

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA SECAGEM CONVECTIVA DE FILMES DE
QUITOSANA

ENG^a DE ALIMENTOS MICHELI LEGEMANN MONTE

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de Alimentos.

PROF^o. DR^o. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

PROF^o. DR^o. LEONARDO DA SILVA ARRIECHE

Coorientador

RIO GRANDE, RS

2016

Ficha catalográfica

M764c Monte, Micheli Legemann.
Cinética e termodinâmica da secagem convectiva de filmes de quitosana / Micheli Legemann Monte. – 2016.
104 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2016.
Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.
Coorientador: Dr. Leonardo da Silva Arrieche.

1. Difusividade efetiva volumétrica 2. Isoterma de sorção
3. Biopolímero 4. Microporos 5. Calor isostérico de sorção I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Arrieche, Leonardo da Silva III. Título.

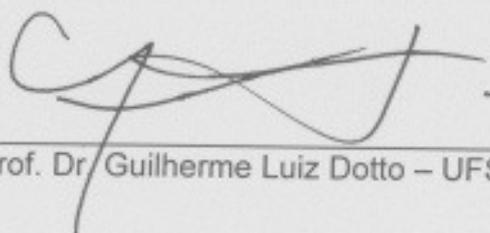
CDU 664

APROVAÇÃO

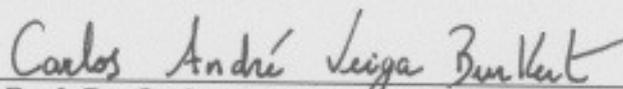
Dissertação defendida por Micheli Legemann Monte e aprovada em 29 de agosto de 2016, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto – UFSM



Prof. Dr. Carlos André V. Burkert – FURG

*Dedico este trabalho aos meus
pais, Leila e Nilton, com todo
meu amor e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Leila e Nilton, por terem sido meus maiores incentivadores na vida, pelo esforço e luta que tiveram para que eu conquistasse meus objetivos e por todo amor dedicado a mim.

Ao meu irmão Mauricio, por se fazer sempre presente na minha vida, me passar os melhores conselhos e pelo apoio incondicional. À minha cunhada Kellen pela amizade e carinho.

Ao Professor Pinto, pela total compreensão que teve, tornando possível a conclusão desta etapa. Agradeço aos ensinamentos e ao entusiasmo com que faz a pesquisa, despertando em nós este mesmo sentimento.

Ao Professor Leonardo Arrieche, por ter me passado seus conhecimentos, por estar sempre disponível e pela ajuda na parte inicial dos experimentos que foram de extrema importância.

Ao programa de pós graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, à FURG, aos professores, e à banca que se dispuseram para avaliação do trabalho.

Aos meus amigos de coração, e as amizades que levo da graduação: Silvia, Daniela, Cecília, Andressa, Paola e Simone, guardo com carinho todos os nossos momentos. Em especial a Silvia por ter entrado junto comigo nesta jornada, pela nossa amizade, parceria e apoio em todos os momentos.

Aos colegas do laboratório juntamente com o técnico Luiz por sempre estarem disponíveis a ajudar e contribuir com o trabalho, pelos momentos de alegria e descontração que fazem parecer nossa segunda casa. Ao Paulo por toda a ajuda no secador. E agradecimento especial à memória do Jaques. Aos alunos de IC Matheus e Janaína por terem se dedicado tanto ao trabalho e a Luana na parte inicial dos experimentos. Aos meus colegas de serviço Nelson e Tatiane.

E por fim, agradeço a Deus por todas as alegrias que me concede e pela proteção.

*“A humildade ainda é a
parte mais bela da
sabedoria”*

Karine Drumond

RESUMO

Os filmes biopoliméricos têm sido o objeto de estudo em muitas pesquisas por apresentarem vantagens, como a substituição dos polímeros derivados do petróleo. A quitosana é um biopolímero obtido a partir da quitina presente no exoesqueletos de crustáceos, como o camarão, e o processo de produção dos filmes de quitosana consiste na sua dissolução, e posteriormente, a etapa de secagem. O presente trabalho teve por objetivo estudar a secagem convectiva em camada delgada dos filmes de quitosana, por meio das curvas experimentais, determinação das propriedades físicas e de transporte dos filmes durante a operação, e avaliação das propriedades termodinâmicas através das isotermas de sorção de umidade. Para o estudo da cinética de secagem foi utilizado um secador de convecção forçada com velocidades do ar de 0,3 e 0,9 m s⁻¹ e as temperaturas de secagem de 30, 40 e 50°C, sendo a umidade absoluta constante de 0,012 kg kg⁻¹. Os experimentos das isotermas de sorção foram realizados pelo método gravimétrico estático, com atividade de água de 0,041 a 0,89, nas temperaturas de 20 a 50 °C. O modelo GAB foi o que melhor representou as curvas experimentais de isotermas de sorção, sendo utilizado para o cálculo das propriedades termodinâmicas. O calor isostérico de sorção aumentou com a diminuição da atividade de água, mostrando a forte interação água-polímero da monocamada. A temperatura isocinética foi maior que a temperatura média harmônica, sugerindo que os processos de sorção foram controlados pela entalpia. O tamanho médio de poro (r_p) dos filmes de quitosana foi na faixa de 0,7 a 22 nm, sendo classificado como um material com microporos e mesoporos. Com relação a cinética de secagem, a taxa constante foi predominante, obtendo-se taxa constante 2,5 vezes maior com o aumento de temperatura de 30 para 50°C. A constante de secagem (K) aumentou com a temperatura, atingindo o maior valor em $v_{ar} = 0,9 \text{ m s}^{-1}$ e 50 ° C. A espessura do filme de quitosana apresentou comportamento linear com a umidade, sendo a espessura final do filme seco em torno de 0,095 mm. A difusividade efetiva volumétrica média (D_{efm}) variou de 1,55 a 3,59 $\times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, com os maiores valores de D_{efm} para temperatura de 50°C. O número de Biot de massa apresentou-se menor que 30 para a 1ª fase decrescente, sugerindo que o processo foi controlado pelo transporte convectivo de umidade. Em relação às propriedades dos filmes, observou-se que o aumento da v_{ar} para 0,9 m s⁻¹ não ocasionou diferença significativa ($p < 0,05$) para resistência à tração (RT), alongamento (A) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). A solubilidade dos filmes diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo que a secagem a 50°C produziu uma matriz polimérica com menor disponibilidade dos grupos hidrofílicos do glicerol, como mostrado na análise estrutural da superfície dos filmes. Baseado nos resultados sugere-se que os filmes sejam secos a temperaturas de 40 ou 50°C e v_{ar} de 0,9 m s⁻¹ possibilitando menor tempo de secagem, sem que ocorram alterações nas propriedades dos filmes (RT, A e PVA).

Palavras-chave: Difusividade efetiva volumétrica. Isoterma de sorção. Biopolímero. Microporos. Calor isostérico de sorção. Biot de massa.

ABSTRACT

The biopolymers films have been the object of study in many research because they have advantages such as the replacement of petroleum-derived polymers. Chitosan is a biopolymer derived from chitin, which is present in the exoskeletons of crustaceans, such as shrimp, and the production of the chitosan films consists in dissolving, and subsequently drying step. The aim of this work was to study the convective drying in thin layer of chitosan films by means of experimental curves, the determination of physical and transport properties of the films during the operation, and the evaluation of thermodynamic properties by moisture sorption isotherms. To study the drying kinetics was used a convective dryer with air velocities of 0.3-0.9 m s⁻¹, and drying temperatures of 30, 40 and 50°C, with absolute humidity of 0.012 kg kg⁻¹. The experiments of sorption isotherms were performed by the static method, with water activity from 0.041 to 0.89 at 20, 30, 40 and 50°C. The GAB model was that best represented the experimental curves of sorption isotherms, and it was used to calculate the thermodynamic properties. The isosteric heat of sorption increased with the decrease of water activity, showing the strong interaction water-polymer monolayer. The isokinetic temperature was higher than the harmonic mean temperature, suggesting the sorption processes were controlled by enthalpy. The average pore size (r_p) of chitosan films was in the range from 0.7 to 22 nm, being classified as a material with micropores and mesopores. Regarding the drying kinetics, the constant rate was predominant, obtaining constant rate 2.5 times higher with increased temperature of 30 to 50 ° C. The drying constant (K) increased with temperature, reaching the highest value $v_{air} = 0.9 \text{ m s}^{-1}$ and 50 ° C. The thickness showed a linear behavior with moisture in the chitosan film, and the final dry film thickness was around 0.095 mm. The average volumetric effective diffusivity (D_{efm}) ranged from 1.55 to $3.59 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, with the highest values of D_{efm} for temperature of 50 ° C. The number of mass Biot was lower than 30 for the 1^a decreasing phase, suggesting that the process was controlled by the convective transport of moisture. Regarding the film properties, it was observed that increasing v_{air} to 0.9 m s⁻¹ did not cause significant difference ($p < 0.05$) at tensile strength (RT), elongation (A) and vapor permeability water (PVA). The solubility of the films decreased with increasing temperature, suggesting that drying at 50 ° C produced a polymer matrix with less availability of glycerol hydrophilic groups as shown in structural analysis of the surface of the films. Based on the results it is suggested that the films are dried at temperatures of 40 to 50 ° C and $v_{ar} 0.9 \text{ m s}^{-1}$ allowing shorter drying time, without the occurrence of changes in film properties (RT, A and PVA).

Keywords: Volumetric effective diffusivity. Sorption isotherm. Biopolymer. Micropores. Isosteric heat of sorption. Mass Biot.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos empíricos para a secagem de alimentos.....	31
Tabela 2 -Valores de atividade de água para as diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ com as temperaturas analisadas.....	36
Tabela 3 - Estimativa dos parâmetros, R ² e DRM dos modelos para as isotermas de dessorção e adsorção dos filmes de quitosana-glicerol.	52
Tabela 4 - Comparação dos parâmetros do modelo GAB para filme de quitosana com glicerol e sem glicerol a 40°C.	55
Tabela 5 - Parâmetros obtidos pela análise compensatória de ΔH versus ΔS	63
Tabela 6 - Raio médio de poro para diferentes atividades de água nas temperaturas analisadas dos filmes de quitosana com glicerol.	63
Tabela 7 - Determinação da velocidade do ar de secagem sobre a superfície das amostras.....	64
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos empíricos de secagem para os filmes de quitosana com glicerol.....	70
Tabela 9 - Parâmetros do ajuste linear aos dados experimentais da variação da espessura dos filmes com a umidade.....	74
Tabela 10 - Parâmetros do ajuste da equação exponencial-linear de D_{ef} em função da umidade do filme de quitosana.....	76
Tabela 11 - Propriedades de transporte e número do Biot de massa para os filmes de quitosana com glicerol.....	77
Tabela 12 - Caracterização dos filmes de quitosana nas diferentes condições de secagem.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitina e quitosana.....	15
Figura 2 -Curva da taxa de secagem (N) em função da umidade do sólido (X)	18
Figura 3 -Curva típica de isoterma de sorção.....	21
Figura 4 - Etapas do processo de extração da quitina	34
Figura 5 - Etapas do processo de produção de quitosana.....	34
Figura 6 – Aparato experimental das isotermas de sorção	36
Figura 7 -Esquema do secador com bomba de calor.....	39
Figura 8 - Fluxograma de refrigeração indireta.....	41
Figura 9 - Modelo GAB ajustado aos dados experimentais das isotermas de dessorção nas temperaturas analisadas	53
Figura 10 - Modelo GAB ajustado aos dados experimentais das isotermas de adsorção nas temperaturas analisadas	53
Figura 11 - Fenômeno de histerese das isotermas de dessorção e adsorção: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C.	55
Figura 12 - Ajuste das isotermas dos filmes de quitosana com plastificante e sem plastificante a 40°C: (a) dessorção e (b) adsorção.	56
Figura 13 - Curvas isostéricas nas temperaturas analisadas: (a) dessorção e (b) adsorção.....	58
Figura 14 - Calor isostérico líquido de sorção para o filme de quitosana-glicerol	59
Figura 15 - Entropia diferencial de sorção para os filmes de quitosana - glicerol	61
Figura 16 - Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial do filme de quitosana com glicerol: (a) dessorção e (b) adsorção.....	62
Figura 17 - Adimensional de umidade em função do tempo de secagem na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).	65
Figura 18 - Adimensional de umidade (escala semi-log) em função do tempo de secagem na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).....	67
Figura 19 - Taxa de secagem em função da umidade na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).....	68

Figura 20 - Adimensional de água livre em função do tempo de secagem na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).	71
Figura 21 - Massa específica em função da umidade dos filmes na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).	72
Figura 22 – Espessura do filme de quitosana-glicerol em função do tempo de secagem na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).	73
Figura 23 – Ajuste exponencial-linear de D _{ef} com adimensional de umidade (X/X _c) na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).	75
Figura 24 – Difusividade efetiva experimental (com resistência externa) e Difusividade efetiva (sem resistência externa) em relação a umidade do filme.	78
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes: (a) 0,3 m s ⁻¹ e 30°C (×1000), (b) 0,9 m s ⁻¹ e 30°C (×2500), (c) 0,3 m s ⁻¹ e 40°C (×2500), (d) 0,9 m s ⁻¹ e 40°C (×2500), (e) 0,3 m s ⁻¹ e 50°C (×2500) e (f) 0,9 m s ⁻¹ e 50°C (×2500).	80
Figura 26 – Difração de raios-X para filmes de quitosana-glicerol nas diferentes condições de secagem: (a) 0,3 m s ⁻¹ , 40 e 50°C; (b) 40°C, 0,3 e 0,9 m s ⁻¹	81
Figura 27 – Difração de raios-X para filme de quitosana-glicerol na UR 5% e 50°C. .	83
Figura 28 – Espectros de FTIR dos filmes quitosana-glicerol nas temperaturas de: (a) 50°C, (b) 40°C e (c) 30°C.	84
Figura 29 – Coeficientes de solubilidade em relação a atividade de água dos filmes obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.	85

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT.....	5
1. INTRODUÇÃO	11
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos específicos.....	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1 BIOPOLÍMEROS: QUITINA E QUITOSANA.....	14
3.2 FILMES BIOPOLIMÉRICOS	15
3.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS	16
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	17
3.5 SECAGEM.....	18
3.6 ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	19
3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	23
3.8 CINÉTICA DE SECAGEM.....	25
3.8.1 Período de taxa constante.....	25
3.8.2 Período de taxa decrescente	27
3.8.3 Modelos empíricos de secagem.....	30
3.9 PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE.....	31
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	33
4.1.2 Preparo dos filmes de quitosana.....	34
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.2.1 Determinação da umidade de equilíbrio.....	35
4.2.2 Propriedades termodinâmicas	37
4.2.3 Unidade experimental de secagem.....	39
4.2.4 Procedimento de secagem	42
4.2.5 Medidas das variáveis do processo	42
4.2.6 Cinética de secagem.....	44

4.2.7 Propriedades físicas e de transporte	45
4.2.9 Análise estatística.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	51
5.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	57
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA SECAGEM.....	64
5.3.1 Determinação da velocidade do ar de secagem.....	64
5.3.2 Cinética de secagem.....	65
5.3.3 Propriedades físicas e de transporte	72
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA.....	79
6. CONCLUSÃO	86
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE A: – Espessura do filme de quitosana-glicerol em função da umidade na velocidade do ar de 0,3 m s ⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s ⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).....	99
APÊNDICE B: Gráfico da evolução das temperaturas do filme e do ar (T _{bs}) durante a secagem (a) 30°C-0,3 m s ⁻¹ , (b) 40°C-0,3 m s ⁻¹ , (c) 50°C-0,3 m s ⁻¹ , (d) 30°C-0,9 m s ⁻¹ , (e) 40°C-0,9 m s ⁻¹ e (f) 50°C-0,9 m s ⁻¹	100
APÊNDICE C: Imagem fotográfica do filme de quitosana-glicerol obtido na condição de 0,9 m s ⁻¹ e 40°C.....	101

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido crescente o estudo na área de plásticos biodegradáveis, em virtude dos impactos ambientais causados pelos plásticos sintéticos tradicionais, além da preocupação sobre a disponibilidade futura dos derivados de petróleo. Os materiais plásticos de vida curta, como as embalagens de alimentos, constituem o aspecto mais negativo, pois após o seu uso pelo consumidor, são descartadas no lixo doméstico representando grandes impactos urbanos, rurais e marinhos (ILES; MARTIN, 2013; THIRÉ et al., 2014).

Aliados a este problema ambiental, tem-se também, a grande quantidade de resíduos orgânicos que são gerados pelas indústrias de alimentos, e que representam gastos para o seu tratamento e recuperação. A conversão destes resíduos em um produto de alto valor agregado representa uma solução econômica e ambiental para este segmento industrial. Desta forma, a utilização de subprodutos do setor pesqueiro (cascas de camarão, carapaças de crustáceos) para obtenção de quitosana e sua utilização na formação de filmes biopoliméricos, representa um produto de custo total altamente significativo (AIDER, 2010).

A quitosana é apresentada na literatura em diversos estudos como polímero formador de filmes. Seu uso associado a plastificantes (glicerol e/ou sorbitol) produz filmes com boas propriedades mecânicas (LECETA et al., 2015; MOURA, 2012; MOURA et al., 2015). A técnica de *casting* é a mais empregada nos últimos anos para a produção de filmes biodegradáveis. Porém, apresenta algumas desvantagens, como tempo de processo e custos elevados, em função do grande gasto energético na secagem (MORAES et al., 2014), necessitando desta forma de estudos mais aprofundados envolvendo a secagem dos filmes de quitosana.

A secagem de materiais úmidos é uma operação que envolve transferências simultâneas de calor e massa, e compreende uma das operações industriais de maior gasto energético. A otimização do consumo de energia passa obrigatoriamente também por um bom planejamento da operação de secagem, que depende do conhecimento da interação líquido-vapor e dos processos cinéticos que ocorrem durante a secagem (MUJUMDAR, 2006).

A previsão do transporte de umidade através dos filmes envolve um processo complexo, que pode ser estimado através da relação entre o conteúdo de

umidade de equilíbrio do filme e a atividade de água a uma dada temperatura, descrito pelas isotermas de sorção (SUPPAKUL et al., 2013). As isotermas de sorção também fornecem informações importantes para a secagem, como o ponto final da operação através da determinação da umidade de equilíbrio, além das propriedades termodinâmicas. Estas propriedades podem ser usadas para estimar a mínima quantidade de energia requerida na desidratação, como também em outras etapas do processo, como embalagem e estocagem (CHIRIFE; IGLESIAS, 1978).

Os modelos de secagem em camada delgada que descrevem na sua maioria são baseados na lei de Fick considerando que o processo é controlado pela difusão interna (AGUERRE; SUAREZ; VIOLLAZ, 1982; CHIRIFE, 1983; HERNÁNDEZ; PAVÓN; GARCÍA, 2000). Entretanto, muitos materiais como os filmes, que apresentam espessura reduzida (< 1 mm) e alto conteúdo de umidade inicial, a operação de secagem é praticamente dominada pela taxa constante com controle convectivo de umidade (MOREIRA et al., 2011).

Para compreender o processo de transferência de umidade durante a secagem de filmes biopoliméricos, torna-se necessário um estudo da cinética de secagem e das propriedades físicas e de transporte envolvidas no processo, além do entendimento do equilíbrio líquido-vapor existente por meio das isotermas de sorção.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo o estudo da secagem convectiva em camada delgada dos filmes de quitosana, obtida de resíduos de camarão, e avaliação de suas propriedades termodinâmicas por meio das isothermas de sorção de umidade.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair a quitina de resíduos de camarão, produzir a quitosana e obter os filmes biopoliméricos;
- Representar o equilíbrio líquido-vapor dos filmes de quitosana por meio das curvas experimentais de isothermas de dessorção e adsorção;
- Determinar as propriedades termodinâmicas através dos dados das isothermas de equilíbrio em diferentes temperaturas;
- Caracterizar a secagem em camada delgada dos filmes de quitosana através das curvas experimentais;
- Analisar as influências da velocidade e da temperatura do ar na secagem dos filmes utilizando modelos empíricos;
- Determinar as propriedades físicas e de transporte dos filmes de quitosana durante a operação de secagem;
- Caracterizar os filmes biopoliméricos elaborados com as amostras de quitosana obtidos nas diferentes condições de secagem, através de análises físicas, mecânicas e morfológicas;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOPOLÍMEROS: QUITINA E QUITOSANA

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. Sua presença ocorre também em nematóides e parede celular de fungos e leveduras (KUBOTA et al., 2000). A fonte tradicional para obtenção de quitina a nível industrial são resíduos sólidos de crustáceos (camarão, caranguejo, lagosta).

A pesca de camarão no Brasil é uma das principais atividades econômicas. Segundo Ministério da Pesca e Aquicultura (2011) foi registrado uma produção de crustáceos no ano de 2011 de 57.344,8 t, com as espécies mais capturadas o camarão-sete-barbas e o camarão-rosa com 15.417,8 t e 10.331,2 t, respectivamente, representando, juntas, 45% do total da produção de crustáceos marinhos no Brasil. A região sul apresenta grande destaque neste cenário, representada pelos estados da Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

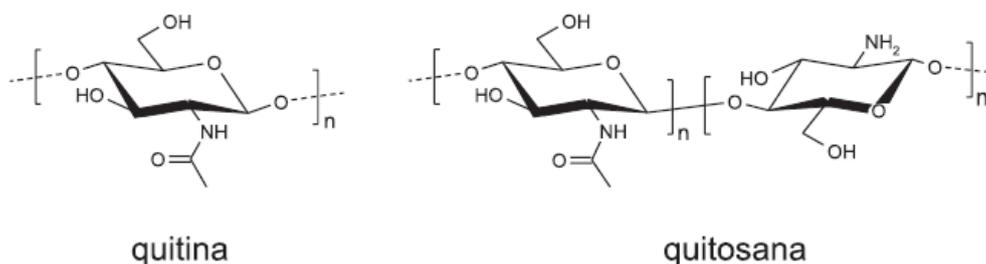
No processamento do camarão estima-se que são gerados 60% da massa total em resíduos sólidos (cabeça e casca), e estes resíduos são compostos principalmente por quitina e cinzas (GILDBERG; STENBERG, 2001). Sendo assim, em áreas de costa marítima que processam grandes quantidades de crustáceos, é de grande interesse a produção de quitina e quitosana como forma de reciclagem com viabilidade econômica e ecológica (COSTA SILVA; DOS SANTOS; FERREIRA, 2006).

A quitosana é obtida pela desacetilação da quitina, que é a substituição de grupos acetilas (COCH_3) por grupos aminos livres ($-\text{NH}_2$) que podem ser protonados em meio ácido ($-\text{NH}_3^+$), fazendo com que a quitosana seja solúvel em soluções ácidas como: acético, cítrico, ascórbico, láctico, málico, entre outros (ZHONG; SONG; LI, 2011).

As variações no grau de desacetilação e massa molar da quitosana podem influenciar nas suas características de solubilidade, cristalinidade, atividade antimicrobiana, dentre outras. A quitosana comercial possui, geralmente, grau de desacetilação variando de 70 a 95%, com uma massa molar na faixa de 50 a 2000 kDa (REGE; GARMISE; BLOCK, 2003).

O emprego de quitosana e a pesquisa por novas aplicações têm aumentado exponencialmente em diversas áreas, como na agricultura, indústria de alimentos, indústria farmacêutica, desenvolvimento de cosméticos e biomateriais, tais como géis e membranas poliméricas, em função da propriedade de formar filmes; como agente encapsulante para sistemas de liberação controlada; agente quelante em tratamento de água e como agente antimicrobiano (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012).

Figura 1 - Estrutura química da quitina e quitosana



Fonte: Costa Silva; Dos Santos; Ferreira (2006)

O processo de obtenção de quitina a partir de resíduos de crustáceos consiste nas etapas de desmineralização, deproteinização, e desodorização. A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado. Após, a quitosana passa por um processo de purificação visando diminuir as cinzas (MOURA, 2008; WESKA et al., 2007).

3.2 FILMES BIOPOLIMÉRICOS

Os filmes biopoliméricos são formados por polímeros naturais como os polissacarídeos, proteínas e lipídeos. Segundo estabelecido pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-833), a degradação destes polímeros deverá resultar em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos e enzimas. Estes materiais vêm ganhando especial atenção pelo rápido tempo de degradação, quando comparado aos mais de cem anos de degradação dos materiais sintéticos (MUZZARELLI, 2001).

Diversas matérias-primas estão sendo pesquisadas para obtenção de filmes biopoliméricos, e dentre os polissacarídeos de maior interesse encontram-se amido e celulose, e em menor participação quitosana, quitina e xantanas. A degradação destes

polímeros na natureza ocorre por fungos que secretam endo e exoenzimas, e também por micro-organismos específicos que degradam o polissacarídeo a glicose, até os produtos finais CO₂ e água (SHIGEMASA et al., 1999).

Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de plásticos biodegradáveis existem a mais de uma década, porém ainda têm uma participação mínima no mercado. Apesar das diversas vantagens associadas ao uso dos materiais biodegradáveis, ainda possuem limitações de aplicação quando comparados aos materiais sintéticos, por serem menos flexíveis e também por serem mais caros (MORAES, 2013). Por esses motivos que se faz necessário o prosseguimento das pesquisas relacionadas a essa área.

