

Preparação de Biofilmes a partir de Resíduos da Indústria de Curtumes

Instituto Superior de Engenharia Química
Mestrado em Engenharia Química
Ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental

Sandra Ferreira de Sousa Neto

1080972

Orientadora: Doutora Olga Freitas (ISEP)

Co-orientadora: Doutora Cristina Rocha (FEUP)

Outubro de 2013

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à Doutora Olga Freitas, minha orientadora no Instituto Superior de Engenharia do Porto, pelo acompanhamento e apoio prestado no decorrer deste projeto. Agradeço a disponibilidade e a preocupação demonstrada.

Em segundo lugar, agradeço à Doutora Cristina Rocha, minha orientadora na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que me acompanhou no trabalho decorrido “no lado de lá” e que esteve sempre disponível para me ajudar quando necessário. Agradeço sobretudo a boa recepção que tive, quer da parte dela quer da parte dos outros colegas do laboratório, que não me fizeram sentir de parte numa escola que não era a minha.

Agradeço também ao Doutor Paulo Silva, do Instituto Superior de Engenharia do Porto (CIETI/NBIN), que se disponibilizou a realizar os ensaios de DSC.

Agradeço a toda a comunidade do Instituto Superior de Engenharia do Porto que sempre se demonstrou prestável e que faz desta instituição a nossa “segunda casa”.

Agradeço a todos os meus colegas que me acompanharam durante estes anos, pela companhia, por serem amigos, pelos bons momentos passados, pela brincadeira e pela parvoíce, pela troca de ideias, pelas discussões saudáveis e por toda a convivência que tive com vocês.

Um agradecimento muito especial aos meus pais, Irene e Américo, que possibilitaram a concretização deste sonho. Amo-vos muito!!

Agradeço à minha maninha, Leandra, que está sempre do meu lado. Sempre quis ser um exemplo para ti. Espero que um dia sejas tu a usar a cartola!

Por último, agradeço ao meu “mais que tudo”, José Pedro, que me acompanhou em toda esta caminhada. Que sempre me apoiou nesta fase da minha vida. Agradeço a paciência e a força nos momentos mais difíceis. Muito obrigada por tudo!!

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

Sumário

A indústria dos curtumes é uma das indústrias mais antigas e tradicionais de Portugal e é também uma das mais poluentes. Esta indústria produz muitos resíduos sólidos, entre os quais, está o pelo de bovino. A valorização deste resíduo permite reduzir o impacto ambiental e aumentar a eco-eficiência da indústria dos curtumes.

O pelo de bovino, rico em queratina, é um bom candidato para a produção de biofilmes.

O objetivo deste trabalho foi a valorização de um resíduo de indústria de curtume (pelo de bovino) através da produção de filmes à base de queratina por termocompressão. Foi estudada a melhor formulação e as condições operatórias mais favoráveis com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.

O trabalho realizado durante este projeto dividiu-se em 5 partes: preparação do material, caracterização do material, seleção do pré-tratamento, produção de filmes e caracterização dos filmes.

Foram produzidos filmes para a seleção do pré-tratamento e para a respetiva caracterização. Os pré-tratamentos testados foram: tratamento com detergente, tratamento com detergente e sulfureto de sódio e, tratamento com detergente e éter de petróleo. O pré-tratamento selecionado foi o tratamento com detergente. Para a produção de filmes para a posterior caracterização, foram escolhidos 4 conjuntos de condições operatórias diferentes: 160 °C – 147 kN – 8 min – 30% glicerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 30% glicerol; 160 °C – 147 kN – 8 min – 40% glicerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 40% glicerol; identificados como Conjuntos A, B, C e D, respetivamente.

Na caracterização dos filmes foram analisados vários parâmetros, nomeadamente a espessura, a permeabilidade ao vapor de água, as isotérmicas de sorção, a cor, a solubilidade e as propriedades mecânicas. Também foram feitas as análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Concluiu-se que os filmes do conjunto A (160 °C – 147 kN – 8 min – 30% glicerol) tiveram um melhor desempenho apresentando espessuras médias de $0,25 \pm 0,02$ mm,

permeabilidade ao vapor de água ao vapor de água igual a $1,20 \times 10^{-8} \pm 6,79 \times 10^{-10}$ g/(m.s.Pa), solubilidade igual a $27,9 \pm 0,4$ %, tensão de rutura média igual a $9,23 \pm 1,19$ N/mm², deformação na rutura média igual a $1,9 \pm 0,2$ % e módulo de elasticidade médio igual a 554 ± 26 N/mm². Verificou-se um bom ajuste do modelo de GAB aos resultados experimentais. A análise DSC indicou uma temperatura de fusão aos 170 °C para a mistura de pelo e glicerol que não se verificou nos filmes formados e indicou a temperatura de degradação do material por volta dos 240-250 °C. A análise SEM mostrou que os filmes não estão totalmente fundidos e provou a irregularidade da superfície dos mesmos.

Provou-se que é possível a produção de filmes de pelo bovino sendo ainda necessário melhorar o processo de mistura do pelo com o glicerol.

Palavras-chave: queratina, filmes, termocompressão, pelo bovino.

Abstract

The leather industry is one of the oldest and most traditional industries from Portugal and is also one of the most polluting industries. This industry produces many solid wastes and the bovine hair is one of them. The recovery of this waste can reduce the environmental negative impact and increase the eco efficiency of the leather industry.

The bovine hair is rich in keratin and it can be a good material for the biofilm production by thermocompression.

The main objective of this master's degree project was the valorization of bovine hair waste from the leather industry through keratin based film production. Formulation and operational conditions were studied aiming at improving the mechanical properties of the films.

The work was divided in 5 parts: material preparation, material characterization, selection of the pre treatment, films production and films characterization.

Films were produced for the selection of the pre treatment part and for the films characterization part. The pre-treatments tested were: detergent treatment, treatment with detergent plus sodium sulfide, and treatment with detergent plus petroleum ether. The pre-treatment selected was the detergent treatment. For the films produced to the characterization part 4 sets of different operating conditions were selected: 160 °C – 147 kN – 8 min – 30% glycerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 30% glycerol; 160 °C – 147 kN – 8 min – 40% glycerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 40% glycerol; identified as A, B, C e D.

Several parameters were analyzed during the films characterization, including thickness, permeability, sorption isotherms, color, solubility and mechanical properties. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis and the scanning electronic microscopy (SEM) analysis were also made.

It was concluded that the films from set A (160 °C - 147 kN - 8 min - 30% glycerol) had better properties, average thickness of $0,25 \pm 0,02$ mm, permeability equal to $1,20 \times 10^{-8} \pm 6,79 \times 10^{-10}$ g/(m.s.Pa), solubility equal to $27,9 \pm 0,4$ %, average stress at

rupture equal to $9,23 \pm 1,19 \text{ N/mm}^2$, average elongation at rupture equal to $1,9 \pm 0,2 \%$ and average modulus of elasticity equal to $554 \pm 26 \text{ N/mm}^2$. The GAB model showed a good fit to the experimental results. The DSC analysis showed a fusion temperature around $170 \text{ }^\circ\text{C}$ for the bovine hair-glycerol mixture and indicated a degradation temperature around $240\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$. The SEM analysis revealed that the films aren't totally melted and proved the irregularity of the films surface.

It was proved that the bovine hair films production is possible but there is still needed a better mixture process.

Key words: ketarin, films, thermocompression, bovine hair.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	A Indústria dos Curtumes	1
1.2.	Os Plásticos.....	2
1.3.	Objetivos do Trabalho.....	4
2.	Estado da Arte	7
2.1.	Queratina.....	7
2.2.	Técnicas para Produção de Biofilmes.....	9
2.3.	Termocompressão.....	11
2.4.	Pelo de bovino.....	12
3.	Materiais e Métodos	13
3.1.	Caracterização do Material	13
3.1.1.	Humidade	13
3.1.2.	Matéria Orgânica e Matéria Mineral.....	14
3.2.	Preparação do Material	15
3.2.1.	Pré-Tratamento do Pelo	15
3.2.2.	Secagem	16
3.2.3.	Moagem	17
3.2.4.	Separação Granulométrica	18
3.3.	Seleção do Pré-Tratamento.....	19
3.4.	Produção de Filmes.....	19
3.5.	Caracterização dos Filmes	22
3.5.1.	Espessura	22
3.5.2.	Permeabilidade ao vapor de água	23
3.5.3.	Isotérmicas de Sorção.....	24
3.5.4.	Cor	26

3.5.5.	Solubilidade	27
3.5.6.	Propriedades mecânicas	28
3.5.7.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	29
3.5.8.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	29
4.	Resultados e Discussão	31
4.1.	Caracterização do Material	31
4.2.	Seleção do pré-tratamento	31
4.3.	Espessuras.....	33
4.4.	Permeabilidade ao vapor de água	34
4.5.	Isotérmicas de Sorção	38
4.6.	Cor	42
4.7.	Solubilidade	43
4.8.	Propriedades mecânicas	44
4.9.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	47
4.10.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	49
5.	Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	55
	Bibliografia.....	57
	Anexos	61
	Anexo A. Caracterização do Material	61
	Anexo B. Filmes produzidos para a seleção do pré-tratamento	61
	Anexo C. Espessuras.....	65
	Anexo D. Diâmetros	67
	Anexo E. Permeabilidade ao vapor de água ao vapor de água.....	67
	Anexo F. Isotérmicas de Sorção	70
	Anexo G. Cor	73
	Anexo H. Solubilidade	75
	Anexo I. Propriedades mecânicas	76

Índice de Figuras

Figura 3.1 - Pelo bovino.....	13
Figura 3.2 - Mufla (B 150, NABERTHERM).	14
Figura 3.3 – Soxlet (SOXTEST, TRADE RAYPA).	16
Figura 3.4 – Estufa (ED-53, BINDER).	17
Figura 3.5 - Moinho (ZM 200, RETSCH).	17
Figura 3.6 - Pelo com granulometria < 50 µm.	18
Figura 3.7 - Agitador de peneiros (AS200, RETSCH).	18
Figura 3.8 - Prensa (3856CE, CARVER).	19
Figura 3.9 - Almofariz utilizado com a mistura.....	20
Figura 3.10 - Argola de medição utilizada.	20
Figura 3.11 - Mistura em cima da folha de papel de alumínio e da placa da prensa. ..	21
Figura 3.12 - Filme.....	21
Figura 3.13 - Micrómetro (ABSOLUTE, MITUTOYO).	22
Figura 3.14 - Suportes utilizados no ensaio da permeabilidade ao vapor de água ao vapor de água.....	23
Figura 3.15 - Exsicador com ventoinha utilizado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água ao vapor de água.	24
Figura 3.16 - Estufa a vácuo (VD 53, BINDER).	25
Figura 3.17 - Suportes de papel de alumínio com os provetes no interior.	25
Figura 3.18 - Frascos utilizados no ensaio das isotérmicas de sorção.	26
Figura 3.19 - Colorímetro (RS-232C, MINOLTA).	26
Figura 3.20 - Espaço tridimensional CIELAB. [27]	27
Figura 3.21 - Texturómetro (TA-XT2 TEXTURE ANALYSER, STABLE MICRO SYSTEMS).	28
Figura 4.1 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto A.....	34
Figura 4.2 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto B.....	35
Figura 4.3 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto C.	36
Figura 4.4 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto D.	37

Figura 4.5 - Isotérmicas de sorção obtidas para os filmes.....	39
Figura 4.6 - Isotérmicas de sorção dos conjuntos A, B, C e D com as respetivas regressões não-lineares.	41
Figura 4.7 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto A.	44
Figura 4.8 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto B.	45
Figura 4.9 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto C.	45
Figura 4.10 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto D. ...	46
Figura 4.11 - Curvas DSC obtidas para os filmes analisados e para a mistura de pelo e glicerol.	48
Figura 4.12 - Curva DSC obtida para a queratina pura [31].	49
Figura 4.13 - Imagens SEM da superfície do filme A5 (100x e 2000x).	50
Figura 4.14 - Imagens SEM da superfície de corte do filme A5 (500x e 1000x).	50
Figura 4.15 - Imagens SEM da superfície do filme B5 (100x e 2000x).	51
Figura 4.16 - Imagens SEM da superfície de corte do filme B5 (100x e 500x).	51
Figura 4.17 - Imagens SEM da superfície do filme C5 (100x e 2000x).	52
Figura 4.18 - Imagens SEM da superfície de corte do filme C5 (100x e 500x).	52
Figura 4.19 - Imagens SEM da superfície do filme D5 (100x e 2000x).	53
Figura 4.20 - Imagens SEM da superfície de corte do filme D5 (500x - pelos com corte transversal e pelos com corte longitudinal).	53
Figura 4.21 - Imagens SEM da mistura de pelo e glicerol (500x e 2000x).	54
Figura B.1 - Filmes nº 1, 2 e 3.	62
Figura B.2 - Filmes nº 4, 5 e 6.	62
Figura B.3 - Filmes nº 7, 8 e 9.	63
Figura B.4 - Filmes nº 10, 11 e 12.	63
Figura B.5 - Filmes nº 13, 14 e 15.	64
Figura B.6 - Filmes nº 16, 17 e 18.	64
Figura B.7 - Filmes nº 19, 20 e 21.	65

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização do material.	31
Tabela 4.2 - Condições experimentais utilizadas na primeira fase de produção de filmes.	31
Tabela 4.3 - Condições operatórias utilizadas na segunda fase de produção de filmes.	33
Tabela 4.4 - Resultados obtidos para a espessura dos filmes.	33
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes.	38
Tabela 4.6 - Resultados obtidos para os parâmetros da equação de GAB e coeficiente de correlação.	42
Tabela 4.7 - Resultados obtidos na medição da cor dos filmes.	43
Tabela 4.8 - Resultados obtidos para a solubilidade dos filmes.	43
Tabela 4.9 - Resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes.	47
Tabela C.1 - Resultados obtidos na medição da espessura dos filmes.	65
Tabela D.1 - Resultados obtidos na medição dos diâmetros dos filmes.	67
Tabela E.1 - Resultados obtidos na medição da quantidade de água que atravessou os filmes.	68
Tabela F.1 - Resultados obtidos na medição das isotérmicas de sorção dos filmes. .	70
Tabela G.1 - Resultados obtidos na medição da cor dos filmes.	74
Tabela H.1 - Resultados obtidos na medição da solubilidade dos filmes.	76
Tabela I.1 - Resultados obtidos na medição das propriedades mecânicas dos filmes.	76

1. Introdução

1.1.A Indústria dos Curtumes

A indústria dos curtumes é uma das mais antigas e tradicionais de Portugal e é também considerada uma das indústrias mais poluentes com um inevitável impacto ambiental negativo associado [1]. A sua importância económica reside no facto de 85-90% da sua produção se destinar à indústria do calçado, que é uma das principais exportadoras nacionais, sendo as peles de bovino sem pelo o seu principal produto. Os restantes 10-15% da produção abrangem a confeção de vestuário de couro, marroquinaria, artigos de viagem e de uso pessoal, o fabrico de solas, o fabrico de estofos para mobiliário, aplicações para a indústria automóvel e outros meios de transporte, e ainda o fabrico de vestuário de pele com pelo [2].

A curtimenta das peles é um processo complexo cujo objetivo é a transformação de um produto natural, para que este não apodreça e para lhe conferir propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura, etc.), de forma a poder ser utilizado no fabrico de produtos de uso comum. O produto final do processo é vulgarmente denominado *couro* [2].

A indústria de curtumes produz igualmente elevadas quantidades de resíduos sólidos. Este facto não se deve, normalmente, a uma falta de eficiência dos processos mas sim à necessidade incontornável de remover constituintes da pele, visando a obtenção final de um couro com a espessura e a qualidade desejadas. O produto final acabado constitui apenas cerca de 20-25% do peso da pele bruta inicial. Um desses constituintes da pele é o pelo, rico em queratina, uma proteína fibrosa com potencial valor comercial. Todos os resíduos são, normalmente, enviados para aterro visto que, em Portugal, não se faz a incineração dos resíduos dos curtumes [1,2]. Assim, a possibilidade de fazer deste resíduo – o pelo de bovino – um subproduto que possa ser matéria-prima na fabricação de outros materiais é uma hipótese muito interessante, do ponto de vista económico e ambiental. A valorização destes resíduos permite reduzir o impacto ambiental e aumentar a eco-eficiência da indústria de curtumes na procura da sustentabilidade.

Nos últimos anos, a sociedade tem prestado mais atenção às questões de natureza ambiental. Esta atenção não resulta só das imposições legais cada vez mais restritivas, mas também da progressiva consciencialização das pessoas. A ecologia, a toxicologia e a proteção da saúde são temas cada vez mais presentes no nosso dia-a-dia e o setor industrial não fica de fora estando cada vez mais sensibilizado para esta problemática. A indústria dos curtumes não é exceção.

Em Portugal têm-se registado alguns avanços relativamente ao desenvolvimento de processos e tecnologias mais limpos que visam a prevenção da poluição, tanto ao nível de projetos de investigação e desenvolvimento, como na transferência e implementação de algumas tecnologias mais limpas nas empresas [2]. Um exemplo de um processo mais amigo do ambiente é o processo de depilação da pele sem destruição do pelo, que permite reduzir a carga poluente do efluente gerado pela indústria de curtumes e a recuperação do pelo [2,3].

Segundo a APIC - Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes [4], a produção de couro em Portugal foi de 48.351.980 ft² a partir de pele de bovino em bruto em 2004. Considerando que a produção anual para os últimos anos se manteve constante e que a quantidade de pelo gerada pelo processo de depilação sem destruição do pelo é cerca de 8,4 Kg por 100 Kg de pele de bovino em bruto, então ter-se-ia uma produção de pelo anual igual a 2.708 toneladas se fosse generalizado o processo de depilação sem destruição do pelo à pele bovina em bruto trabalhada em Portugal.

1.2.Os Plásticos

Os plásticos são materiais formados pela união de grandes cadeias moleculares chamadas polímeros, que por sua vez, são formadas por moléculas menores chamadas monómeros [5].

Os plásticos convencionais, cuja matéria-prima é o petróleo, são uma das mais versáteis e importantes famílias de materiais criados ou desenvolvidos desde sempre e estão presentes em todos os aspetos da vida moderna. A embalagem, a construção e a indústria automóvel, são três dos maiores utilizadores de plásticos em toda a Europa, consumindo quase 3/4 da sua produção. No entanto, existem outros grandes

mercados como o da eletrônica, mobiliário, recreio e mesmo o dos cuidados de saúde [5,6].

O enorme crescimento no consumo de plástico deve-se principalmente aos benefícios proporcionados pelas suas características, nomeadamente [5,6]:

- A grande versatilidade e facilidade em ser trabalhado, por forma a cumprir requisitos técnicos específicos.
- O baixo peso comparativamente a outros materiais, fazendo com que o seu transporte seja muito mais barato.
- A resistência à água e aos produtos químicos.
- A resistência mecânica e a durabilidade.
- Utilização segura e higiénica na embalagem de produtos alimentares.
- Aplicação nos isolamentos térmicos e elétricos.
- Baixo custo.

Por outro lado, os plásticos convencionais, produzidos a partir de derivados de petróleo, originam enormes problemas de contaminação ambiental por não serem biodegradáveis, persistindo como contaminantes durante longos períodos de tempo. Na grande maioria dos países, a poluição ambiental causada pelos polímeros sintéticos assumiu proporções perigosas. Para evitar a acumulação de lixo, países de todos os continentes têm vindo a desenvolver novas legislações ambientais a ser aplicadas tanto no controle do uso como na eliminação de materiais poliméricos após a sua utilização. Tem havido também um grande investimento na pesquisa de novos materiais que sejam compatíveis com o meio ambiente. Assim, foram surgindo os polímeros biodegradáveis como uma alternativa para diminuir a poluição ambiental causada pelos plásticos convencionais [6,7].

Os plásticos de origem “bio” (*biobased*) são, parcialmente, derivados de biomassa. Alguns exemplos de biomassa utilizada na produção de biofilmes são o milho, a cana de açúcar ou a celulose [8].

O termo “biodegradável” refere-se a um processo químico durante o qual, os microorganismos presentes na natureza, convertem os materiais em substâncias naturais como a água, dióxido de carbono e biomassa, sem serem necessários aditivos artificiais. O processo de biodegradação depende das condições ambientais, do próprio material e da sua aplicação. A biodegradabilidade é uma propriedade

inerente de certos bioplásticos que são utilizados em aplicações específicas, como por exemplo, sacos para o lixo biodegradáveis e “louça” descartável biodegradável [5,8].

