formulações, não irradiadas e irradiadas.

Sistema	Etapa I		Etapa II		Resíduo
	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	
PVC 0 kGy	231	263	401	437	8,15%
PVC/Pó 0,1% 0 kGy	254	280	-	-	21,3%
PVC/Pó 0,3% 0 kGy	257	294	-	-	24,65%
PVC/Pó 0,5% 0 kGy	270	295	-	-	55,84%
PVC/Pó 0,7% 0 kGy	261	285	-	-	35,74%
PVC 25 kGy	231	257	411	442	16,14%
PVC/Pó 0,1% 25 kGy	249	272	354	371	37,8%
PVC/Pó 0,3% 25 kGy	258	277	442	467	16,93%
PVC/Pó 0,5% 25 kGy	271	275	437	460	46,17%
PVC/Pó 0,7% 25 kGy	256	280	426	460	17,94%

[0022] Este resultado difere das patentes EP0822225A2, EP1985662A1, US3455874 e US5451628, que utilizam, respectivamente, o polibuteno; 10% de polivinilbutiral e 8% de nanopartículas de carbonato de cálcio; 0,1-2,0% da mistura de óxido de zinco (5-95%) com cianoacetamida (6-85%) e trióxido de antimônio combinado com um estabilizador de metal misto e uma hidrotalcita, a fim de promover estabilização em polímeros vinílicos. Deste modo, vê-se que todas estas patentes tratam de misturas de composições comerciais que melhoram o comportamento térmico em matrizes de polímeros vinílicos e no caso deste relatório, tem-se a proposta de utilização de apenas um material, sem modificação química, para o mesmo fim.

[0023] Os gráficos da análise DSC são apresentados na Figura 6 e os dados obtidos na referida análise estão registrados na Tabela 4. Os resultados mostram picos endotérmicos para o PVC e suas formulações, tendo sido encontrado um valor de Tg de 60 °C para o PVC puro, o que pode ser justificado pela ausência de aditivos e plastificantes em sua composição. Já o pico em 244° C pode estar relacionado à Tm, estimada em 273 °C para o PVC de acordo com Caliori e Silva (2016). Com a incorporação do pó de conchas de ostras na matriz do PVC houve uma diminuição na Tg, não sendo possível detectá-la através do equipamento utilizado, aparecendo apenas um pico longo em cada formulação. Isto indica que houve intercalação entre o pó de conchas de ostras e as cadeias de PVC, formando um arranjo mais organizado, que, por sua vez, aumentou o grau de cristalinidade e reduziu a mobilidade das cadeias (ALMASI et al., 2010; HARAGUCHI e LI, 2006; WANG et al., 2004; FELDSTEIN et al., 2003).

Tabela 4: Valores de grau de cristalinidade do PVC e suas formulações.

Sistema	Calor de fusão da amostra (J/g)	Massa da amostra (mg)	Grau de cristalinidade (%)
PVC 0 kGy	25	6,9	14
PVC/Pó 0,1% 0 kGy	374,32	4,3	49,4
PVC/Pó 0,3% 0 kGy	231,68	4,1	32,1
PVC/Pó 0,5% 0 kGy	153,81	3,5	24,9
PVC/Pó 0,7% 0 kGy	348,21	3,5	56,5

[0024] Com os resultados apresentados na Tabela 4, comprovou-se que a maioria das formulações de PVC + pó de conchas de ostras possui alto grau de cristalinidade se comparado ao PVC puro.

[0025] Almeida (2012) também observou através da análise DSC, um maior grau de cristalinidade em um isolante de fio feito de PVC e concluiu que isto ocorreu provavelmente devido à baixa concentração de plastificantes no material, visto que estes contribuem para a redução do grau de cristalinidade. A formulação PVC com 0,5% de pó de conchas de ostras foi a que teve um menor grau de cristalinidade entre as formulações, o que sugere que nesta formulação a fase amorfa se encontra em maior quantidade, possibilitando uma maior mobilidade entre as cadeias e favorecendo a ocorrência de interações intermoleculares entre o cloro do PVC e o cálcio do pó de conchas.

[0026] Toda a caracterização do pó de conchas de ostras e das formulações apresentadas neste relatório técnico indica que as formulações de PVC e pó de conchas de ostras, objeto reivindicatório desta invenção, podem substituir a formulação padrão (industrial) nas mesmas aplicações a que a mesma se destina.