3.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS

A técnica mais utilizada para produção laboratorial de filmes é denominada *casting*, que consiste em verter uma suspensão em uma placa pequena (placa de *Petri*, por exemplo). O controle da espessura média dos filmes é através da massa de sólidos da suspensão vertida sobre a placa. A solubilização da macromolécula ocorre em um solvente (água, etanol, solução de ácido acético, entre outros), podendo-se adicionar plastificantes (glicerol ou sorbitol). Logo após a suspensão ser vertida sobre a placa, é realizada a secagem em estufa com circulação forçada do ar. A maioria dos estudos relatam que a secagem da suspensão ocorre à temperatura ambiente ou em estufas com circulação de ar forçado a uma temperatura moderada (30-40 ° C), o que requer tempos de secagem de 10-24 h (DENAVI et al., 2009; GODBILLOT et al., 2006; MULLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

Também existem outras técnicas para o aumento de escala, como a *tape-casting*. Neste processo, uma suspensão é colocada em um reservatório com uma lâmina, cuja altura pode ser ajustada com parafusos micrométricos. A suspensão é moldada como uma camada fina sobre um suporte (fita adesiva), devido ao movimento da fita transportadora (processo contínuo) ou o movimento da lâmina de raspador (processo descontínuo). A película formada é seca sobre o suporte, por condução de calor, a circulação de ar quente (convecção de calor) e infravermelho, o que resulta numa redução da sua espessura (MORAES et al., 2013).

A secagem é a etapa final para obtenção dos filmes, e compreende uma das principais operações que irá garantir filmes de boa qualidade. O tempo prolongado de exposição nessa etapa pode ocasionar filmes quebradiços e pouco flexíveis, além de

gerar gastos desnecessários ao processo. Por outro lado, períodos curtos podem gerar degradação microbiológica, devido a água livre presente (PRATES; ASCHERI, 2010).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes biopoliméricos envolve a determinação das propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, ópticas e de superfície. As propriedades mecânicas são comumente avaliadas em ensaios de tração em que duas garras prendem as extremidades de um corpo-de-prova e com a aplicação de uma velocidade constante são submetidos a separação, registrando ao longo do ensaio a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS et al, 2002). A resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura é caracterizada como a resistência à tração (RT) e a relação percentual entre o comprimento inicial e final do filme no ponto de ruptura é definida como alongamento (A).

Dentre as propriedades de barreira, a permeabilidade ao vapor de água apresenta-se como a mais importante para filmes hidrofílicos. A permeabilidade é definida fisicamente como o produto da solubilidade pela difusividade, ou seja, depende da solubilidade do soluto no filme e de como este difunde-se no meio (CHEN; HWA, 1996). Esta propriedade pode ser influenciada pelo teor de plastificante, umidade relativa e temperatura que os filmes hidrofílicos se encontram expostos (MÜLLER et al., 2009). O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. A permeabilidade ao vapor de água em filmes pode ser determinada pelo método gravimétrico, onde uma célula de permeação contendo um agente dessecante no seu interior (CaCl_2) é submetida em condições de umidade controlada dentro de um dessecador.

O efeito da temperatura na massa da amostra e as quantidades de calor envolvidas nas transformações sofridas pelo material podem ser avaliadas através da análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A variação da cor que o material sofre após a secagem pode ser analisada pelo diagrama tridimensional de cores ($L^*-a^*-b^*$), sendo que L^* indica luminosidade, a^* cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e b^* a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+).

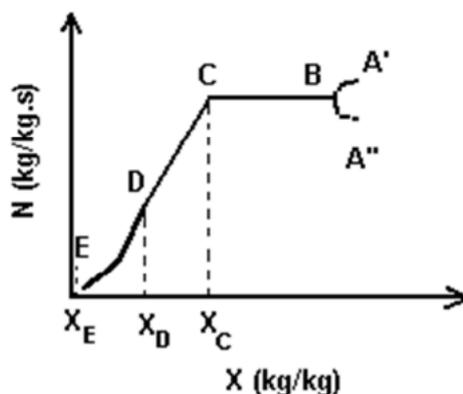
3.5 SECAGEM

Dentre os processos industriais, a secagem é uma das operações de maior gasto. O consumo de energia na secagem varia entre um mínimo de 5% para as indústrias de processo químico a 35% para as indústrias de papel. Sendo que os principais custos estão na operação dos secadores, em vez de seus custos iniciais de investimento (AZEVEDO; ALVES, 2013).

A caracterização da secagem geralmente é representada através das curvas do adimensional de umidade do material (\bar{X}/X_0) em função do tempo de secagem (t), como também, da taxa de secagem (N) em função da umidade do material (\bar{X}).

A operação de secagem pode ser dividida em um período de taxa constante e um ou dois períodos de taxa decrescente, conforme ilustrado na Figura 2 (CHIRIFE, 1983; FORTES; OKOS, 1980; STRUMILO; KUDRA, 1986).

Figura 2 - Curva da taxa de secagem (N) em função da umidade do sólido (X)



Fonte: Strumilo; Kudra (1986)

O período inicial está representado na Figura 2 pelo ponto de umidade livre inicial (A), e geralmente é curto até entrar em regime permanente. Se o sólido estiver em uma temperatura abaixo da temperatura de equilíbrio, que normalmente é igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, tem-se um aumento da taxa de evaporação representado pela linha (A'-B). Eventualmente, se o sólido estiver numa temperatura superior à de equilíbrio, ocorre uma queda da taxa e o período inicial de secagem é representado pela linha tracejada (A''-B) (FORTES; OKOS, 1980).

No período de taxa constante, segmento B-C, a superfície do material é mantida num nível de umidade tal que a secagem ocorre como se o sistema fosse água

pura evaporando, na temperatura de bulbo úmido do ar de secagem. As resistências às transferências de calor e massa apresentam-se somente na corrente de ar, assim a taxa de evaporação da água não muda em relação ao tempo. O teor de umidade que existe ao final do período a taxa constante é denominado de umidade crítica (X_C). Este ponto marca o instante em que o líquido que está sobre a superfície é insuficiente para manter uma película contínua sobre toda a área de secagem. Para sólidos porosos, alcança-se quando o movimento do líquido para a superfície do sólido torna-se insuficiente para substituir o líquido que está sendo evaporado.

O segmento C-D representa a zona de superfície de secagem não saturada, onde a superfície do material apresenta diversas áreas secas que se ampliam à medida que a secagem prossegue. A evaporação continua a se processar na superfície do sólido, e a resistência à difusão interna do líquido é pequena comparada com a resistência para remover o vapor da superfície. A temperatura do sólido aumenta, pois recebe a mesma quantidade de calor do ar de secagem, porém sua área de superfície de evaporação diminui, ocasionando cada vez menos a evaporação de água. O calor transferido ao sólido excede ao da vaporização da água, e assim é absorvido por este (CHIRIFE, 1983).

No segundo período de taxa decrescente, representado pelo segmento D-E da Figura 2, a superfície encontra-se seca e o fluxo interno de umidade irá controlar a taxa secagem. Os mecanismos que influenciam diretamente na remoção de água nesta fase são a difusão interna de água líquida e o efeito capilar. Desta forma, o mecanismo de difusão é considerado como principal responsável na secagem de materiais fibrosos, amorfos ou géis, enquanto que o efeito capilar é mecanismo controlador da secagem de materiais granulares e cristalinos (PINTO; TOBINAGA 2006).

O teor de umidade de equilíbrio (X_E) é atingido quando a pressão de vapor sobre o sólido é igual à pressão parcial do vapor no ar secante e, desta forma, temos o término da secagem (MUJUMDAR, 2006).

3.6 ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE DE EQUILÍBRIO

No equilíbrio, o potencial químico da água no material é igual ao potencial químico de vapor de água no ambiente. Assim, a atividade de água é definida como a

razão da fugacidade da água no material em relação à fugacidade da água pura a mesma temperatura, conforme Equação 1 (RIZVI, 1986).

$$\left(\frac{f_w}{f_0}\right) = a_w \quad (1)$$

onde f_w é a fugacidade de vapor sobre o alimento, f_0 é a fugacidade da água pura a sua pressão de vapor e a_w é a atividade de água.

Como a fugacidade é a relação do desvio da pressão a partir da idealidade, para baixas pressões e temperaturas define-se atividade de água em termos de pressão conforme segue Equação 2.

$$a_w = \left(\frac{p_w}{p_0}\right) \quad (2)$$

onde p_w é a pressão de vapor sobre o material e p_0 a pressão da água pura a mesma temperatura.

No equilíbrio a relação entre a_w do material e umidade relativa (%UR) do ar no ambiente é dada pela Equação 3.

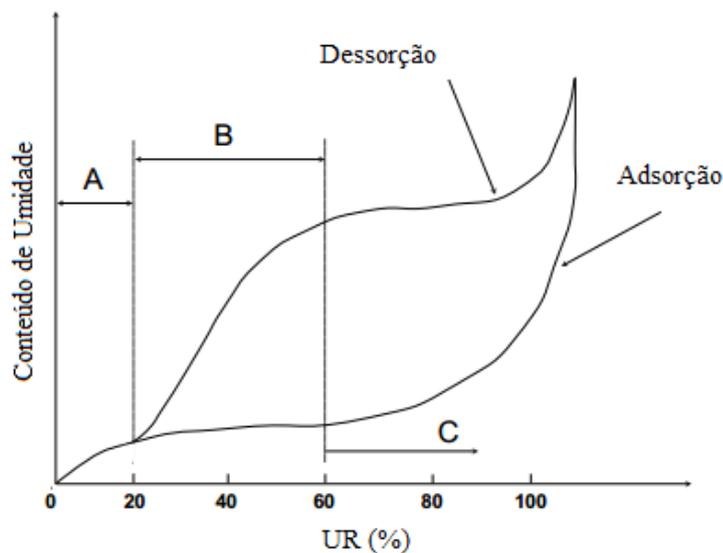
$$a_w = \frac{\%UR}{100} \quad (3)$$

A umidade de equilíbrio é definida como sendo o conteúdo de umidade que o material apresenta quando a pressão de vapor da água em sua superfície se iguala à pressão de vapor da água do ar que o envolve (PARK et al, 2014).

A relação entre o conteúdo de umidade do material e a atividade de água correspondente, para uma dada temperatura, é conhecida como isoterma de sorção. As isotermas podem representar a perda de umidade (dessorção) ou o ganho de umidade (adsorção) em função da atividade de água (a_w) do meio. Tipicamente, a uma determinada a_w e temperatura, o conteúdo de água do material será maior na dessorção do que na adsorção, existindo dessa forma a histerese de sorção (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

O conhecimento destas curvas de sorção é indispensável para determinar o teor de água final necessário para estabilizar um produto e impedir crescimento de bactérias, leveduras, fungos, oxidação lipídica entre outros. Na operação de secagem, a umidade de equilíbrio determina o ponto final de secagem, e portanto, o uso racional para se obter um produto de umidade desejável com menor custo (PARK et al, 2014).

Figura 3 - Curva típica de isoterma de sorção



Fonte: Mujumdar (2006)

A Figura 3 mostra a forma típica das isotermas de sorção. As curvas são caracterizadas por três zonas distintas, A, B e C. Na região A, a água é fortemente ligada aos sítios e não está disponível para reação. Nesta região há essencialmente sorção de vapor de água na monocamada, não existindo diferença nas curvas de dessorção e adsorção. Na seção B, existe uma região de transição em que a sorção ocorre nas multicamadas. Na seção C, a inclinação da curva aumenta drasticamente, o que é atribuído à condensação capilar e excesso de água em capilares maiores, estando disponível como solvente (MUJUMDAR, 2006).

Um grande número de modelos (teóricos, semiempíricos e empíricos) têm sido propostas na literatura para descreverem a umidade de equilíbrio. Os modelos mais citados são BET (Brunauer, Emmet e Teller) e GAB (Guggenheim, Anderson e de Bôer) (ANDERSON, 1946; BRUNAUER et al., 1940), sendo modelos semiempíricos,

pois seus parâmetros possuem significado físico, e estão apresentados nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$X_e = \frac{X_m C_B a_w}{(1-a_w)(1-a_w+C_B a_w)} \quad (4)$$

$$X_e = \frac{X_m C_G k a_w}{(1-k a_w)(1-k a_w+C_G k a_w)} \quad (5)$$

sendo, X_e a umidade de equilíbrio do material ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$), X_m a umidade da monocamada ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$), a_w a atividade de água, C_G , C_B e k parâmetros de ajuste.

Uma das importantes aplicações das equações de isotermas é para as determinações da energia de ligação de água da umidade da monocamada molecular, que indicam uma relação com as reações químicas que determinam a deterioração dos materiais biológicos, através das áreas expostas da matriz sólida (PARK et al., 2014).

Na literatura também são citados outros modelos empíricos mais simples, e que são utilizados para a previsão da umidade de equilíbrio, como os modelos de Oswin (Equação 6), Halsey (Equação 7) e Smith (Equação 8) (KAYA; KAHYAOGU, 2007).

$$X_e = A_1 \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^{B_1} \quad (6)$$

$$X_e = \left(\frac{-A_2}{\ln(a_w)} \right)^{1/B_2} \quad (7)$$

$$X_e = A_3 - B_3 \ln(1 - a_w) \quad (8)$$

onde A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3 , são parâmetros de ajuste.

As principais aplicações das isotermas de sorção incluem as estimativas termodinâmicas das entalpias de dessorção/adsorção, água combinada, investigações estruturais com determinação do tamanho de poro e cristalinidade, e no processamento de alimentos de operações que envolvem secagem, mistura, embalagem, armazenamento e condicionamento de ar (GÁL, 1983). Na operação de secagem, as isotermas são usadas para a escolha do ponto final de processamento, e para o dimensionamento do secador é necessário anteriormente traçar a curva de isoterma do material, com a utilização de um modelo conveniente que represente a curva experimental e possibilite os cálculos.

3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Os parâmetros termodinâmicos clássicos de sorção foram estabelecidos desde o final de 1940 e início de 1950 com uma série de artigos por Hill (1949), Hill et al., (1951), e Everett e Whitton (1952). As relações desenvolvidas por estes autores são utilizadas até o momento para calcular as funções termodinâmicas de sorção em vários materiais orgânicos, como encontrado na literatura recente para bambu bruto (CHOUDHURY; SAHU; SHARMA, 2011), folhas e caules de erva-cidreira (ARGYROPOULOS, et al., 2012), folhas de caqui seco (MARTÍNEZ-LAS HERAS et al., 2014), pó de laranja por pulverização (SORMOLI; LANGRISH, 2015), filmes nanocompósitos com base em goma Brea (SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2015).

Uma análise dos dados de isoterma de sorção, pela aplicação dos princípios termodinâmicos, pode fornecer informações importantes sobre os requisitos de energia nos processos de desidratação, microestrutura do material, fenômenos físicos nas superfícies, propriedades da água e parâmetros cinéticos de sorção (RIZVI, 1986).

O calor isostérico de sorção (q_{st}), ou entalpia diferencial de sorção, é derivado da equação de Clausius-Clapeyron e é um indicativo da força de ligação sólido-água. No equilíbrio líquido-vapor, temos que o potencial químico da água na fase vapor é o mesmo na fase líquida $d\mu_g = d\mu_l$, e portanto (RIZVI, 1986):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (8)$$

Assumindo a lei dos gases ideais, e que o $V_g \gg V_l$, e considerando que no equilíbrio $H_g - H_l = T (S_g - S_l)$, tem-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(H_g - H_l)P}{RT^2} \quad (9)$$

A partir da expressão acima, o diferencial ou calor isostérico de sorção (Q_{ST}) é dado como na Equação 10:

$$\left[\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = - \frac{H_g - H_l}{R} = - \frac{\Delta H}{R} = \frac{Q_{st}}{R} \quad (10)$$

O excesso ou calor isostérico líquido (q_{st}) é obtido a partir da Equação 10, e assumindo que a pressão é a pressão de vapor de água sobre o alimento, tem-se (Equação 11):

$$\frac{d\ln(a_w)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (11)$$

sendo, q_{st} o calor isostérico de sorção líquido ($J\text{ gmol}^{-1}$), R a constante universal dos gases ($8,314\text{ J gmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), a_w a atividade de água (adimensional), e T a temperatura (K).

A água não ligada (água livre) envolve a energia para sua evaporação ao nível de calor latente de vaporização, ao passo que a água ligada necessita de maior nível de energia para a sua evaporação. Consequentemente, os materiais hidrofóbicos apresentam maiores quantidades de água livre (PARK et al., 2014).

A entropia diferencial (ΔS_d) de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível de energia específica (SIMAL et al., 2007). A variação da entropia diferencial pode ser calculada pela equação de Gibbs-Helmholtz, como apresentado na Equação 12 (APOSTOLOPOULOS; GILBERT 1990; SHARMA et al., 2009).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (12)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs ($kJ\text{ mol}^{-1}$), a qual é calculada pela Equação 13 (TAITANO et al., 2011).

$$\Delta G = -RT\ln(a_w) \quad (13)$$

Substituindo a Equação 13 na Equação 12, obtém-se a Equação 14. Em que o coeficiente angular representa o calor isostérico e o coeficiente linear a entropia diferencial de sorção.

$$-\ln(aw) = \frac{q_{st}}{R} - \frac{S_d}{R} \quad (14)$$

Os fenômenos físicos, tais como reações de sorção, muitas vezes são avaliados com base na teoria isocinética ou teoria da compensação entalpia-entropia, conforme Equação 15. A temperatura isocinética é apresentada como sendo a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa.

A teoria compensatória propõe uma relação linear entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial, como na Equação (15) (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996).

$$\Delta H_d = T_\beta \Delta S_d + \Delta G_\beta \quad (15)$$

onde T_β é a temperatura isocinética (K).

Para validar a teoria da compensação, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica da temperatura (T_{hm}), Equação 16, assim um padrão de compensação linear somente existe se $T_\beta \neq T_{hm}$.

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n_i} 1/T} \quad (16)$$

onde n_i é o número total de isotermas e T é a temperatura (K).

Se $T_\beta > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, se ocorre o contrário é porque o processo é controlado pela entropia.

3.8 CINÉTICA DE SECAGEM

3.8.1 Período de taxa constante

Neste período, a superfície do material encontra-se totalmente molhada, sendo a taxa de evaporação independente do sólido e, basicamente, é a mesma taxa de

evaporação da água livre. Durante este período o material mantém sua temperatura constante e igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, T_{bu} .

O calor transferido do ar de secagem para o vapor de água q (J/s) através da superfície de área A , e desprezando-se o calor sensível $c_p(T-T_{bu})$, que é em geral muito pequeno comparado com a entalpia de vaporização do líquido a T_{bu} , (GEANKOPLIS, 1993; AZEVEDO; ALVES, 2013), é dado pela Equação 17:

$$\frac{q}{A} = M_A N_A \lambda_{bu} \quad (17)$$

sendo M_A a massa molar da água (18 kg kgmol^{-1}), N_A o fluxo molar de secagem ($\text{kgmol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) e λ_{bu} o calor latente de vaporização do líquido à temperatura de bulbo úmido (J kg^{-1}).

Através da transferência de massa tem-se o coeficiente de transferência de massa (k_y) de acordo com a Equação 18:

$$N_A = k_y(y_{bu} - y) \quad (18)$$

onde N_A é o fluxo molar de vapor de água ($\text{kgmol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$), k_y é o coeficiente de transferência de massa ($\text{kgmol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ fração molar}^{-1}$), y_{bu} é a fração molar de vapor de água na interface (ar-líquido), e y é a fração molar de vapor de água no ar de secagem

A relação da umidade, U , com a fração molar, y , é dada pela Equação 19:

$$y = \frac{\frac{U}{M_A}}{\frac{1}{M_B} + \frac{U}{M_A}} \quad (19)$$

onde M_A é a massa molar da água (18 kg kgmol^{-1}) e M_B é a massa molar do ar ($28,9 \text{ kg kgmol}^{-1}$).

A taxa de transferência de calor convectiva (q) do ar à temperatura de bulbo seco (T) para a superfície do sólido à temperatura de bulbo úmido (T_{bu}) é dada pela Equação 20:

$$q = h(T - T_{bu})A \quad (20)$$

onde q é a taxa de calor (J s^{-1}), A é a área exposta de secagem (m^2) e h é o coeficiente de transferência de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$).

E substituindo as Equações 18 e 20 na Equação 17, tem-se (GEANKOPLIS, 1993):

$$R_c = \frac{q}{A \cdot \lambda_w} = \frac{h(T - T_{bu})}{\lambda_{bu}} = k_y \cdot M_B \cdot (U_{bu} - U) \quad (21)$$

onde R_c é a taxa de secagem ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$), e podendo ser calculada através da equação do calor ou da massa.

As variáveis no período de taxa constante encontram-se somente na parte externa relacionadas ao ar de secagem, como temperatura, velocidade e umidade do ar. A velocidade de secagem é proporcional ao coeficiente de transferência de calor, h , ou a $(G)^{0,8}$. Mujumdar (2006) apresenta correlações que podem ser usadas em projetos de secadores para determinar a velocidade de escoamento do ar de secagem. Para escoamento paralelo do ar tem-se a seguinte correlação (Equação 22) que é válida para fluxo mássico ($G=v \cdot \rho$) na faixa de 2450 a 29300 $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$:

$$h = 0,0204G^{0,8} \quad (22)$$

As alterações na umidade absoluta do ar de secagem ou na temperatura de bulbo seco provocam mudanças na temperatura de bulbo úmido, que interfere diretamente na força motriz para o transporte de calor e mudanças na velocidade de secagem (AZEVEDO; ALVES, 2013).

3.8.2 Período de taxa decrescente

Quando a difusão de líquido controla a taxa de secagem (período decrescente), a teoria da difusão em um meio isotrópico é baseada na primeira e segunda lei de Fick (CRANK, 1975).

Na hipótese de difusão em estado estacionário para soluções binárias ideais, diluídas e de massa específica constante, tem-se o fluxo difusivo molar J_{AZ} ($\text{kgmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) através de uma constante de proporcionalidade chamada de difusividade molecular D_{AB} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), para um gradiente de concentração molar de A (C_A , kgmol m^{-3}) em uma distância z (m) como apresentado na Equação 23.

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (23)$$

As estimativas de fluxos e de perfis de concentração através da 1ª lei de Fick pressupõe o conhecimento dos valores de difusão, D_{AB} , que apresentam valores típicos de $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para gases, líquidos e sólidos respectivamente. Os valores para polímeros costumam ficar na faixa de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1969).

Os mecanismos reconhecidos de transporte na maior parte dos meios porosos, envolvidos na secagem são o movimento de água líquida como resultado da ação capilar, a difusão líquida como resultado de gradientes de concentração de soluto e a difusão de vapor devido aos gradientes de pressão de vapor. A contribuição relativa de cada um dos mecanismos de transporte para a transferência de umidade em geral é difícil de determinar, o que leva à utilização da chamada difusividade efetiva ou aparente de umidade (KEEY, 1972). Pode-se considerar que a difusividade efetiva é a “velocidade” com que a umidade é transferida no interior do material. É realmente necessária nos modelos difusivos que dependem do seu valor (PINTO, 1996).

Segundo Geankoplis (1993), a difusão em sólidos porosos depende da estrutura, sendo dada pela Equação 24.

$$N_A = \frac{\varepsilon D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})}{\tau(z_2 - z_1)} \quad (24)$$

e D_{AB} é definida em termos de difusividade efetiva (D_{ef}), como na Equação 25:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (25)$$

onde ε é a porosidade e τ é a tortuosidade do caminho ($z_2 - z_1$).

Em muitos casos, os dados experimentais para a difusão de gases em sólidos não são dados como difusividades, mas como permeabilidades (GEANKOPLIS, 1993) (Equação 26).

$$N_A = \frac{P_M(p_{A1}-p_{A2})}{22,414(z_2-z_1)} \quad (26)$$

onde: P_M é a permeabilidade ($m^2 s^{-1} Pa^{-1}$), $(p_{A1}-p_{A2})$ é a diferença de pressão parcial (Pa) e $22,414(m^3 kgmol^{-1})$ o volume molar de um gás.

A relação física estabelecida entre permeabilidade, difusividade e solubilidade é dada pela Equação 27:

$$P_M = D_{AB}S \quad (27)$$

onde S é a solubilidade de soluto do gás A no sólido ($m^3_{H_2O} m^{-3}_{sólido} Pa^{-1}$).

Para casos de secagem de material sólido, com as seguintes considerações: lâmina infinita, difusividade efetiva de massa constante, secagem por um lado ($x=L_0$), desconsiderando o encolhimento e sem o efeito de resistência externa (impondo velocidade do ar superior a $1,5 m s^{-1}$ sobre a superfície do material), a equação do balanço de massa do modelo difusivo é escrita da seguinte forma (BATISTA, 2004; PINTO, 1996; PINTO; TOBINAGA, 2006).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right) \quad (28)$$

com as seguintes condições:

condição inicial: $t = 0$; $0 < z < L_0$; $X = X_0$

condição de contorno 1: $z = 0$; $t \geq 0$; $(\partial X / \partial z) = 0$

condição de contorno 2: $z = L_0$; $t \geq 0$; $X = X_e$

A partir da solução analítica deste modelo e utilizando a média no volume, o perfil médio de umidade do material, conforme Crank (1975), é dado pela Equação 27:

$$\frac{\bar{X}-X_e}{X_0-X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \text{Def.t}}{L_0^2} \right]} \right\} \quad (29)$$

Para tempos de secagem longos ($Fo > 0,2$), a equação anterior se reduz a:

$$\frac{\bar{X}-X_e}{X_0-X_e} = \frac{8}{\pi^2} e^{\frac{-\pi^2 \text{Def.t}}{4L_0^2}} \quad (30)$$

Porém para casos de velocidades do ar baixas ($< 1 \text{ m s}^{-1}$), não torna-se possível a solução analítica apresentada por Cranck (1975), devido ao efeito da camada limite que se desenvolve junto à interface provocando resistência externa ao transporte de umidade.