Os bioplásticos constituem uma indústria emergente e inovadora, caracterizada pelas novas sinergias e colaborações entre os setores da química, da biotecnologia, da agricultura e dos consumidores. A indústria dos bioplásticos ainda está em crescimento, tentando identificar e explorar novos mercados que valorizem uma política sistémica e integrada de gestão, “da terra para a terra”, e que promovam a substituição dos plásticos convencionais por bioplásticos provenientes de fontes renováveis. Contudo, uma forte expansão desta indústria deve ocorrer num futuro próximo [9].

Apesar do enorme potencial dos bioplásticos para substituir os materiais à base de petróleo e ajudar na redução dos impactos ambientais, estes materiais apresentam alguns inconvenientes em termos de processo e propriedades que prejudicam o seu uso em várias aplicações, particularmente na indústria das embalagens alimentares. Estes inconvenientes devem-se geralmente à baixa impermeabilidade ao vapor de água aos gases e vapores, grande sensibilidade à água, baixa resistência térmica, entre outros, e também devido a muitos problemas relativos ao processamento associados ao uso de bioplásticos [6].

1.3. Objetivos do Trabalho

O tema deste trabalho, “Preparação de Biofilmes a partir de Resíduos da Indústria de Curtumes”, está inserido no âmbito de um projecto QREN chamado FILMEQUE (já terminado). Durante este projeto, foi iniciado o estudo da produção de biofilmes de pelo bovino por termocompressão, tendo-se obtido resultados bastante promissores. Neste contexto, o principal objectivo deste trabalho é a valorização de resíduos da indústria de curtumes (pelo bovino), através da produção de filmes à base de queratina. O estudo dividiu-se nas seguintes etapas:

- Preparação e caracterização do material;
 - Estudo de três tipos de pré-tramentos para o pelo;
 - Estudo da formulação em termos de composição, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.
-

- Estudo das condições operatórias;
- Caracterização dos filmes produzidos.

Com este trabalho pretendeu-se mostrar a viabilidade da utilização de resíduos da indústria de curtumes na produção de biofilmes, com o objetivo de serem aplicados em diferentes finalidades na indústria de cosméticos, alimentar e, principalmente, na agricultura.

2. Estado da Arte

Para a formação de biofilmes são usados dois tipos de proteínas: proteínas fibrosas, como por exemplo, a queratina, e proteínas que sob certas condições ambientais, tais como temperatura e pH, formam agregados. Estas proteínas que formam agregados podem ser divididas em proteínas pouco estruturadas e proteínas globulares. As proteínas fibrosas estão geralmente associadas em estruturas paralelas através de pontes de hidrogénio e são insolúveis em água. As proteínas globulares apresentam, geralmente, uma estrutura esférica conseguida através de ligações de hidrogénio, ligações iónicas, ligações hidrofóbicas e ligações de dissulfeto [10].

A produção de filmes coesos é afetada pelas interações proteína-proteína. A composição e a sequência dos aminoácidos são de extrema importância. A sequência de aminoácidos determina a distribuição dos grupos polares, dos grupos hidrofóbicos e dos grupos tiol na cadeia polipeptídica, a possibilidade de formação de pontes de hidrogénio, a presença de ligações enxofre-enxofre e condiciona a formação de ligações iónicas entre os grupos amino e carboxil [10].

Muitas proteínas já foram testadas para a formação de filmes, tais como as proteínas da farinha, a caseína, o colagénio, a gelatina, o glúten, as proteínas da soja, das claras dos ovos e do peixe, queratinas de lã e penas de galináceos, entre outras [10,11]. A queratina é de todas a mais interessante porque é biodegradável, existe em abundância na natureza, é biocompatível e a sua durabilidade mecânica é elevada [12].

Filmes à base de proteínas podem ter inúmeras aplicações, como por exemplo, embalagens de alimentos, sacos descartáveis e filmes utilizados na agricultura [7].

2.1. Queratina

A palavra “queratina” apareceu pela primeira vez na literatura por volta de 1850 para descrever um material feito de tecidos duros, como os chifres e os cascos dos animais (queratina provém da palavra grega “*kerá*” que significa chifre). Nessa altura,

a comunidade científica ficou intrigada com as queratinas porque estas não se comportavam como as outras proteínas conhecidas [12].

A queratina é uma proteína de origem animal, fibrosa, muito resistente mas maleável e impermeável à água. Esta proteína é muito importante biologicamente, tem o objetivo de impermeabilizar e proteger o organismo das agressões do meio ambiente, como o atrito, o sol, a chuva e o vento, e, por isso, encontra-se no cabelo, na pele, nas unhas, nos pelos, nos chifres, nos cascos, nas penas e nas escamas [10,13].

Na realidade, a queratina é um composto que resulta da mistura complexa de vários aminoácidos, entre os quais encontra-se a cisteína. A molécula de queratina pode formar duas estruturas possíveis: α -hélice (α -queratina) e β -pregueada (β -queratina). Nos mamíferos, apenas pode ser encontrada a α -queratina mas as aves e os répteis podem produzir ambas as formas. A estabilidade da queratina no estado sólido deve-se à estrutura tridimensional formada por pontes de dissulfeto, devidas à presença de enxofre na cisteína, e pontes de hidrogénio [10,13,14].

Estas proteínas apresentam as cadeias de polipeptídeos fortemente associadas entre si em estruturas paralelas, sendo capazes de formar uma matriz contínua após a secagem, sendo essa uma propriedade que favorece a formação de filmes [15].

A queratina é de longe a proteína mais barata e é a única que forma filmes não muito sensíveis à presença de humidade [10].

Desde os anos 30, vários autores têm apresentado estudos sobre a extração, a estrutura, a composição química e a conformação espacial das queratinas. Nos últimos anos, têm sido feitos estudos sobre o uso da queratina e do seu hidrolisado, especialmente para a indústria cosmética, a qual utiliza a queratina hidrolisada na produção de esmaltes, cremes, champôs e condicionadores. As aplicações da queratina são muitas, mas basicamente envolvem a utilização da queratina como componente em formulações. No entanto, estudos e patentes onde a queratina é utilizada como matéria-prima já não são tão frequentes [7].

O pelo de bovino é também uma fonte de queratina, sendo esta proteína o seu principal constituinte. Desta forma, este material poderá ser um bom candidato para a produção de biofilmes.

Atualmente, existem alguns estudos referentes à produção de biofilmes de queratina a partir de penas de galináceos e, embora haja poucos estudos relativamente a pelo de bovino, existem boas perspectivas de este material poder ser usado para o mesmo fim [11]. Os estudos realizados no projecto FILMEQUE mostraram que a produção de biofilmes a partir do pelo bovino é possível tendo-se obtido resultados muito promissores sendo ainda necessária a otimização do processo [1, 16-23].

2.2. Técnicas para Produção de Biofilmes

Os filmes podem ser produzidos por dois mecanismos gerais: um mecanismo que envolve a dispersão do biopolímero ou solubilização numa solução formadora de filmes seguido da evaporação do solvente (espalhamento em placas ou filme *casting*) e outro mecanismo que se baseia nas propriedades termoplásticas dos biopolímeros [1,10].

As proteínas são muito sensíveis aos tratamentos térmicos e não apresentam propriedades reológicas atrativas a elevadas temperaturas. Apresentam uma janela de processamento muito pequena e isso não permite que sejam usadas nas máquinas convencionais de extrusão ou molde [10]. Contudo, o espalhamento em placas implica a evaporação do solvente o que torna o processo energeticamente pouco interessante. Além disso, alguns dos polímeros usados nos plásticos convencionais não têm grande afinidade com a água, tal como a queratina, o que implicaria a utilização de solventes orgânicos, menos indicados tanto a nível ambiental como operacional. Assim sendo, o processamento mais usado a nível industrial para os plásticos convencionais é o térmico e efetuado “a seco” – sem a adição de solventes. Desta forma, será mais aliciante conseguir bioplásticos que possam ser produzidos nas linhas de processamento que já existem na indústria, evitando a necessidade de projetar novos equipamentos e implantar novas linhas de produção.

Durante a fusão de uma material à base de proteínas ocorrem mecanismos tais como, a ligação cruzada de proteínas vizinhas devido às ligações de dissulfeto ou pontes de hidrogénio intra ou intermoleculares, entre outros. Para controlar todos estes mecanismos, é necessário fazer a otimização dos parâmetros do processo,

como por exemplo, a temperatura, o tempo, a pressão e a adição de químicos ao processo. A adição de plastificantes melhora as propriedades físicas dos filmes [10].

Os plastificantes são usados, geralmente, como aditivos químicos para limitar as ligações cruzadas ou para mudar o pH do sistema e atuam diretamente nas interações hidrofílicas e hidrofóbicas entre proteínas. A eficiência dos plastificantes resulta de um complexo relacionamento entre todas estas interações e depende muito do tipo de proteína usado. Como é evidente, a quantidade de plastificante a ser incorporado é um importante parâmetro a ser estudado, para além da sua composição química. A formulação ótima depende do tipo de proteínas processadas e dos restantes parâmetros do processo [10].

O processamento térmico da queratina é difícil devido às permanentes ligações cruzadas desta proteína. Nos processos de extração de queratina, primeiro a queratina tem que ser reduzida, ou seja, as ligações de dissulfeto têm que ser quebradas, para se obter uma fração solúvel que possa ser processada posteriormente. Existem muitas técnicas para reduzir a queratina, tais como, hidrólise ácida e alcalina, tratamento alcalino com sulfureto de sódio, tratamento enzimático e tratamento com cobre e hidróxido de amónio [13,24,25]. Contudo, a redução da queratina requer tratamentos químicos com múltiplos passos, tempo suficiente para a reação e um subsequente processo para eliminar os químicos utilizados no tratamento. Assim, mesmo a redução de quantidades pequenas de queratina requerem horas e até dias de trabalho [24].

A preparação de filmes a partir da extração da queratina de penas, lã e cabelo humano foi usada durante vários anos para estudar a estrutura e as propriedades biológicas das queratinas. Como muitos biomateriais derivados naturalmente, o uso prático dos produtos feitos à base de queratina estava limitado pelas suas fracas características mecânicas. Assim, a investigação dos filmes à base de queratina começou a focar-se na otimização da resistência física e na flexibilidade dos filmes mantendo a sua excelente atividade biológica. Vários estudos foram feitos com o objetivo de controlar as propriedades físicas e biológicas, incluindo a adição de polímeros naturais e sintéticos a sistemas de misturas de queratina e a preparação de novas técnicas para produzir filmes a partir de queratina pura [12].

Atualmente, existe uma patente, *U.S. Patent 7066995 – Compositions and films comprised of avian feather keratin*, de 2006, que refere uma forma de produzir filmes a

partir de uma composto constituído por queratina obtida das penas de frango e um plastificante – o glicerol. Estes plastificantes permitem que a proteína tratada possa ser pressionada em filmes a temperaturas típicas do processamento de polímeros produzindo filmes coesos e relativamente transparentes. Neste processo não são utilizados reagentes para redução ou oxidação da queratina [24]. A tecnologia utilizada nesta patente é a termocompressão.

Para fazer estes filmes à base de queratina, Barone e Schimidt [24] usam a pena inteira. Como só é necessária a proteína e não a estrutura fibrosa, não importa se a queratina provem da parte fibrosa ou da parte rígida da pena. Este facto não só elimina a produção de resíduos como torna o processo muito mais económico, visto que não é necessário fazer a separação da parte rígida e da parte fibrosa das penas.

No trabalho desenvolvido durante o projecto FILMEQUE utilizou-se a termocompressão para produzir filmes de queratina a partir de penas de galináceos e pelo bovino, tendo-se obtido resultados muito promissores que provam que é possível produzir filmes biodegradáveis a partir de resíduos contendo queratina [1,13,16-23]. Estes filmes podem ser usados como uma alternativa aos filmes sintéticos utilizados, por exemplo, na agricultura.

2.3.Termocompressão

A termocompressão é um processo que consiste na fusão de um material através do aumento da pressão e da temperatura. Na termocompressão é utilizada uma prensa cujos parâmetros pressão, temperatura e tempo são ajustáveis.

Industrialmente a termocompressão não é muito usada. Como são equipamentos descontínuos e não fazem a mistura dos compostos, a capacidade de produção é demasiado pequena. No entanto, a termocompressão pode permitir fazer à escala laboratorial uma pré-seleção do que poderá ser viável a uma escala maior.

2.4. Pelo de bovino

Nos processos convencionais utilizados na indústria de curtumes, o processo de depilação degrada o pelo, não podendo ser recuperado. Deste modo, para que este pelo possa ser recuperado é necessário que seja aplicada a depilação sem destruição do pelo.

O processo de remoção de pelo denominado *hair-saving* (sem destruição do pelo), consiste na adição de hidróxido de cálcio e possibilita a remoção do pelo sem danos, durante o processo de depilação. Contudo, existem ainda algumas resistências no que respeita à utilização deste processo devido a problemas relacionados com o aparecimento de raiz de pelo no produto final [3].

O pelo recuperado poderá ser reaproveitado como fertilizante orgânico ou hidrolisado de queratina, seja transformado por compostagem, seja utilizado na geração de biogás, utilizado como substituto da caseína no acabamento dos couros, usado como agente de recurtume ou na produção de filmes biodegradáveis [3,16]. Estes filmes biodegradáveis poderão, por exemplo, ser utilizados na agricultura em substituição dos plásticos convencionais, com a vantagem de que estes filmes depois de colocados não precisariam de ser retirados.

3. Materiais e Métodos

3.1. Caracterização do Material

O pelo bovino utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Curtumes AVENEDA, Lda. que utilizou o processo de depilação da pele sem danificação do pelo.

A preparação do pelo incluiu o pré-tratamento, a secagem, a moagem e a separação granulométrica. Na Figura 3.1 está representado o pelo obtido pelo processo *hair-saving*.



Figura 3.1 - Pelo bovino.

Antes de qualquer tipo de tratamento, o pelo foi caracterizado relativamente aos seguintes parâmetros: humidade, matéria orgânica e matéria mineral.

3.1.1. Humidade

Para a determinação da humidade pesou-se uma determinada quantidade de pelo, seguidamente colocou-se o pelo na estufa a 105 °C durante 48 horas e depois

de seco voltou-se a pesar. A equação 3.1 mostra como foi calculada a humidade. A estufa utilizada foi a mesma da secagem. Foram realizados dois ensaios.

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+pelo húmido}} - m_{\text{cadinho+pelo seco}}}{m_{\text{cadinho+pelo húmido}} - m_{\text{cadinho}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

- $m_{\text{cadinho + pelo húmido}}$ → massa do cadinho com o pelo antes da secagem (g);
- $m_{\text{cadinho + pelo seco}}$ → massa do cadinho com o pelo após a secagem (g);
- m_{cadinho} → massa do cadinho (g).

3.1.2. Matéria Orgânica e Matéria Mineral

Para a determinação da matéria orgânica e da matéria mineral colocou-se o pelo, utilizado na determinação da humidade, na mufla (Figura 3.2) a 550 °C durante 4 horas. Seguidamente voltou-se a pesar o cadinho. A matéria orgânica é dada pela massa de pelo perdida e a matéria mineral é dada pela massa de pelo que restou. Foram realizados dois ensaios.



Figura 3.2 - Mufla (B 150, NABERTHERM).

A equação 3.2 e a equação 3.3 mostram como foram calculadas a matéria orgânica e a matéria mineral, respetivamente.

$$\text{Matéria Orgânica (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+pelo seco}} - m_{\text{cadinho+pelo após mufla}}}{m_{\text{cadinho+pelo húmido}} - m_{\text{cadinho}}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Matéria Mineral (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+pelo após mufla}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{cadinho+pelo húmido}} - m_{\text{cadinho}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

- $m_{\text{cadinho + pelo húmido}}$ → massa do cadinho com pelo antes da secagem (g);
- $m_{\text{cadinho + pelo seco}}$ → massa do cadinho com pelo após secagem (g);
- $m_{\text{cadinho + pelo após muffa}}$ → massa do cadinho com pelo após muffa (g);
- m_{cadinho} → massa do cadinho (g).

3.2.Preparação do Material

3.2.1.Pré-Tratamento do Pelo

Foram testados três pré-tratamentos, nomeadamente, pré-tratamento com detergente, pré-tratamento com detergente e sulfureto de sódio (Na_2S) 0,1 mol/L, e pré- tratamento com detergente e éter de petróleo.

O pré-tratamento do pelo com detergente foi realizado manualmente. Em gobelés de 1 L foram colocadas as seguintes quantidades:

- 30 g pelo;
- 700 mL água corrente;
- 3 mL detergente (*Apta Ultra Limão*).

Com a ajuda de uma vareta, a mistura foi agitada durante aproximadamente 20 minutos para promover o contacto do detergente com o pelo e depois, com a ajuda de um coador, fez-se passar água corrente através do pelo até não haver sinas visíveis de detergente. Todo o pelo utilizado no decorrer deste trabalho foi pré-tratado com detergente de acordo com este procedimento.

O pré-tratamento do pelo com Na_2S 0,1 mol/L foi realizado num banho termostaticado com agitação (*UNITRONIC-OR C, P SELECTA*). Num gobelé de 1 L foram colocadas as seguintes quantidades:

- 30 g pelo lavado com detergente;
- 800 mL água corrente;
- 6,24 g Na_2S .

Foram testadas diferentes condições para este pré-tratamento, nomeadamente:

- 40 °C – 35 rpm – 2 h;
- 40 °C – 35 rpm – 4 h;
- 45 °C – 35 rpm – 6 h.

No fim deste pré-tratamento todo o pêlo foi passado por água corrente. Este tratamento teve como finalidade melhorar a processabilidade do pêlo e a incorporação do glicerol.

O pré-tratamento do pêlo com éter de petróleo (40 mL) foi realizado num soxlet (Figura 3.3). O ensaio foi realizado a 70 °C durante 10 horas. O objetivo deste pré-tratamento foi o desengorduramento do pêlo.



Figura 3.3 – Soxlet (SOXTEST, TRADE RAYPA).

3.2.2. Secagem

Após os pré-tratamentos, todo o pêlo foi seco. A secagem do pêlo foi realizada numa estufa (Figura 3.4) a 60 °C durante pelo menos 24 horas.



Figura 3.4 – Estufa (ED-53, BINDER).

3.2.3. Moagem

A moagem do pelo seco foi realizada num moinho ultra-centrífugo (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Moinho (ZM 200, RETSCH).

A moagem do pelo foi feita de maneira a evitar o sobreaquecimento do moinho e dos crivos. O pelo foi introduzido no moinho em pequenas quantidades de cada vez, usando-se o crivo de 1mm. Após esta moagem, o pelo foi peneirado e só depois é que foi moído novamente com o crivo de dimensão intermédia (0,5 mm). Seguidamente o pelo foi peneirado mais uma vez, e só o pelo que não tinha a granulometria pretendida ($< 50 \mu\text{m}$) é que foi moído com o crivo de menor dimensão (0,08 mm). A moagem foi realizada desta forma porque quanto menor for a dimensão do crivo, maior é o

sobreaquecimento do moinho. A Figura 3.6 mostra o pelo com a granulometria inferior a 50 μm .



Figura 3.6 - Pelo com granulometria < 50 μm .

3.2.4. Separação Granulométrica

A separação granulométrica do pelo moído foi realizada num agitador de peneiros (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Agitador de peneiros (AS200, RETSCH).

Os peneiros utilizados tinham as seguintes dimensões: 100 μm e 50 μm . O pelo moído foi colocado no peneiro de 100 μm e foram adicionadas bolinhas de plástico

nesse peneiro e no peneiro com dimensão inferior para ajudar na separação granulométrica. A agitação dos peneiros foi realizada durante 30 minutos. O pelo utilizado para a produção dos filmes tinha granulometria inferior a 50 µm. Esta granulometria foi a que demonstrou melhores resultados no trabalho realizado no âmbito do projeto FILMEQUE e por isso foi a escolhida para a realização deste trabalho.

3.3. Seleção do Pré-Tratamento

A seleção do pré-tratamento foi feita após a produção de filmes com diferentes condições. A análise dos filmes foi visual e manual. As características dos filmes consideradas nesta seleção foram o diâmetro e a flexibilidade.

3.4. Produção de Filmes

A produção de filmes foi feita por termocompressão tendo-se utilizado uma prensa aquecida (Figura 3.8).



Figura 3.8 - Prensa (3856CE, CARVER).

Para a produção de filmes, realizou-se o seguinte procedimento:

- Pré-aquecimento das placas removíveis da prensa à temperatura utilizada para a produção dos filmes;
- Mistura do pelo moído com o glicerol num almofariz durante pelo menos 15 minutos (Figura 3.9);



Figura 3.9 - Almofariz utilizado com a mistura.