Lista de referências bibliográficas:

[0027] ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. **Polímeros: Ciencia e Tecnologia**, v. 19, n.4, p. 263-270, 2009.

[0028] SANT'ANNA, F. S. P.; SILVA, F, A.; SANTOS, C. L.; CESARO, F.; LEMOS, S. S.; BERTO, R. S.; ARAÚJO, E. M. **Projeto Valorização dos Resíduos da Maricultura. Sub-Projeto 3: Soluções Tecnológicas Para o Aproveitamento de Conchas de Ostras**. Laboratório de Gestão Ambiental na Indústria. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, Dezembro, 2007. Disponível em:<<https://pt.slideshare.net/DrudeNicola/projeto-conchas-ufscvalorizao-dos-resduos-de-maricultura>>. Acesso em: 25 out. 2020.

[0029] BOICKO, A. L.; ACCHAR, W.; SANT'ANNA, F. S. P.; HOTZA, D. **Utilização de conchas de ostras como carga para produtos de policloreto de vinila (PVC).**

Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004. Disponível

em:<<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ictr/2004/ARQUIVOS%20PDF/14/14-081.pdf>>.

Acesso em: 25 out. 2020.

[0030] CHIERIGHINI, D.; BRIDI, R.; ROCHA, A. A.; LAPA, K. R. **Possibilidade do uso das conchas de moluscos.** 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production, 2011. Disponível

em:<http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/6A/6/Chierighini_D%20-%20Paper%20-%206A6.pdf>. Acesso em: 25 out. 2020.

[0031] SILVA, L. A.; ARAÚJO, C. H. L.; MADALENO, E.; ARAÚJO, E. S.; AQUINO, K. A. S. Analysis of PVC Produced With An Environmentally Friendly Additive Exposed to Gamma Radiation. **Macromolecular Symposia.** 2019. Disponível

em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.201800075>>. Acesso em: 19 nov. 2020.

[0032] FREITAS, D. M. S.; ARAÚJO, P. L. B.; ARAÚJO, E. S.; AQUINO, K. A. S. Effect of Copper Sulfide Nanoparticles in Poly (vinylchloride) Exposed to Gamma Irradiation. **J InorgOrganometPolym**, v. 27, p.1546–1555, 2017. Disponível

em:<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-017-0615-8>>. Acesso em: 05 dez. 2020.

[0033] FREITAS, D. M. S. **Estudo do uso de nanocargas de sulfeto de cobre II em composições de PVC expostas à radiação gama.** Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

[0034] FREIRE, S. F.; RABÊLO, W. F.; FILHO, V. E. M.; SOUZA. C. E. R.; JÚNIOR. V. D.; CUTRIM. E. F. S.; OLIVEIRA. I. D.; SOUZA. G. L. **Estudo da qualidade físico-química e do mineral cálcio no Pó da Concha de Ostra Crassostrea rhizophorae), comercializado na cidade de São Luís, Maranhão.** 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química – ENTEQUI, 2009. Disponível em:< <https://bit.ly/3sKelf5>>. Acesso em: 23 jul. 2021.

[0035] BARBOSA, R. C. Compósitos quitosana/carbonato de cálcio para utilização em cânulas de fístula ruminal. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, 2011. Disponível em:<<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/7239/1/ROSSEMBERG%20CARDOSO%20BARBOSA%20-%20TESE%20PPG-CEMat%202011.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2021.

[0036] SILVA, T. H.; FREDEL, M. C.; GUIMARÃES, J. M. Oyster shells' processing for industrial application. **Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III**. Taylor & Francis Group, ed. 1, 2020. Disponível em:<<https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9780429289798-93/oyster-shells-processing-industrial-application-silva-fredel-mesquita-guimar%C3%A3es>>. Acesso em: 29 jul. 2021.

[0037] TAO, H.; HE, Y.; ZHAO, X. Preparation and characterization of calcium carbonate – titanium dioxide core – shell (CaCO@TiO) nanoparticles and application in the papermaking industry. **Elsevier – Powder Technology**, v. 283, p. 308-314. Disponível em:<[Preparation and characterization of calcium carbonate–titanium dioxide core–shell \(CaCO₃@TiO₂\) nanoparticles and application in the papermaking industry - ScienceDirect](#)>. Acesso: 27 jan. 2022.