3.8.3 Modelos empíricos de secagem

O modelo empírico mais conhecido para representar a secagem foi obtido por Lewis (1921), onde a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre do material, conforme Equação 14.

$$\left(\frac{\bar{X}-X_e}{X_0-X_e} \right) = \exp(-K.t) \quad (31)$$

onde K é a constante de secagem (s^{-1}).

A constante de secagem (K), é muito utilizada na literatura para a secagem de alimentos. Trata-se de uma propriedade representativa que combina vários fenômenos de transporte como difusividade efetiva, coeficientes efetivos de transferência de massa e calor interfaciais que descrevem a cinética de secagem.

A Tabela 1 apresenta outros modelos empíricos encontrados na literatura, utilizados para representar a cinética de secagem (BARROZO; SARTORI; FREIRE, 1998).

Tabela 1 - Modelos empíricos para a secagem de alimentos

Nome	Equação
Henderson e Pabis	$Y = A \exp(-Kt)$
Page	$Y = \exp(-K \cdot (t^n))$
Page modificado	$Y = \exp(-(K \cdot t)^n)$
Henderson	$Y = A1 \exp(-(K \cdot t)) + A2 \exp(-(K \cdot t))$

*Y é o adimensional de água livre do material $[(X-X_E)/(X_0-X_E)]$, K é a constante de secagem, t é o tempo e A, A1, A2 e n são parâmetros de ajuste. Fonte: Barrozo; Sartori; Freire (1998)

A consideração exigida é a de que o material a ser seco seja suficientemente fino, ou a velocidade do ar suficientemente alta, de modo que as condições operacionais do ar de secagem sejam constantes por todo o material (JAYAS et al., 1991).

3.9 PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE

Segundo Karathanos et al. (1996), as principais propriedades físicas utilizadas nos modelos que descrevem a secagem são a condutividade térmica efetiva, calor específico do material, massa específica e porosidade, coeficientes de transferências de massa e calor interfaciais, difusividade efetiva, encolhimento, conteúdo de umidade de equilíbrio e constante de secagem.

Os coeficientes de transferência de massa e de calor entre o sólido e o fluido são coeficientes encontrados na camada estagnada (e a sua espessura varia de tamanho de acordo com a velocidade do ar), a qual se assume aderida à superfície do material durante a secagem. Estes coeficientes dependem das propriedades do ar de secagem, assim como, da geometria do sistema (MARINOS-KOURIS; MAROULIS, 1995).

O encolhimento é o fenômeno geométrico pelo qual um material diminui de tamanho, e pode ser relacionado com a variação de volume do material, considerando que toda a contração sofrida pela amostra equivale ao volume de água evaporado, conforme Iglesias et al. (1993), Equação 32.

$$V_a = V_s + V_w \quad (32)$$

onde, V_s é o volume do sólido e V_w o volume da água.

O coeficiente de encolhimento linear pode ser relacionado pela massa específica do sólido e a massa específica da água conforme Equação 33.

$$\alpha = \rho_s / \rho_w \quad (33)$$

A partir dessa relação e com a área sendo fixa temos a variação de espessura, analogamente à equação da expansão térmica de acordo com Charm (1971), apresentado por Pinto (1996) na Equação 34.

$$L = L_s(1 + \alpha X) \quad (34)$$

onde, L é a espessura do sólido em um determinado tempo de secagem (m), e L_s é a espessura do sólido seco (m).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

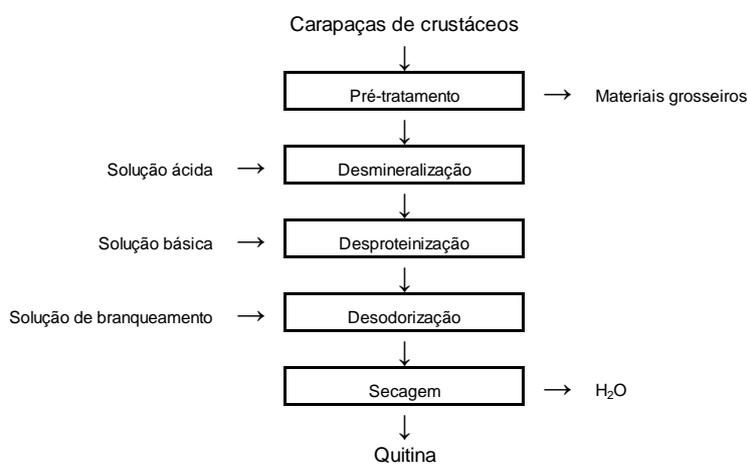
A matéria-prima utilizada para a obtenção do filmes biopoliméricos foi o pó de quitosana purificada, obtida a partir de resíduos de camarão. As etapas de produção de quitina e quitosana foram realizadas de acordo com metodologias descritas por Weska et al. (2007) e Moura (2012).

A quitina foi obtida a partir de resíduos (cabeça e casca) de camarão rosa (*Penaeus brasiliensis*) que passaram pelas etapas de: desmineralização para a redução de cinzas; desproteínização visando a redução do teor proteico; e e desodorização para a despigmentação e redução do odor característico dos resíduos de camarão. Após, a quitina úmida foi submetida a secagem até sua umidade comercial.

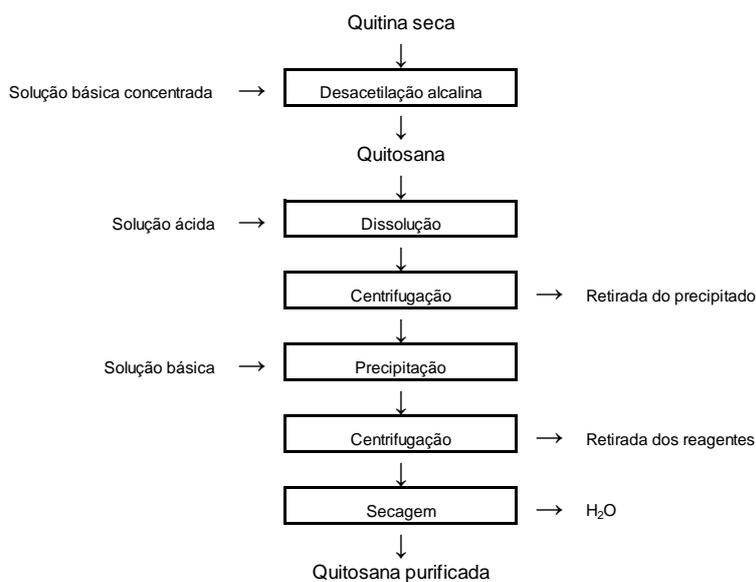
A quitosana foi obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina, utilizando um reator de pequena escala. Para uma massa de 45 g de quitina (base seca) foi adicionado 3 L de solução de hidróxido de sódio (42,1% m/v), temperatura de reação de 130°C, agitação mecânica constante de 50 rpm, realizada por 1,5 h.

A quitosana foi purificada com a sua dissolução em solução de ácido acético (1% v/v). Após filtrou-se para a retirada do material que não for dissolvido. A quitosana foi precipitada com solução alcalina até pH de aproximadamente 12,5, e após neutralizada com ácido até pH 7,0. A separação do sobrenadante procedeu-se por centrifugação, obtendo-se a quitosana purificada úmida. O pó de quitosana foi obtido através de secagem em secador tipo leito de jorro, onde as condições de operação utilizadas foram as apresentadas por Dotto, Souza e Pinto (2011), com a temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação da pasta de 0,18 kg_{pasta}/ kg_{inerte}.h. Desta forma, a quitosana foi obtida em pó com grau de desacetilação em torno de 85% e massa molar de 150 kDa, segundo Moura et al. (2015).

As Figuras 4 e 5 apresentam os fluxogramas dos processos de obtenção da quitina e quitosana.

Figura 4 - Etapas do processo de extração da quitina

Fonte: Moura (2014)

Figura 5 - Etapas do processo de produção de quitosana

Fonte: Moura (2014)

4.1.2 Preparo dos filmes de quitosana

Os filmes de quitosana foram produzidos segundo a técnica *casting*, por tratar-se da técnica mais utilizada na literatura para a elaboração de filmes

biodegradáveis em pequena escala (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MOURA et al., 2015; SOUZA; SOBRAL; MENEGALLI, 2012).

Quitosana em pó (1,5 g) foi dissolvida em 50 mL de solução de ácido acético 0,1 mol/L, sob agitação constante (300 rpm) à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) durante 24 h. Em seguida, a solução formadora de filme foi filtrada sob vácuo (400 mmHg), adicionado 10% (m/m) do plastificante glicerol, em relação à massa de sólido.

A fim de manter constante a espessura final dos filmes para todos os ensaios de secagem, o volume de 50 mL da solução filmogênica foi vertido em placa *Petri* de diâmetro constante de 14 cm para todos os experimentos, e após realizou-se os experimentos de secagem.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Determinação da umidade de equilíbrio

O método gravimétrico estático foi usado para determinar a umidade de equilíbrio dos filmes de quitosana. As isothermas foram determinadas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. Os experimentos foram realizados em frascos de vidro fechados hermeticamente (altura de 7 cm e diâmetro de 6 cm). Amostra úmida (solução filmogênica) foi utilizada nas isothermas de dessecção, e amostra seca (filme de quitosana) nas isothermas de adsorção.

As amostras foram inseridas em recipientes contendo solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,20-0,70 kg/kg) para manter uma atividade de água na faixa de 0,043-0,890 dentro dos frascos. As amostras foram colocadas sobre um suporte em cada frasco para não entrar em contato com a solução ácida. Os frascos ficaram em incubadora com temperatura controlada durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio. A cada dois dias os frascos eram retirados da incubadora para que a solução ácida fosse agitada, usando um agitador magnético, e em seguida efetuada a pesagem do suporte com a amostra e retornavam para a incubadora até que atingissem massa constante (13-15 dias).

Alcançado o equilíbrio, as amostras foram levadas para estufa a vácuo, a uma temperatura de 70°C durante 6 h para se obter sua massa seca. As determinações de equilíbrio foram conduzidas com três repetições. Os valores da atividade de água

através das diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de atividade de água para as diferentes concentrações de H₂SO₄ com as temperaturas analisadas

Conc.H ₂ SO ₄ (% kg kg ⁻¹)	20°C	30°C	40°C	50°C
20	0,878	0,873	0,878	0,888
25	0,816	0,817	0,824	0,829
30	0,749	0,747	0,753	0,770
35	0,665	0,666	0,674	0,681
40	0,568	0,565	0,574	0,582
45	0,458	0,461	0,470	0,483
50	0,355	0,355	0,366	0,380
55	0,258	0,260	0,267	0,280
60	0,167	0,170	0,178	0,189
65	0,093	0,097	0,102	0,110
70	0,043	0,045	0,049	0,055

Fonte: Perry; Chilton (1983)

A Figura 6 é uma ilustração dos recipientes que foram utilizados nos experimentos.

Figura 6 – Aparato experimental das isotermas de sorção



Fonte: Moreira (2010)

Os dados de umidade de equilíbrio (X_e) em função da atividade de água (a_w) foram ajustados aos modelos de BET (Equação 4) e GAB (Equação 5), os quais têm uma base teórica, portanto seus parâmetros possuem significado físico, e aos modelos empíricos de Oswin (Equação 6) e Halsey (Equação 7), apresentadas anteriormente (Revisão da Literatura).

4.2.2 Propriedades termodinâmicas

O calor isostérico de sorção, ou entalpia diferencial de sorção, é um indicador do estado da água adsorvida no material sólido. O calor isostérico líquido (q_{st}) é definido como a diferença entre o calor total de sorção (Q_{st}) e o calor de vaporização da água pura (λ_{vap}), conforme Equação 35.

$$q_{st} = Q_{st} - \lambda_{vap} \quad (35)$$

Para um dado conteúdo de umidade, o calor isostérico líquido de sorção foi estimado através da equação de Clausius-Clapeyron (RIZVI, 1986), apresentada na Equação 11 (Revisão da Literatura).

O valor de q_{st} pode ser estimado plotando-se isoterma de sorção como $[-\ln(a_w)]$ versus $(1/T)$ para um conteúdo de umidade específico do material (KAYA e KAHYAOLGU, 2007). A entropia diferencial pode ser calculada pela Equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 12, Revisão da Literatura) (SHARMA et al., 2009). A relação entre o calor isostérico de sorção (q_{st}) e a entropia diferencial de sorção (S_d) é dada pela Equação 14 (Revisão da Literatura) (AGUERRE; SUAREZ; VIOLLAZ, 1986; KAYA; KAHYAOLGU, 2007).

Plotando-se $\ln(a_w)$ versus $1/T$ para cada conteúdo de umidade do material, determinou-se o calor isostérico de sorção líquido através da inclinação das retas ($-q_s/R$) e a entropia diferencial de sorção (S_d) pela intercepção das retas. Este procedimento foi repetido para os conteúdos de umidade do material na faixa de 0,04 a 0,59 kg kg^{-1} (base seca) a fim de determinar a relação entre q_{st} e S_d e valores de umidade. O procedimento baseia-se no fato que q_s não varia com a temperatura e requer medidas de isotermas de sorção em mais de duas temperaturas (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2003; ARSLAN; TOGRUL, 2005; KIRANOUDIS et al., 1997).

A variação da energia livre de Gibbs (Equação 13), foi usado para indicar a afinidade do adsorvente pela água, e verificar se a sorção de água é um processo espontâneo ou não (TAITANO et al., 2011). Para determinar a variação de energia livre devido à mudança de conteúdo de umidade dos filmes de quitosana, foram utilizados dados de a_w gerados pelo modelo de melhor ajuste das isotermas de sorção, e considerando cada temperatura analisada (YOGENDRARAJAH et al., 2015).

A existência de uma relação linear entre entalpia e entropia para sorção de água foi reportado em muitos alimentos ricos em polissacarídeos (AGUERRE; SUAREZ; VIOLLAZ, 1986; BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996). Foi utilizada a Equação 15 (Revisão da Literatura) para a verificação da compensação entalpia-entropia.

Para validar a teoria da compensação, a temperatura isocinética (T_β) foi comparada com a temperatura média harmônica (T_{hm}), onde a temperatura média harmônica foi calculada pela Equação 9 (Revisão da Literatura).

Se $T_\beta > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, enquanto que se a condição oposta for observada, $T_\beta < T_{hm}$, o processo é controlado pela entropia (LEFFLER, 1955).

A caracterização do adsorvente (sólido) foi feita em termos da determinação do tamanho médio dos poros. A equação de Kelvin (Equação 36), foi utilizada para o cálculo de raio crítico. Esta equação aplica-se principalmente à região de condensação da isoterma (SINGH et al., 2001).

$$r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln\left(\frac{1}{a_w}\right)} \quad (36)$$

onde r_c é o raio crítico (m), σ é a tensão superficial ($N\ m^{-1}$), V_M é o volume molar do sorbato ($m^3\ mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($kJ\ kgmol^{-1}\ K^{-1}$), T é a temperatura (K) e a_w é a atividade de água.

A condensação capilar em mesoporos ocorre somente após uma camada de adsorbato de espessura τ formar-se nas paredes dos poros, e isso faz com que ela seja considerada um processo secundário. Assim, é necessário levar em consideração a espessura da multicamada τ em qualquer cálculo de raio ou largura de grupo de mesoporos (AMGARTEN, 2006)

A espessura da camada de água adsorvida foi calculada a partir da Equação de Halsey (Equação (37) (SINGH et al., 2001).

$$t = 0,354 \cdot \left(\frac{-5}{\ln a_w} \right)^{1/3} \quad (37)$$

onde t é a espessura da multicamada em nm.

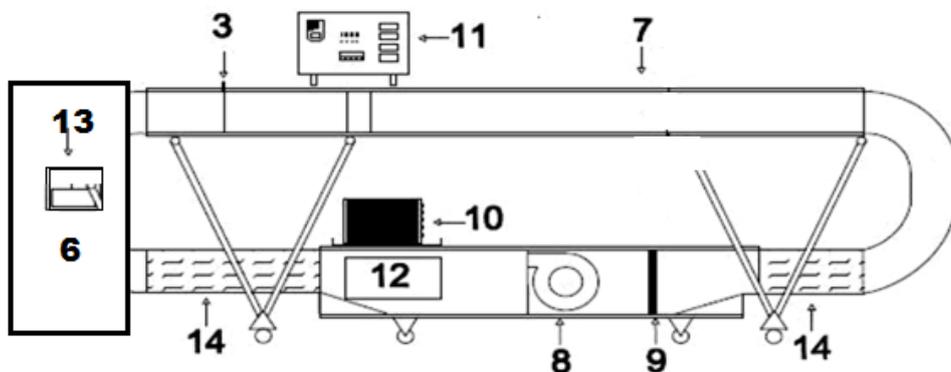
O raio de poro (r_p) foi obtido pela soma do raio crítico r_c , quando ocorre a condensação capilar ou evaporação, e a espessura da multicamada, t , conforme Equação 38 (SINGH et al., 2001).

$$r_p = r_c + t \quad (38)$$

4.2.3 Unidade experimental de secagem

Os experimentos de secagem foram realizados em um secador de convecção forçada com bomba de calor, em circuito fechado com recirculação de ar, construído e instalado por Hansmann (2012) no Laboratório de Secagem da EQA/FURG, conforme Figura 7.

Figura 7 -Esquema do secador com bomba de calor



(3) registro de acesso ao duto secundário; (6) câmara de secagem; (7) poço para termômetro e Pitot; (8) ventilador centrífugo; (9) trocador de calor frio; (10) sistema de refrigeração; (11) quadro de comando; (12) resistências elétricas; (13) balança de secagem e (14) mangas flexíveis.

Fonte: Hansmann (2012) com modificação.

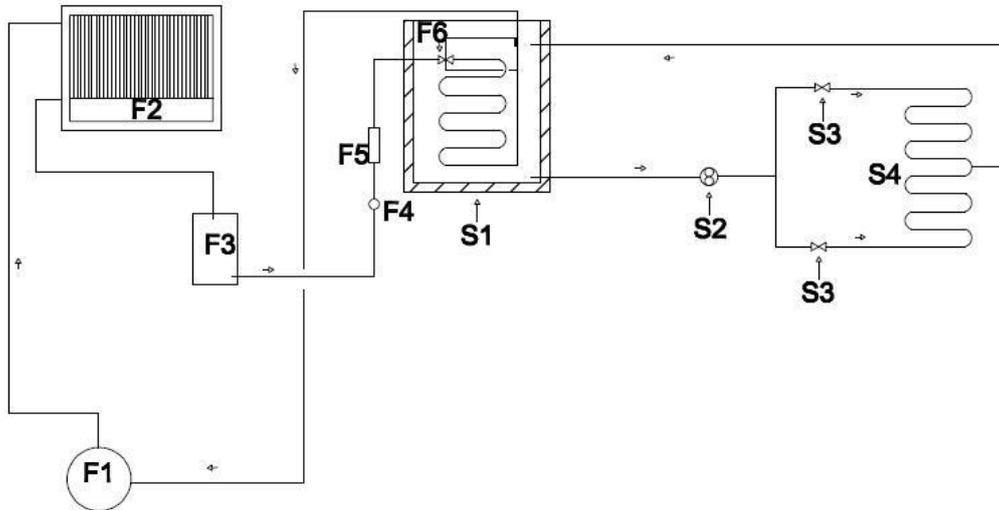
Um ventilador centrífugo (Consul, Brasil) foi utilizado para impulsionar o ar de secagem. A rotação do ventilador foi controlada por um inversor de frequência (Weg, CFW-08, Brasil), possibilitando uma variação linear de velocidades de operação entre 0,5 e 5 m/s na secção quadrada de aresta interna de 200 mm. Para garantir a condição de fluxo desenvolvido foi utilizado, na entrada do duto, um homogeneizador de ar com 0,09 m de comprimento, aresta de 0,015 m e espessura igual a 0,001 m.

A manutenção da umidade relativa do ar de secagem aproximadamente constante, ocorreu através da desumidificação do ar em um trocador de calor frio (serpentina lisa de tubo de cobre ½” com 2 m de comprimento) localizado no interior do duto de secagem. Uma pequena bomba centrífuga (Lorenzetti, Brasil) de 52 W, 127 V, forçava a circulação de uma solução de água e monoetilenoglicol (50%) à baixa temperatura ($-23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) em seu interior. A retirada do calor da solução intermediária foi feita pelo contato com um evaporador espiral com área de troca térmica igual a 0,176 m² e 4,5 m de tubo de cobre (diâmetro nominal de ½”) colocado dentro de um tanque circular isolado termicamente com 40 mm de poliuretano expandido recoberto com uma camada de 1,5 mm de fibra de vidro e resina de poliéster. O evaporador tinha em sua entrada uma válvula de expansão (Danfoss, TES 2, Brasil) que estava conectada a uma base condensadora. Esta era formada por: compressor rotativo (Tecumseh, RG191ER-07, Brasil); depósito de refrigerante (R 402-b); visor de líquido de ¼”; filtro secador (L- 10x1/4”R); condensador aletado (Elgin, TUA 1-022, 1,8 m², Brasil); micro ventilador (Elgin, MM 11B, Brasil) 1600 rpm; válvula solenóide (Danfoss, ¼”, 220 V, Brasil).

A temperatura do tanque era medida e controlada por um controlador eletrônico (FULL GAUGE, TI 511 R, Brasil) que comandava o acionamento do sistema de refrigeração através de uma controladora (SIEMENS, 3TA21 11-AO, Brasil). O sensor do controlador (termistor NTC) introduzido dentro de uma bainha de tubo de cobre de 5/16” com uma extremidade fechada e colocado dentro do tanque da solução.

O fluxograma de refrigeração indireto utilizado para o condicionamento do ar no interior da célula de secagem está representado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma de refrigeração indireta



(F1) compressor; (F2) condensador; (F3) depósito; (F4) visor de líquido; (F5) filtro secador; (F6) válvula de expansão; (S1) tanque da solução intermediária; (S2) bomba; (S3) válvulas solenóides; (S4) trocador de calor frio.

Fonte: Hansmann (2012).

Após desumidificado, o ar passava pelo sistema de aquecimento composto de quatro resistências, sendo duas destas (Fame, Brasil) de 600 W (220 V), para temperaturas de até 45°C e as demais (Sulimac, Brasil) de 1500 W (220 V), para temperaturas superiores a 45°C e menores e iguais a 80°C.

Utilizou-se uma balança semi analítica (Shimadzu, Brasil) dentro da câmara de secagem para registro da massa, precisão de 10^{-5} kg. Um termohigrômetro digital (Instrutemp, Brasil) previamente calibrado foi utilizado para medição da umidade relativa do ar de secagem, com precisão de 3 % UR. Termopares (cobre-constantan) acoplados a um medidor de temperatura (Flyever, Brasil) com precisão de 1°C foram utilizados para as medidas da temperatura de bulbo seco do ar de secagem e do material durante a secagem. Para as medidas de velocidade, foi utilizado um anemômetro digital (Instrutherm, Brasil), com precisão de $0,1 \text{ m s}^{-1}$ para a velocidade. A espessura final dos filmes foi medida com um micrômetro digital (Mitutoyo, Brasil) com precisão de 0,001 mm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.2.4 Procedimento de secagem

Inicialmente os experimentos foram realizados na câmara de secagem de secção quadrada na Figura 8 posição (5) de área interna transversal ao escoamento de 400 cm². Após testes preliminares, verificou-se que o escoamento paralelo sobre as amostras ocasionou arraste da solução filmogênica para um dos lados, ocorrendo a formação irregular do filme. Sendo assim, buscou-se reproduzir uma câmara de secagem com características semelhantes as estufas que são utilizadas no Laboratório de Tecnologia Industrial da EQA/FURG para a produção dos filmes de quitosana. Uma câmara de secção retangular, com uma área interna transversal ao escoamento de 2576 cm² foi acoplada aos dutos de secagem na Figura 8 posição (10), com o escoamento do ar de secagem entrando perpendicularmente a base de apoio onde ficava a placa com amostra.

4.2.5 Medidas das variáveis do processo

Para medir a massa de amostra ao longo do processo, foi colocado uma balança analítica dentro da câmara de secagem e através de um visor foram registradas as perdas de massa ao longo do tempo. Entre o prato da balança e a placa contendo a amostra colocou-se um material de poliestireno para isolar e evitar a condução de calor.

A temperatura da amostra foi medida com um termopar fixado no fundo da placa de *Petri* e registrado a variação de temperatura. As medidas de massa e temperatura foram feitas no intervalo de 5-5min.

Foram medidas as temperaturas de bulbo seco e umidade relativa através do termo-higrômetro e mantidas constantes durante todo processo de secagem.

Foram estudadas diferentes velocidades do ar sobre a placa nas temperaturas de secagem de 30, 40 e 50°C com umidade absoluta constante de $0,012 \pm 0,001 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{arseco}}^{-1}$. Os experimentos de secagem foram realizados em duplicata.

Foi utilizado um método indireto de medida de velocidade sobre a placa da amostra. Primeiramente foram feitos testes com a rotação máxima do motor do ventilador centrífugo que não causasse trepidação na câmara de secagem. As rotações definidas foram de 900 rpm e 350 rpm.