- Colocação da mistura no molde, cerca de 1,5 g para cada filme, de maneira a não haver espaços livres (Figura 3.10);



Figura 3.10 - Argola de medição utilizada.

- Remoção do molde, colocação da mistura entre as placas e colocação na prensa (colocação de papel de alumínio entre as placas para os filmes não ficarem colados às mesmas) (Figura 3.11);
-



Figura 3.11 - Mistura em cima da folha de papel de alumínio e da placa da prensa.

- Ajuste da pressão e aguardar o tempo definido;
- Remoção das placas e arrefecimento das mesmas;
- Remoção do filme (Figura 3.12).



Figura 3.12 - Filme.

Numa primeira fase foram produzidos filmes de pelo com diferentes pré-tratamentos e com diferentes condições experimentais para permitir a seleção do melhor pré-tratamento e para se definir as condições experimentais mais favoráveis.

Na segunda fase foram produzidos filmes com o pré-tratamento e as condições operatórias escolhidas para posteriormente ser realizada a caracterização dos filmes.

3.5.Caracterização dos Filmes

Na caracterização dos filmes foram analisados vários parâmetros, nomeadamente a espessura, a permeabilidade ao vapor de água, as isotérmicas de sorção, a cor, a solubilidade e as propriedades mecânicas. Também foram feitas análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

3.5.1. Espessura

A espessura foi medida em todos os filmes visto ser necessária para realizar os cálculos dos outros parâmetros medidos, nomeadamente a permeabilidade ao vapor de água e a tensão de rutura.

Para a medição da espessura foi utilizado em micrómetro (Figura 3.13). Em cada filme foram realizadas 5 medições em pontos diferentes distribuídos aleatoriamente.

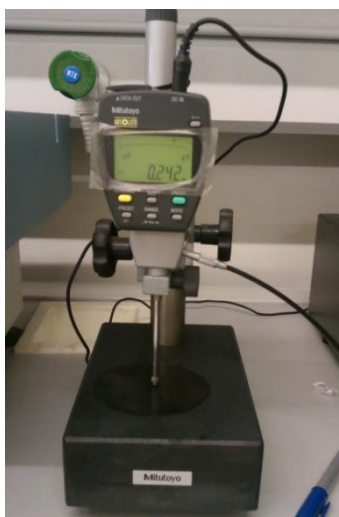


Figura 3.13 - Micrómetro (ABSOLUTE, MITUTOYO).

3.5.2. Permeabilidade ao vapor de água

A medição da permeabilidade ao vapor de água foi determinada de acordo com a norma ASTM E96 [26]. Os filmes foram previamente colocados a estabilizar num exsicador com uma atmosfera com atividade de água (a_w) de 0,53. Para criar essa atmosfera com $a_w = 0,53$ foi colocado nitrato de magnésio hexahidratado no exsicador em equilíbrio com água destilada. Depois foram colocados num suporte de metal, como mostra a Figura 3.14, onde na parte inferior foram colocados cerca de 10 g de cloreto de cálcio. A “célula” tinha o diâmetro de 6,2 cm.



Figura 3.14 - Suportes utilizados no ensaio da permeabilidade ao vapor de água.

Este reagente é extremamente higroscópico o que potencia a passagem da água através do filme. Seguidamente os suportes foram colocados num exsicador com água destilada e uma ventoinha como mostra a Figura 3.15. O objetivo é ter uma actividade de água de cerca de 1 no exsicador e quase zero dentro das células de permeabilidade ao vapor de água, para haver um gradiente de vapor de água e haver transferência de massa de vapor de água do exsicador para dentro da célula de metal.

O conjunto suporte + filme foi pesado de hora em hora. Foram realizadas 3 réplicas para cada ensaio.

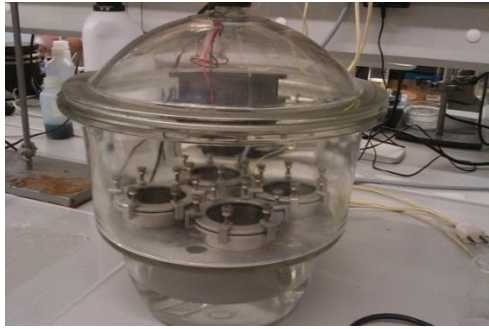


Figura 3.15 - Exsicador com ventoinha utilizado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água.

A equação 3.4 mostra como foi calculada a permeabilidade ao vapor de água.

$$\text{Permeabilidade} \left(\frac{\text{g}}{\text{m} \times \text{s} \times \text{Pa}} \right) = \frac{G}{t} \frac{\text{espessura do filme (m)}}{\text{área de transferência (m}^2\text{)} \times 3104,33} \quad (3.4)$$

Onde:

- 3104,33 é uma constante dada pelo produto da pressão de saturação com a diferença de atividades de água da atmosfera (Pa);
- G/t foi calculado através de uma regressão linear da variação do peso dos suportes ao longo do tempo (g/s).

3.5.3. Isotérmicas de Sorção

Para a medição das isotérmicas de sorção foram utilizados provetes com 1,5 cm por 1,5 cm. Estes provetes foram previamente secos numa estufa a vácuo (Figura 3.16) a 60 °C durante 48 horas.



Figura 3.16 - Estufa a vácuo (VD 53, BINDER).

Posteriormente foram colocados em suportes de papel de alumínio, como se pode ver na Figura 3.17, dentro de frascos com atmosferas de diferentes atividades de água (Figura 3.18).

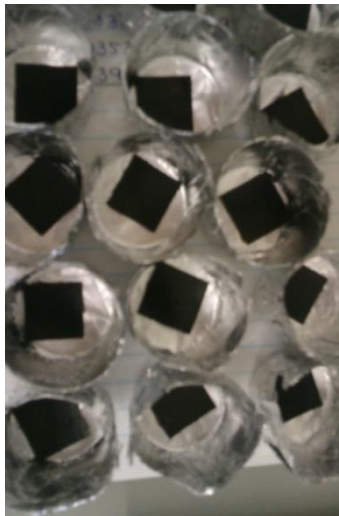


Figura 3.17 - Suportes de papel de alumínio com os provetes no interior.



Figura 3.18 - Frascos utilizados no ensaio das isotérmicas de sorção.

As atividades de água utilizadas foram: 0,113; 0,329; 0,529; 0,709; 0,753; 0,803; 0,843 e 0,903, e os reagentes utilizados para criar cada atividade foram: cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de estrôncio ($SrCl_2$), sulfato de amônia ($(NH_4)_2SO_4$) e cloreto de bário ($BaCl_2$), respetivamente. Os frascos foram colocados em repouso à temperatura ambiente. Os provetes foram pesados 5 dias depois. Foram realizadas 3 réplicas para cada ensaio.

3.5.4. Cor

Para a medição da cor foi utilizado um colorímetro (Figura 3.19).



Figura 3.19 - Colorímetro (RS-232C, MINOLTA).

A cor foi medida nos provetes que foram utilizados para a medição da tensão de rutura. Em cada um dos provetes foram efetuadas 2 medições: a 1ª no centro e a 2ª numa das extremidades. Foram realizadas 6 réplicas para cada ensaio.

O colorímetro permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional, ou seja, permite definir uma cor num espaço tridimensional (Figura 3.20).

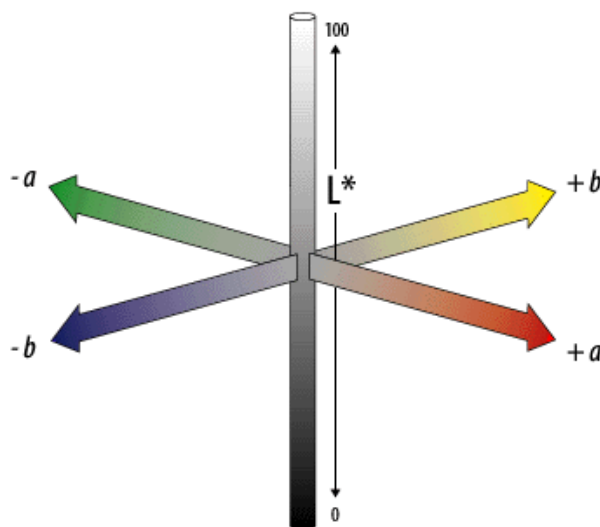


Figura 3.20 - Espaço tridimensional CIELAB. [27]

A cor foi determinada utilizando os parâmetros CIELab. A axial L é conhecida como o parâmetro de luminosidade e estende-se de 0 (preto) a 100 (branco). Os parâmetros de cromaticidade a e b , representam, respectivamente, vermelho – verde e amarelo – azul.

3.5.5. Solubilidade

Para a medição da solubilidade foram utilizados provetes com 1,5 cm por 1,5 cm. Estes provetes foram previamente secos na estufa a vácuo a 60 °C. Seguidamente foram pesados e colocados num gobelé com 50 mL de água destilada durante 24 horas, sem agitação. Posteriormente os provetes foram secos a 60 °C durante 24 horas e novamente pesados. Foram realizadas 3 réplicas para cada ensaio.

A equação 3.5 mostra como foi calculada a solubilidade.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.5)$$

3.5.6. Propriedades mecânicas

A medição das propriedades mecânicas foi realizada em provetes com 2 cm por 6 cm de acordo com a norma ASTM D882 [28]. Foram realizadas 6 réplicas para cada ensaio.

Os ensaios foram realizados num texturómetro (Figura 3.21).



Figura 3.21 - Texturómetro (TA-XT2 TEXTURE ANALYSER, STABLE MICRO SYSTEMS).

A equação 3.6 mostra como foi calculada a deformação dos filmes.

$$\text{Deformação} = \frac{|\text{Distância (mm)}|}{\text{Comprimento (mm)}} \quad (3.6)$$

A equação 3.7 mostra como foi calculada a tensão dos filmes.

$$\text{Tensão} \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = \frac{\text{Força (N)}}{\text{Área (mm}^2\text{)}} \quad (3.7)$$

A equação 3.8 mostra como foi calculado o módulo de elasticidade dos filmes.

$$\text{Módulo de elasticidade } \left(\frac{N}{\text{mm}^2}\right) = \frac{\text{Tensão } \left(\frac{N}{\text{mm}^2}\right)}{\text{Deformação}} \quad (3.8)$$

3.5.7. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado [29].

O equipamento de DSC utilizado foi um NETZSCH modelo DSC 204, equipado com controlador TASC 414/3A. A massa da amostra utilizada variou entre 4,2 a 4,7 mg.

As condições experimentais foram as seguintes:

- Cadinhos: alumínio com tampas previamente furadas;
- Fluxo de azoto: 50 mL/min;
- Aquecimento: 10 K/min;
- Temperatura: 40-350 °C.

3.5.8. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia óptica de reflexão, mas numa gama de ampliação extraordinariamente superior (desde 10x até 50000x). A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais [30].

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de electrões num ponto da superfície da amostra-alvo, e a subsequente recolha dos sinais electrónicos emitidos pelo material-alvo [30].

Da interacção do feixe electrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e electrões, entre os quais os electrões secundários (ES) utilizados na formulação da imagem da amostra. Os electrões retro-difundidos (ER) permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados [30].

Nas imagens obtidas podem observar-se zonas mais escuras e zonas mais claras. No modo de deteção de ES, diretamente relacionado com a topografia de amostra, as zonas escuras indicam zonas mais lisas enquanto que as zonas mais claras indicam zonas mais irregulares. No modo de deteção de ER, as zonas mais escuras indicam a presença de compostos com número atómico mais baixo enquanto que as zonas mais claras indicam a existência de compostos com número atómico mais elevado, contudo, neste modo, a topografia também poderá influenciar os resultados obtidos.

A análise SEM/EDS foi realizada no Centro de Estudos de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) utilizando o Microscópio Electrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difracção de Electrões Retro-difundidos: Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M.

As amostras foram revestidas com filme fino de Au/Pd durante 100 segundos e com uma corrente de 15mA, por pulverização catódica (sputtering), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Material

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização do pelo bovino antes de qualquer tratamento.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização do material.

Humidade	Matéria orgânica	Matéria Inorgânica
48 ± 6 %	47 ± 6 %	4 ± 0,4 %

4.2. Seleção do pré-tratamento

Na primeira fase de produção dos filmes por termocompressão, foram testadas as seguintes condições experimentais (Tabela 4.2):

Tabela 4.2 - Condições experimentais utilizadas na primeira fase de produção de filmes.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (kN)	Tempo (min)	% glicerol*	Pré-Tratamento	Outras condições
1	160	147	5	30	Detergente	-
2	160	157	6	30	Detergente	-
3	160	147	5	30	Detergente	A mistura ficou em repouso durante 24h antes de ser usada
4	160	147	7	30	Detergente	A mistura ficou em repouso durante 24h antes de ser usada
5	165	147	5	30	Detergente	A mistura ficou em repouso durante 24h antes de ser usada
6	165	147	5	40	Detergente	-
7	160	147	5	40	Detergente	-
8	165	147	5	30	Detergente e Na ₂ S	-
9	165	147	8	30	Detergente e Na ₂ S	-
10	165	147	8	40	Detergente e Na ₂ S	-
11	165	147	5	40	Detergente e Na ₂ S	-
12	165	147	5	40	Detergente	A mistura foi aquecida na estufa a 45 °C durante 30 min

13	160	147	8	40	Detergente e Na ₂ S	A mistura ficou em repouso durante 24h antes de ser usada
14	160	147	12	40	Detergente	A mistura ficou em repouso durante 24h antes de ser usada
15	160	147	8	30	Detergente	O pelo foi exposto a humidade a 60% e 30 °C durante 30 min
16	160	147	8	30	Detergente e Na ₂ S	O pelo foi exposto a humidade a 60% e 30 °C durante 30 min
17	160	147	8	-	Detergente	O pelo foi seco a 100 °C durante 1h e foi misturado com 30% de sorbitol
18	160	147	8	30	Detergente e Éter de Petróleo	-
19	160	157	8	30	Detergente e Éter de Petróleo	-
20	160	147	8	30	Detergente	O pelo foi seco a 100 °C durante 1h e foi misturado com 30% de sorbitol
21	160	157	8	30	Detergente	O pelo foi seco a 100 °C durante 1h e foi misturado com 30% de sorbitol
22	160	147	8	30	Detergente e Na ₂ S	Lavagem com Na ₂ S durante 4h
23	160	147	8	30	Detergente e Na ₂ S	Lavagem com Na ₂ S durante 4h

*a percentagem de glicerol é relativa à massa de pelo utilizada.

As condições experimentais foram seleccionadas com base nos resultados obtidos em estudos anteriores [1]. Verificou-se que o pelo apresenta, em termos de tempo e temperatura, uma janela de operação muito estreita. Para tempos e temperaturas mais baixos, a mistura de pelo e glicerol não funde enquanto que para tempos e temperaturas mais elevadas, a mistura de pelo e glicerol começa a queimar. O plastificante escolhido foi o glicerol por ser um plastificante que existe na natureza, ou seja, é uma escolha amiga do ambiente.

Após a análise dos filmes, verificou-se que os parâmetros que mais influenciavam a flexibilidade e o “espalhamento” dos filmes foram o tempo e a percentagem de glicerol, ao contrário dos pré-tratamentos onde não se verificaram diferenças significativas nos filmes. Deste modo, foram seleccionados 4 conjuntos de condições experimentais para prosseguir o estudo na produção e caracterização dos filmes (Tabela 4.3):

Tabela 4.3 - Condições operatórias utilizadas na segunda fase de produção de filmes.

Filmes	Temperatura (°C)	Pressão (kN)	Tempo (min)	% glicerol	Pré-tratamento
A1 – A10	160	147	8	30	Detergente
B1 – B9	160	147	12	30	Detergente
C1 – C9	160	147	8	40	Detergente
D1 – D9	160	147	12	40	Detergente

4.3.Espessuras

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados da espessura média dos filmes e o desvio padrão.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos para a espessura dos filmes.

	Espessura média do conjunto (mm)	Desvio Padrão	Diâmetro médio do conjunto (cm)	Desvio Padrão
A	0,25	0,02	8,1	0,13
B	0,25	0,02	7,8	0,37
C	0,23	0,02	7,8	0,24
D	0,21	0,01	7,9	0,20

Analisando a Tabela 4.4 verifica-se que as espessuras médias dos conjuntos A e B, $0,25 \pm 0,02$ mm, são ligeiramente superiores às espessuras médias dos conjuntos C e D, $0,23 \pm 0,02$ mm e $0,21 \pm 0,01$ mm respetivamente. Este resultado pode ser explicado pela quantidade de glicerol misturada com o pelo. Nos conjuntos A e B, a mistura utilizada na produção dos filmes tinha 30% de glicerol, enquanto que os conjuntos C e D tinham 40% de glicerol. Este aumento da quantidade de glicerol, provavelmente, permite uma melhor fusão da mistura e, assim, os filmes formados ficam com uma menor espessura. Relativamente aos diâmetro não se observou uma relação com a percentagem de glicerol.

4.4. Permeabilidade ao vapor de água

Para a análise dos resultados da permeabilidade ao vapor de água foram realizados os gráficos da massa de água em função do tempo. O declive da reta resultante da regressão linear foi utilizado para calcular a permeabilidade ao vapor de água (equação 3.4).

A Figura 4.1 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto A. Figura 4.1 mostra os resultados obtidos para os filmes do conjunto A e as respetivas regressões lineares.

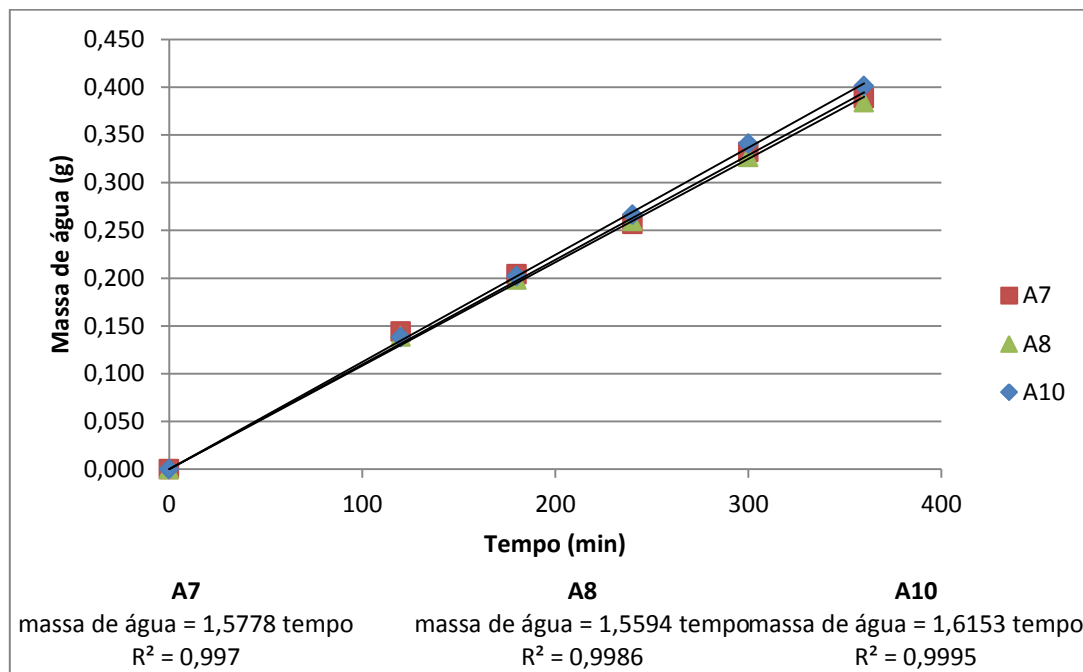


Figura 4.1 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto A.

Analisando a Figura 4.1 verifica-se que os resultados obtidos foram bastante uniformes, o que é positivo, se se pensar na futura produção dos filmes. Na indústria, o ideal é que, utilizando as mesmas condições operatórias, os resultados da análise dos parâmetros sejam sempre o mais uniformes possíveis.

A Figura 4.2 mostra os resultados obtidos para os filmes do conjunto de condições de operação B e as respetivas regressões lineares.