[0038] GUPTA, U.; SINGH, V. K.; KUMAR, V.; KHAJURIA, Y. Experimental and Theoretical Spectroscopic Studies of Calcium Carbonate (CaCO₃). **Materials Focus**, v. 4, n. 2, p. 164-169, 2015. Disponível em:<Experimental and Theoretical Spectroscopic Studies of Calcium Car...: Ingenta Connect>. Acesso em: 02 fev. 2022.

[0039] HAMESTER, M. R. R.; BALZER, P. S.; BECKER, D. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. **Materials Research**, v. 15, n. 2, 2012. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/mr/a/VSTFRC4pg6h3ZJWqsQQWKhj/?lang=en#>>. Acesso em: 08 dez. 2021.

[0040] MURAKAMI, F. S.; RODRIGUES, P. O.; CAMPOS, C. M. T.; SILVA, M. A. S. Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 3, 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cta/a/WXYMpzMYyWVYqXnSxWkN4ML/?lang=en#>>. Acesso em: 01 dez. 2021.

[0041] MARONGIU, A.; FAVARELLI, T.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Thermal Degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, p. 519-553, 2003.

[0042] ZHAO, L.; GUO, Z.; RAN, S.; CAO, Z.; FANG, Z. **The effect of fullerene on the resistance to thermal degradation of polymers with different degradation processes**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-013-3453-0>>. Acesso em: 05 out. 2021.

[0043] LIUFU, S. C.; XIAO, H. N.; LI, Y. P. Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 103-110, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004002460?casa_token=_lk8-sNk6QwAAAAA:b3VeuiplUBWYzd88dcZyE2KNyql1G471V3ebkyPcoMEuRthGo9P9GOYqaCSXs2ldP4LxBEq-0Q>. Acesso em: 05 out. 2021.

[0044] CALIARI, B. C.; SILVA, R. L. **Análise experimental do comportamento mecânico do PVC rígido sob influência da temperatura no ensaio de tração uniaxial**. (Projeto de graduação) – Universidade Federal Fluminense, 2016. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/2309/1/PROJETO%20FINAL%20%28ANTES%209.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2020.

[0045] ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **Elsevier – International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, ed. 1, p. 1-5, 2010. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813009002104>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

[0046] HARAGUCHI, K.; LI, H. J. Mechanical Properties and Structure of Polymer-Clay Nanocomposite Gels with High Clay Content. **Macromolecules**, v. 39, n. 5, p. 1898-1905, 2006. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma052468y#>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

[0047] WANG, M.; HYOUNG-JOON, J.; KAPLAN, D. L.; RUTLEDGE, G. C. Mechanical Properties of Electrospun Silk Fibers. **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6856-6864, 2004. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma048988v>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

[0048] FELDSTEIN, M. M.; ROOS, A.; CHEVALLIER, C.; CRETON, C.; DORMIDONTOVA, E. E. Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol). **Elsevier – Polymer**, v. 44, ed. 6, p. 1819-1834, 2003. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386103000466>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

[0049] ALMEIDA, P. M. D. C. **Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade do Minho, 2012. Disponível em:<<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/22990/1/Paula%20Maria%20Dias%20de%20Castro%20Almeida.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2021.

REIVINDICAÇÕES

1. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL A BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, caracterizado por utilização do pó de conchas de ostras como agente estabilizante térmico.
2. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL A BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, conforme reivindicação 1, caracterizado por pó de conchas de ostras a ser incorporado em matrizes poliméricas de polímeros vinílicos, como: Poli(cloreto de vinila), Poli(metacrilato de metila), Poliestireno, Polietileno e etc., sendo o polímero o componente majoritário.
3. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL A BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, conforme reivindicações 1 e 2, caracterizado por pó de conchas de ostras a ser incorporado em sistemas poliméricos nanoestruturados.
4. FORMULAÇÃO SUSTENTÁVEL A BASE DE POLÍMERO VINÍLICO, conforme reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por ser submetido à degradação térmica de até 800 °C e ser estável.