Segundo Geankoplis (1993), a taxa de evaporação durante o período constante de secagem independe do sólido e é essencialmente semelhante da taxa de

água livre. Desta forma, realizou-se experimentos preliminares de secagem com água pura nas mesmas condições de secagem dos filmes de quitosana, e verificou-se a semelhança nas taxas de secagem para ambos.

Para o cálculo da velocidade do ar de secagem sobre a placa de amostra de filme, utilizaram-se os seguintes métodos. Através da Equação 16 (Revisão da Literatura) determinou-se o coeficiente de transferência de massa k_y ($\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ fração molar⁻¹) para a secagem do filme de quitosana:

$$\frac{N_A}{M_A} = k_y \cdot (y_{SA} - y_{GA}) \quad (38)$$

onde N_A ($\text{kg}_{\text{água}} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) é a taxa constante de secagem, y_{SA} ($\text{kmol}_{\text{água}} \text{kmol}_{\text{ar}}^{-1}$) é a fração molar do vapor de água na película de ar adjacente a amostra, y_{GA} ($\text{kmol}_{\text{água}} \text{kmol}_{\text{ar}}^{-1}$) é a fração molar do vapor de água no ar de secagem e M_A (kg kmol^{-1}) é a massa molar da água.

Segundo a correlação apresentada em Geankoplis (1993) (Equação 39), determinou-se o coeficiente de transferência de calor (h_c).

$$N_{Nu} = \frac{h_c L}{K} = 0,664 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{1/3} \quad (39)$$

sendo N_{Nu} número de Nusselt, h_c coeficiente convectivo de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), L o comprimento da placa, k a condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), Re o número de Reynolds ($\text{Re} = L v \rho / \mu$) e Pr o número de Prandtl.

Para o cálculo do número de Reynolds, foi utilizado um anemômetro sobre a superfície da amostra para uma estimativa da velocidade do ar de secagem.

Com as Equações 40 e 41 pode-se estimar a velocidade sobre a placa da amostra para valores de velocidade mássica G de 2450-29300 ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

$$h = 0,0204 \cdot G^{0,8} \quad (40)$$

$$G = \rho \cdot v \quad (41)$$

onde ρ é a massa específica do ar (kg m^{-3}) e v é a velocidade sobre a placa (m s^{-1}).

4.2.6 Cinética de secagem

A caracterização da secagem foi realizada através das curvas de secagem do adimensional de umidade (X/X_0) em função do tempo de secagem, da taxa de secagem (N_a) em função da umidade da amostra em base seca (X) e do adimensional de água livre $[(X-X_E)/(X_0-X_E)]$ em função do tempo de secagem.

A partir das curvas do adimensional de água livre em função do tempo foram obtidos os valores da constante (K), através dos modelos empíricos: Lewis (Equação 42), Henderson e Pabis (Equação 43), Page (Equação 44), Page modificado (Equação 45) e Henderson (Equação 46).

$$Y = \exp(-Kt) \quad (42)$$

$$Y = A \exp(-Kt) \quad (43)$$

$$Y = \exp(-K \cdot (t^n)) \quad (44)$$

$$Y = \exp(-(K \cdot t)^n) \quad (45)$$

$$Y = A1 \exp(-(K \cdot t)) + A2 \exp(-(K \cdot t)) \quad (46)$$

onde Y é o adimensional de água livre do material $[(X-X_E)/(X_C-X_E)]$, K (s^{-1}) é a constante de secagem, t (s) é o tempo e A , $A1$, $A2$ e n os parâmetro de ajuste.

A constante de secagem K do modelo de Henderson e Pabis (Equação 43) por ser similar ao primeiro termo da equação geral do modelo Fickiano, foi utilizada para obtenção da difusividade efetiva (D_{ef}) sem resistência externa conforme apresentado na Equação 47. Esta relação parte das seguintes considerações impostas de lâmina infinita, secagem por um lado, difusividade efetiva de massa constante, considerando encolhimento médio e impondo uma velocidade do ar superior a $1,5 \text{ m s}^{-1}$ (desconsiderando efeitos de resistência externa) (Crank, 1975).

$$K = \frac{\pi^2 D_{ef}}{4Lm^2} \quad (47)$$

4.2.7 Propriedades físicas e de transporte

A massa específica da amostra foi determinada ao longo do processo de secagem conforme variação da umidade %U (base úmida) e considerando os constituintes água e quitosana, conforme Equação 48.

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{1}{\left(\frac{U}{1,00} + \frac{(1-U)}{1,55}\right)} \quad (48)$$

onde U é a umidade da amostra em base úmida ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}_{\text{mu}}^{-1}$), $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ é a massa específica do constituinte água e $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ é a massa específica do constituinte quitosana (DOTTO, 2010).

A espessura do filme ao longo da secagem foi possível ser determinada, pois a área do filme permaneceu constante (diâmetro da placa de *Petri* =14cm), e o encolhimento ocorreu apenas na espessura. A espessura foi calculada através da Equação 49.

$$\frac{m_{\text{amostra}}}{\rho_{\text{amostra}}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot e \quad (49)$$

onde m_{amostra} é a massa de amostra pesada ao longo do processo (g), ρ_{amostra} é a massa específica da amostra (g cm^{-3}), D o diâmetro da placa (cm) e e a espessura da amostra (cm).

Determinou-se a porosidade do filme através da massa específica aparente calculada ao final da secagem e da massa específica do sólido seco, conforme Equação 50 e 51. Para o cálculo da massa específica do sólido seco, o filme de quitosana após experimento de secagem foi submetido à análise de umidade em estufa a vácuo à 70°C e 6 h com posterior pesagem da massa de sólido seco em balança analítica com precisão de 10^{-6} kg, e medidas da espessura do filme com micrômetro e diâmetro da área do filme com picnômetro.

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{m_{\text{filme}}}{\left(\pi \cdot \frac{D^2}{4}\right) \cdot e_f} \quad (50)$$

$$\rho_{ss} = \frac{m_{ss}}{\left(\pi \cdot \frac{D_{ss}^2}{4}\right) \cdot e_{ss}} \quad (51)$$

onde, ρ_{ap} , é a massa específica aparente da amostra (g cm^{-3}), m_{final} é a massa do filme ao final da secagem (g), D é o diâmetro da placa (cm) e e é a espessura do filme ao final da secagem (cm), ρ_{ss} é a massa específica do sólido seco (g cm^{-3}), m_{ss} é a massa de sólido seco (g), D_{ss} é o diâmetro do sólido seco (cm) e e_{ss} é a espessura do sólido seco (cm).

Através da massa específica aparente e da massa específica do sólido seco foi determinada a porosidade do filme (ε), conforme Equação 52 (MAROUSIS; KARATHANOS; SARAVACOS, 1989).

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{ss}}\right) \quad (52)$$

A variação da espessura do filme com a umidade do material durante a secagem foi avaliado através do coeficiente de encolhimento linear (α), que está relacionado com a espessura do material, conforme Equação 34 (revisão da Literatura) apresentada por Pinto (1996).

$$L = L_s(1 + \alpha X) \quad (34)$$

onde L_s é a espessura do sólido seco e X a umidade em base seca do material.

A difusividade efetiva considerando a resistência externa imposta pela camada limite (D_{efR}) foi calculada através da equação de difusão molecular em sólidos, considerando a difusão de líquido em sólidos porosos conforme Geankoplis (1993). Para casos em que a velocidade do ar de secagem sobre a amostra é $< 1 \text{ m s}^{-1}$ não se pode negligenciar o efeito de resistência externa e portanto a Equação 47 não pode ser aplicada para o cálculo da difusividade efetiva Def .

Considerando que os poros estão preenchidos com água líquida, sendo o diferencial de concentração ($C_1 - C_f$), na espessura de ($L_1 - L_f$) tem-se que:

$$N_A = \frac{Def_R(C_1 - C_f)}{(L_1 - L_f)} \quad (24)$$

onde N_a ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) é a taxa de difusão de líquido no sólido, C_1 (kg m^{-3}) e L_1 (m) é a concentração mássica e espessura do filme a partir da umidade crítica (X_c) e C_f (kg m^{-3}) e L_f (m) a concentração mássica e espessura do filme final.

O número de Biot de massa (Bi_m) (Equação 53) foi estimado por representar a relação entre a resistência interna ao transporte de massa (L/D_{ef}) e a resistência externa ao transporte de massa ($1/K_c$) (CRANCK, 1975).

$$Bi_m = \frac{k_c L_m}{D_{ef}} \quad (53)$$

Sendo necessária a inclusão da constante de partição média (Keq) que relaciona a umidade do ar adjacente ao sólido Y_i e a concentração de água de equilíbrio no sólido X_i (GEANKOPLIS, 1993).

$$Keq = Y_i/X_i \quad (54)$$

Como Y_i e X_i são referentes às concentrações no ar e no sólido, se faz necessário a inclusão dos termos de massa específica do ar (ρ_{ar}) e massa específica do sólido seco (ρ_{ss}).

$$Bi_m = \frac{k_c L_m Keq}{D_{ef}} \times \frac{\rho_{ar}}{\rho_{ss}} \quad (55)$$

onde k_c é o coeficiente convectivo de massa (m s^{-1}), L_m a espessura média (m) entre a umidade crítica (X_c) e a umidade final (X_f) do filme de quitosana, D_{ef} é a difusividade efetiva de umidade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

O coeficiente convectivo de massa (k_c) foi obtido experimentalmente através da equação de transferência de massa convectiva, através da Equação 56.

$$k_c = k_y M_a / \rho_a \quad (56)$$

onde k_y é o coeficiente de transferência de massa ($\text{kgmol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{fração molar}^{-1}$), k_c é o coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}), M_a a massa molar do ar úmido e ρ_a a massa específica do ar úmido.

4.2.8 Caracterização dos filmes de quitosana

Para caracterizar os filmes obtidos por diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem, realizaram-se as análises de resistência a tração (RT), alongamento (A), permeabilidade ao vapor de água (PVA), propriedades óticas (variação da cor), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-X.

Para determinação das propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento) foi utilizado um texturômetro (TA.XP2i, Stable Microsystems SMD, Reino Unido) de acordo com o método padrão D00882-00, com célula de carga de 50 N. As amostras retangulares de filmes foram cortadas, com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. Adotou-se uma distância inicial entre as garras de 50 mm e uma velocidade de 50 mm min⁻¹ (ASTM, 2000b).

Os parâmetros de cor foram determinados utilizando um sistema Minolta (CR-300, Minolta Corporation, Ramsey, Estados Unidos da América), através da medida do diagrama tridimensional de cor (*L-a-b*). Os parâmetros *L* (luminosidade), *a* (verde-vermelho) e *b* (amarelo-azul) foram determinados. A diferença total de cor (ΔE), dos filmes de quitosana após secagem em relação à solução filmogênica inicial foi determinada conforme a Equação (57) (SAKKAYAWONG; THIRAVETYAN; NAKBANPOTE, 2007).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2} \quad (57)$$

onde, $\Delta L = (L - L_0)$, $\Delta a = (a - a_0)$ e $\Delta b = (b - b_0)$, sendo L_0 , a_0 e b_0 os valores de cor do padrão; L , a e b o valor de cor dos filmes.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biopoliméricos foi determinada gravimetricamente a 25°C, usando o método padrão E0096-00 (ASTM, 2000a). As amostras de cada filme, em forma de discos (D=50 mm), foram fixadas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) granulado e acondicionadas em dessecadores a 25°C e 75% de umidade relativa (UR). A partir do ganho de massa do CaCl₂ granulado, mensurado em intervalos de 24 h durante 7 dias, foi possível determinar o vapor de água transferido através do filme, de acordo com Equação 58.

$$PVA = \frac{m_{ab}}{t} \frac{L}{A \cdot \Delta P} \quad (58)$$

sendo PVA a permeabilidade ao vapor de água ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$); m_{ab} a massa de umidade absorvida em g; t o tempo total do teste em segundos; L a espessura do filme em m; A é a área da superfície exposta do filme em m^2 e ΔP a diferença de pressão parcial através do filme em Pa.

Para análise estrutural dos filmes de quitosana, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM- 6060, Japão). As amostras foram recobertas com uma camada de ouro e um feixe de elétrons de 15 kV. A cristalinidade das amostras foi analisada através de difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos usando difratômetro (model D8 Advance; Brunker, Germany) utilizando $K\alpha$ de cobre, 40kV e 40mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 10$ a 70° , a uma taxa de 2°min^{-1} (2θ) e tamanho do passo de $0,05^\circ$ (2θ).

Para verificar se a temperatura influenciou nos grupamentos funcionais presentes nos filmes de quitosana-glicerol, utilizou-se análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras dos filmes foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho (450-4500nm) (PRESTIGE 21, 210045, JAPÃO) usando a técnica de refletância atenuada total.

A solubilidade dos filmes foi avaliada em relação às temperaturas de 30, 40 e 50°C através da Equação 59 (LAROTONDA et al., 2005) que considera os parâmetros das isotermas de sorção do modelo GAB.

$$\beta = \frac{C_g K X m}{p_s} \left[\frac{1}{(1-Kaw)(1-Kaw+CgKaw)} - \frac{aw}{[(1-Kaw)(1-Kaw+CgKaw)]^2} \times [-K(1 - Kaw + CgKaw) + (1 - Kaw)(-K + CgK)] \right] \quad (59)$$

onde β é o coeficiente de solubilidade ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}_{\text{ss}}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), os pressão de vapor de saturação na temperatura utilizada.

4.2.9 Análise estatística

Os dados de cinética de secagem e isothermas de sorção foram ajustados através de regressões não-lineares, utilizado o software OriginPro 8[®] (Microcal Software, Inc.).

A avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos de cinética de secagem e isothermas, foi verificada através do coeficiente de determinação (R^2) e o desvio relativo médio (DRM) Equação 60.

$$\text{DRM} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{ei} - X_{pi})}{X_{ei}} \quad (60)$$

onde X_{ei} e X_{pi} são o conteúdo de umidade experimental e predita pelo modelo ($\text{kg kg}_{\text{ss}}^{-1}$), respectivamente, e N é o número de pontos experimentais.

Os resultados de caracterização dos filmes de quitosana foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre médias pelo teste de Tukey em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 UMIDADE DE EQUILÍBRIO

Os dados de umidade de equilíbrio (X_e) em função da atividade de água (a_w) foram ajustados através de regressão não linear pelos modelos GAB, BET, Oswin e Halsey segundo Equações (4), (5), (6) e (7) e os parâmetros estão apresentados na Tabela 3.

Estas umidades de equilíbrio são informações necessárias na modelagem, sendo incorporadas como parte do modelo para caracterizar o sistema ou para servir como condições de contorno (MOREIRA, 2010).

Os modelos de GAB e Halsey obtiveram um bom ajuste com os coeficientes de determinação ($R^2 \geq 0,99$), e o modelo BET com ($R^2 \geq 0,98$), com exceção para o modelo de Oswin que não ajustou-se satisfatoriamente aos dados. A equação de GAB mostrou-se a mais adequada para a representação das isotermas de sorção dos filmes de quitosana-glicerol, com os menores desvios relativos médios ($DRM \leq 10\%$). Para associar o erro à estimativa do modelo diversos autores argumentam que um modelo apresente ajuste satisfatório aos dados se o valor do desvio relativo médio for menor que 10% (KAYMAK ERTEKIN; GEDIK, 2004).

O modelo GAB apresenta-se como o modelo mais utilizado na literatura para alimentos, e apresenta a vantagem de ajustar numa ampla faixa de atividade de água ($0,1 < a_w < 0,9$), e sua singularidade é pela introdução da constante k relacionada com a energia de interação de sorção na multicamada. A Tabela 3 mostrou que os valores dos parâmetros X_m e C_G do modelo GAB tendem a diminuir com o aumento da temperatura. A umidade de monocamada (X_m) corresponde ao conteúdo mínimo de umidade abrangendo os sítios hidrofílicos na superfície do material, e C_G é um indicativo da energia de ligação de sorção na região da monocamada. Os valores de k mostraram-se próximos da unidade comprovando-se estado puro de sorbato líquido nas multicamadas (ADEBOWALE et al., 2007).

Os dados experimentais das isotermas de dessorção e adsorção ajustados segundo modelo GAB estão apresentados nas Figuras 9 e 10.

Tabela 3 - Estimativa dos parâmetros, R^2 e DRM dos modelos para as isotermas de dessorção e adsorção dos filmes de quitosana-glicerol.

Constantes	Dessorção				Adsorção			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
GAB								
Xm (kg kg _{ss} ⁻¹)	0,23±0,01	0,22±0,01	0,20±0,01	0,17±0,01	0,20±0,01	0,18±0,01	0,16±0,01	0,14±0,02
C _G	12,51±3,62	10,18±2,23	8,47± 3,53	6,23±2,74	7,93±2,09	5,32±1,88	5,13±1,51	2,64±0,69
k	0,96±0,01	0,99±0,01	1,01± 0,01	1,01±0,01	0,96±0,01	1,01±0,01	1,00±0,01	0,99±0,01
DRM(%)	9,88	10,03	9,76	8,44	9,04	10,1	9,21	9,85
R ² (%)	99,18	99,01	99,15	99,60	99,34	99,04	99,17	99,38
BET								
Xm (kg kg _{ss} ⁻¹)	0,25±0,01	0,23±0,01	0,30±0,01	0,17±0,01	0,16±0,02	0,22±0,01	0,29±0,01	0,14±0,02
C _B	8,53±1,04	7,09±1,41	2,73± 0,22	4,14±0,69	19,38±7,23	2,69±1,25	1,48±0,31	2,37±1,02
DRM(%)	10,01	8,95	12,61	11,46	12,43	14,06	14,81	12,92
R ² (%)	99,12	99,27	98,01	99,56	98,46	98,10	99,43	98,02
OSWIN								
A1	0,60±0,03	0,53±0,04	0,47±0,04	0,26±0,02	0,41±0,04	0,42±0,02	0,40±0,02	0,22±0,01
B1	0,48±0,06	0,67±0,04	0,72± 1,79	0,69±0,03	0,61±0,06	0,58±0,04	0,80±0,04	1,08±0,02
DRM(%)	12,98	11,35	16,87	13,72	11,31	13,64	12,65	12,17
R ² (%)	97,96	97,80	97,61	98,36	98,06	98,42	98,12	99,32
HALSEY								
A2	0,22±0,01	0,24±0,01	0,25±0,01	0,22±0,01	0,20±0,02	0,17±0,01	0,17±0,01	0,13±0,01
B2	1,29±0,04	1,07±0,03	1,02± 0,03	0,82±0,02	1,14±0,04	1,16±0,02	1,13±0,02	1,06±0,04
DRM(%)	10,45	10,19	10,67	11,45	9,81	9,81	11,23	10,75
R ² (%)	99,02	99,17	99,09	99,16	99,25	99,25	98,89	99,31

Valores médios ± desvio padrão (em triplicata).

Figura 9 - Modelo GAB ajustado aos dados experimentais das isotermas de dessorção nas temperaturas analisadas (média do valor \pm desvio padrão, em triplicata).

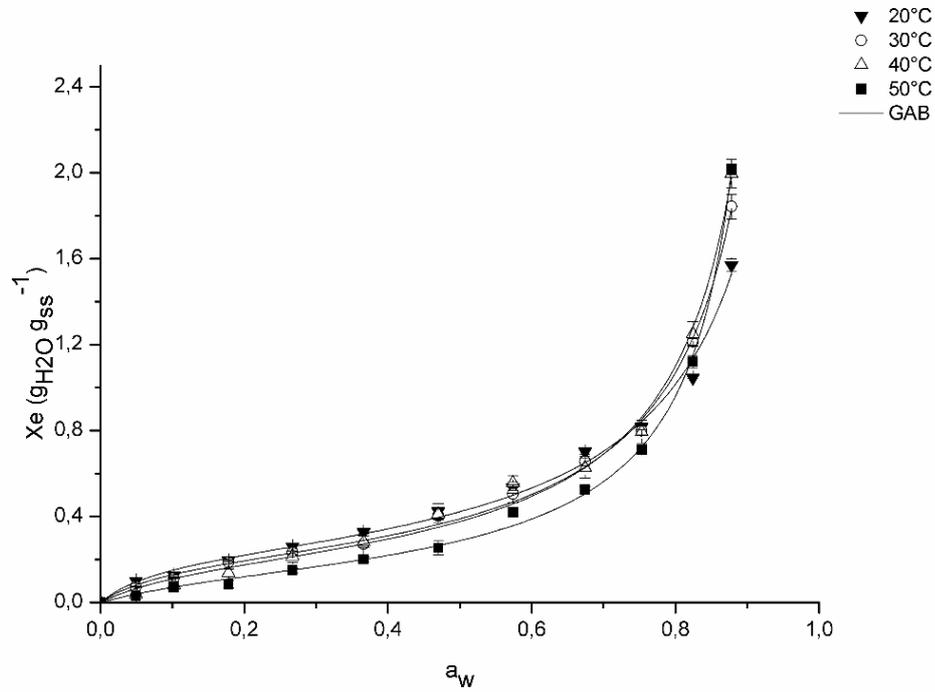
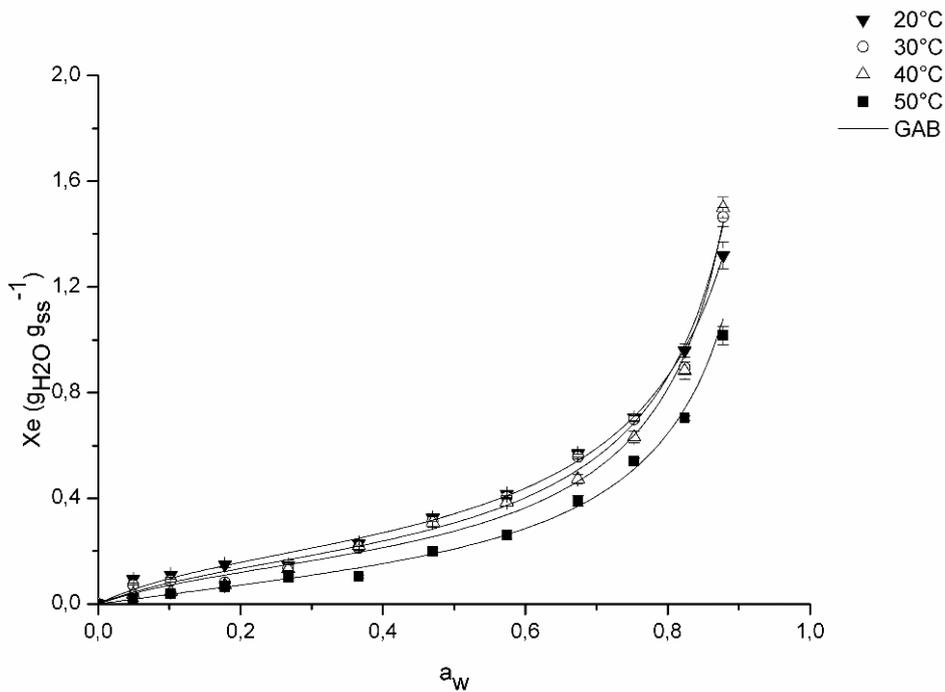


Figura 10 - Modelo GAB ajustado aos dados experimentais das isotermas de adsorção nas temperaturas analisadas (média do valor \pm desvio padrão, em triplicata).



As isotermas de sorção apresentaram a forma sigmoideal, com o teor de umidade de equilíbrio aumentando com a atividade de água para uma dada temperatura. Este comportamento é similar para a maioria das isotermas de sorção de materiais hidrofílicos conforme reportado na literatura (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004; KABLAN et al., 2008). O aumento da temperatura provocou diminuição do conteúdo de umidade, indicando a diminuição das forças de atração e, conseqüentemente, na saída de água do material.

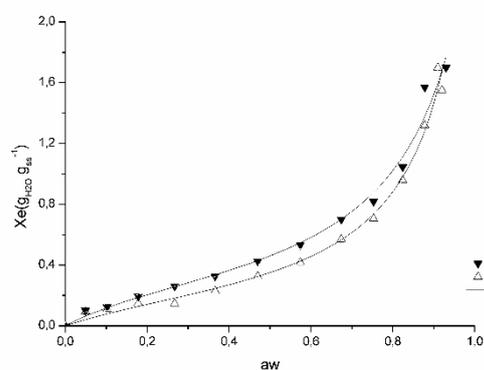
Um desvio de comportamento foi mostrado nas curvas de isotermas para $a_w > 0,8$, com a diminuição da atividade de água para as maiores temperaturas. Martelli et al., (2006) encontrou o mesmo efeito de diminuição da atividade de água com o aumento de temperatura de 20-35°C nas isotermas de filmes de queratina-glicerol para a região de $a_w > 0,8$. Lim, Mine e Tung (1999) verificou que a umidade de equilíbrio de filmes de gelatina-glicerol tornou-se menos discernível para $a_w > 0,75$ com o aumento de temperatura, ocorrendo uma sobreposição nas curvas de isotermas. Como a água sorvida em condições de alta umidade relativa do ambiente apresenta uma grande mobilidade, a diminuição do efeito da temperatura pode ser resultado de um domínio progressivo da solubilização endotérmica do glicerol (LIM; MINE; TUNG, 1999).

Pode-se observar que os processos de adsorção e dessorção seguiram caminhos diferentes, resultado da histerese. Observa-se na histerese, que para a dessorção é necessária menor pressão de vapor para atingir a umidade de equilíbrio do que para a adsorção, sendo explicado pelo menor dificuldade de remoção de água contida no interior do material submetido à dessorção (MARCINKOWSKI, 2006). A Figura 11 apresenta as curvas de histerese para as temperaturas analisadas.