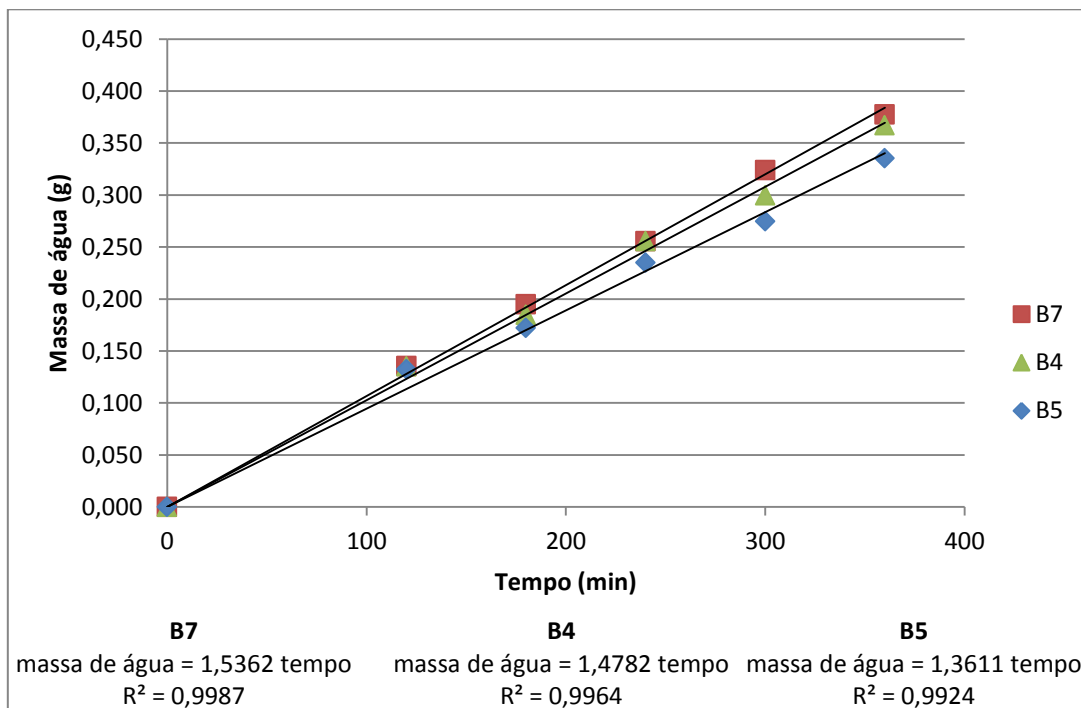


Figura 4.2 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto B.

Analisando a Figura 4.2 verifica-se uma ligeira dispersão nos resultados obtidos. A dispersão existente pode ser justificada pela menor homogeneidade destas amostras. De facto, na análise por SEM (Figura 4.15) foi detetada a presença de “buraquinhos” nos filmes, que podem ser responsáveis por um aumento “aparente” da permeabilidade ao vapor de água e pela maior dispersão nos resultados.

A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos para os filmes do conjunto de condições de operação C e os respetivos ajustes.

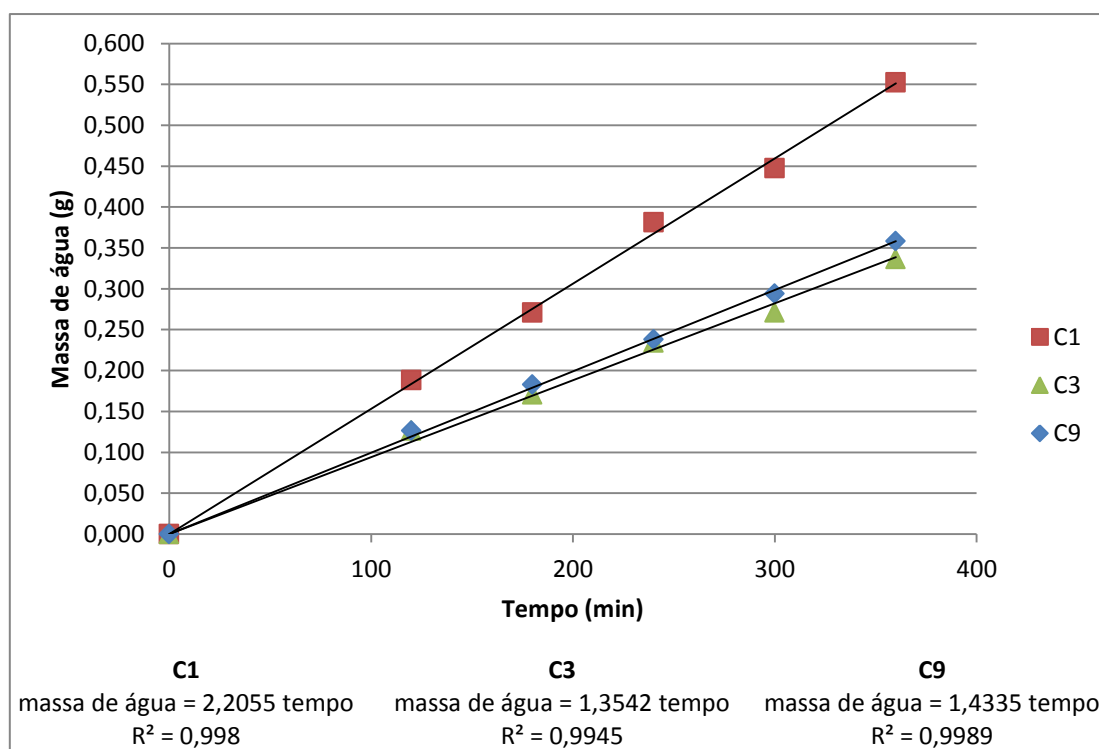


Figura 4.3 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto C.

Analisando a Figura 4.3 verifica-se que o filme C1 deu resultados muito diferentes dos filmes C3 e C9. Como os filmes foram feitos todos nas mesmas condições, não era esperado que o filme C1 desse um resultado tão diferente. Provavelmente existiu alguma diferença durante a sua produção, que não foi detetada. O mais provável é que esta amostra também tivesse alguma descontinuidade (“furo” ou quebras) e daí a permeabilidade ao vapor de água ser maior. Dado que não foram analisados outros parâmetros neste filme, não é possível confirmar esta suposição.

A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos para os filmes do conjunto de condições de operação D e as respetivas regressões lineares.

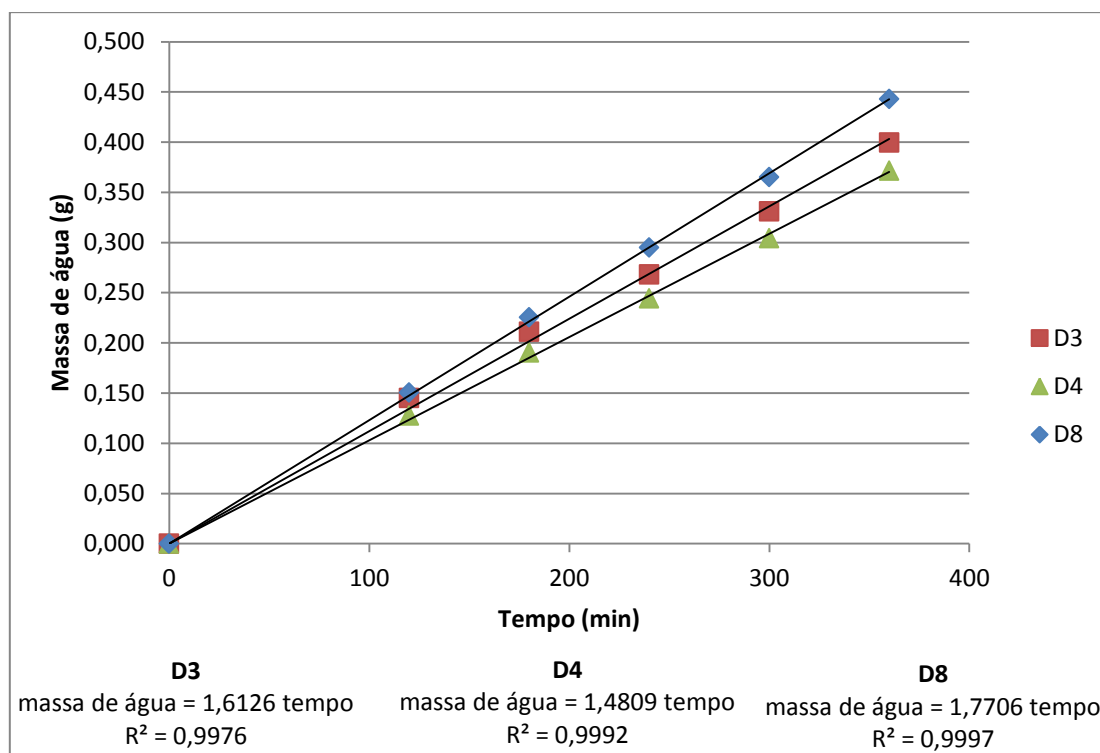


Figura 4.4 - Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto D.

Analisando a Figura 4.4 verifica-se uma ligeira dispersão nos resultados obtidos. Esta dispersão justifica-se pela mesma razão da dispersão de resultados dos filmes do conjunto B e pode ser confirmada pela análise SEM (Figura 4.19) A presença de mais ou menos “buraquinhos” nos filmes influencia a permeabilidade ao vapor de água dos mesmos.

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes analisados.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Filme	Permeabilidade ao vapor de água média (g/(m.s.Pa))	Desvio Padrão
A	$1,20 \times 10^{-8}$	$6,79 \times 10^{-10}$
B	$1,09 \times 10^{-8}$	$6,14 \times 10^{-12}$
C	$1,15 \times 10^{-8}$	$3,67 \times 10^{-9}$
D	$1,03 \times 10^{-8}$	$5,76 \times 10^{-10}$

Analisando os resultados da permeabilidade ao vapor de água para os diferentes filmes, não se verifica uma diferença significativa. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes do conjunto A, $1,20 \times 10^{-8} \pm 6,79 \times 10^{-10}$ g/(m.s.Pa), é ligeiramente superior às restantes.

Relacionando estes resultados com a função idealizada para os filmes, se o objetivo da utilização for por exemplo a agricultura, o facto dos filmes serem um pouco permeáveis é bom porque permitem que a terra esteja sempre húmida.

4.5. Isotérmicas de Sorção

A Figura 4.5 mostra as isotérmicas de sorção obtidas para os filmes analisados. Cada ponto representado resulta da média dos resultados de 3 réplicas.

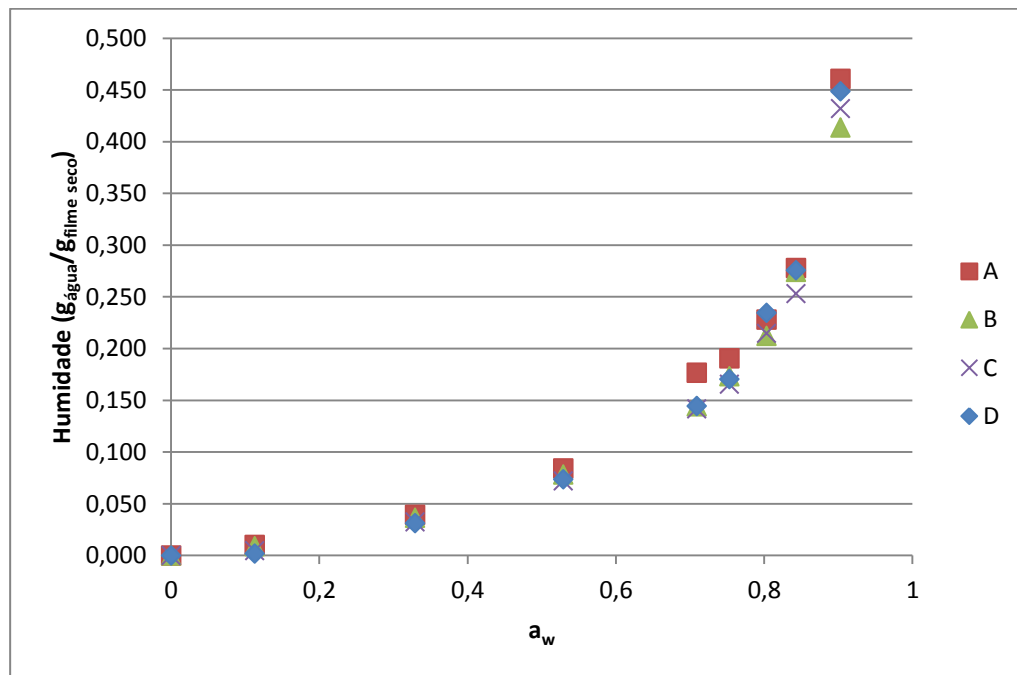


Figura 4.5 - Isotérmicas de sorção obtidas para os filmes.

Analisando a Figura 4.5 verifica-se que as isotérmicas de sorção obtidas para cada conjunto de filmes foram muito semelhantes entre si, não se verificando diferenças significativas entre elas. Conclui-se que a quantidade de glicerol não tem influência nos resultados.

Esta análise indica se o material testado adsorve muita água ou não, quando está em contacto com uma atmosfera com humidade. A medição deste parâmetro é importante, por exemplo, para a definição de condições de armazenamento e conservação. Se o material adsorver muita água, a sua decomposição irá ser mais rápida, o que não é desejado.

Os parâmetros do modelo de Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB) foram determinados através de um ajuste não-linear do modelo aos valores experimentais, com recurso ao programa STATGRAPHICS PLUS 5.1.

O modelo de GAB é expresso pela equação 3.9.

$$X = \frac{CkX_0a_w}{(1-ka_w)(1-ka_w+Cka_w)} \quad (3.9)$$

Onde:

- X é a composição de equilíbrio de humidade ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{filme seco}}$);
- a_w é a atividade de água;
- X_0 é o teor de humidade correspondente à saturação da monocamada em g/g de amostra seca, ou seja, representa o conteúdo de água no momento da saturação de todos os sítios primários de sorção por uma molécula de água.
- C é a constante de Guggenheim e representa a diferença de energia entre as moléculas de água adsorvidas em monocamada e as restantes adsorvidas em multicamada.
- k é a constante de correção, que tem em consideração as propriedades das moléculas em multicamadas relativamente à solução.

A Figura 4.6 mostra as curvas obtidas a partir das regressões não-lineares das isotérmicas de sorção obtidas. As curvas apresentaram uma tendência crescente, indicando que o teor de humidade de equilíbrio, X , aumenta lentamente com a_w até 0,6, a partir do qual se observa um aumento acentuado.

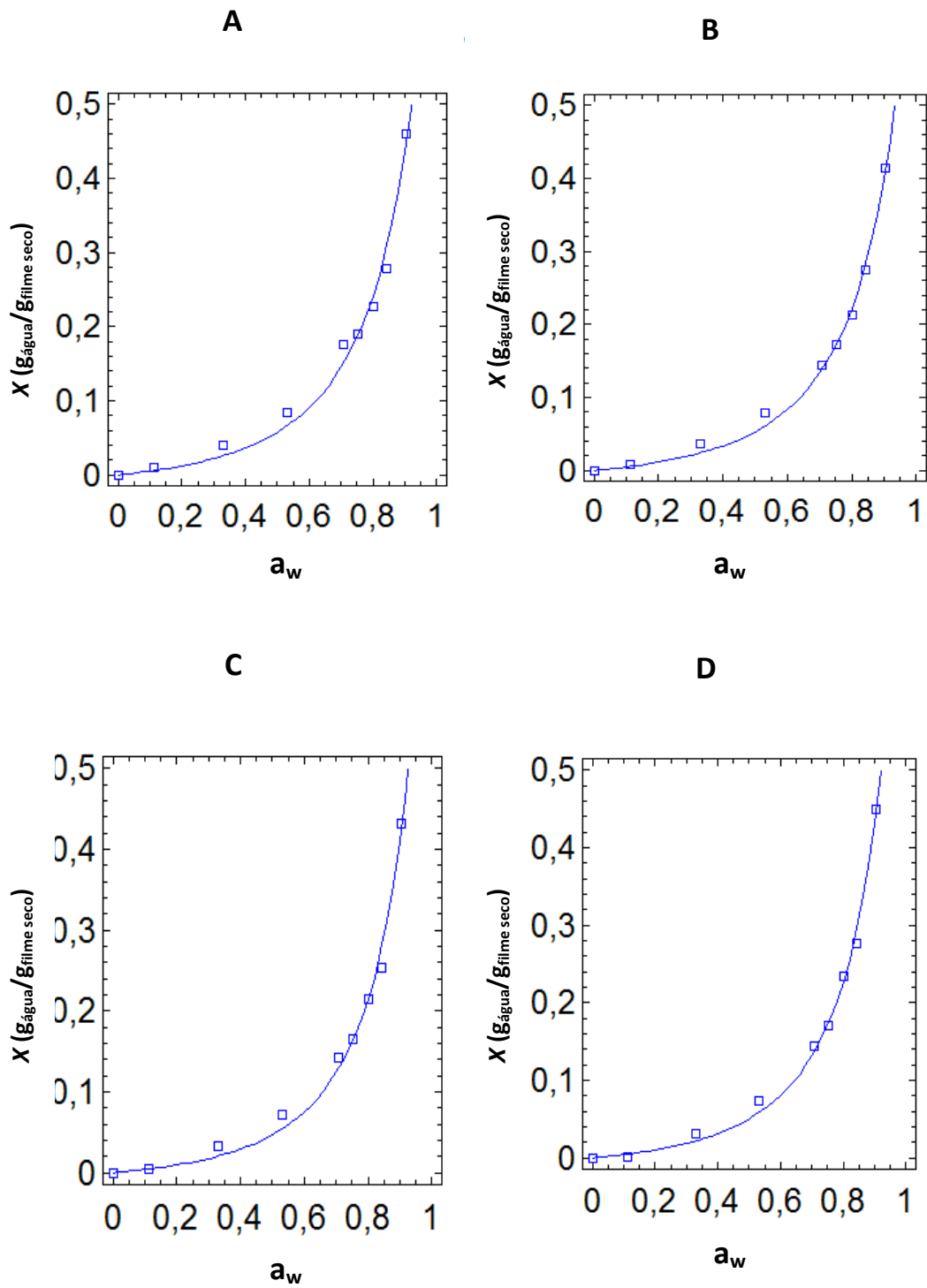


Figura 4.6 - Isotérmicas de sorção dos conjuntos A, B, C e D com as respectivas regressões não-lineares.

A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos para os parâmetros C, k e X_0 da equação de GAB e o coeficiente de correlação resultante da regressão não-linear efetuada.

Tabela 4.6 - Resultados obtidos para os parâmetros da equação de GAB e coeficiente de correlação.

	C	k	X_0	r^2
A	0,162	0,838	0,321	0,985
B	0,148	0,832	0,326	0,997
C	0,136	0,863	0,286	0,990
D	0,122	0,854	0,346	0,995

Embora a forma sigmoide das curvas não seja evidente, o modelo de GAB apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais, com coeficientes de correlação elevados ($r^2 > 0.98$) e valores de k entre 0 e 1.

Verifica-se que a constante de Guggenheim (C) é mais elevada nos filmes A e B, produzidos com menor percentagem de glicerol (30%). Relativamente ao teor de humidade correspondente à saturação da monocamada em g/g de amostra seca (X_0) o valor mais elevado (0,346) refere-se ao filme D que foi produzido com 40% de glicerol durante 12 min.

Noutros trabalhos, que se usaram dois tipos de plastificantes (glicerol e ácido láteo) para a produção de filmes com pelo de bovino [1] verificou-se que as isotérmicas de sorção eram muito influenciadas pela quantidade de plastificante, o que não se verificou neste trabalho.

4.6. Cor

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para as medições de cor dos filmes. A média apresentada resulta dos valores obtidos para todos os filmes de cada um dos conjuntos.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos na medição da cor dos filmes.

Filme	Média L	Desvio Padrão L	Média a	Desvio Padrão a	Média b	Desvio Padrão b
A	19,26	0,31	-0,17	0,04	0,96	0,05
B	19,08	0,35	-0,18	0,04	0,97	0,04
C	18,94	0,31	-0,19	0,03	0,97	0,04
D	18,99	0,24	-0,19	0,04	0,94	0,03

Para o tipo de filmes produzidos neste trabalho, a determinação da cor não é essencial. Só o seria se os filmes tivessem uma aplicação muito específica em que a cor fosse um requisito. De qualquer forma, analisando a Tabela 4.7 verifica-se que a cor não varia muito entre os diferentes filmes. Os filmes tinham a cor castanho escuro.

4.7.Solubilidade

A Tabela 4.8 mostra os resultados obtidos para a solubilidade dos filmes.

Tabela 4.8 - Resultados obtidos para a solubilidade dos filmes.