DESENHOS

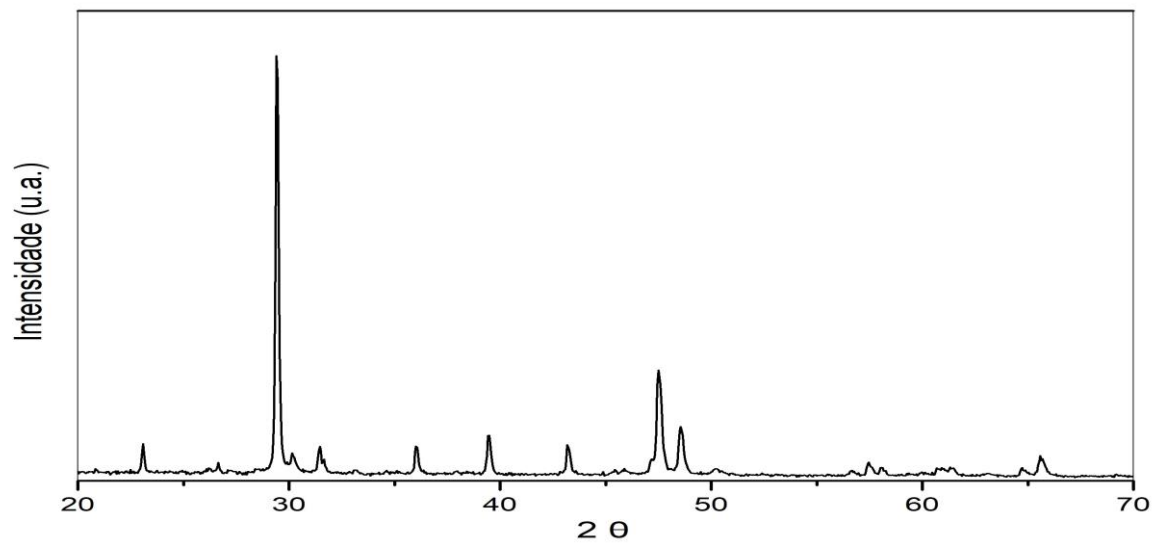


Figura 1

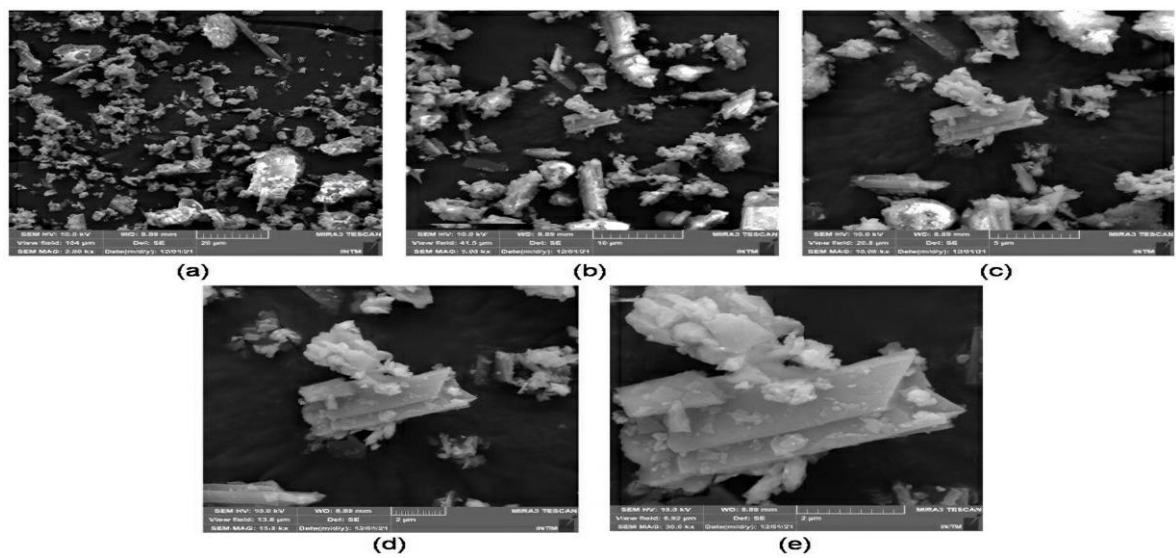


Figura 2

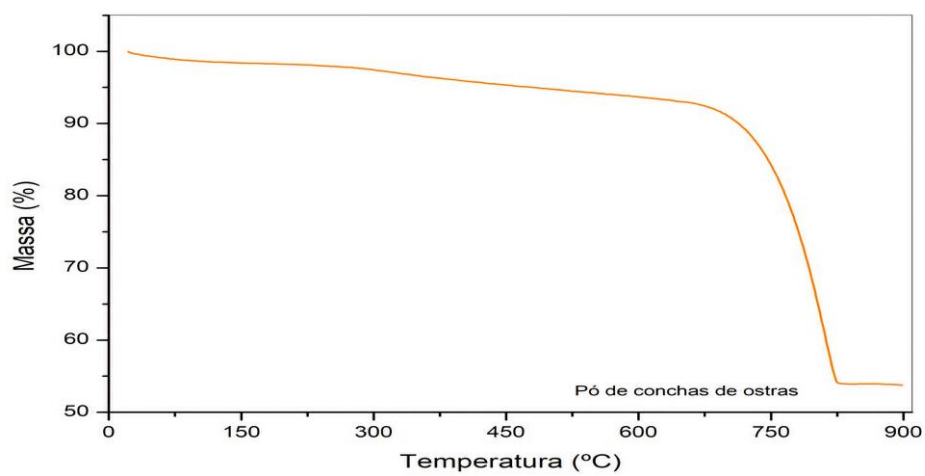


Figura 3

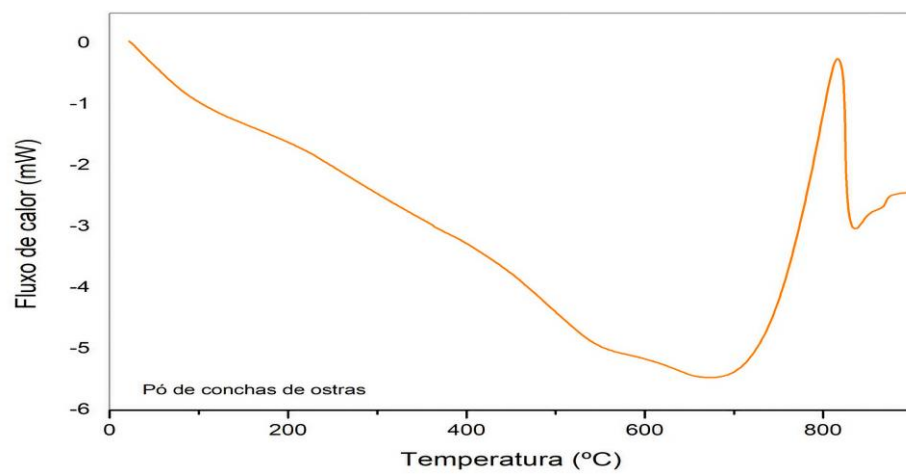


Figura 4

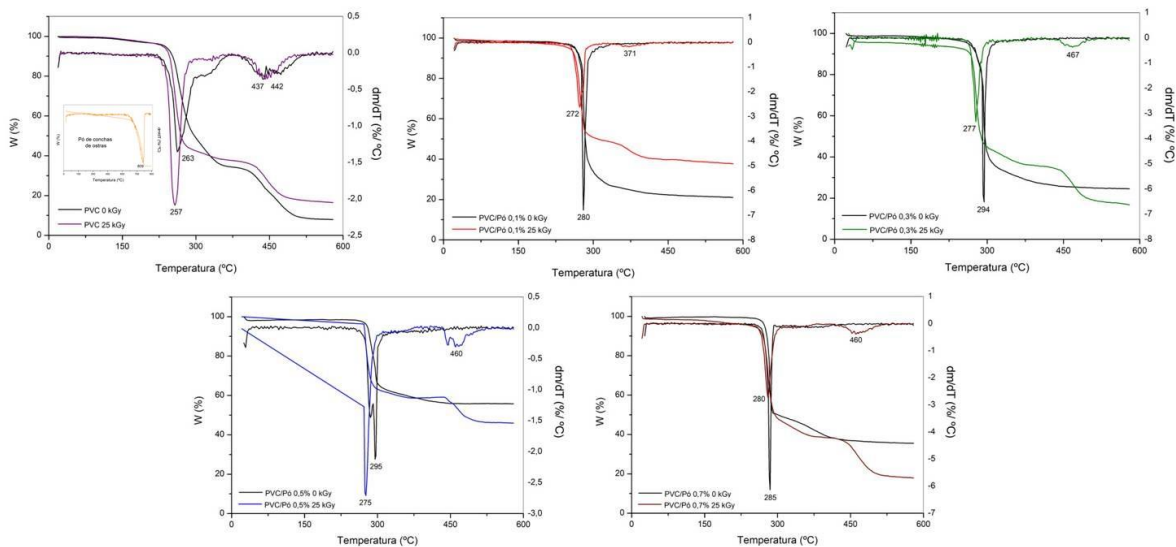


Figura 5

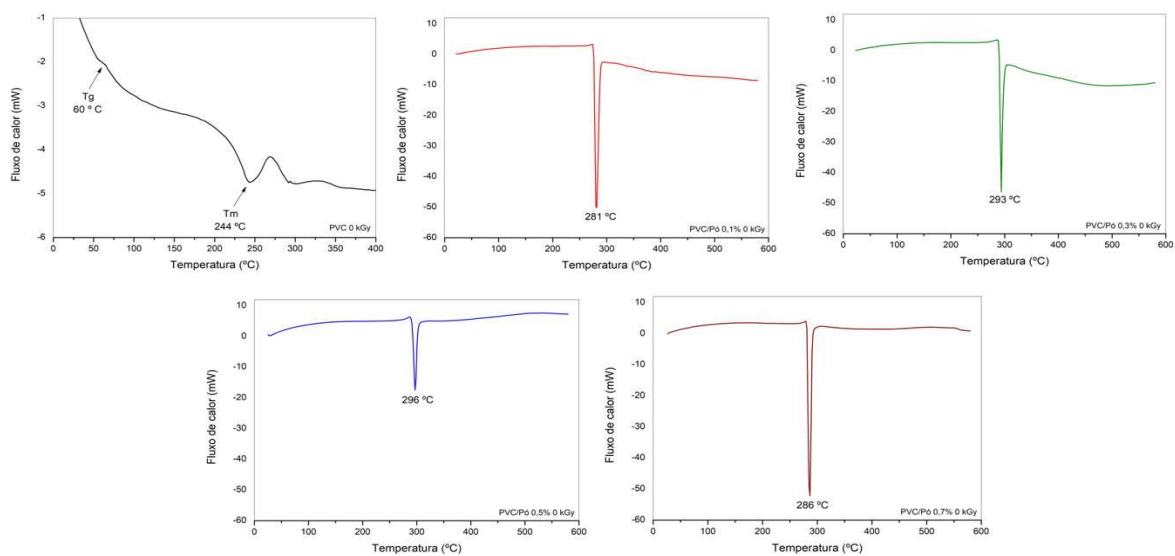


Figura 6

RESUMO**FORMULAÇÃO À BASE DE POLÍMERO VINÍLICO E PÓ DE CONCHAS DE OSTRAS
COMO ESTABILIZANTE TÉRMICO**

A formulação sustentável, objeto desta invenção, refere-se à utilização do pó de conchas de ostras em substituição ao aditivo estabilizante térmico convencional em polímeros vinílicos. Para isto, o pó de conchas, sem nenhuma modificação química prévia, foi utilizado em concentrações até 0,7%. Com relação ao pó de conchas, as análises (EDS) e (DRX) mostraram que este material é rico em cálcio. As análises (FT-IR) e (UV/vis) mostraram a presença de bandas referentes ao carbonato de cálcio. A análise (MEV) mostrou que as partículas possuem formatos irregulares e distribuição heterogênea. A análise (TG) e (DSC) mostrou que este possui maior estabilidade térmica que o carbonato de cálcio industrial. Com relação às formulações, a análise (TG) mostrou que o pó de conchas confere estabilização térmica a matriz polimérica, aumentando a T_i em 39 °C e a $T_{máx}$ em 32 °C, em média. A análise (DSC) mostrou que com a adição do pó de conchas houve uma diminuição da T_g , devido ao aumento do grau de cristalinidade. Diante do exposto, o pó de conchas pode substituir os aditivos térmicos comerciais em polímeros vinílicos nas mesmas aplicações a que estes materiais se destinam.