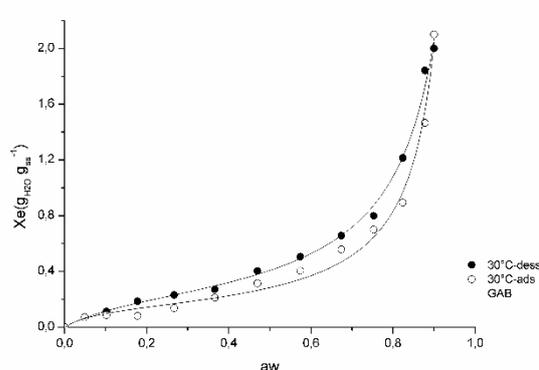
Para verificar a influência do plastificante glicerol foi analisada isotermas de sorção dos filmes de quitosana a 40°C com glicerol e sem glicerol, e os parâmetros ajustados segundo modelo GAB estão apresentados na Tabela 4.

Foi observado um bom ajuste do modelo GAB para ambos os filmes ($R^2 > 0,99$) e $DRM < 10\%$. A umidade da monocamada (X_m) foi maior para o filme de quitosana-glicerol. A adição de plastificante promoveu maior ativação dos sítios de sorção, facilitando a adsorção das moléculas pela maior exposição hidrofílica na superfície do filme (CHO; RHEE, 2002). Este comportamento foi observado por Leceta et al. (2015) com o aumento da umidade de equilíbrio nos filmes de quitosana para as concentrações de 0, 15 e 30% ($m\ m^{-1}$) de glicerol, e valores de X_m na faixa de 0,10-0,16 $kg\ kg^{-1}_{ss}$ para as isotermas de adsorção.

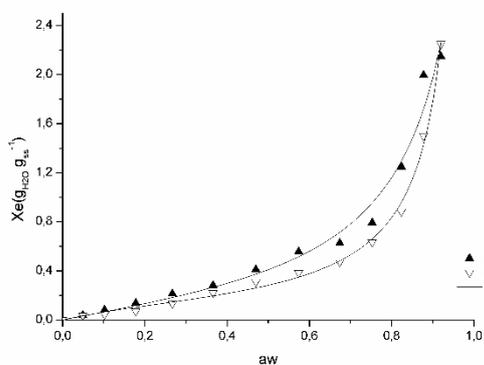
Figura 11 - Fenômeno de histerese das isotermas de dessorção e adsorção: (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C e (d) 50°C.



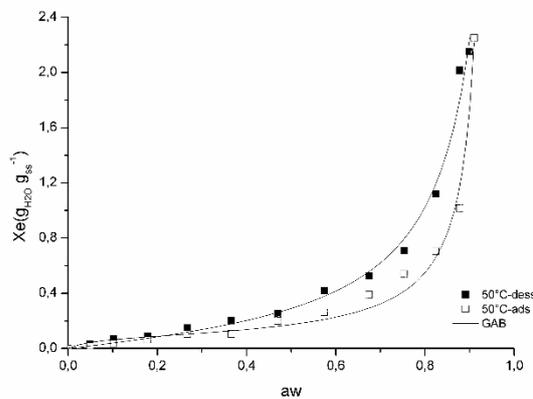
(a)



(b)



(c)



(d)

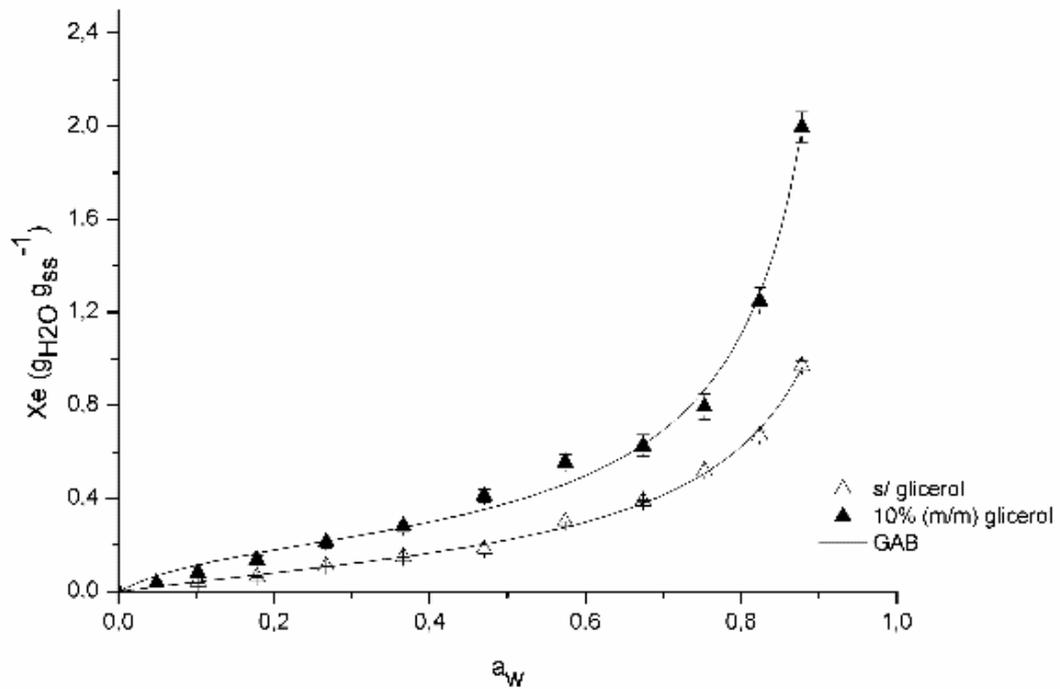
Tabela 4 - Comparação dos parâmetros do modelo GAB para filme de quitosana com glicerol e sem glicerol a 40°C.

Modelo	Parâmetros	Dessorção	Adsorção
GAB	10%(m m⁻¹) glicerol		
	Xm (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,20±0,01	0,16±0,01
	C _G	8,47± 3,53	5,18±1,70
	k	1,02± 0,01	1,02±0,01
	DRM(%)	9,76	9,21
	R ² (%)	99,15	99,17
s/ glicerol			
Xm (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,15±0,01	0,14±0,01	
C _G	3,09±1,00	2,55±0,60	
K	0,96±0,01	0,96±0,01	
DRM(%)	6,76	9,77	
R ² (%)	99,50	99,67	

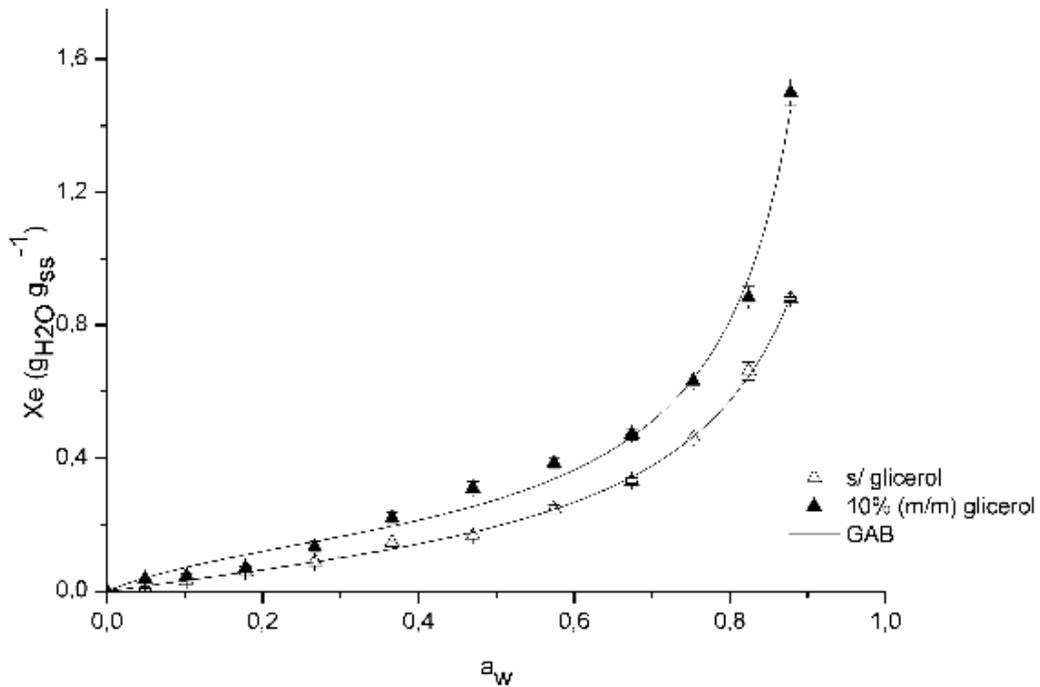
Rosa, Moraes e Pinto (2010) encontraram para a dessorção de pasta de quitosana a 40°C os valores de 0,15 ($\text{kg kg}_{\text{ss}}^{-1}$), 11,7 e 0,95 para os parâmetros X_m , C_G e k , respectivamente. Assim os valores da monocamada foram semelhantes para o filme de quitosana sem plastificante e pasta de quitosana.

A Figura 12 apresenta os ajustes das isotermas de dessorção (a) e adsorção (b) para os filmes de quitosana com plastificante e sem plastificante a 40°C.

Figura 12 - Ajuste das isotermas dos filmes de quitosana com plastificante e sem plastificante a 40°C: (a) dessorção e (b) adsorção. (média do valor \pm erro padrão, em triplicata).



(a)



(b)

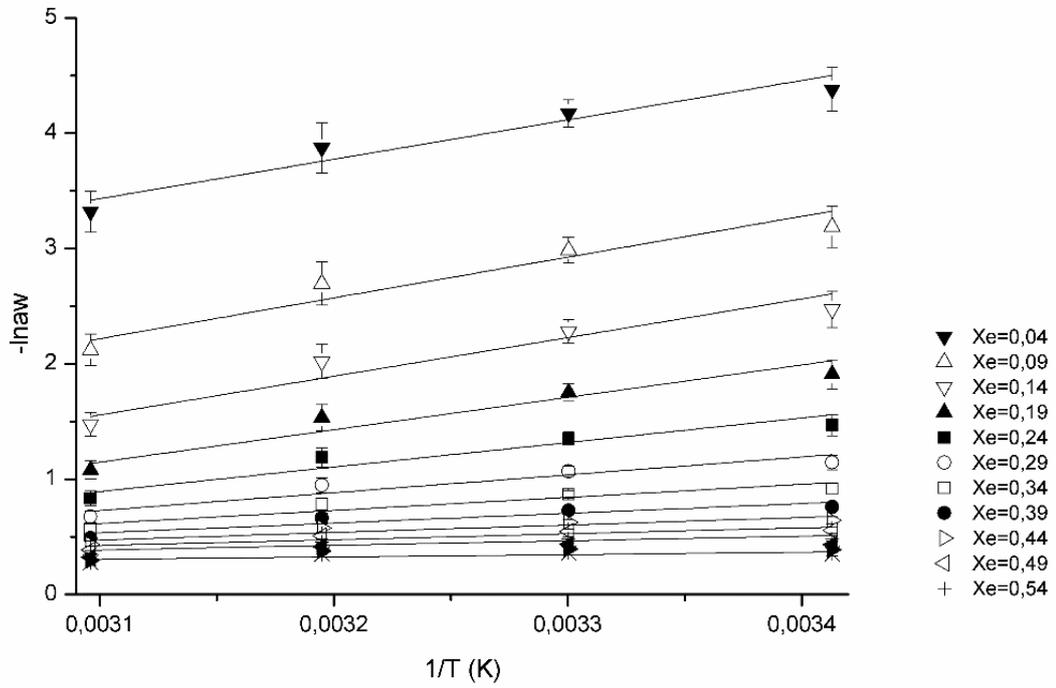
5.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas foram calculadas para os filmes de quitosana-glicerol. O modelo GAB foi utilizado para o cálculo de a_w correspondente a cada conteúdo de umidade (faixa de 0,04 a 0,59 kg kg⁻¹), pois foi o modelo que melhor representou as isotermas de sorção.

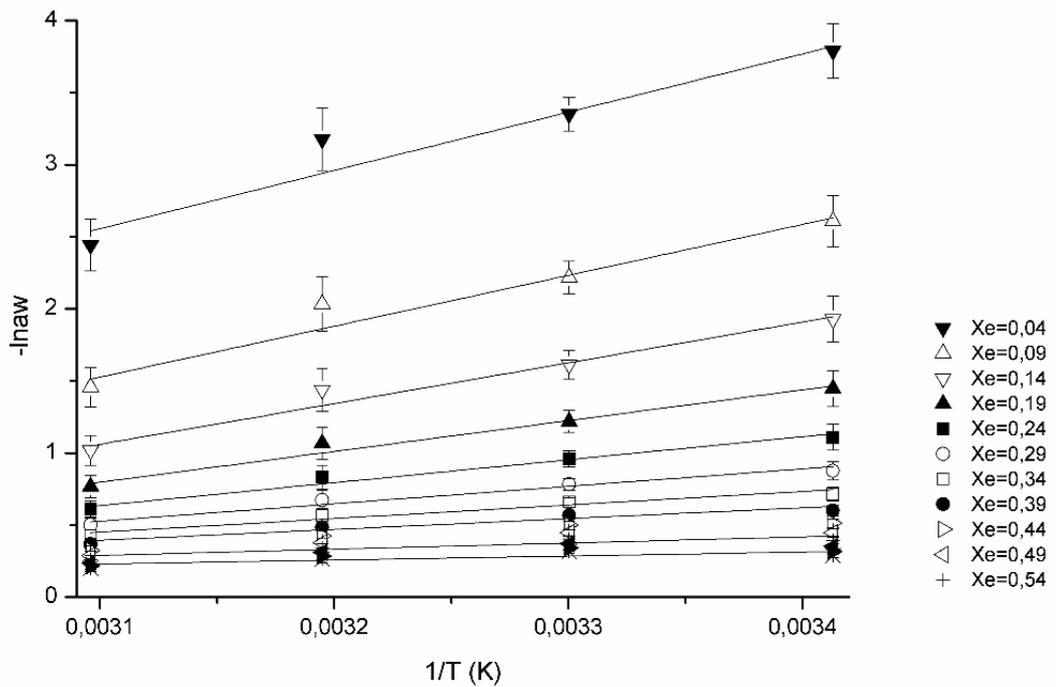
A Figura 13 apresenta as curvas isostéricas de dessorção e adsorção plotadas a partir de $-\ln(a_w)$ versus $1/T$. Esta relação parte da equação de Clausius-Clapeyron, onde assume-se que q_s independe da temperatura e consideram-se pontos fixos com mesmo teor de umidade (ARSLAN; TOGRUL, 2005). A linearidade das curvas mostra que o calor de sorção é independente da temperatura em diferentes valores de umidade de equilíbrio.

Os valores de calor isostérico de sorção e entropia diferencial de sorção estão apresentados nas Figuras 14 e 15.

Figura 13 - Curvas isotérmicas nas temperaturas analisadas: (a) dessorção e (b) adsorção.
(média dos valores \pm erro padrão, em triplicata).



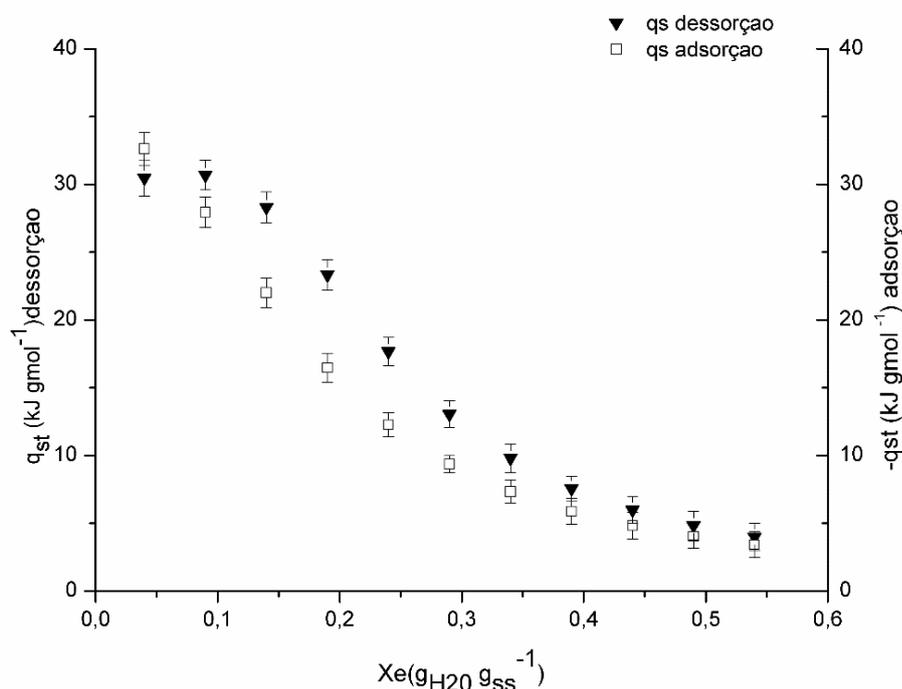
(a)



(b)

Conforme Figura 14, pode-se observar que o calor isostérico líquido de sorção (q_{st}) é altamente dependente do conteúdo de umidade do material, e que aumentou com a diminuição do conteúdo de umidade. O calor isostérico apresenta-se positivo (energia requerida) para o processo endotérmico de dessorção e negativo (energia liberada) para o processo de adsorção (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004).

Figura 14 - Calor isostérico líquido de sorção para o filme de quitosana-glicerol (média dos valores \pm desvio padrão, em triplicata).



Inicialmente, em baixas umidades, temos os sítios de sorção mais ativos, dando origem à maior interação da ligação polímero-água. Com o aumento no teor de umidade, temos uma diminuição nos locais disponíveis de sorção e, conseqüentemente, interações energéticas mais fracas. A medida que o teor de umidade aumenta ainda mais o calor de sorção tende ao da água pura, uma indicação da umidade existente na forma livre e de ligações água-água. (MCMINN; MAGEE, 2003; TSAMI, 1991).

O calor isostérico de sorção apresentou valores maiores na dessorção do que na adsorção. Comportamento semelhante foi relatado em diversos trabalhos na literatura (MCMINN; MAGEE, 2003; RIZVI, 1986; ROSA et al., 2010).

O aumento das necessidades energéticas na dessorção são indicativos de sítios mais polares na superfície do material e, por conseguinte, moléculas de água de menor

mobilidade (MCMINN; MAGEE, 2003). O menor requerimento energético observado na adsorção pode ser atribuído a alta hidrofiliçidade do filme de quitosana-glicerol.

A quitosana possui predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade tornando assim favorável o rearranjo de moléculas de água em torno desses sítios (ASSIS; SILVA, 2003; CAMPANA-FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007). Assim, para remover as camadas de água fortemente aderidas a superfícies hidrofílicas requer esforço significativo contra as forças de hidratação.

Abaixo da umidade de 0,10 (kg kg⁻¹), o calor isostérico líquido foi maior na adsorção sendo de 32,6 kJ gmol⁻¹ e para a dessorção foi 30,4 kJ gmol⁻¹. A ocorrência deste fato pode estar associada com alguma modificação estrutural, visto que para estas condições os filmes tiveram que passar previamente por uma secagem em ambiente de baixa umidade relativa (UR < 4%) para posterior adsorção. Filmes secos sob condições extremas de baixa umidade relativa do ar e/ou altas temperaturas resultam em filmes secos e amorfos (quebradiços), e sob maiores umidades relativas apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade (MORAES, 2013; RINDLAV-WESTLING; STADING; GATENHOLM, 1998).

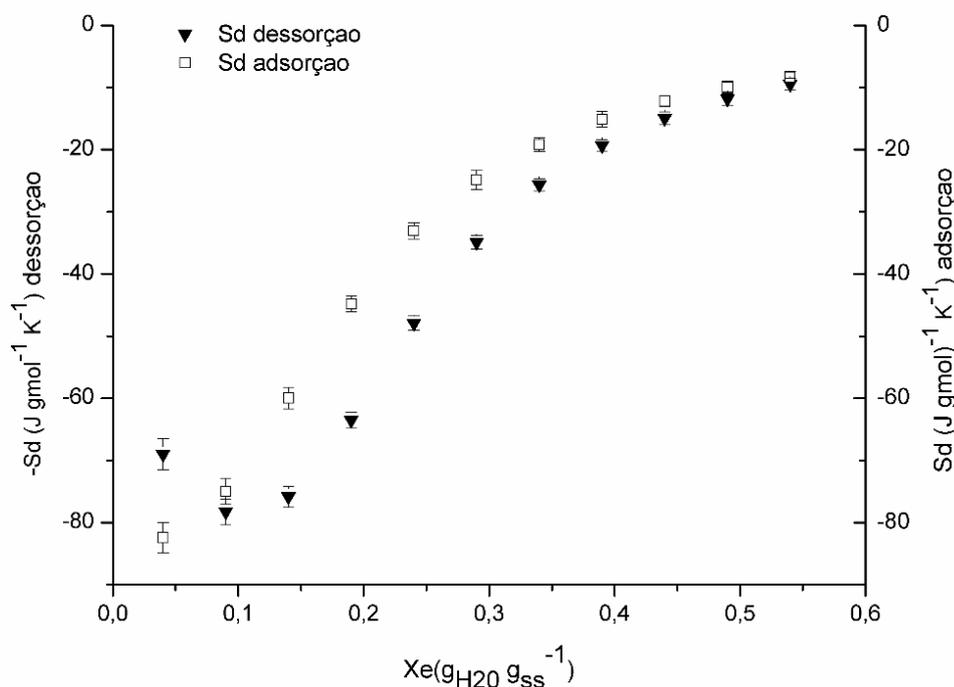
O calor total de sorção a 40°C (temperatura usual de secagem de filmes de quitosana) é obtido pela soma do calor isostérico líquido (Figura 15) e o calor de vaporização da água pura (43,2 kJ gmol⁻¹). Para obtenção de um filme de quitosana com umidade abaixo da monocamada (assegurar boa estabilidade), o calor total de sorção necessário seria em torno de 67,5 kJ gmol⁻¹.

Para a entropia diferencial de sorção (S_d) (Figura 15) verificou-se que o processo de dessorção apresentou uma entropia maior que na adsorção. Segundo Rizvi (1986) para a adsorção a entropia diferencial torna-se negativa pois o adsorvato passa para um estado mais ordenado e perde graus de liberdade. Com o aumento do conteúdo de umidade, os sítios ativos na superfície que poderiam ser ocupados por moléculas de água diminuem sua capacidade de sorção. Tendência semelhante foi relatado para batatas (MCMINN; MAGEE, 2003), pimenta preta (YOGENDRARAJAH et al., 2015) e sorgo (BONNER;KENNEY, 2013).

Abaixo da umidade de 0,10 kg kg⁻¹_{ss} tem-se a diminuição da entropia na dessorção e, portanto, um aumento no grau de ordem do sistema, concordando com o calor isostérico e mostrando uma possível mudança no filme para condições extremas de atividade de água.

Rosa, Moraes e Pinto (2010), no estudo de dessorção de pasta de quitosana encontraram para conteúdo de umidade abaixo de 0,10 (kg kg^{-1}) um calor isostérico líquido de sorção de 35 kJ gmol^{-1} e entropia diferencial de $80 \text{ J gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Slavutsky e Bertuzzi (2015) encontraram para filmes de goma brea um valor de entropia mínimo de $-160 \text{ J gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ correspondendo a da monocamada.

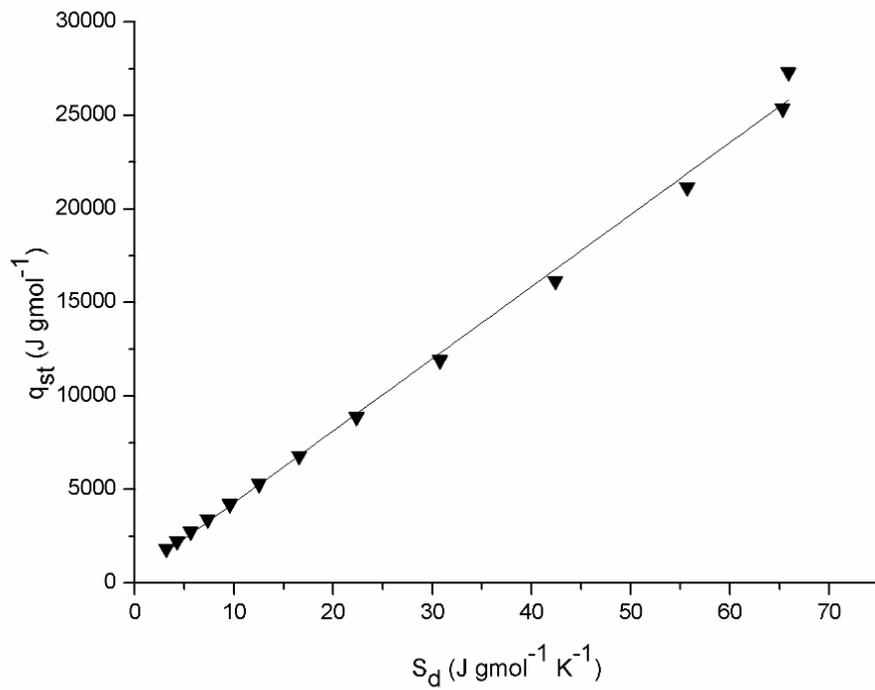
Figura 15 - Entropia diferencial de sorção para os filmes de quitosana - glicerol (média dos valores \pm desvio padrão, em triplicata).