Filme	Solubilidade média (%)	Desvio Padrão
A	27,9	0,4
B	24,8	0,4
C	22,5	0,8
D	25,5	1,5

Analisando os resultados obtidos para a solubilidade dos filmes, verifica-se que os filmes do conjunto A são os mais solúveis, $27,9 \pm 0,4$ %, e os filmes do conjunto C são os menos solúveis, $22,5 \pm 0,8$ %. A solubilidade é também um parâmetro muito importante a ser medido. Tendo como objetivo a criação de filmes biodegradáveis, se os filmes forem solúveis em água, mais facilmente são degradados de forma natural. Contudo, consoante a futura utilização dos filmes, poderá interessar que os filmes sejam mais ou menos solúveis. Um exemplo é a utilização na agricultura. Neste tipo de utilização não interessa que os filmes sejam muito solúveis para não se dissolverem logo nas primeiras chuvas ou quando se rega, é importante que tenham alguma resistência ao contacto com a água.

A solubilidade para os filmes produzidos com 30 % de glicerol foi superior à que foi obtida por Barbosa *et al.* [1] e ligeiramente inferior para os filmes com 40 % de glicerol, $15,4 \pm 0,3 \%$ e $28,6 \pm 0,1 \%$, respectivamente.

4.8. Propriedades mecânicas

Embora o comprimento inicial dos provetes fosse 60 mm, o comprimento utilizado no cálculo da deformação foi de 40 mm uma vez que as garras do texturómetro “agarram” 10 mm do provete em cima e em baixo.

As Figura 4.7 à Figura 4.10 mostram as curvas obtidas no ensaio da tensão de rutura para os filmes do conjunto A, B, C e D, respetivamente.

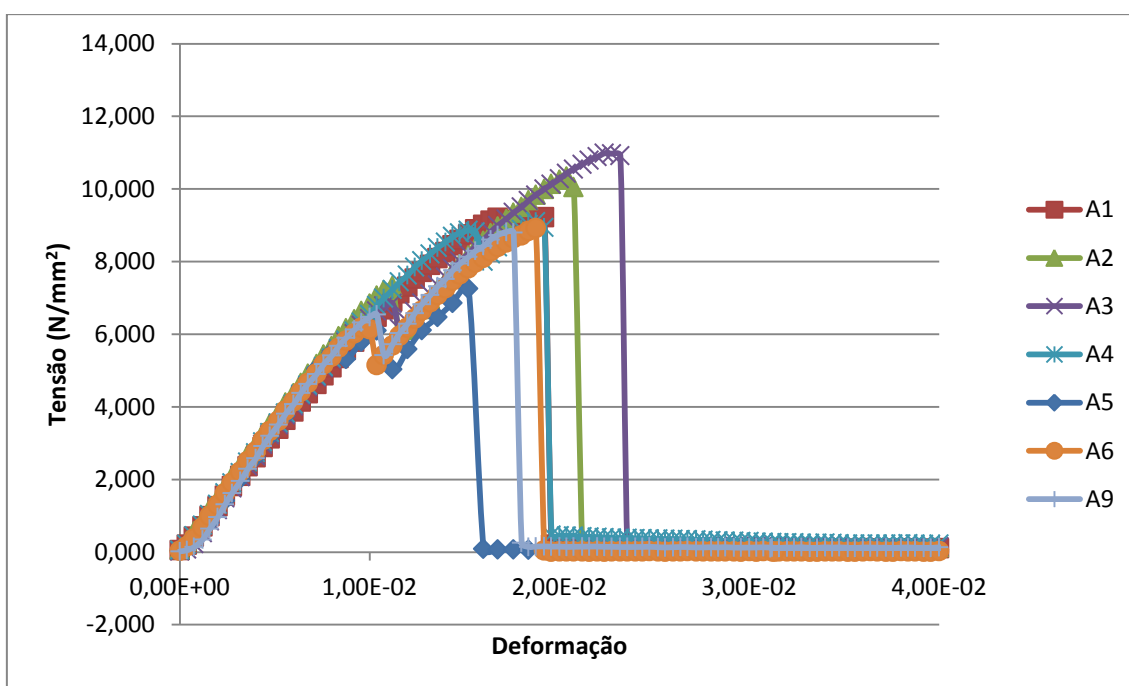


Figura 4.7 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto A.

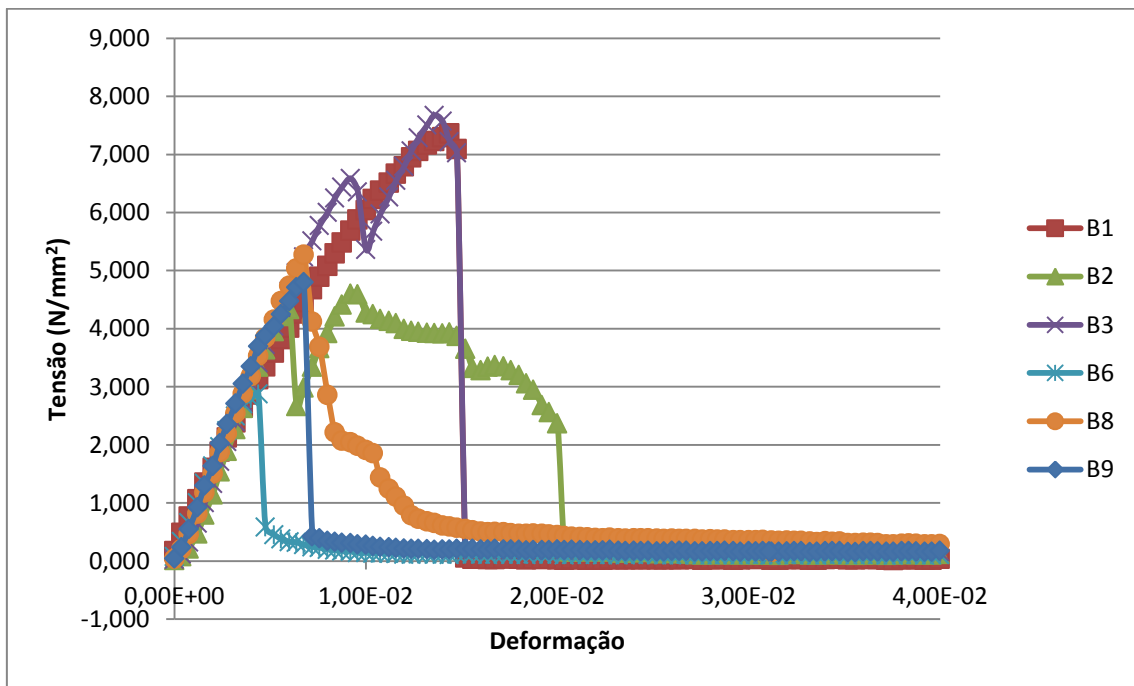


Figura 4.8 - Resultados obtidos para a tensão de ruptura dos filmes do conjunto B.

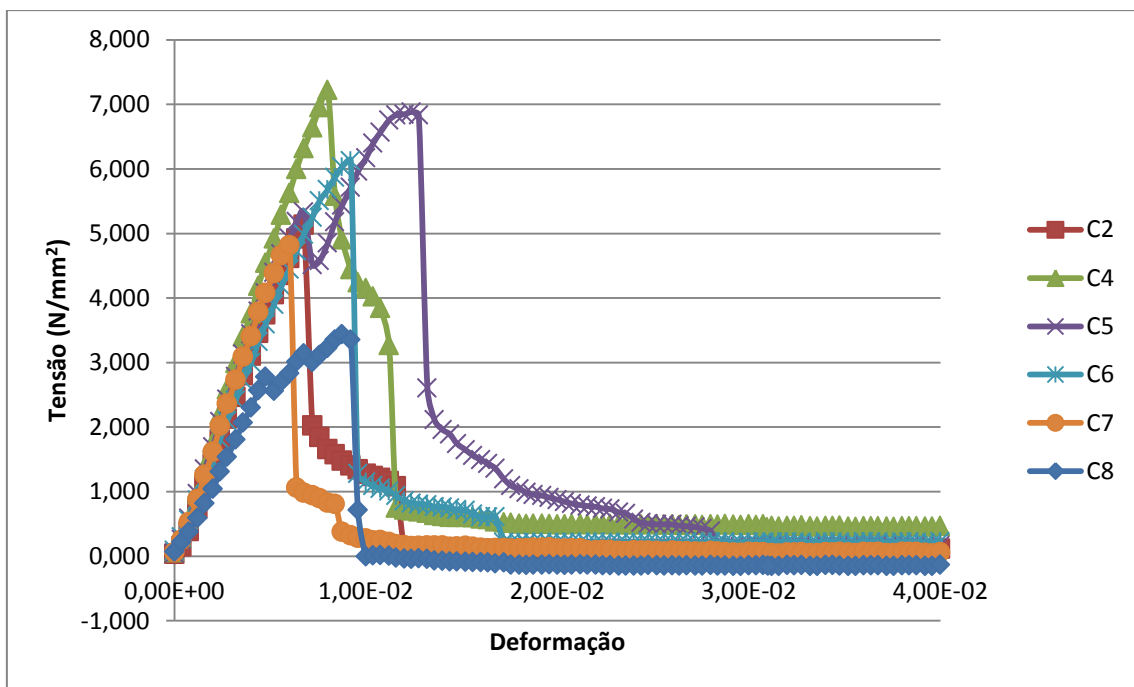


Figura 4.9 - Resultados obtidos para a tensão de ruptura dos filmes do conjunto C.

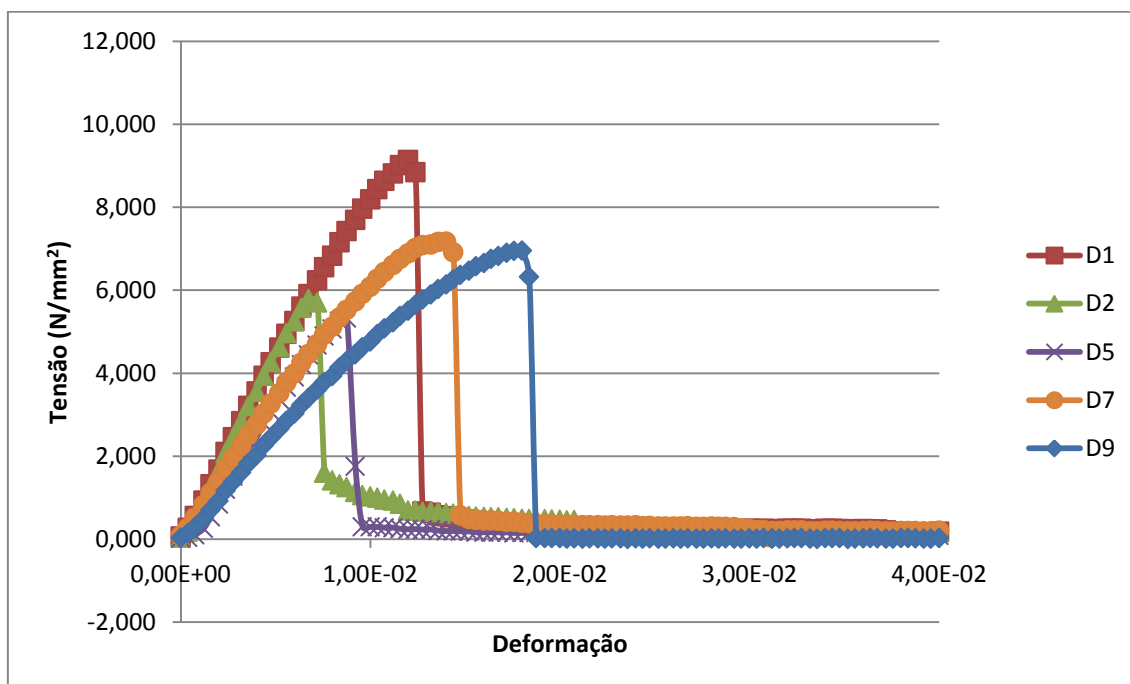


Figura 4.10 - Resultados obtidos para a tensão de rutura dos filmes do conjunto D.

Analisando a Figura 4.7 verifica-se alguma dispersão nos resultados. Contudo, em comparação com as curvas obtidas para os filmes dos outros conjuntos, observa-se que o conjunto A é o que apresenta menos dispersão entre os resultados. Esta dispersão poderá ter origem na pressão exercida pelas garras, que influencia todo o ensaio e que, como o apertar das garras é um processo manual e depende da sensibilidade do operador, não pode ser controlada. A dispersão também é justificada pela descontinuidade na estrutura dos filmes confirmada nas análises SEM. Estas condicionantes também se aplicam aos resultados dos outros ensaios, daí a dispersão observada. Durante os ensaios também foi notado que alguns provetes rasgavam por partes, o que justifica o aparecimento de algumas curvas que não apresentam a forma típica deste ensaio. Na Figura 4.10 foi eliminada a curva obtida para o filme D6, porque se verificou que uma das garras não estava bem apertada durante o ensaio o que originou uma curva totalmente errada.

A Tabela 4.9 mostra os resultados da tensão e da deformação na rutura, e o módulo de elasticidade dos filmes analisados. O módulo de elasticidade é dado pelo declive do ajuste linear da zona linear do gráfico tensão vs deformação. Este módulo

de elasticidade não é o módulo de Young porque os provetes não tinham as dimensões necessárias para o cálculo do mesmo (80 mm de comprimento).

Tabela 4.9 - Resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes.

Filme	Deformação na rutura (%)	Tensão de rutura (N/mm ²)	Módulo de Elasticidade (N/mm ²)
A	1,9 ± 0,2	9,23 ± 1,19	554 ± 26
B	0,9 ± 0,4	5,43 ± 1,81	608 ± 104
C	0,9 ± 0,2	5,60 ± 1,42	726 ± 166
D	1,7 ± 1,3	7,08 ± 1,41	589 ± 262

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que os filmes com maior resistência mecânica são os filmes do conjunto A (160°C – 147 kN – 8 min – 30% glicerol) visto ser necessário aplicar uma maior tensão para causar a rutura dos filmes, $9,23 \pm 1,19$ N/mm².

Durante a produção de filmes observou-se que, quando os filmes eram retirados da prensa, havia perda de glicerol que, aparentemente, aumentava com o aumento da percentagem de glicerol nos filmes produzidos. Isto indica que é necessário melhorar o processo de mistura do glicerol com o pelo de maneira a que o glicerol seja totalmente incorporado. Esta situação poderá explicar porque é que o aumento de glicerol não provocou alterações significativas nas propriedades analisadas.

4.9. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Figura 4.11 mostra as curvas de DSC obtidas para os diferentes filmes e para a mistura de pelo e glicerol.

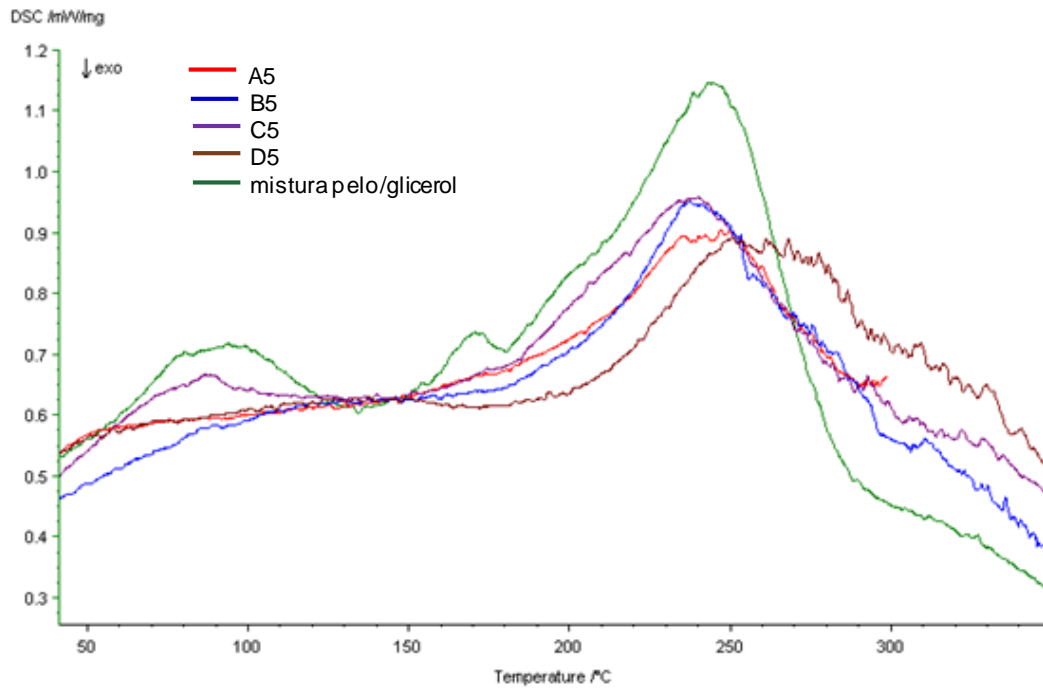


Figura 4.11 - Curvas DSC obtidas para os filmes analisados e para a mistura de pelo e glicerol.

Analisando a Figura 4.11 verifica-se um pico comum a todas as amostras analisadas por volta dos 240-250 °C. Este pico indica, provavelmente, a temperatura de degradação do material analisado. Na mistura de pelo e glicerol, aparece um primeiro pico que indica uma temperatura de fusão (por volta dos 170 °C). Aparentemente, consegue-se fundir uma vez a mistura, mas depois de formado o filme, desaparece a temperatura de fusão.

A Figura 4.12 mostra o resultado obtido por *Zoccola et al.* [31] na análise DSC da queratina pura. Observa-se um pico nos 223 °C que corresponde à temperatura de degradação da queratina e que é concordante com os resultados obtidos neste trabalho.

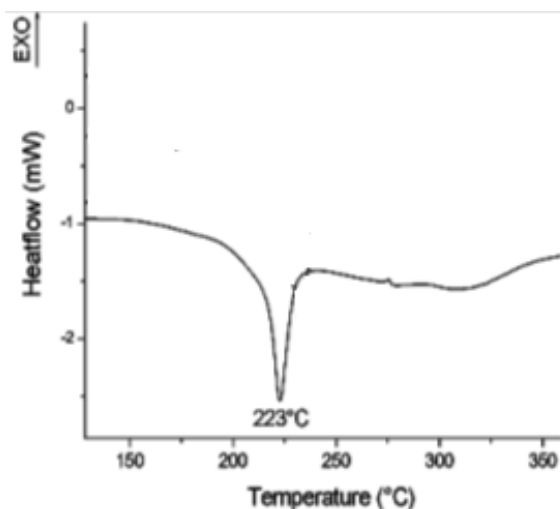


Figura 4.12 - Curva DSC obtida para a queratina pura [31].

4.10. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Figura 4.13 mostra imagens SEM da superfície do filme A5 com ampliações de 100 e 2000x. É possível observar-se a estrutura dos pelos, misturados entre si. Na imagem com ampliação de 2000x (à direita) vê-se a morfologia mais ou menos plana da superfície e consegue-se perceber a forma dos pelos mais para o interior do filme.

Na Figura 4.14 estão representadas imagens SEM de uma superfície de corte do filme A5 com ampliações de 100 e 2000x. Consegue-se distinguir as formas dos pelos em posição transversal e verifica-se que estes estão ligeiramente achatados, como era de esperar devido à pressão utilizada na produção dos filmes. Estes resultados indicam também uma mistura e/ou fusão não completas, já que se o tivessem sido a estrutura devia ser completamente homogénea. Nestas imagens é possível observar os “buraquinhos” mencionados na análise da permeabilidade ao vapor de água.

As condições em que foram obtidas as imagens e os espectros estão nas respetivas legendas.

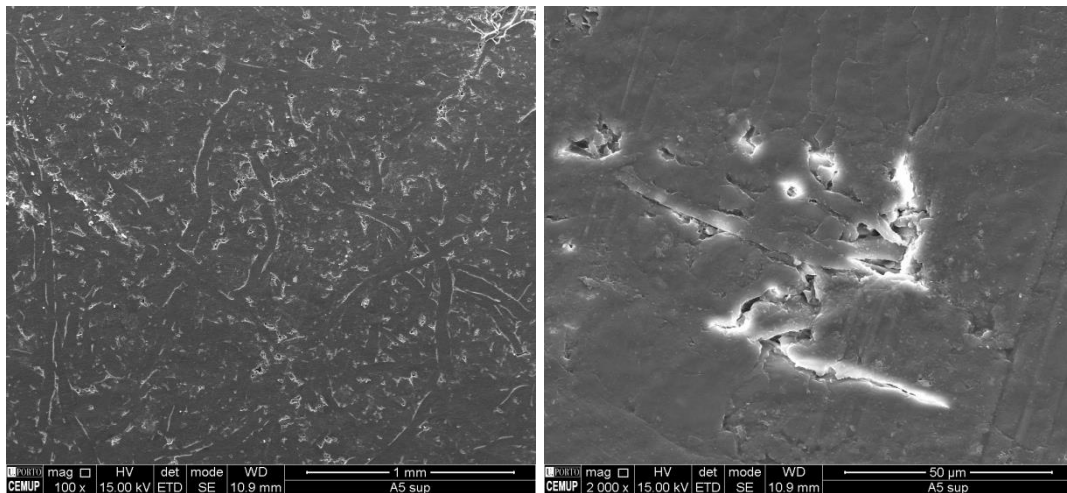


Figura 4.13 - Imagens SEM da superfície do filme A5 (100x e 2000x).

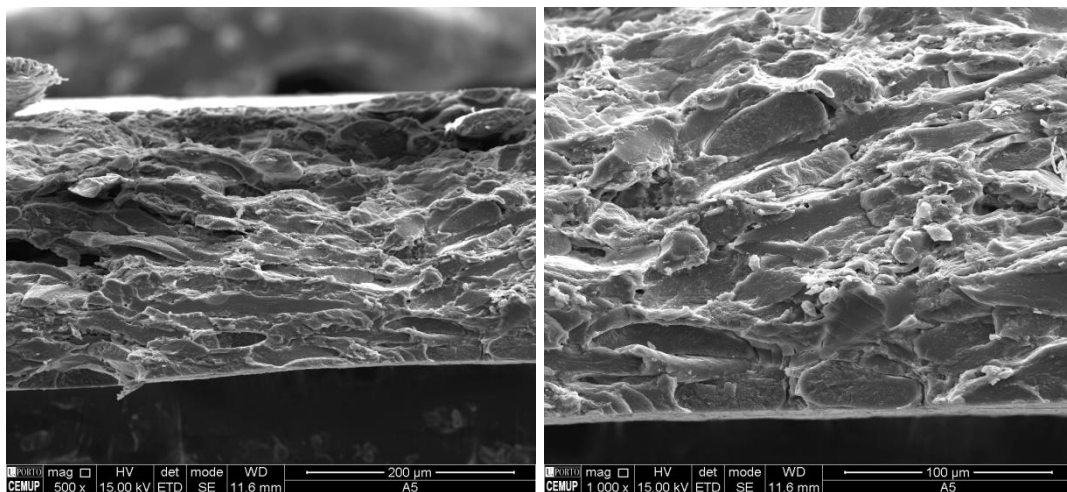


Figura 4.14 - Imagens SEM da superfície de corte do filme A5 (500x e 1000x).

A Figura 4.15 mostra as imagens SEM da superfície do filme B5 com ampliações de 100 e 2000x. Observa-se o contorno dos pelos e uma superfície mais irregular (zonas mais claras) comprovada pela imagem da direita. Esta irregularidade não foi observada nos outros filmes. Não há a certeza do que provocou esta irregularidade, mas a forma redonda dos sulcos pode indicar a formação de bolhas na superfície do filme.

Na Figura 4.16 são apresentadas imagens SEM da superfície de corte do filme B5 com ampliações de 100 e 500x. Nestas imagens observam-se os pelos na posição longitudinal.

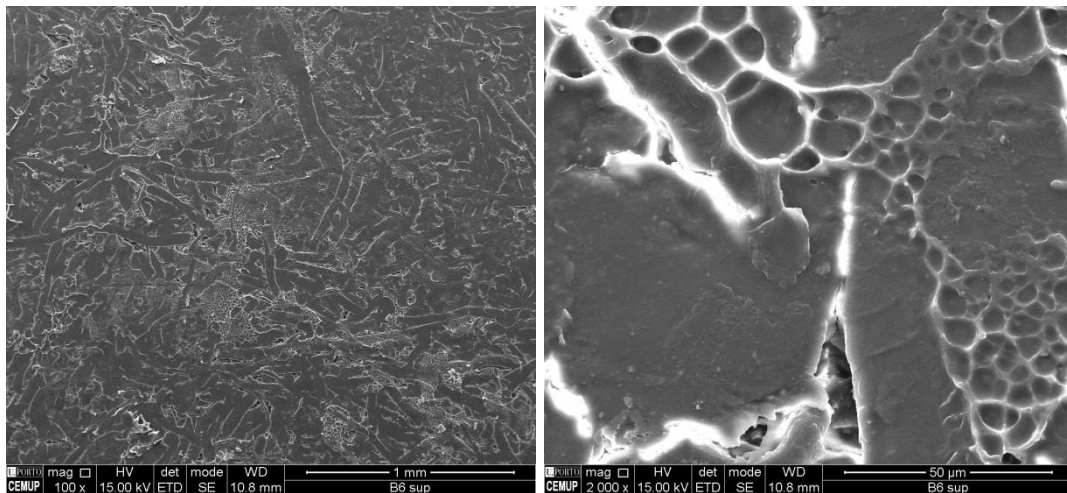


Figura 4.15 - Imagens SEM da superfície do filme B5 (100x e 2000x).

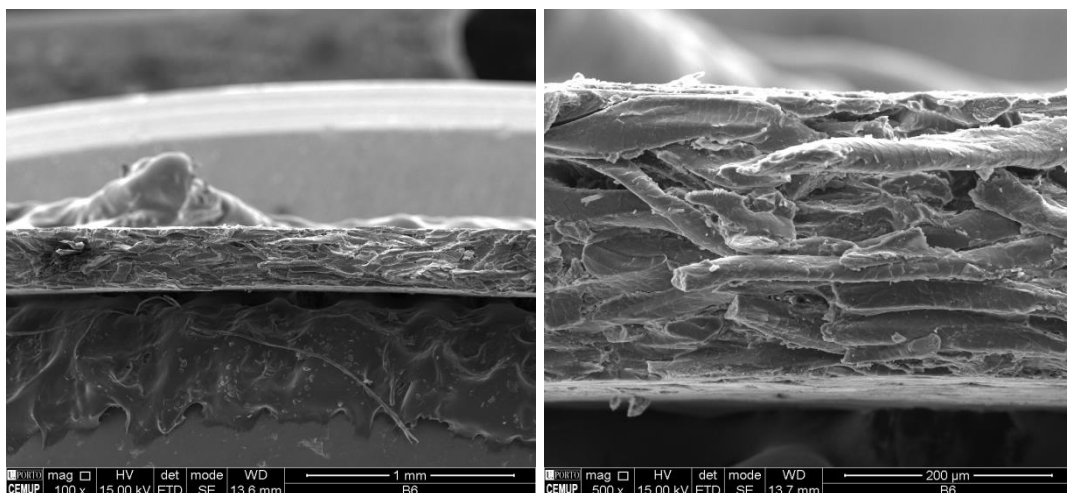


Figura 4.16 - Imagens SEM da superfície de corte do filme B5 (100x e 500x).

A Figura 4.17 mostra imagens SEM da superfície do filme C5 com ampliações de 100 e 2000x. Observa-se os contornos dos pelos.

A Figura 4.18 mostra as imagens SEM da superfície de corte do filme C5 com ampliações de 100 e 500x. Nestas imagens é possível diferenciar pelos na posição transversal e pelos na posição longitudinal.

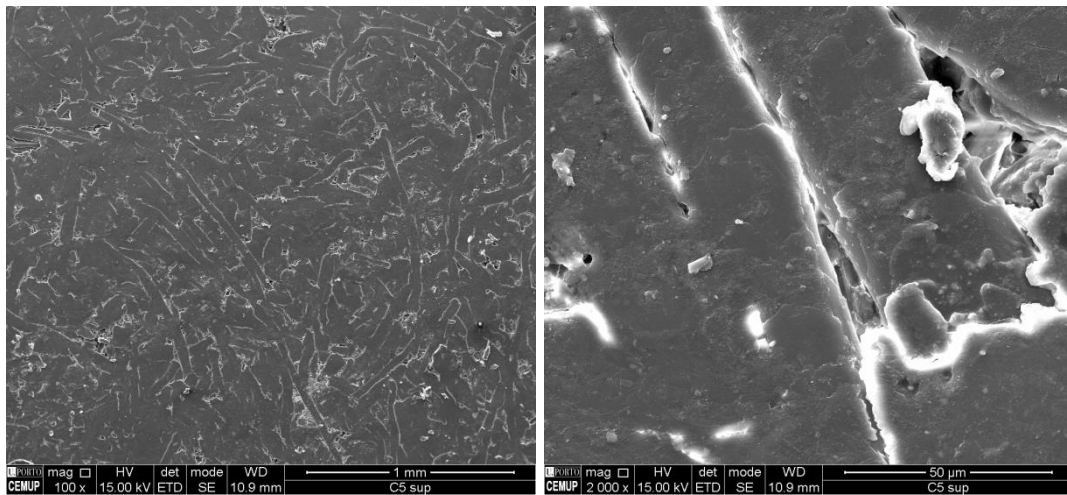


Figura 4.17 - Imagens SEM da superfície do filme C5 (100x e 2000x).

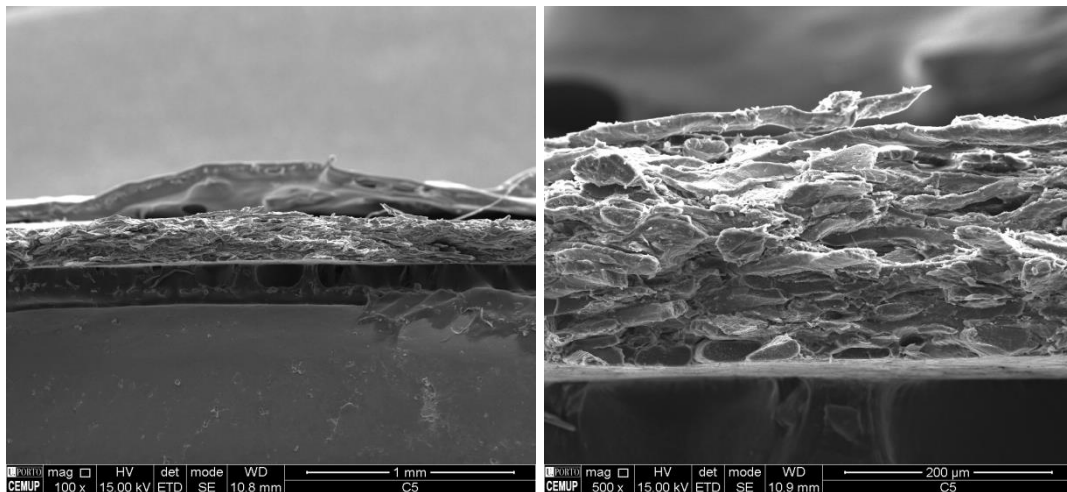


Figura 4.18 - Imagens SEM da superfície de corte do filme C5 (100x e 500x).

A Figura 4.19 apresenta as imagens SEM da superfície do filme D5 com ampliações de 100 e 2000x. É possível observar a forma dos pelos e na imagem da direita temos um pormenor de pelos cruzados.

A Figura 4.20 mostra imagens SEM da superfície de corte do filme D5 com ampliação de 500x. Na imagem da esquerda observa-se pelos, preferencialmente, na posição transversal enquanto que na imagem da direita estão na posição longitudinal.

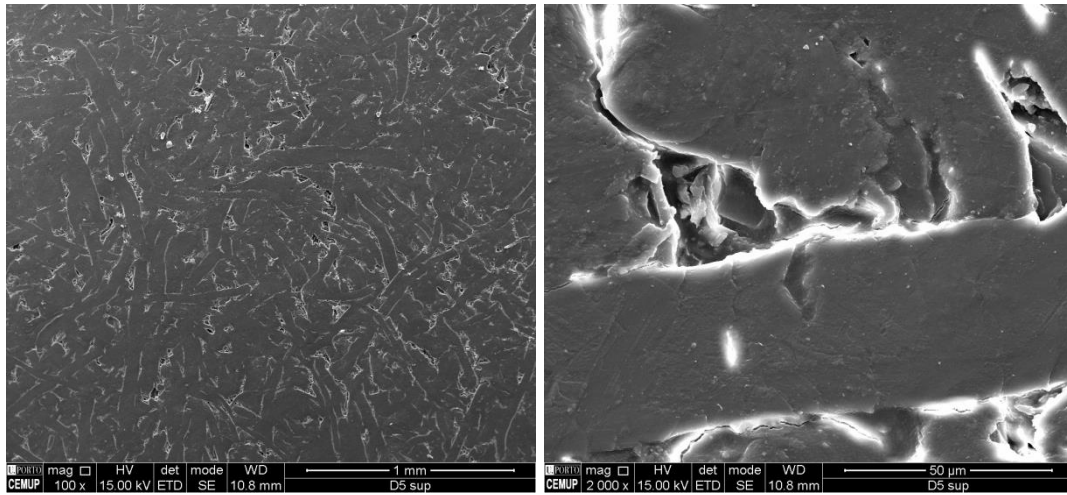


Figura 4.19 - Imagens SEM da superfície do filme D5 (100x e 2000x).

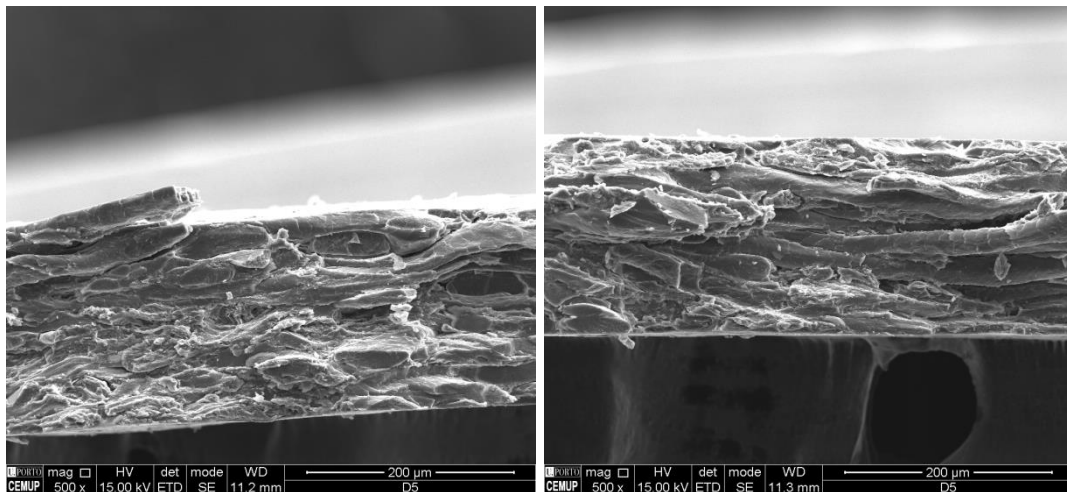


Figura 4.20 - Imagens SEM da superfície de corte do filme D5 (500x - pelos com corte transversal e pelos com corte longitudinal).

A Figura 4.21 mostra as imagens SEM da mistura do pelo com glicerol com ampliações de 500 e 2000x. Vê-se com perfeição a estrutura “escamada” dos pelos e também se percebe a presença do glicerol que parece “bolinhas” na superfície do pelo.

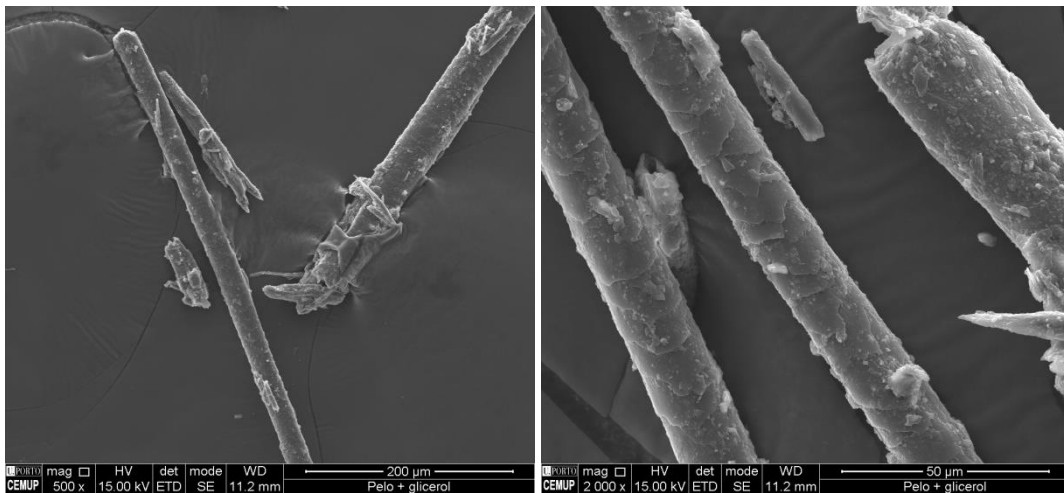


Figura 4.21 - Imagens SEM da mistura de pelo e glicerol (500x e 2000x).

Analisando todas as imagens concluiu-se que houve fusão dos filmes mas que esta não foi completa, caso contrário seria de esperar observar-se outra estrutura diferente da estrutura típica dos pelos. Em algumas zonas vê-se que o material “agregou” e é contínuo e homogéneo, mas noutras ainda se identifica a estrutura do pêlo.

5. Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

Depois de analisados e comparados todos os resultados dos ensaios realizados, verificou-se que os resultados obtidos para os filmes produzidos para todos os conjuntos de condições operatórias diferentes, 160 °C – 147 kN – 8 min – 30% glicerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 30% glicerol; 160 °C – 147 kN – 8 min – 40% glicerol; 160 °C – 147 kN – 12 min – 40% glicerol, identificados como conjuntos A, B, C e D, respetivamente, foram muito semelhantes entre si. Contudo, considerando as pequenas variações nos resultados obtidos, concluiu-se que os filmes do conjunto A (160 °C – 147 kN – 8 min – 30% glicerol) tiveram um melhor desempenho apresentando espessuras médias de $0,25 \pm 0,02$ mm, permeabilidade ao vapor de água de $1,20 \times 10^{-8} \pm 6,79 \times 10^{-10}$ g/(m.s.Pa), solubilidade de $27,9 \pm 0,4$ %, tensão de rutura média igual a $9,23 \pm 1,19$ N/mm², deformação na rutura média igual a $1,9 \pm 0,2$ % e módulo de elasticidade médio igual a 554 ± 26 N/mm². O pré-tratamento selecionado foi o tratamento com detergente. Também se verificou um bom ajuste do modelo de GAB aos resultados experimentais. A análise DSC indicou uma temperatura de fusão aos 170 °C para a mistura de pelo e glicerol que não se verifica nos filmes formados e indicou a temperatura de degradação do material por volta dos 240-250 °C. A análise SEM mostrou que os filmes não estão totalmente fundidos e provou a irregularidade da superfície dos filmes.

A nível económico e ambiental, produzir filmes com as condições operatórias dos ensaios do conjunto A também é o mais interessante visto que o tempo de termocompressão é o menor e a quantidade de glicerol utilizada também é a menor o que leva a menos custos, tanto energéticos como de matérias primas.

Com este estudo, mostrou-se que é possível a produção de filmes a partir de um resíduo da indústria dos curtumes – o pelo bovino, e assim valorizar este material. Também se concluiu que, apesar de os filmes produzidos com uma maior quantidade de glicerol apresentarem uma maior flexibilidade durante o manuseamento, este aumento não provocou alterações significativas nas propriedades analisadas.

Para possíveis trabalhos futuros sugere-se a melhoria do processo de mistura do pelo com o glicerol. Neste projeto, a mistura realizou-se com a ajuda de um almofariz e pilão mas este procedimento não é um procedimento prático nem utilizado na

indústria. Sugere-se também que se teste a produção de filmes com maiores dimensões para verificar se o comportamento dos filmes é similar. Era interessante estudar-se também a viabilidade da compostagem e biodegradação dos filmes.