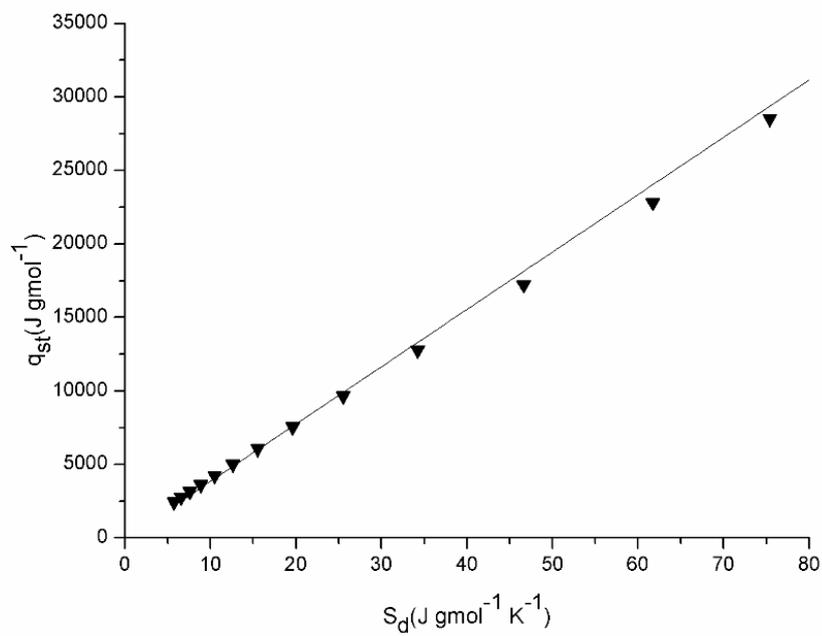
Analisando em termos de energia livre de Gibbs, observa-se que para a dessorção como a entalpia é positiva, a entropia sendo positiva também (pois ao diminuir a conteúdo de umidade tem-se uma aumento no número de sítios disponíveis de sorção), então a energia livre de Gibbs seria positiva, e necessitando de uma contribuição para tornar-se espontâneo. Já para a adsorção, temos entalpia e entropia negativas, e com a parcela da entalpia sendo maior indicaria um processo espontâneo.

A teoria da compensação entalpia-entropia foi verificada com a existência de relação linear entre q_{st} em função da S_d , conforme apresentado na Figura 16. A relação linear apresentou coeficientes de determinação (R^2) $> 0,99$ para os processos de dessorção e adsorção. Deste modo, os resultados confirmam a teoria de compensação. Os parâmetros de temperatura isocinética (T_β) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidos por regressão linear estão apresentados na Tabela 5.

Figura 16 - Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial do filme de quitosana com glicerol: (a) dessorção e (b) adsorção. (média dos valores \pm desvio padrão, em triplicata).



(a)



(b)

Tabela 5 - Parâmetros obtidos pela análise compensatória de ΔH versus ΔS .

	T_{β} (K)	ΔG (J gmol^{-1})	R^2
Dessorção	373,3	270,8	99,6
Adsorção	379,2	-60,4	99,2

A temperatura média harmônica (T_{hm}) calculada foi de 307,8 K. Sendo $T_{\beta} > T_{hm}$ indicou que a entalpia controla os processos de sorção. O valor negativo de ΔG sugere uma espontaneidade do processo de adsorção, e o valor positivo de ΔG para o processo de dessorção a não espontaneidade.

Os valores do raio crítico (r_c) associado principalmente à região de condensação, a espessura da multicamada (t) e o raio médio de poro (r_p) foram calculados para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Raio médio de poro para diferentes atividades de água nas temperaturas analisadas dos filmes de quitosana com glicerol.

A_w	R_p (m) $\times 10^9$ 20°C	R_p (m) $\times 10^9$ 30°C	R_p (m) $\times 10^9$ 40°C	R_p (m) $\times 10^9$ 50°C
0,05	0,77	0,76	0,75	0,74
0,10	0,92	0,90	0,89	0,87
0,15	1,04	1,03	1,01	0,99
0,20	1,17	1,15	1,13	1,11
0,25	1,31	1,28	1,26	1,23
0,30	1,45	1,42	1,39	1,37
0,35	1,60	1,57	1,54	1,51
0,40	1,78	1,74	1,71	1,67
0,45	1,98	1,94	1,9	1,88
0,50	2,21	2,16	2,12	2,07
0,55	2,49	2,44	2,38	2,33
0,60	2,84	2,77	2,7	2,64
0,65	3,27	3,19	3,11	3,04
0,70	3,83	3,73	3,64	3,56
0,75	4,61	4,49	4,37	4,27
0,80	5,76	5,6	5,46	5,32
0,85	7,66	7,44	7,23	7,04
0,90	11,38	11,05	10,74	10,44
0,95	22,37	21,69	21,05	20,45

Os tamanhos médios de poro (r_p) dos filmes de quitosana-glicerol foram na faixa de 0,7 a 22 nm (Tabela 6). A classificação de acordo com o diâmetro dos poros é feita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (SING, 1985), que os denomina como microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2 a 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm). Pode-se perceber que na faixa de a_w de 0,05 a 0,45 (abaixo da monocamada) têm-se microporos, e para maiores a_w (>0,50) envolvendo as regiões de multicamada e condensação têm-se mesoporos.

Segundo Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999), a forma característica das isotermas na região de monocamada tem origem nas fortes interações adsorvato-adsorvente que ocorrem em poros de dimensões moleculares, além do incremento na sua energia pelos altos valores de calor isostérico, deve-se a presença de microporos nesta região.

Observa-se na Tabela 6, que o aumento da temperatura de 20 para 40°C provocou redução de 1-3% no tamanho médio dos poros, e de 30 para 50°C a redução foi de 5-6%. O aumento na temperatura implica em maior energia cinética das moléculas e alterações na matriz estrutural dos filmes de quitosana. Rosa, Moraes e Pinto (2010) encontraram para pasta quitosana valores de r_p na faixa de 0,5 a 30 nm, verificando-se semelhança com os valores de r_p encontrados para filme de quitosana-glicerol.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA SECAGEM

5.3.1 Determinação da velocidade do ar de secagem

Através das Equações 36 e 37, determinou-se a velocidade do ar de secagem sobre a amostra, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Determinação da velocidade do ar de secagem sobre a superfície das amostras.

Rotação motor (rpm)	*Temperatura película adjacente (°C)	*Coeficiente convectivo de massa k_y (kgmol m ⁻² s ⁻¹)	*Coeficiente convectivo de calor h (W m ⁻² K ⁻¹)	*Velocidade do ar (m s ⁻¹)
350	31,5	$1,20 \times 10^{-3}$	5,56	0,3
900			11,10	0,9

*valores médios considerando as temperaturas de secagem 30, 40 e 50°C.

As velocidade definidas do ar de secagem sobre a amostra do filme de quitosana-glicerol indicaram que o efeito da resistência externa não pôde ser negligenciável para efeitos

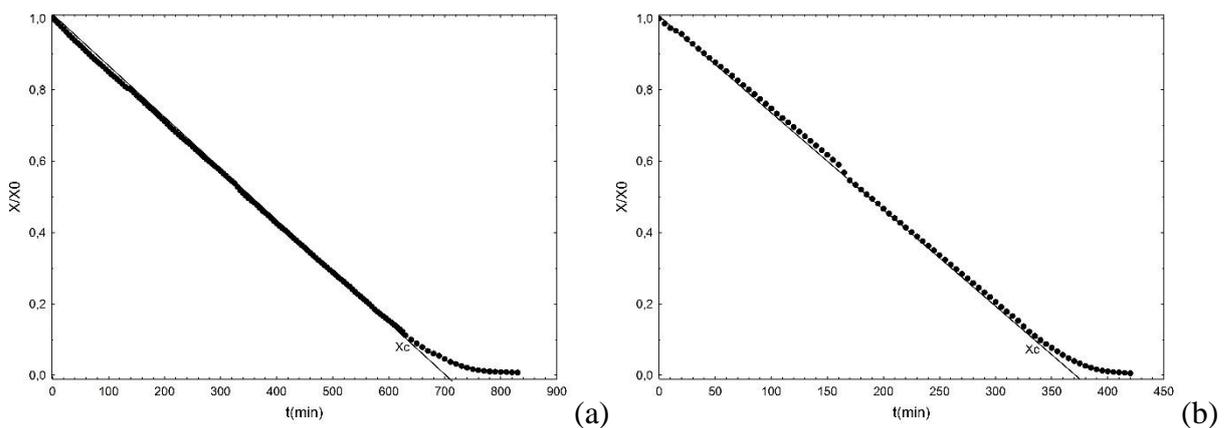
de transferência de umidade. Segundo Pinto e Tobinaga (2006) para a secagem convectiva em camada delgada com $v_{ar} < 0,4$ sobre a amostra temos um efeito bem acentuado da resistência externa com tempos prolongados de secagem, resultado do aumento da camada limite na superfície do material. Para velocidade do ar ($>1,0 \text{ m s}^{-1}$) pode-se considerar desprezível o efeito da resistência externa ao transporte de umidade.

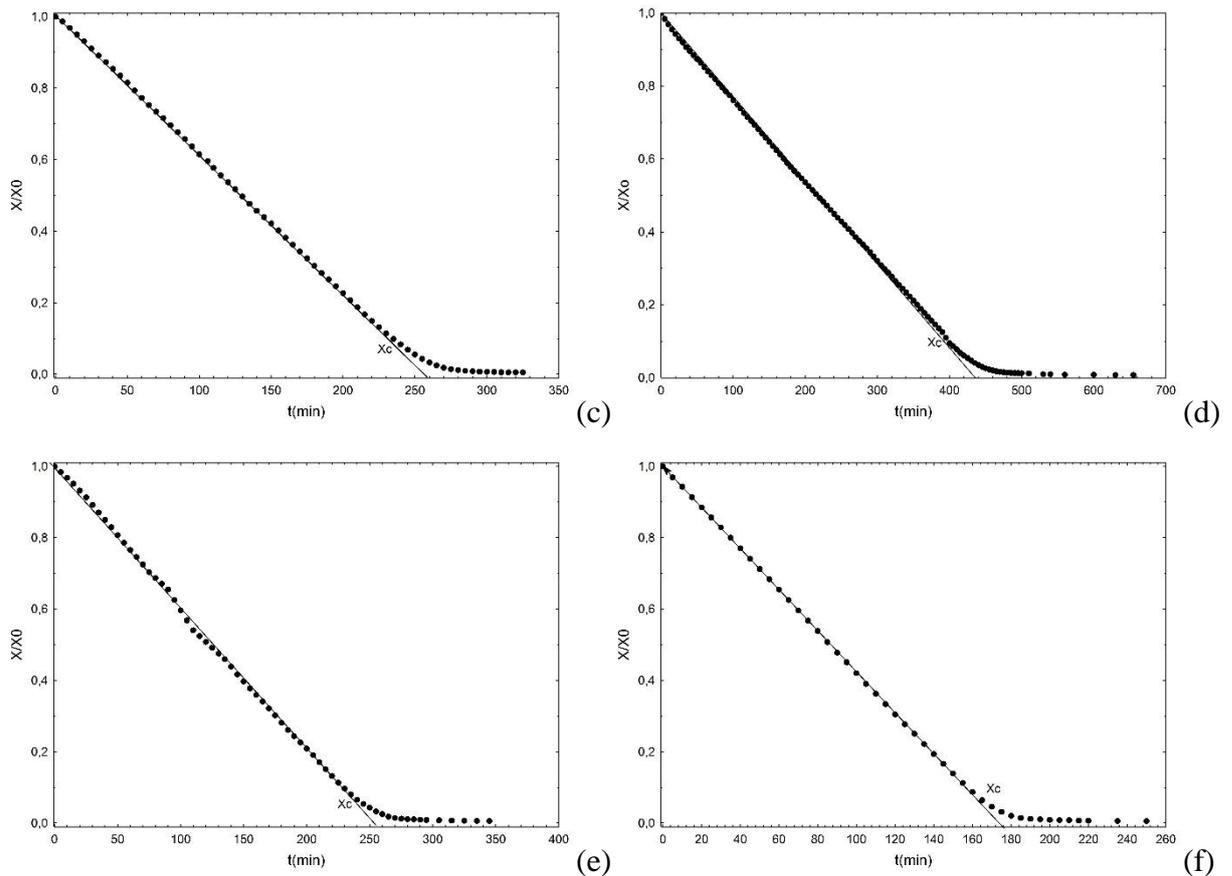
5.3.2 Cinética de secagem

A cinética de secagem dos filmes de quitosana-glicerol foi avaliada para as temperaturas de 30, 40 e 50°C e velocidades do ar de 0,3 e 0,9 m s^{-1} , através das curvas do adimensional de umidade (X/X_0) em função do tempo de secagem e da taxa de secagem (N_a) em função da umidade da amostra em base seca (X). A umidade inicial (X_0) dos filmes de quitosana com glicerol foi em torno de 32,7 (b.s) e a umidade final de secagem (X_f) foi definida em 0,20 (b.s), pois representa a umidade da região de monocamada dos filmes.

A Figura 17 apresenta as curvas do adimensional de umidade para a secagem dos filmes de quitosana-glicerol.

Figura 17 - Adimensional de umidade em função do tempo de secagem na velocidade do ar de: 0,3 m s^{-1} para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c) e na velocidade de 0,9 m s^{-1} para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).





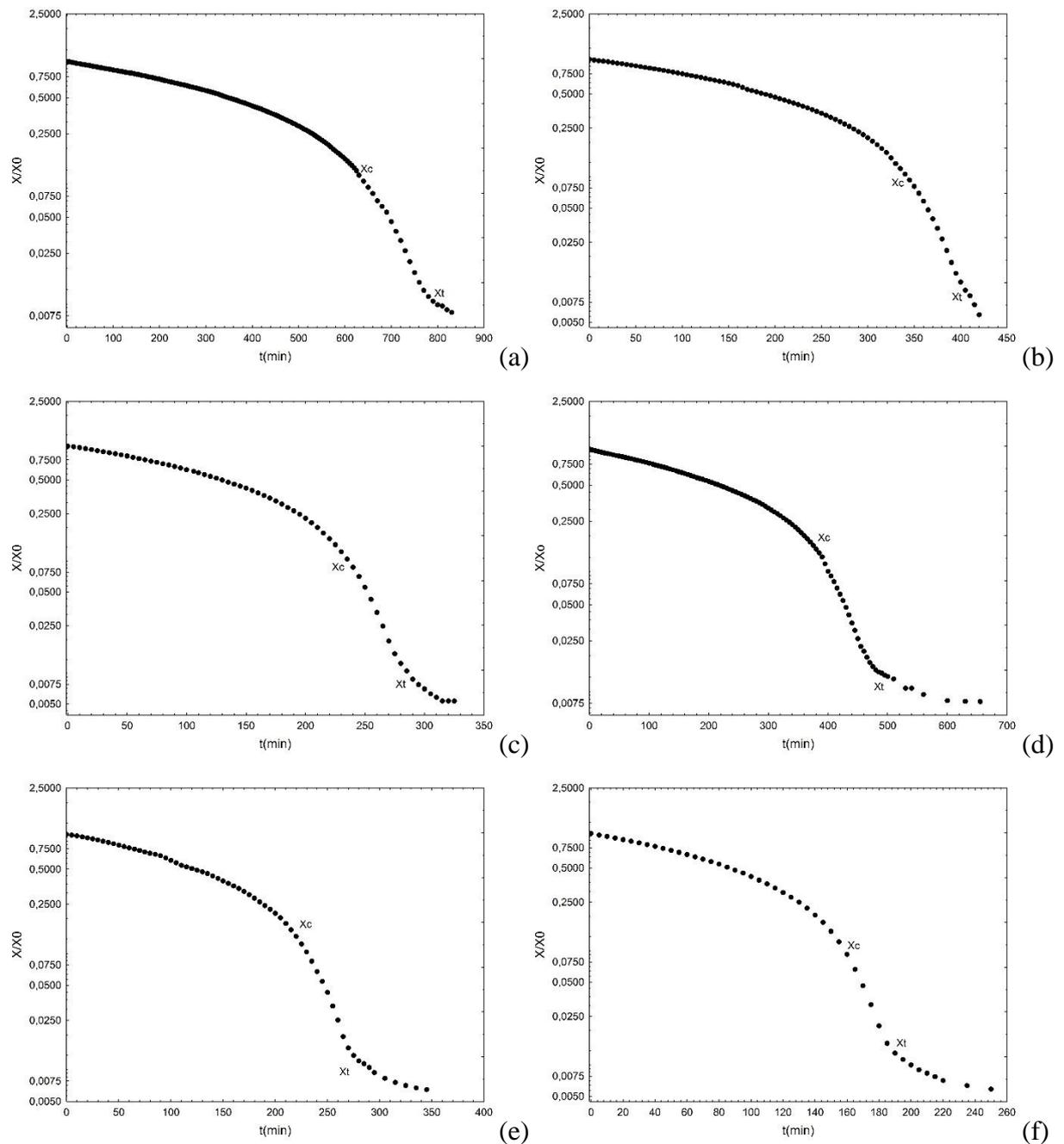
Pode-se observar a existência de dois períodos de secagem, o período de taxa constante e o de taxa decrescente. Esse comportamento foi relatado por outros autores para filmes biopolímeros (MOREIRA et al., 2011; MORAES et al., 2014; REIS et al., 2013).

A taxa constante ($X_0 - X_c$) foi predominante na operação de secagem para todas as condições avaliadas. Para a velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ (Figura 17 (a), (b) e (c)) representou em torno de 75% do tempo total de secagem, com os tempos de taxa constante de 630 min, 325 min e 225 min para as temperaturas de 30, 40 e 50°C , respectivamente. O aumento de temperatura de 30 para 40°C reduziu pela metade o tempo de secagem, e de 30 para 50°C a redução chegou em torno de $2/3$.

O aumento da velocidade também influenciou na redução dos tempos de secagem. Para a velocidade de $0,9 \text{ m.s}^{-1}$, os tempos da taxa constante foram de 400 min, 235 min e 170 min, para as temperaturas do ar de secagem de 30, 40 e 50°C , respectivamente. Comprovando-se desta forma que, a taxa constante é fortemente influenciada pelas condições externas do ar de secagem como a velocidade e temperatura (GEANKOPLIS, 1993).

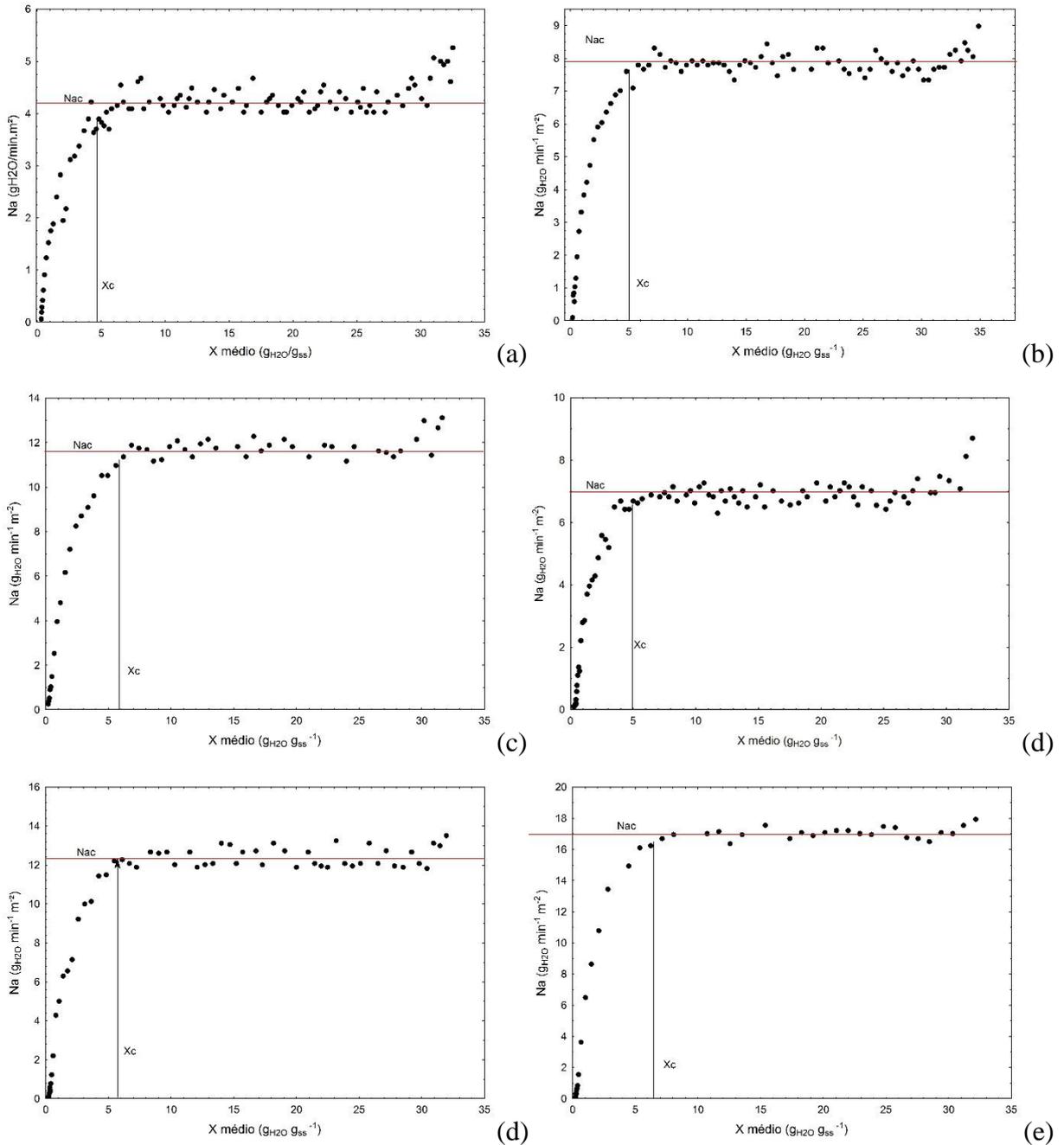
A Figura 18 apresenta as curvas do adimensional de umidade em escala semi-log para a secagem dos filmes de quitosana-glicerol.

Figura 18 - Adimensional de umidade (escala semi-log) em função do tempo de secagem na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).



A Figura 19 apresenta as curvas da taxa de secagem (N_a) em função do teor de umidade em base seca para a secagem dos filmes de quitosana-glicerol.

Figura 19 - Taxa de secagem em função da umidade na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).



Através das Figuras 18 e 19 é possível observar que o período de taxa decrescente dividiu-se em duas fases. A primeira fase iniciando a partir da umidade crítica (X_c) até a umidade de transição (X_t), e a segunda fase de (X_t) até umidade final (X_f).

Para a velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$, os valores da umidade crítica foi (4,3; 5,1 e $6,0 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}_{ss}$) para 30, 40 e 50°C , respectivamente. Os valores de X_c para a velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ ficou em torno de ($6,0 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}_{ss}$), verificando-se um aumento de X_c com a

temperatura e velocidade do ar. Segundo Mujumdar (2006), a umidade crítica pode aumentar com o aumento da taxa de secagem.

Obteve-se uma taxa de secagem constante 2,5 vezes maior com o aumento de temperatura de 30 para 50°C. O aumento de velocidade proporcionou que a secagem a 40°C atingisse uma taxa de secagem superior a de 50°C na menor velocidade, conforme Figura 20 (c), (e), possibilitando uma operação de menor temperatura e tempo de duração, e com maior economia energética.

A taxa decrescente inicia quando o movimento do líquido para a superfície torna-se insuficiente para substituir o líquido que está sendo evaporado. Na velocidade de 0,3 m s⁻¹, os tempos de transição foram de 760 min, 400 min e 290 min e os valores de X_t de 0,50; 0,39 e 0,30 kg_{H₂O} kg⁻¹_{ss}, e na velocidade de 0,9 m s⁻¹ de 490 min, 270 min e 190 min e valores de X_t de 0,46; 0,43 e 0,38 kg_{H₂O} kg⁻¹_{ss} para 30°C, 40°C e 50°C, respectivamente.

Para a 2ª fase decrescente, tem-se que a taxa de secagem é essencialmente independente da velocidade do escoamento, confirmando-se este fato pelos tempos de taxa decrescente que foram similares nas velocidades de 0,3 e 0,9 m s⁻¹, resultado do controle difusivo interno de umidade (MUJUMDAR, 2006).

Os valores de X_c foram similares aos encontrados por Batista, da Rosa e Pinto (2007) para a secagem de quitosana em camada delgada a 60°C e 1,5 m s⁻¹, (X_c = 5,0 base seca). Moreira et al., (2011) encontrou na cinética de secagem de filmes de castanha de amido com e sem glicerol um conteúdo de umidade crítica de 5,4 e 4,2 kg_{H₂O} kg⁻¹_{ss}, respectivamente, nas temperaturas de 40°C e 50°C.

A partir dos dados experimentais de umidade (X) e com o valor da umidade de (X_E) obtido através do modelo GAB, foram obtidas curvas do adimensional de água livre [(X - X_E)/(X₀ - X_E)] em função do tempo de secagem. O adimensional de água livre foi ajustado aos modelos empíricos de secagem em camada delgada, conforme as Equações 42-46, e os resultados dos parâmetros estão apresentados na Tabela 8. Pode ser observado que a constante de secagem (K) aumentou com a temperatura, atingindo o maior valor para v_{ar} de 0,9 m s⁻¹ e temperatura de 50°C.

O ajuste do modelo de Henderson e Pabis por ser análogo ao modelo Fickiano está apresentado na Figura 20. A difusividade efetiva sem resistência externa (D_{ef}) foi calculada através do modelo de Henderson e Pabis, mesmo com as velocidades do ar de secagem abaixo de 1 m s⁻¹, para comparar com os valores da difusividade efetiva que considera a resistência externa (D_{efR}). Os valores de D_{ef} correspondentes a constante de secagem estão na Tabela 8.

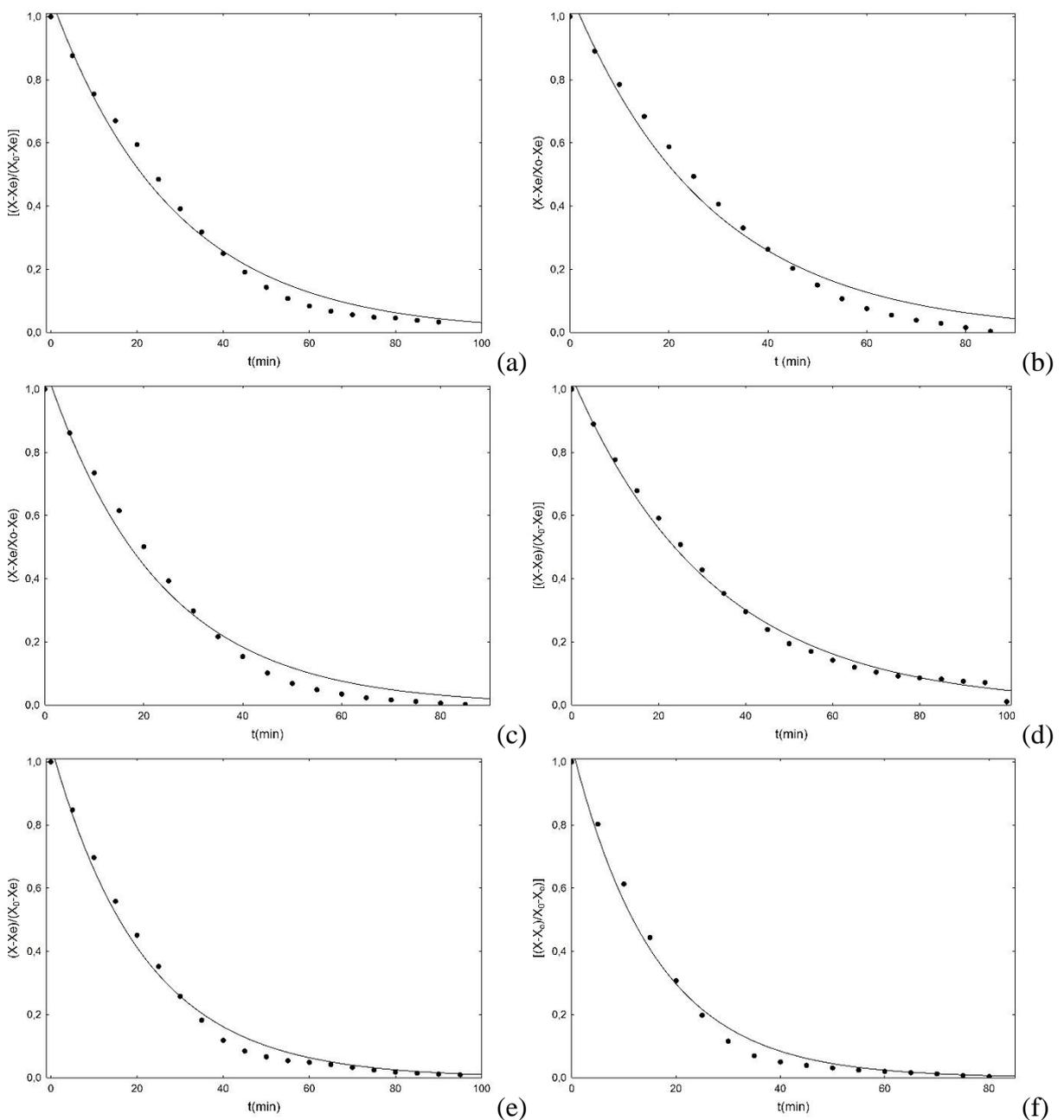
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos empíricos de secagem para os filmes de quitosana com glicerol.

Modelo	T (°C)	Coefficientes ($v_{ar}=0,3 \text{ m s}^{-1}$)	R ²	D _{ef} ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{12}$
Lewis	30	K=0,0334	99,1	
	40	K=0,0332	98,6	
	50	K=0,0414	98,9	
Henderson e Pabis	30	K=0,0353; A=1,0595	99,8	6,67
	40	K=0,0355; A=1,0763	99,1	8,48
	50	K=0,0440; A=1,0711	99,1	10,08
Page	30	K=0,0127; n=1,2707	99,8	
	40	K=0,0092; n=1,3576	99,8	
	50	K=0,0127; n=1,34936	99,9	
Page modificado	30	K=0,0323; n=1,2708	99,8	
	40	K=0,0317; n =1,3577	99,8	
	50	K=0,0393; n=1,3494	99,9	
Henderson	30	K ₁ =0,03537; A ₁ =0,5295	99,3	
	40	K ₂ =0,0353; A ₂ =0,5295 K ₁ =0,0355; A ₁ =0,5381	99,0	
	50	K ₂ =0,0355; A ₂ =0,5381 K ₁ =0,0440; A ₁ =0,5356	99,1	
		K ₂ =0,0440; A ₂ =0,5356		
Modelo	T (°C)	Coefficientes ($v_{ar}=0,9 \text{ m s}^{-1}$)	R ²	Def ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{12}$
Lewis	30	K=0,0298	99,6	
	40	K=0,0446	99,4	
	50	K=0,0604	99,4	
Henderson e Pabis	30	K=0,0310; A=1,0404	99,7	4,96
	40	K=0,0468; A=1,0527	99,6	10,52
	50	K=0,0632; A=1,0516	99,5	10,01
Page	30	K=0,0182; n=1,1342	99,8	
	40	K=0,0205; n=1,2346	99,9	
	50	K=0,0258; n=1,2825	99,9	
Page modificado	30	K=0,0292; n=1,1343	99,8	
	40	K=0,0430; n=1,2347	99,9	
	50	K=0,0579; n=1,2825	99,9	
Henderson	30	K ₁ =0,0309; A ₁ = 0,5201 K ₂ =0,0310; A ₂ =0,5201	99,7	
	40	K ₁ =0,0468; A ₁ =0,5263 K ₂ =0,0468; A ₂ =0,5263	99,6	
	50	K ₁ =0,0632; A ₁ =0,5258 K ₂ =0,0632; A ₂ =0,5258	99,5	

Através da Tabela 8 observa-se o bom ajuste do adimensional de água livre em função do tempo de secagem para todos os modelos ($R^2 > 99\%$). A constante de secagem (K) mostrou-se maior com o aumento de temperatura para 50°C e velocidade do ar de secagem de $0,9 \text{ m s}^{-1}$.

A Figura 20 apresenta o ajuste do modelo Henderson e Pabis do adimensional de água livre em função do tempo de secagem dos filmes de quitosana-glicerol.

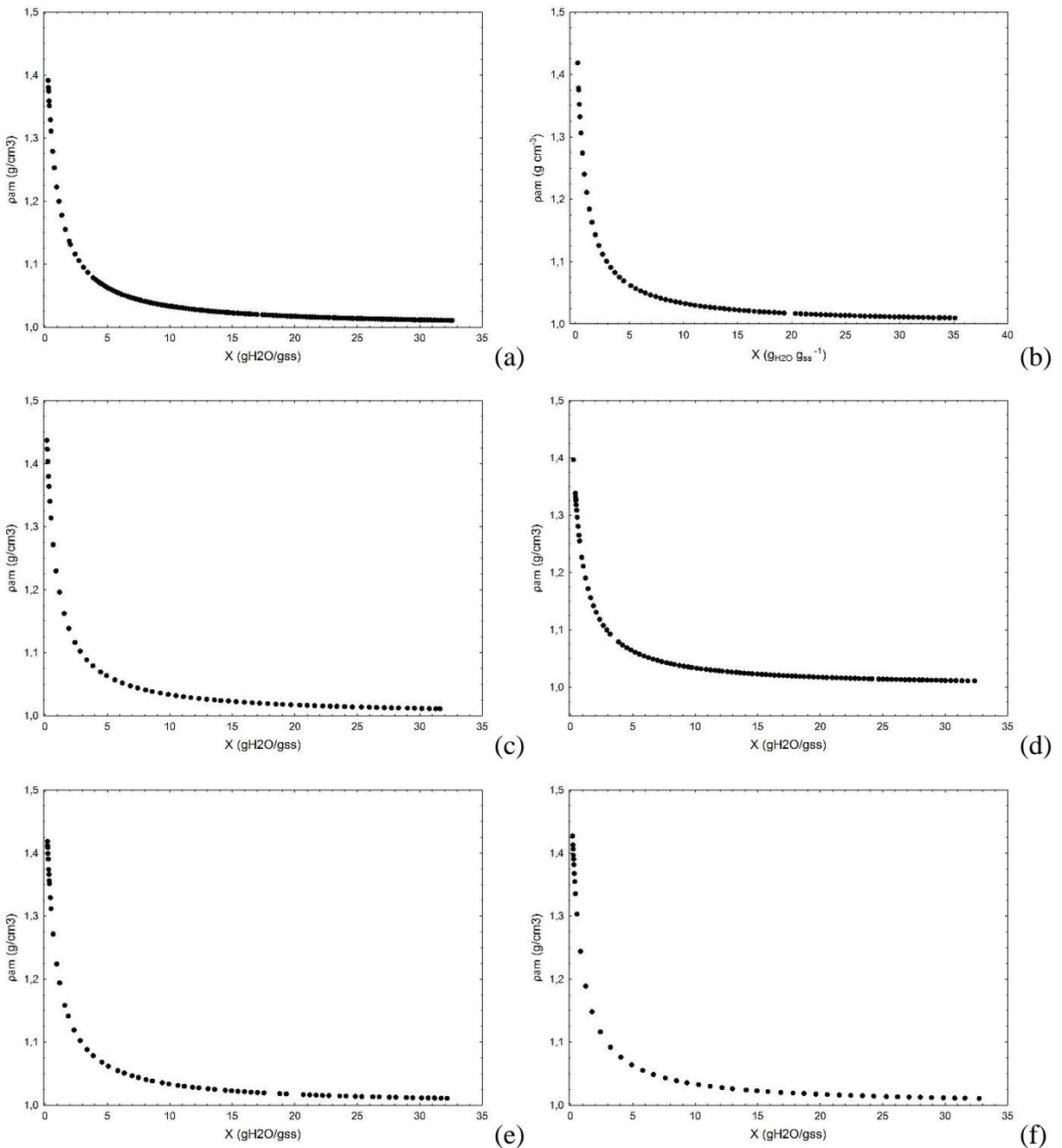
Figura 20 – Ajuste Henderson e Pabis do adimensional de água livre em função do tempo de secagem na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).



5.3.3 Propriedades físicas e de transporte

A variação da massa específica durante a secagem do filme de quitosana com glicerol está apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Massa específica em função da umidade dos filmes na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).



Observa-se que para um conteúdo de umidade acima da umidade crítica ($\approx 5 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}_{\text{ss}}$) tem-se a massa específica da amostra permanecendo praticamente constante,

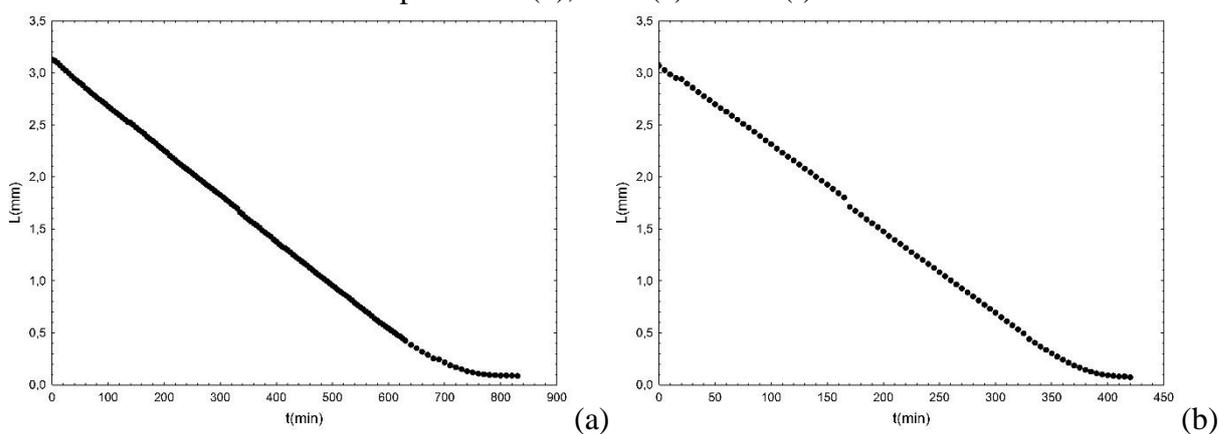
confirmando que na taxa constante de secagem, é aplicável a análise concentrada não ocorrendo perfis de umidade no interior do sólido, e portanto, a evaporação da água não muda e a variação da massa do sólido mantém um valor constante.

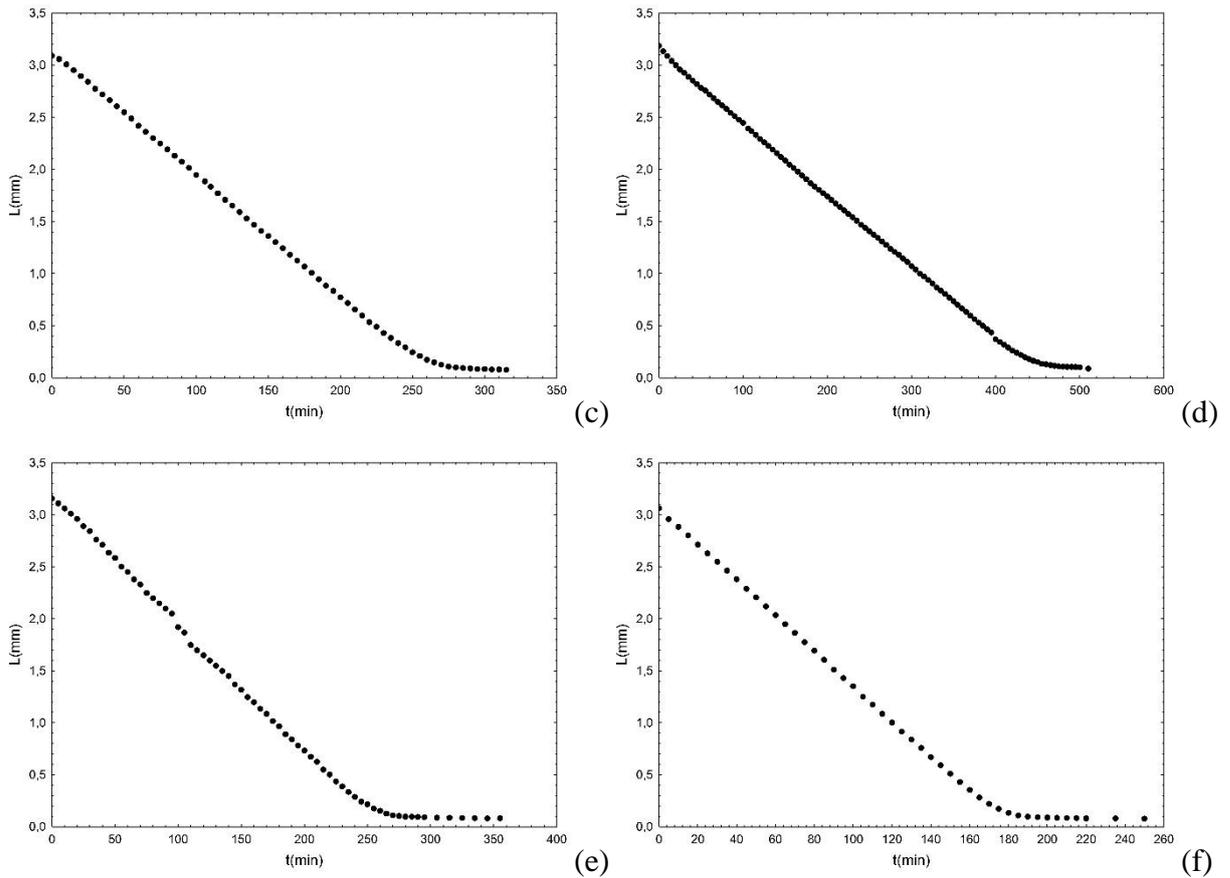
Para o conteúdo de umidade menor do que $5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ss}}$, tem-se um aumento acentuado da curva de massa específica do filme de quitosana-glicerol, aproximando-se da massa específica do constituinte quitosana ($1,55 \text{ g cm}^{-3}$). Através dos valores de massa específica aparente obtida ao final de cada experimento de secagem ($\sim 1,39 \text{ g cm}^{-3}$) e da massa específica do sólido seco, determinou-se a porosidade dos filmes de quitosana-glicerol ($\sim 11\%$). Dotto, Buriol e Pinto (2014) encontraram 14% de porosidade para filme de quitosana puro e $1,33 \text{ g cm}^{-3}$ massa específica da partícula (filme de quitosana).

A variação da espessura das amostras foi obtida com os valores de massa do filme ao longo da secagem e de massa específica da amostra, analisando sua variação com o tempo de secagem (Figura 22).

Verificou-se que a primeira etapa de taxa da secagem, que corresponde a evaporação superficial (taxa constante), e a primeira fase decrescente (com controle interno de migração de umidade) foram as responsáveis por praticamente toda a redução da espessura inicial das amostras, pois a partir dos tempos de transição (760, 400 e 290 min) para $0,3 \text{ m s}^{-1}$ e (490, 270 e 190 min) para $0,9 \text{ m s}^{-1}$ o material não apresentou variação na espessura.

Figura 22 – Espessura do filme de quitosana-glicerol em função do tempo de secagem na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).





A variação da espessura também foi analisada em relação a perda de umidade dos filmes durante a secagem, conforme Equação 34, com o ajuste dos parâmetros na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do ajuste linear aos dados experimentais da variação da espessura dos filmes com a umidade.

Condições	L_s (mm)	A	R^2	L_{final} (experimental) (mm)
30°C-0,3 m s ⁻¹	0,062±0,009	1,55	99,9	0,099
40°C-0,3 m s ⁻¹	0,055±0,002	1,54	99,9	0,095
50°C-0,3 m s ⁻¹	0,060±0,001	1,54	99,9	0,098
30°C-0,9 m s ⁻¹	0,060±0,003	1,55	99,9	0,089
40°C-0,9 m s ⁻¹	0,062±0,01	1,55	99,9	0,094
50°C-0,9 m s ⁻¹	0,062±0,001	1,55	99,9	0,088

Verificando que a variação da espessura apresentou comportamento linear ($R^2 > 99\%$), com o volume de encolhimento do filme próximo ao volume de água evaporada.

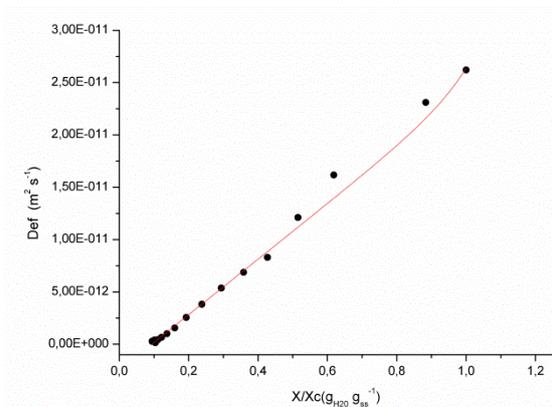
Kilpatrick et al. (1955) e Martins et al. (2004) observaram o mesmo fato para uma faixa de umidade até 15-20% ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}^{-1}_{\text{ss}}$). A espessura teórica do filme seco ficou em torno de 0,095 mm, semelhante com a espessura final dos filmes medida com micrômetro digital.

A difusividade efetiva (D_{ef}) foi calculada através da equação de difusão molecular em sólidos, considerando a difusão de líquido em sólidos porosos conforme Geankoplis (1993), segundo Equação 24, para o período decrescente de secagem. A variação da difusividade efetiva com adimensional de umidade (X/X_C) está apresentada na Figura 23.

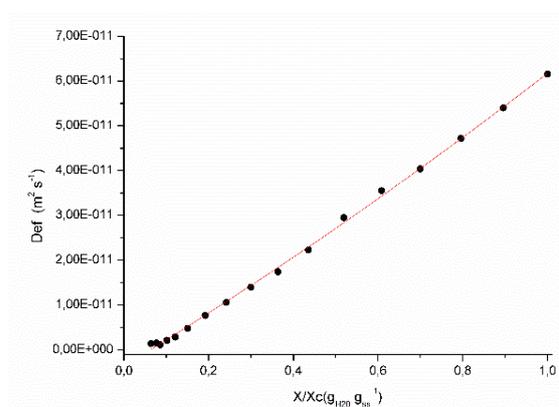
A difusividade efetiva volumétrica de umidade é dependente da temperatura do ar conforme uma correlação do tipo Arrhenius (CHIRIFE, 1983; MUJUMDAR, 2006). Porém, como a faixa de variação de temperatura foi pequena (30 a 50°C), esta dependência foi desprezada e considerou-se apenas a dependência de D_{ef} com a umidade do material. Como a variação de D_{ef} com a umidade apresenta um comportamento linear durante a primeira etapa de secagem e exponencial apenas no final da secagem (na segunda taxa decrescente) (KING, 1968), ajustou-se um modelo exponencial-linear (Equação 57) de D_{ef} em função do adimensional de umidade (X/X_C), com os parâmetros e o coeficiente de determinação (R^2) apresentados na Tabela 10.

$$D_{\text{ef}} = a \exp(-bX) + c + dX \quad (57)$$

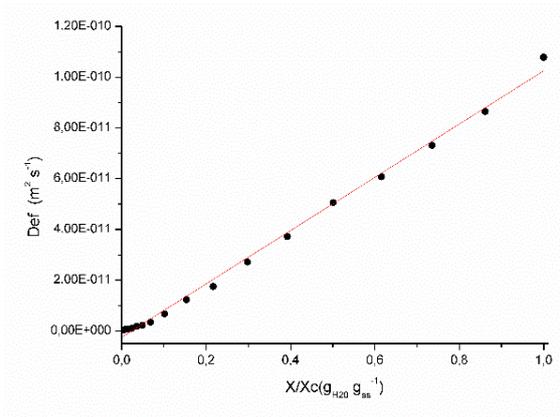
Figura 23 – Ajuste exponencial-linear de D_{ef} com adimensional de umidade (X/X_C) na velocidade do ar de 0,3 m s⁻¹ para 30°C(a), 40°C(b) e 50°C(c), e na velocidade de 0,9 m s⁻¹ para 30°C(d), 40°C(e) e 50°C(f).



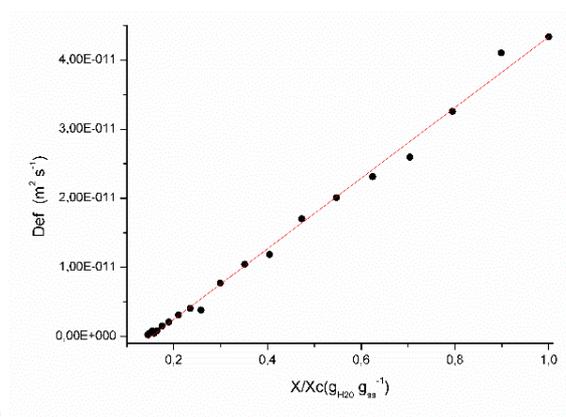
(a)



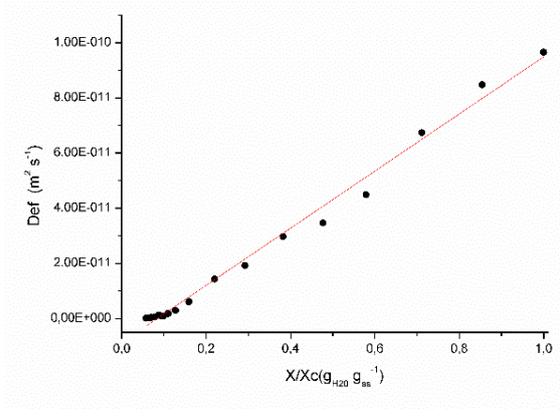
(b)



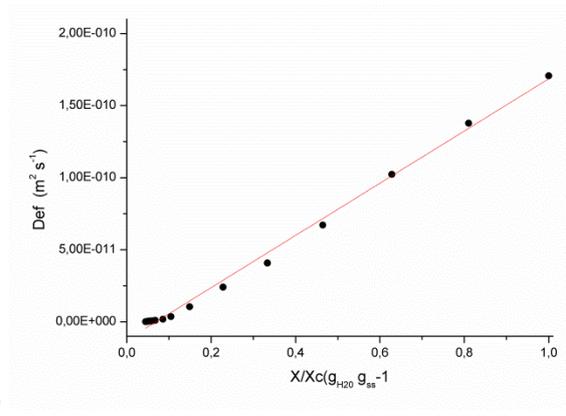
(c)



(d)



(e)



(f)

Tabela 10 - Parâmetros do ajuste da equação exponencial-linear de D_{ef} em função da umidade do filme de quitosana.