Bibliografia

- [1] BARBOSA, L.; COSTA, J.; ROCHA, C.; FREITAS, O.M.; CRISPIM, A.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Preparation and characterization of biodegradable films from keratinuous wastes of leather industry*. WIT Transactions on Ecology and the Environment, vol. 154, 177-186, 2011.
- [2] FIGUEIREDO, C.S.; NOGUEIRA, C.A.; PEDROSA, F.; GUIMARÃES, J. *Guia Técnico – Sector dos Curtumes*, Elaborado no âmbito do “Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais”. INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Novembro de 2000.
- [3] COSTA, J.F.C. *Desenvolvimento de Processo de Depilação de Pele Caprina sem Destruição do Pelo e Avaliação do seu Impacto Ambiental*. Tese de mestrado em Engenharia Química no ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Novembro de 2009.
- [4] APIC- Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes, Relatório Social & Ambiental da Industria Portuguesa de Curtumes, 2010.
- [5] ALVES, C.A.T. *O Plástico e o Ambiente*, 2006 (e-book - <http://www.pluridoc.com/Site/FrontOffice/default.aspx?module=Files/FileDescription&ID=4607&state=FD>).
- [6] LAGARON, J.M.; LOPEZ-RUBIO, A. *Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies*. Trends in Food Science & Technology, 22, 611-617, 2011.
- [7] MARTELLI, S.M. *Obtenção e Caracterização de Filmes de Queratina de Penas de Frango*. Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos na área de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Fevereiro de 2003.
- [8] *Bioplastics – What differentiates bioplastics from conventional plastics?*, <http://en.european-bioplastics.org/bioplastics/> (acedido a 6 de Setembro de 2013).
-

[9] QUEIROZ, A.U.B.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. *Innovation and Industrial Trends in Bioplastics*. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 49, 65-78, 2009.

[10] VICENTE, A.A; CERQUEIRA, M.A; HILLIOU, L.; ROCHA, C. *Protein-based resins for food packaging*. Microfunctional and nanoreinforced polymers for food packaging, 610-648, Woodhead Publishing Limited, 2011.

[11] http://sigarra.up.pt/fmup/pt/projectos_geral.mostra_projecto?p_id=63768 (acedido a 05 de março de 13)

[12] ROUSE, J.G; DYKE, M.E.V. *A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications*. Materials, 3, 999-1014, 2010.

[13] COSTA, J.F.; PITREZ, P.R.; ROCHA, C.M.R.; FREITAS, O.M.; CRISPIM, A.A.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Influence of the Pre-Treatments on the Properties of Biodegradable Films from Bovine Hair*. Frenesius Environmental Bulletin, 21(8c), 2472-2476, 2012.

[14] COWARD-KELLY, G.; AGBOGBO, F.K.; HOLTZAPPLE, M.T. *Lime Treatment of Keratinous Materials for the Generation of Highly Digestible Animal Feed: 2. Animal Hair*. Bioresource Technology, 97, 1344-1352, 2006.

[15] MOORE, G.R.P.; MARTELLI, S.M.; GANDOLFO, C.A.; PIRES, A.T.N.; LAURINDO, J.B. *Queratina de Penas de Frango: Extração, Caracterização e Obtenção de Filmes*. Ciências e Tecnologias Alimentares, 26 (2), 421-427, 2006.

[16] COSTA, J.; PITREZ, P.R.; ROCHA, C.; FREITAS, O.M.; CRISPIM, F.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P.; CRISPIM, A. *Estudo da Obtenção do Hidrolisado Queratínico do Pelo de Bovino e s sua Aplicação como Agente de Recurtume*. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, edição em CD-ROM (1-4), Brasil, Março 2011.

[17] COSTA, J.; BARBOSA, L.; FREITAS, O.M.; ROCHA, C.; GONÇALVES, M.P.; DELERUE-MATOS, C.; CRISPIM, A. *Study of Keratin Hydrolysis of Chicken Feathers for Biofilm Production*. 13th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, Book of Abstracts (TransP4, 334), Zurique, Setembro 2011.

[18] SOUSA, C.; NETO, S.; COSTA, J.; ROCHA, C.; FREITAS, O.M.; CRISPIM, A.; GONÇALVES, M.P.; DELERUE-MATOS, C. *Characterization of biomaterials for film production*. IJUP'11 - 4th Meeting of Young Researchers at UP, Abstract Book (329), Porto, Fevereiro 2011.

[19] BARBOSA, L.; COSTA, J.; ROCHA, C.; FREITAS, O.M.; DELERUE-MATOS, C.; CRISPIM, F.; CRISPIM, A.; GONÇALVES, M.P. *Preparation of keratin hydrolisate from bovine hair for film preparation*. XVI Encontro Luso-Galego de Química, Book of Abstracts (CP-10, 138), Aveiro, Novembro 2010.

[20] BESSA, J.; COELHO, F.; BARBOSA, L.; ROCHA, C.; FREITAS, O. M.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Properties of Biodegradable Films from Bovine Hair Plasticized with Glycerol*. IJUP'11 - 4th Meeting of Young Researchers at UP, Abstract Book (502), Porto, Fevereiro 2011.

[21] COSTA, J.; PITREZ, P.R.; ROCHA, C.; FREITAS, O.M.; CRISPIM, A.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Properties of Biofilms from Keratin Based Materials*. 11th European Meeting on Environmental Chemistry, EMEC 11- The 11th European Meeting on Environmental Chemistry (P144, 176), Portorož, Dezembro 2010.

[22] COELHO, F.; BESSA, J.; BARBOSA, L.; NETO, S.; SOUSA, C.; COSTA, J.; ROCHA, C.M.R.; FREITAS, O.M.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Keratin-based biodegradable films from bovine hair, human hair and chicken feathers*. IJUP'12 - 5th Meeting of Young Researchers of University of Porto, Abstract Book (412), P24 (3244), Porto, Fevereiro 2012.

[23] BARBOSA, L.; COSTA, J.; ROCHA, C.M.R.; CRISPIM, F.; CRISPIM, A.; FREITAS, O.M.; DELERUE-MATOS, C.; GONÇALVES, M.P. *Characterization of chemically crosslinked films from hydrolysates of bovine hair keratin and whey protein isolate/keratin hydrolisates blends*, MC10 - Tenth International Conference on Material, Book of Abstracts (LH-P33, 334), Mancheste, Julho 2011.

[24] BARONE, J.R.; SCHMIDT, W.F. *Compositions and films comprised of avian feather keratin*. United States Patent 7066995, 2006.

[25] LUSIANA; REICHL, S.; MÜLLER-GOYMANN, C.C. *Keratin film made of human hair as a nail plate model for studying drug permeation*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2010.

[26] ASTM E96-Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials,. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA. (1996).

[27] http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/images/CIELAB.gif (acedido a 16 de setembro de 2013).

[28] ASTM D882 – “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.01, 2009.

[29] <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento> (acedido a 9 de outubro de 2013).

[30]

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/5/Cap%C3%ADtulo%204.pdf> (acedido a 9 de outubro de 2013).

[31] ZOCCOLA, M.; ALUIGI, A.; VINEIS, C.; TONIN, C.; FERRERO, F. AND PIACENTINO, M.G.; *Study on Cast Membranes and Electrospun Nanofibers Made from Keratin/Fibroin Blends*, Biomacromolecules, 2008, 9, 2819–2825.

Anexos

Anexo A. Caracterização do Material

massa cadinho 1 (g)	106,7289		
massa cadinho 2 (g)	93,2684		
massa cadinho 1 + pelo (g)	127,4297		
massa cadinho 2 + pelo (g)	113,2833		
Após estufa:		Humidade	
massa cadinho 1 + pelo (g)	116,4504		0,530
massa cadinho 2 + pelo (g)	104,4961		0,439
Após mufla:		Matéria orgânica	Matéria Inorgânica
massa cadinho 1 + pelo (g)	107,5595	0,429	0,040
massa cadinho 2 + pelo (g)	94,184	0,515	0,046

Anexo B. Filmes produzidos para a seleção do pré-tratamento

A Figura B.1 apresenta os filmes nº 1, 2 e 3 da seleção do pré-tratamento.

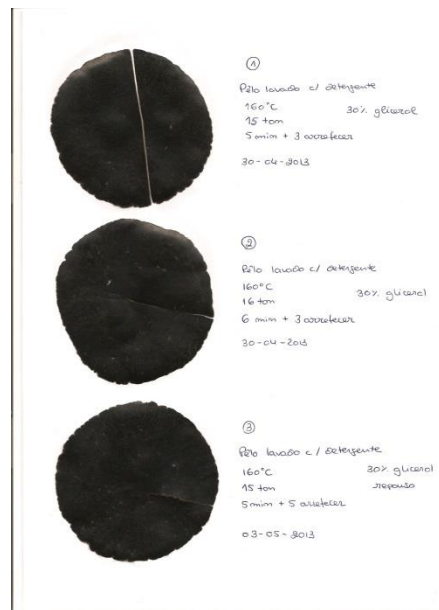


Figura B.1 - Filmes nº 1, 2 e 3.

A Figura B.2 apresenta os filmes nº 4, 5 e 6 da seleção do pré-tratamento.

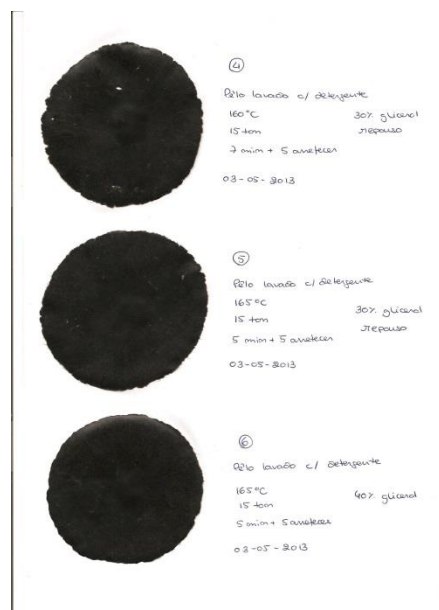


Figura B.2 - Filmes nº 4, 5 e 6.

A Figura B.3 apresenta os filmes nº 7, 8 e 9 da seleção do pré-tratamento.

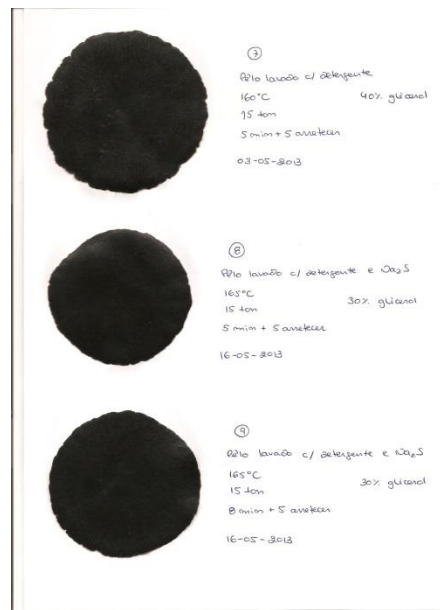


Figura B.3 - Filmes nº 7, 8 e 9.

A Figura B.4 apresenta os filmes nº 10, 11 e 12 da seleção do pré-tratamento.

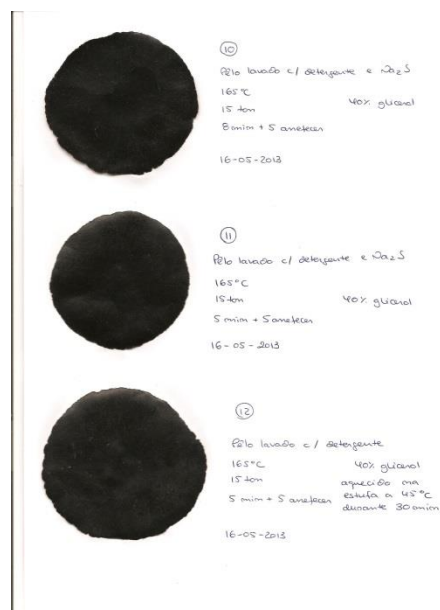


Figura B.4 - Filmes nº 10, 11 e 12.

A Figura B.5 apresenta os filmes nº 13, 14 e 15 da seleção do pré-tratamento.

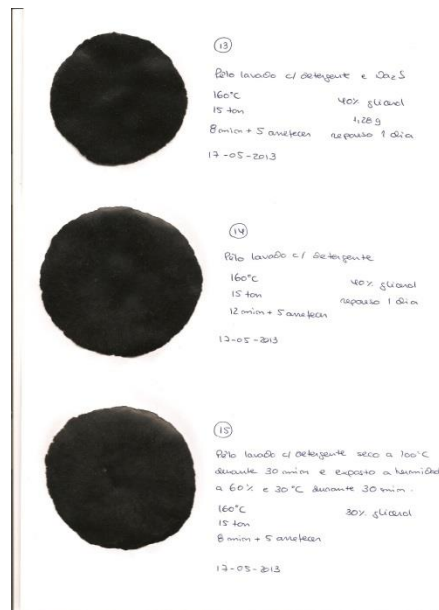


Figura B.5 - Filmes nº 13, 14 e 15.

A Figura B.6 apresenta os filmes nº 16, 17 e 18 da secção do pré-tratamento.

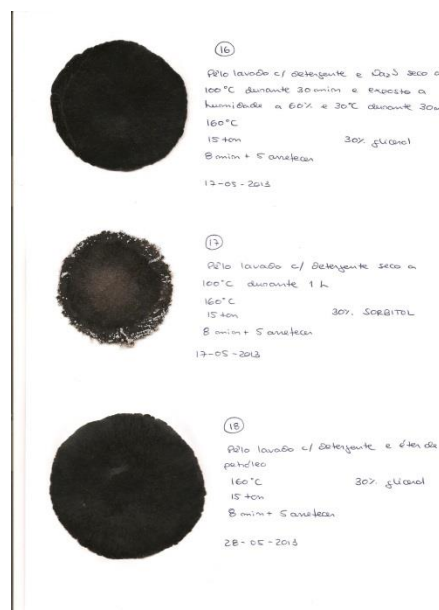


Figura B.6 - Filmes nº 16, 17 e 18.

A Figura B.7 apresenta os filmes nº 19, 20 e 21 da seleção de pré-tratamento.

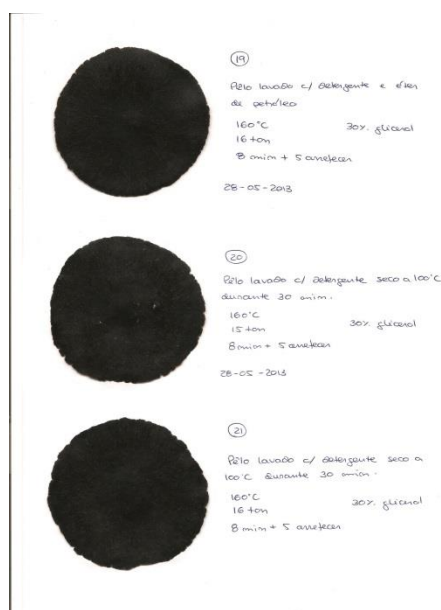


Figura B.7 - Filmes nº 19, 20 e 21.

Anexo C. Espessuras

A Tabela C.1 - Resultados obtidos na medição da espessura dos filmes. Tabela C.1 mostra os resultados obtidos na medição da espessura dos filmes.

Tabela C.1 - Resultados obtidos na medição da espessura dos filmes.

	1ª medição (mm)	2ª medição (mm)	3ª medição (mm)	4ª medição (mm)	5ª medição (mm)	Média (mm)	Média (mm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão
A1	0,296	0,289	0,274	0,281	0,274	0,283	0,254	0,010	0,015
A2	0,281	0,275	0,277	0,275	0,217	0,265		0,027	
A3	0,236	0,236	0,217	0,264	0,265	0,244		0,021	
A4	0,249	0,266	0,245	0,261	0,270	0,258		0,011	
A5	0,214	0,230	0,263	0,255	0,245	0,241		0,020	
A6	0,261	0,250	0,248	0,244	0,228	0,246		0,012	
A7	0,289	0,282	0,276	0,278	0,246	0,274		0,017	
A8	0,243	0,251	0,231	0,263	0,268	0,251		0,015	
A9	0,237	0,240	0,233	0,265	0,212	0,237		0,019	
A10	0,238	0,240	0,256	0,250	0,237	0,244		0,008	
B1	0,272	0,281	0,257	0,221	0,228	0,252	0,254	0,026	0,023

B2	0,252	0,239	0,256	0,267	0,226	0,248		0,016	
B3	0,235	0,235	0,241	0,234	0,240	0,237		0,003	
B4	0,262	0,260	0,257	0,244	0,227	0,250		0,015	
B5	0,275	0,275	0,265	0,270	0,273	0,271		0,004	
B6	0,314	0,315	0,289	0,305	0,305	0,306		0,010	
B7	0,221	0,257	0,245	0,248	0,231	0,240		0,014	
B8	0,230	0,263	0,264	0,253	0,249	0,252		0,014	
B9	0,211	0,251	0,225	0,243	0,213	0,229		0,018	
C1	0,228	0,231	0,250	0,250	0,239	0,240		0,010	
C2	0,220	0,235	0,248	0,257	0,250	0,242		0,015	
C3	0,223	0,224	0,222	0,207	0,236	0,222		0,010	
C4	0,253	0,244	0,249	0,245	0,261	0,250		0,007	
C5	0,211	0,214	0,252	0,249	0,206	0,226	0,232	0,022	0,015
C6	0,253	0,251	0,238	0,239	0,211	0,238		0,017	
C7	0,179	0,204	0,188	0,189	0,239	0,200		0,024	
C8	0,248	0,253	0,216	0,222	0,250	0,238		0,017	
C9	0,241	0,215	0,262	0,211	0,219	0,230		0,022	
D1	0,186	0,194	0,178	0,227	0,226	0,202		0,023	
D2	0,197	0,199	0,214	0,225	0,222	0,211		0,013	
D3	0,219	0,221	0,208	0,223	0,222	0,219		0,006	
D4	0,227	0,231	0,219	0,195	0,223	0,219		0,014	
D5	0,223	0,215	0,181	0,225	0,221	0,213	0,210	0,018	0,006
D6	0,195	0,234	0,194	0,190	0,199	0,202		0,018	
D7	0,227	0,215	0,219	0,201	0,203	0,213		0,011	
D8	0,190	0,214	0,221	0,202	0,194	0,204		0,013	
D9	0,211	0,207	0,219	0,215	0,190	0,208		0,011	

Exemplo de cálculo:

► Para o filme A1:

$$\text{Média} = \frac{0,296+0,289+0,274+0,281+0,274}{5} = 0,283$$

Desvio padrão =

$$\sqrt{\frac{1}{5-1} \times ((0,296 - 0,283)^2 + (0,289 - 0,283)^2 + (0,274 - 0,283)^2 + (0,281 - 0,283)^2 + (0,274 - 0,283)^2)}$$

$$= 0,0096$$

Anexo D. Diâmetros

A Tabela C.1 - Resultados obtidos na medição da espessura dos filmes. Tabela D.1 mostra os resultados obtidos na medição da espessura dos filmes.

Tabela D.1 - Resultados obtidos na medição dos diâmetros dos filmes.

	1ª medição (cm)	2ª medição (cm)	Média (cm)	Média (cm)	Desvio Padrão	Desvio Padrão
A1	8,0	7,8	7,9		0,1	
A2	8,0	8,0	8,0		0,0	
A3	8,3	7,9	8,1		0,3	
A4	8,0	8,0	8,0	8,1	0,0	0,1
A5	8,3	8,3	8,3		0,0	
A6	8,0	8,0	8,0		0,0	
A9	8,2	7,9	8,1		0,2	
B1	8,0	8,2	8,1		0,1	
B2	7,8	7,8	7,8		0,0	
B3	8,4	7,7	8,1	7,8	0,5	0,4
B6	7,4	6,8	7,1		0,4	
B8	7,5	8,4	8,0		0,6	
B9	7,7	8,0	7,9		0,2	
C1	8,4	7,7	8,1		0,5	
C2	8,0	7,3	7,7		0,5	
C4	7,9	7,1	7,5		0,6	
C5	8,0	7,0	7,5	7,8	0,7	0,2
C6	8,5	7,5	8,0		0,7	
C7	8,4	7,6	8,0		0,6	
C8	8,3	7,4	7,9		0,6	
D1	8,1	7,6	7,9		0,4	
D2	7,1	8,2	7,7		0,8	
D5	8,2	7,8	8,0	7,9	0,3	0,2
D6	8,0	7,7	7,9		0,2	
D7	8,3	7,7	8,0		0,4	
D9	8,2	8,3	8,3		0,1	

Anexo E. Permeabilidade ao vapor de água ao vapor de água

A Tabela E.1 mostra os resultados obtidos para as medições efetuadas.

Tabela E.1 - Resultados obtidos na medição da quantidade de água que atravessou os filmes.

Pote	Filme	Hora		Massa (g)	Água que entrou (g)
1	A7	11:40	00:00	156,898	0,000
2	A8			157,248	0,000
3	A10			163,266	0,000
4	B7			162,252	0,000
1	A7	13:40	02:00	157,042	0,144
2	A8			157,386	0,139
3	A10			163,404	0,138
4	B7			162,388	0,135
1	A7	14:40	03:00	157,102	0,204
2	A8			157,446	0,198
3	A10			163,468	0,202
4	B7			162,447	0,195
1	A7	15:40	04:00	157,154	0,257
2	A8			157,507	0,260
3	A10			163,532	0,266
4	B7			162,508	0,256
1	A7	16:40	05:00	157,230	0,332
2	A8			157,574	0,327
3	A10			163,607	0,341
4	B7			162,576	0,324
1	A7	17:40	06:00	157,286	0,389
2	A8			157,631	0,384
3	A10			163,667	0,401
4	B7			162,630	0,377
Resumo					
Pote	Filme	Hora		Massa (g)	Água que entrou (g)
1	B4	10:50	00:00	157,167	0,000
2	B5			157,267	0,000
3	C1			163,201	0,000
4	C3			162,164	0,000
1	B4	12:50	02:00	157,302	0,135
2	B5			157,399	0,132
3	C1			163,390	0,189
4	C3			162,291	0,127
1	B4	13:50	03:00	157,352	0,184
2	B5			157,439	0,172
3	C1			163,472	0,271
4	C3			162,335	0,171
1	B4	14:50	04:00	157,423	0,255
2	B5			157,502	0,235

3	C1			163,583	0,382
4	C3			162,398	0,234
1	B4	15:50	05:00	157,467	0,299
2	B5			157,541	0,275
3	C1			163,649	0,448
4	C3			162,435	0,271
1	B4	16:50	06:00	157,534	0,367
2	B5			157,602	0,335
3	C1			163,754	0,553
4	C3			162,501	0,337
Pote	Filme	Hora		Massa (g)	Água que entrou (g)
1	C9	10:45	00:00	156,757	0,000
2	D3			157,419	0,000
3	D4			163,401	0,000
4	D8			162,333	0,000
1	C9	12:45	02:00	156,883	0,127
2	D3			157,564	0,145
3	D4			163,528	0,127
4	D8			162,484	0,150
1	C9	13:45	03:00	156,940	0,183
2	D3			157,630	0,211
3	D4			163,591	0,190
4	D8			162,558	0,225
1	C9	14:45	04:00	156,995	0,238
2	D3			157,687	0,268
3	D4			163,645	0,244
4	D8			162,628	0,295
1	C9	15:45	05:00	157,051	0,294
2	D3			157,750	0,331
3	D4			163,705	0,304
4	D8			162,698	0,365
1	C9	16:45	06:00	157,115	0,358
2	D3			157,818	0,399
3	D4			163,772	0,372
4	D8			162,776	0,443

Exemplo de cálculo:

A equação E.1 mostra como foi calculada a quantidade de água que atravessou o filme.

$$\text{Água que atravessou o filme (g)} = \text{massa} - \text{massa inicial} \quad (\text{E.1})$$

- Para o filme A7 passadas 2 horas desde o início do ensaio:

$$\text{Água que atravessou o filme} = 157,042 - 156,898 = 0,144 \text{ g}$$

$$\text{Permeabilidade} \left(\frac{\text{g}}{\text{m} \times \text{s} \times \text{Pa}} \right) = \frac{G}{t} \frac{\text{espessura do filme (m)}}{\text{área de transferência (m}^2\text{)} \times 3104,33}$$

- Permeabilidade ao vapor de água do filme A7:

$$\text{Permeabilidade ao vapor de água} = \frac{1,5778 \times 0,274 \times 10^{-3}}{\pi \times \left(\frac{62 \times 10^{-3}}{2} \right)^2 \times 3104,33 \times 3600} = 1,281 \times 10^{-8}$$

O diâmetro da circunferência onde se dá a passagem da água é de 62 mm.

O valor 3104,33 é uma constante dada pelo produto da pressão de saturação com a diferença de atividades de água da atmosfera (Pa).

O valor 3600 é o fator de conversão das horas para minutos.

Anexo F. Isotérmicas de Sorção

A Tabela F.1 mostra os resultados obtidos para as isotérmicas de sorção.

Tabela F.1 - Resultados obtidos na medição das isotérmicas de sorção dos filmes.

a_w	Pote	Massa pote(g)	Filme	Massa Pote + Filme seco (g)	Pote + Filme Massa final (g)	Humidade = $m_{\text{água}}/m_{\text{seca}}$	Média	Desvio Padrão
0							0	0
0,113	1	0,12795	A1	0,19768	0,19835	0,00961	0,01017	0,00056
	2	0,12718	A2	0,19891	0,19964	0,01018		
	3	0,13268	A3	0,19042	0,19104	0,01074		
0,329	4	0,14251	A4	0,20511	0,20757	0,03930	0,03934	0,00003
	5	0,13640	A5	0,19788	0,20030	0,03936		
	6	0,13193	A6	0,19496	0,19744	0,03935		
0,529	7	0,12385	A9	0,19194	0,19771	0,08474	0,08421	0,00063

	8	0,13229	A1	0,19024	0,19508	0,08352		
	9	0,13044	A2	0,19124	0,19637	0,08437		
0,709	10	0,16097	A3	0,23038	0,24510	0,21207		
	11	0,15308	A4	0,21319	0,22269	0,15804	0,17660	0,03073
	12	0,12391	A5	0,18353	0,19305	0,15968		
0,753	13	0,15440	A6	0,22275	0,23631	0,19839		
	14	0,14339	A9	0,20879	0,22128	0,19098	0,19061	0,00797
	15	0,13429	A1	0,20855	0,22210	0,18247		
0,803	16	0,14536	A2	0,20634	0,22054	0,23286		
	17	0,13209	A3	0,19740	0,21216	0,22600	0,22789	0,00435
	18	0,14381	A4	0,21205	0,22739	0,22479		
0,843	19	0,15885	A5	0,22163	0,24128	0,31300		
	20	0,12446	A6	0,19386	0,21592	0,31787	0,27793	0,06500
	21	0,14713	A9	0,21139	0,22443	0,20293		
0,903	22	0,13318	A1	0,19534	0,22274	0,44080		
	23	0,13531	A2	0,20353	0,23537	0,46673	0,46085	0,01786
	24	0,13920	A3	0,21031	0,24409	0,47504		
0,113	25	0,15759	B1	0,22215	0,22276	0,00945		
	26	0,14771	B2	0,20715	0,20773	0,00976	0,00876	0,00146
	27	0,14297	B3	0,20651	0,20696	0,00708		
0,329	28	0,13485	B6	0,21420	0,21693	0,03440		
	29	0,13584	B8	0,19746	0,19976	0,03733	0,03635	0,00168
	30	0,17046	B9	0,22889	0,23107	0,03731		
0,529	31	0,15949	B1	0,22938	0,23523	0,08370		
	32	0,15956	B2	0,23344	0,23893	0,07431	0,07834	0,00484
	33	0,14788	B3	0,20995	0,21473	0,07701		
0,709	34	0,15356	B6	0,23072	0,24180	0,14360		
	35	0,15177	B8	0,21433	0,22337	0,14450	0,14420	0,00052
	36	0,16655	B9	0,23029	0,23950	0,14449		
0,753	37	0,16332	B1	0,23311	0,24615	0,18685		
	38	0,15719	B2	0,21943	0,22958	0,16308	0,17320	0,01227
	39	0,16399	B3	0,22817	0,23906	0,16968		
0,803	40	0,15469	B6	0,22723	0,24249	0,21037		
	41	0,14425	B8	0,20037	0,21250	0,21614	0,21227	0,00336
	42	0,15693	B9	0,21951	0,23267	0,21029		
0,843	43	0,15822	B1	0,22643	0,24737	0,30699		
	44	0,16291	B2	0,22809	0,24425	0,24793	0,27413	0,03009
	45	0,16996	B3	0,22473	0,23938	0,26748		
0,903	46	0,16682	B6	0,24111	0,27193	0,41486		
	47	0,16252	B8	0,22693	0,25359	0,41391	0,41363	0,00140
	48	0,16406	B9	0,22783	0,25411	0,41211		
0,113	49	0,13672	C2	0,20392	0,20434	0,00625	0,00449	0,00392

	50	0,15384	C4	0,22035	0,22083	0,00722		
	51	0,15417	C5	0,21363	0,21363	0,00000		
0,329	52	0,15079	C6	0,21297	0,21520	0,03586		
	53	0,16043	C7	0,22154	0,22353	0,03256	0,03248	0,00343
	54	0,14633	C8	0,20839	0,21019	0,02900		
0,529	55	0,13862	C2	0,20558	0,21044	0,07258		
	56	0,15871	C4	0,22537	0,23031	0,07411	0,07211	0,00227
	57	0,15542	C5	0,21674	0,22101	0,06963		
0,709	58	0,15662	C6	0,21159	0,21953	0,14444		
	59	0,15990	C7	0,22000	0,22850	0,14143	0,14181	0,00247
	60	0,14059	C8	0,19498	0,20257	0,13955		
0,753	61	0,15404	C2	0,21509	0,22514	0,16462		
	62	0,15720	C4	0,22422	0,23550	0,16831	0,16561	0,00236
	63	0,15706	C5	0,21984	0,23013	0,16391		
0,803	64	0,16459	C6	0,22219	0,23449	0,21354		
	65	0,13255	C7	0,19402	0,20670	0,20628	0,21470	0,00905
	66	0,13775	C8	0,20120	0,21543	0,22427		
0,843	67	0,15067	C2	0,20992	0,22499	0,25435		
	68	0,16571	C4	0,22794	0,24371	0,25341	0,25297	0,00164
	69	0,13884	C5	0,20545	0,22218	0,25116		
0,903	70	0,14757	C6	0,20675	0,23205	0,42751		
	71	0,13455	C8	0,19732	0,22388	0,42313	0,43187	0,01155
	72	0,15832	C8	0,21401	0,23879	0,44496		
0,113	73	0,16222	D1	0,21435	0,21453	0,00345		
	74	0,16029	D2	0,21510	0,21519	0,00164	0,00170	0,00173
	75	0,15834	D5	0,20857	0,20857	0,00000		
0,329	76	0,16858	D6	0,22601	0,22780	0,03117		
	77	0,15535	D7	0,20610	0,20767	0,03094	0,03108	0,00012
	78	0,15209	D1	0,20478	0,20642	0,03113		
0,529	79	0,16238	D1	0,22378	0,22811	0,07052		
	80	0,15463	D2	0,21073	0,21499	0,07594	0,07353	0,00276
	81	0,14659	D5	0,20055	0,20455	0,07413		
0,709	82	0,13576	D6	0,18856	0,19621	0,14489		
	83	0,15537	D7	0,20766	0,21514	0,14305	0,14438	0,00116
	84	0,15829	D2	0,21786	0,22651	0,14521		
0,753	85	0,13323	D1	0,19120	0,20110	0,17078		
	86	0,15873	D2	0,22056	0,23047	0,16028	0,17029	0,00977
	87	0,16238	D5	0,21922	0,22944	0,17980		
0,803	88	0,14834	D6	0,20330	0,21675	0,24472		
	89	0,14544	D7	0,19945	0,21154	0,22385	0,23453	0,01045
	90	0,15848	D5	0,21120	0,22359	0,23502		
0,843	91	0,15364	D1	0,20387	0,21776	0,27653	0,27573	0,01163

	92	0,16168	D2	0,22398	0,24041	0,26372		
	93	0,15436	D5	0,20991	0,22585	0,28695		
0,903	94	0,15389	D6	0,21314	0,24034	0,45907	0,44878	0,01393
	95	0,14366	D7	0,19743	0,22186	0,45434		
	96	0,15786	D1	0,21348	0,23756	0,43294		

A equação F.1 mostra como foi calculada a humidade dos filmes.

$$Humidade = \frac{m_{f_{pote+filme}} - m_{pote+filme\ seco}}{m_{pote+filme\ seco} - m_{pote}} \quad (F.1)$$

Onde:

- $m_{f_{pote+filme}}$ → massa do pote com o filme após a realização do ensaio (g);
- $m_{pote+filme\ seco}$ → massa do pote com o filme após secagem do filme na estufa a vácuo (g);
- m_{pote} → massa do pote (g).

Exemplo de cálculo:

- Humidade do filme A1 para $a_w = 0,113$:

$$Humidade = \frac{0,19835 - 0,19768}{0,19768 - 0,12795} = 0,00961$$

$$Média = \frac{0,00961 + 0,01018 + 0,01074}{3} = 0,01017$$

Desvio padrão =

$$\sqrt{\frac{1}{3-1} \times ((0,00961 - 0,01017)^2 + (0,01018 - 0,01017)^2 + (0,01074 - 0,01017)^2)} = 0,00056$$

Anexo G. Cor

A Tabela G.1 mostra os resultados obtidos para a cor.

Tabela G.1 - Resultados obtidos na medição da cor dos filmes.

Filme	L	a	b	Posição	Média L	Desvio Padrão L	Média a	Desvio Padrão a	Média b	Desvio Padrão b
A1	18,86 19,16	-0,13 -0,15	1,01 0,99	centro ponta	19,01	0,21	-0,14	0,01	1,00	0,01
A2	19,53 19,65	-0,17 -0,15	0,95 0,90	centro ponta	19,59	0,08	-0,16	0,01	0,93	0,04
A3	19,42 18,68	-0,17 -0,14	0,97 1,04	centro ponta	19,05	0,52	-0,16	0,02	1,01	0,05
A4	19,56 19,28	-0,12 -0,19	0,97 0,97	centro ponta	19,42	0,20	-0,16	0,05	0,97	0,00
A5	19,55 19,46	-0,19 -0,14	0,93 0,94	centro ponta	19,51	0,06	-0,17	0,04	0,94	0,01
A6	18,76 19,14	-0,20 -0,13	1,01 0,98	centro ponta	18,95	0,27	-0,17	0,05	1,00	0,02
A9	19,30 19,22	-0,24 -0,23	0,91 0,88	centro ponta	19,26	0,06	-0,24	0,01	0,90	0,02
B1	19,03 19,05	-0,12 -0,12	1,00 1,01	centro ponta	19,04	0,01	-0,12	0,00	1,01	0,01
B2	18,87 20,05	-0,18 -0,16	0,96 0,90	centro ponta	19,46	0,83	-0,17	0,01	0,93	0,04
B3	18,75 18,94	-0,22 -0,26	1,01 0,98	centro ponta	18,85	0,13	-0,24	0,03	1,00	0,02
B6	18,82 19,19	-0,16 -0,19	1,00 1,02	centro ponta	19,01	0,26	-0,18	0,02	1,01	0,01
B8	19,07 19,35	-0,23 -0,21	0,98 0,95	centro ponta	19,21	0,20	-0,22	0,01	0,97	0,02
B9	18,87 18,97	-0,20 -0,16	0,94 0,92	centro ponta	18,92	0,07	-0,18	0,03	0,93	0,01
C2	18,78 19,30	-0,12 -0,17	0,93 0,92	centro ponta	19,04	0,37	-0,15	0,04	0,93	0,01
C4	18,66 18,76	-0,19 -0,22	0,99 0,99	centro ponta	18,71	0,07	-0,21	0,02	0,99	0,00
C5	18,50 19,53	-0,25 -0,19	0,99 0,95	centro ponta	19,02	0,73	-0,22	0,04	0,97	0,03
C6	18,82 18,75	-0,21 -0,18	1,02 1,01	centro ponta	18,79	0,05	-0,20	0,02	1,02	0,01
C7	19,35 18,84	-0,18 -0,21	0,92 1,03	centro ponta	19,10	0,36	-0,20	0,02	0,98	0,08
C8	18,96 19,08	-0,21 -0,19	0,97 0,96	centro ponta	19,02	0,08	-0,20	0,01	0,97	0,01
D1	18,84	-0,18	0,97	centro	18,80	0,06	-0,18	0,01	0,96	0,01

	18,76	-0,17	0,95	ponta						
D2	18,66 19,31	-0,19 -0,17	0,99 0,88	centro ponta	18,99	0,46	-0,18	0,01	0,94	0,08
D5	18,98 19,18	-0,13 -0,21	0,92 0,93	centro ponta	19,08	0,14	-0,17	0,06	0,93	0,01
D6	18,93 18,96	-0,17 -0,23	0,97 0,94	centro ponta	18,95	0,02	-0,20	0,04	0,96	0,02
D7	18,77 18,82	-0,20 -0,14	0,92 0,93	centro ponta	18,80	0,04	-0,17	0,04	0,93	0,01
D9	19,30 19,32	-0,24 -0,23	0,93 0,90	centro ponta	19,31	0,01	-0,24	0,01	0,92	0,02

Exemplo de cálculo:

► Filme A1:

$$\text{Média L} = \frac{18,86+19,16}{2} = 19,01$$

$$\text{Desvio padrão L} = \sqrt{\frac{1}{2-1} \times ((18,86 - 19,01)^2 + (19,16 - 19,01)^2)} = 0,21$$

$$\text{Média a} = \frac{-0,13-0,15}{2} = 19,01$$

$$\text{Desvio padrão a} = \sqrt{\frac{1}{2-1} \times ((-0,13 + 0,14)^2 + (-0,15 + 0,14)^2)} = 0,21$$

$$\text{Média b} = \frac{1,01+0,99}{2} = 19,01$$

$$\text{Desvio padrão b} = \sqrt{\frac{1}{2-1} \times ((1,01 - 1,00)^2 + (0,99 - 1,00)^2)} = 0,21$$

Anexo H.Solubilidade

A Tabela H.1 mostra os resultados obtidos para a solubilidade.

Tabela H.1 - Resultados obtidos na medição da solubilidade dos filmes.

Filme	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Solubilidade (% soluto que passou para a água)	Média	Desvio Padrão
A1	0,06325	0,04592	27,40%	27,88%	0,43%
A5	0,06444	0,04637	28,04%		
A6	0,06914	0,04964	28,20%		
B2	0,06776	0,05101	24,72%	24,82%	0,40%
B3	0,06441	0,04865	24,47%		
B9	0,05986	0,04474	25,26%		
C2	0,06501	0,05096	21,61%	22,54%	0,81%
C4	0,06922	0,05329	23,01%		
C5	0,07130	0,05490	23,00%		
D2	0,06590	0,05018	23,85%	25,51%	1,49%
D6	0,06256	0,04633	25,94%		
D7	0,05904	0,04325	26,74%		

Exemplo de cálculo:

- Solubilidade do filme A1:

$$\text{Solubilidade} = \frac{0,06325 - 0,04592}{0,06325} \times 100 = 27,40\%$$

$$\text{Média} = \frac{27,40 + 28,04 + 28,20}{3} = 27,88\%$$

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{1}{3-1} \times ((27,40 - 27,88)^2 + (28,04 - 27,88)^2 + (28,20 - 27,88)^2)} = 0,43\%$$

Anexo I. Propriedades mecânicas

A Tabela I.1 mostra os resultados obtidos na medição das propriedades mecânicas.

Tabela I.1 - Resultados obtidos na medição das propriedades mecânicas dos filmes.

Filme	Deformação na rutura	Tensão de rutura (N/mm ²)	Módulo de Elasticidade (N/mm ²)
A1	1,92E-02	9,221	597,59
A2	2,04E-02	10,343	555,56
A3	2,24E-02	10,983	538,07

A4	1,88E-02	9,101	572,76
A5	1,52E-02	7,254	526,63
A6	1,88E-02	8,922	528,95
A9	1,72E-02	8,817	558,39
B1	1,44E-02	7,366	585,39
B2	9,20E-03	4,604	553,56
B3	1,36E-02	7,672	627,17
B6	4,38E-03	2,879	744,21
B8	6,75E-03	5,275	793,28
B9	6,75E-03	4,803	777,80
C2	6,75E-03	5,136	771,81
C4	8,00E-03	7,223	930,42
C5	1,24E-02	6,881	641,08
C6	9,20E-03	6,126	719,80
C7	6,00E-03	4,817	839,54
C8	8,75E-03	3,436	453,75
D1	1,20E-02	9,140	827,66
D2	6,75E-03	5,791	878,71
D5	8,75E-03	5,329	631,20
D6	4,24E-02	8,067	166,21
D7	1,40E-02	7,171	591,45
D9	1,80E-02	6,952	439,06

Exemplo de cálculo:

► Filme A1:

$$\text{Área} = \text{largura} \times \text{espessura} = 20 \times 0,283 = 5,656 \text{ mm}^2$$

$$\text{Deformação (t = 0,16 s)} = \frac{|-0,015|}{40} = 3,75 \times 10^{-4}$$

$$\text{Tensão (t = 0 s)} = \frac{0,305}{5,656} = 0,054 \text{ N/mm}^2$$

Módulo de elasticidade: declive do ajuste linear da zona linear do gráfico tensão vs deformação.