Condição	Parâmetros	R^2 (%)
30°C – 0,3 m s ⁻¹	a = $4,28 \times 10^{-17}$ b = -0,09 c = $-2,47 \times 10^{-12}$ d = $2,64 \times 10^{-11}$	99,7
40°C – 0,3 m s ⁻¹	a = $8,42 \times 10^{-10}$ b = -7,63 c = $-8,46 \times 10^{-10}$ d = $-5,25 \times 10^{-11}$	99,8
50°C – 0,3 m s ⁻¹	a = $-1,65 \times 10^{-13}$ b = $-9,61 \times 10^{125}$ c = $-2,27 \times 10^{-12}$ d = $1,04 \times 10^{-10}$	99,5
30°C – 0,9 m s ⁻¹	a = $-2,10 \times 10^{-13}$ b = $-3,54 \times 10^{78}$ c = $-7,53 \times 10^{-12}$ d = $5,11 \times 10^{-11}$	99,3
40°C – 0,9 m s ⁻¹	a = $-4,69 \times 10^{-13}$ b = $-2,33 \times 10^{84}$ c = $-8,23 \times 10^{-12}$ d = $1,03 \times 10^{-10}$	99,0
50°C – 0,9 m s ⁻¹	a = $-4,39 \times 10^{-13}$ b = $-1,03 \times 10^{141}$ c = $-1,20 \times 10^{-11}$ d = $1,81 \times 10^{-10}$	99,4

A difusividade efetiva diminuiu com o decréscimo da umidade do filme resultado da resistência imposta pelo maior encolhimento do material. Os modelos apresentaram um bom ajuste ($R^2 > 99\%$) podendo ser representativo da variação da difusividade efetiva com a umidade do filme de quitosana.

Para as maiores temperaturas e maior velocidade do ar notou-se um comportamento exponencial menos acentuado que nos demais. Sendo explicado, pois com o aumento da taxa de secagem tem-se um X_c maior e a primeira fase da taxa decrescente de ajuste linear predominando sobre a exponencial. Já na segunda fase decrescente que o material encontra-se com pouca umidade, tem-se o efeito pronunciado da variação exponencial da difusividade efetiva pelo aumento da temperatura do sólido (MARTINS et al., 2004).

A Tabela 11 apresenta os valores de coeficiente convectivo de massa (k_c), $D_{ef(X_c-X_t)}$ baseado na espessura da 1ª fase decrescente, $D_{ef(t)}$ baseado na espessura de transição, Biot de massa ($Bi_{m(X_c-X_t)}$) médio da 1ª fase decrescente e Biot de massa ($Bi_{m(X_t)}$) médio da 2ª fase decrescente.

Tabela 11 - Propriedades de transporte e número do Biot de massa para os filmes de quitosana-glicerol.

Condição	k_c ($m\ s^{-1}$) $\times 10^2$	$D_{ef(X_c-X_t)}$ ($m^2\ s^{-1}$) $\times 10^{11}$	$D_{ef(t)}$ ($m^2\ s^{-1}$) $\times 10^{12}$	$Bi_{m(X_c-X_t)}$	$Bi_{m(X_t)}$
30°C – 0,3 m s ⁻¹	2,03	1,28	1,55	17,87	71,86
40°C – 0,3 m s ⁻¹	2,08	2,67	2,10	12,41	63,26
50°C – 0,3 m s ⁻¹	2,03	4,38	2,17	10,93	52,92
30°C – 0,9 m s ⁻¹	3,16	1,17	2,07	13,99	86,48
40°C – 0,9 m s ⁻¹	3,17	3,65	2,95	14,11	81,90
50°C – 0,9 m s ⁻¹	3,01	6,20	3,59	9,66	72,17

A difusividade efetiva média ($D_{ef(X_c-X_t)}$) baseado na espessura da 1ª fase decrescente apresentou-se em média dez vezes maior que ($D_{ef(X_t)}$) referente a espessura de transição, resultado da interação significativa entre a espessura e o teor de umidade.

O Bi_m da 1ª fase decrescente ficou menor que 30 para todas condições (Tabela 11). Segundo Cranck (1975) na secagem de alimentos em geral, considera-se resistência interna a transferência de massa com um menor efeito em relação à resistência externa para valores menores de 30.

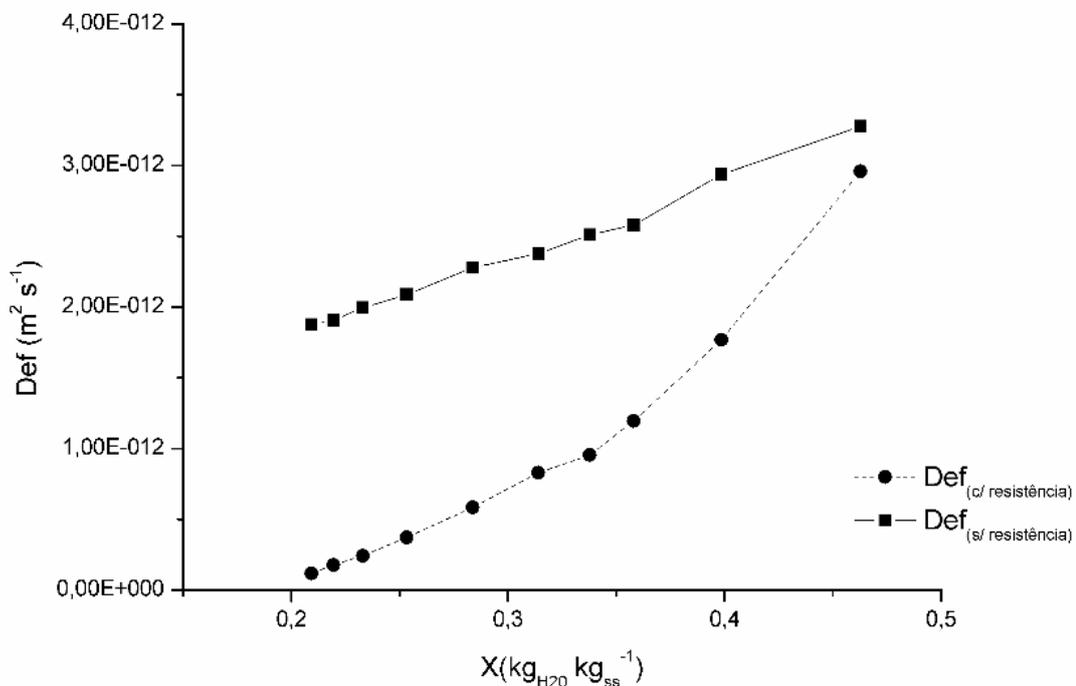
No entanto a partir da umidade de transição (X_t) os valores foram ($Bi_m > 30$) com o processo sendo dominado pela difusão interna. Para esta fase a difusividade efetiva média variou de $1,55 \times 10^{-12}$ a $3,59 \times 10^{-12} m^2\ s^{-1}$.

Reis et al., (2013) encontrou Def variando de $1,8 \times 10^{-11}$ a $2,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para biofilmes de amido de inhame e glicerol, sendo que temperaturas mais elevadas resultaram no aumento do coeficiente de difusão.

A temperatura de 50°C gerou os maiores valores de difusividade efetiva, isto implica em menores tempos de secagem do material, o que pode diminuir os gastos energéticos.

Para análise do efeito da resistência imposta pela velocidade do ar de secagem sobre amostra, comparou-se os valores da difusividade efetiva com resistência (Def_R) obtidos no experimento de maior velocidade ($0,9 \text{ m s}^{-1}$) e temperatura de 40°C com os valores da difusividade efetiva que desconsidera a resistência externa (Def) obtida por analogia ao modelo Fickiano (Tabela 8). Confirmando-se através da Figura 24 que para velocidades do ar $< 1 \text{ m s}^{-1}$ tem-se resistência externa ao transporte de umidade.

Figura 24 – Difusividade efetiva experimental (com resistência externa) e Difusividade efetiva (sem resistência externa) em relação a umidade do filme.



5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA

A caracterização dos filmes quanto as propriedades mecânicas (resistência a tração e alongamento), propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água) e variação de cor estão apresentados na Tabela 12.

Os filmes apresentaram resistência a tração (RT) na faixa de 6,8 a 16 MPa, alongamento (%A) de 20,7 a 50% e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de 7,85 a 11,94 $\times 10^{-11}$ g Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹. Observou-se que o aumento da velocidade do ar para 0,9 m s⁻¹ não ocasionou diferença significativa (p<0,05) nos valores de RT, A(%) e PVA para cada temperatura.

Tabela 12 - Caracterização dos filmes de quitosana nas diferentes condições de secagem.

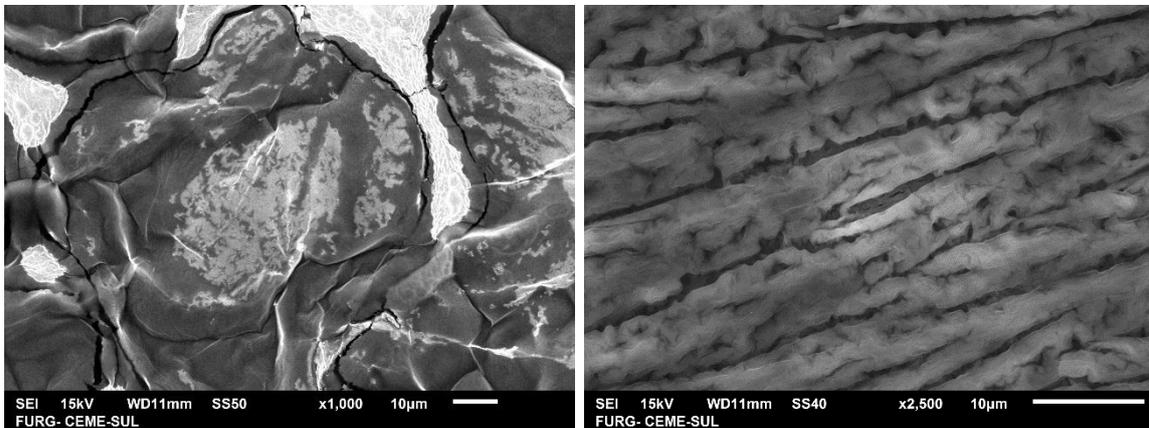
Condição	RT (MPa)	A (%)	PVA (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹) $\times 10^{11}$	ΔE
30°C – 0,3 m s ⁻¹	16,01 \pm 2,01 ^a	49,97 \pm 6,08 ^a	11,94 \pm 0,09 ^a	46,58 \pm 0,15 ^a
40°C – 0,3 m s ⁻¹	7,08 \pm 0,90 ^b	44,15 \pm 4,62 ^{a,b}	8,85 \pm 0,26 ^{a,b}	49,39 \pm 0,01 ^b
50°C – 0,3 m s ⁻¹	10,36 \pm 1,52 ^{b,a}	20,68 \pm 6,13 ^b	7,85 \pm 0,17 ^b	51,24 \pm 0,13 ^c
30°C – 0,9 m s ⁻¹	14,86 \pm 0,81 ^{b,a}	36,07 \pm 1,59 ^{a,b}	11,2 \pm 0,37 ^a	47,47 \pm 0,19 ^a
40°C – 0,9 m s ⁻¹	6,88 \pm 0,46 ^b	36,58 \pm 2,72 ^{a,b}	9,2 \pm 0,17 ^a	50,53 \pm 0,22 ^{c,e}
50°C – 0,9 m s ⁻¹	12,08 \pm 1,65 ^{b,a}	34,30 \pm 2,05 ^{a,b}	7,95 \pm 0,35 ^{a,b}	50,02 \pm 0,15 ^{b,e}

Valores médios \pm desvio padrão em triplicata. Letras iguais na mesma coluna (p>0,05 para teste de Tukey). Letras diferentes na mesma coluna (p<0,05). PVA= permeabilidade ao vapor de água, RT= resistência a tração, A= alongamento, ΔE = variação da cor.

Em relação as propriedades mecânicas (RT e A) o aumento de temperatura provocou diferenças significativas (p<0,05) para os experimentos de $v_{ar} = 0,3$ m s⁻¹. Como nesta condição a taxa de secagem foi menor, possibilitou que a temperatura tivesse um efeito maior sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. A variação de cor foi mais influenciada pelo aumento da temperatura do ar de secagem, sendo a menor degradação de cor para a menor temperatura de 30°C independente da velocidade do ar. Esses resultados indicam que o tempo de secagem pode ser reduzido com o aumento da velocidade do ar, sem que ocorram alterações das propriedades dos filmes.

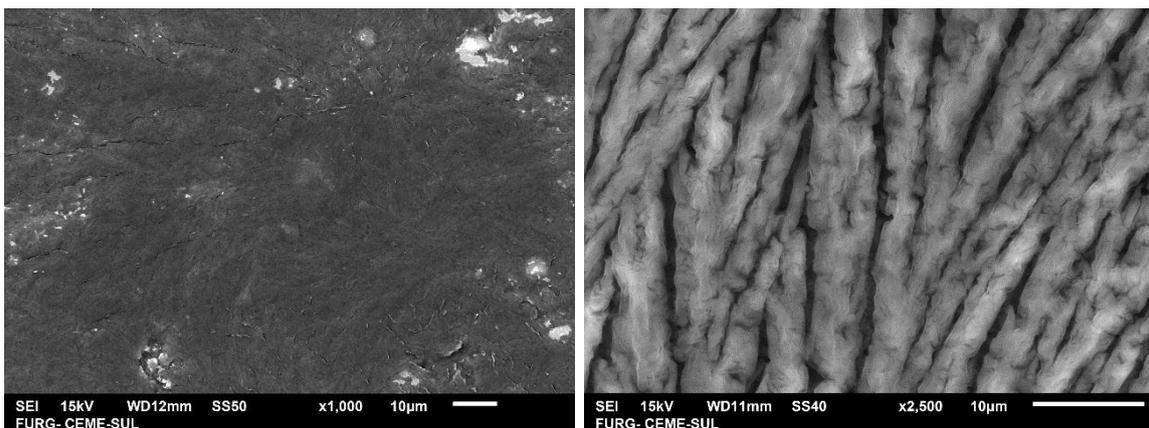
A Figura 25 apresenta as imagens de MEV para os filmes de quitosana-glicerol nas diferentes condições de secagem. Observa-se que na temperatura de 30°C ficou mais glicerol disponível no filme de quitosana, confirmando-se juntamente pelo maior valor de alongamento. O aumento da velocidade do ar levou a uma superfície com maior abertura da matriz polimérica, resultado de uma reorganização com a taxa de saída de água mais elevada.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes para: (a) 0,3 m s⁻¹ e 30°C (×1000), (b) 0,9 m s⁻¹ e 30°C (×2500), (c) 0,3 m s⁻¹ e 40°C (×2500), (d) 0,9 m s⁻¹ e 40°C (×2500), (e) 0,3 m s⁻¹ e 50°C (×2500) e (f) 0,9 m s⁻¹ e 50°C (×2500).



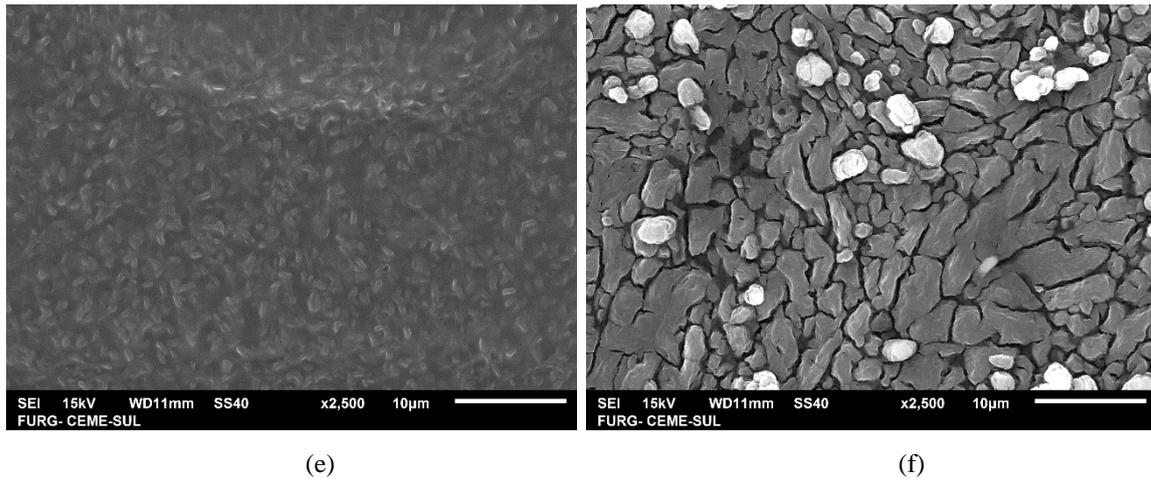
(a)

(b)



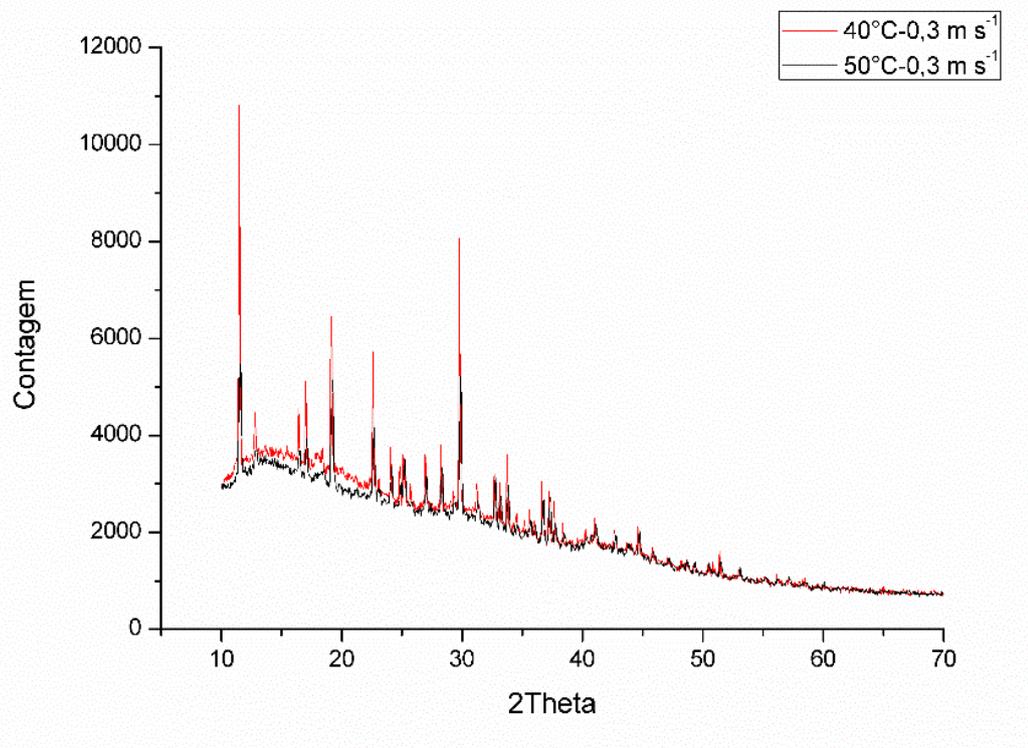
(c)

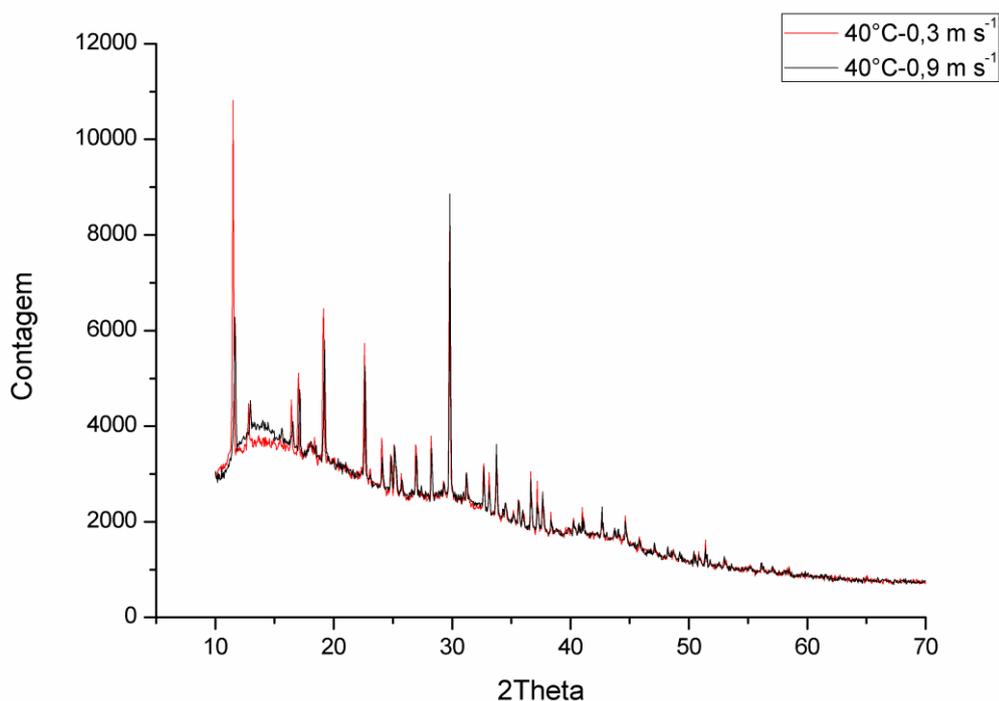
(d)



Na Figura 26 são apresentados os resultados de difração de raios-X em relação a influência do aumento de temperatura e velocidade do ar de secagem.

Figura 26 – Difração de raios-X para filmes de quitosana-glicerol nas diferentes condições de secagem: (a) $0,3 \text{ m s}^{-1}$, 40 e 50°C ; (b) 40°C , $0,3$ e $0,9 \text{ m s}^{-1}$.





(b)

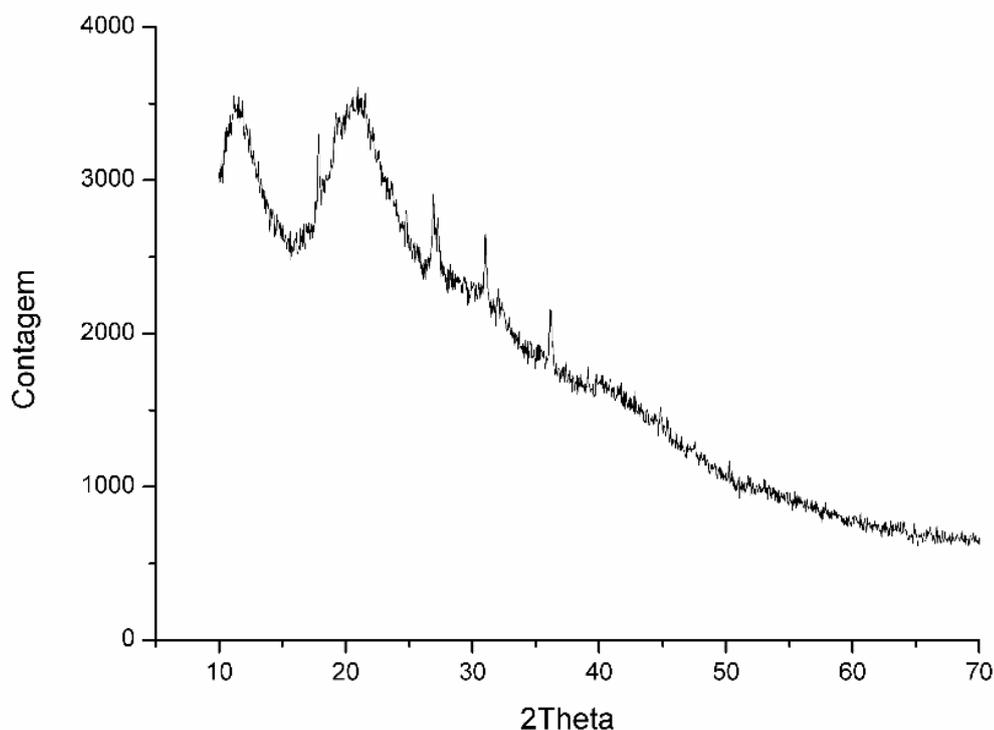
Segundo Gámiz-González et al., (2015) os picos principais da quitosana são em $2\theta = 9-10^\circ$ (0,2,0) e $2\theta = 20-21^\circ$ para (1,1,0) e (1,2,0). Analisando os difratogramas em relação aos picos característicos do biopolímero, notou-se que a menor temperatura de 40°C apresentou os maiores picos para uma mesma distância basal quando comparada a maior temperatura de 50°C , tornando o filme mais cristalino e com maior ordenação de suas moléculas.

Em relação a variação de velocidade, os difratogramas mostraram-se semelhantes, com os picos típicos da quitosana sendo maiores para a condição de menor velocidade de $0,3 \text{ m s}^{-1}$. O estado menos ordenado da matriz polimérica nas condições de alta taxa de secagem pode estar associado ao tempo de secagem reduzido, com conseqüente menos tempo para reorganização das moléculas com a saída de água. O maior empacotamento nos filmes também foi observado por Moraes (2013), que notou este comportamento para filmes de amido, obtendo maior cristalinidade nas condições menos severas de secagem.

Analisou-se também a difração do filme obtido em condição extrema de umidade relativa do ar ($UR < 5\%$) para a temperatura de 50°C , buscando reproduzir a condição das isotermas de menor atividade de água de 0,049 e verificar a mudança estrutural indicada através da curva do calor isostérico (Figura 14). Observa-se na Figura 27, uma mudança do difratograma quando comparado aos da Figura 26, com a formação de um halo nas posições

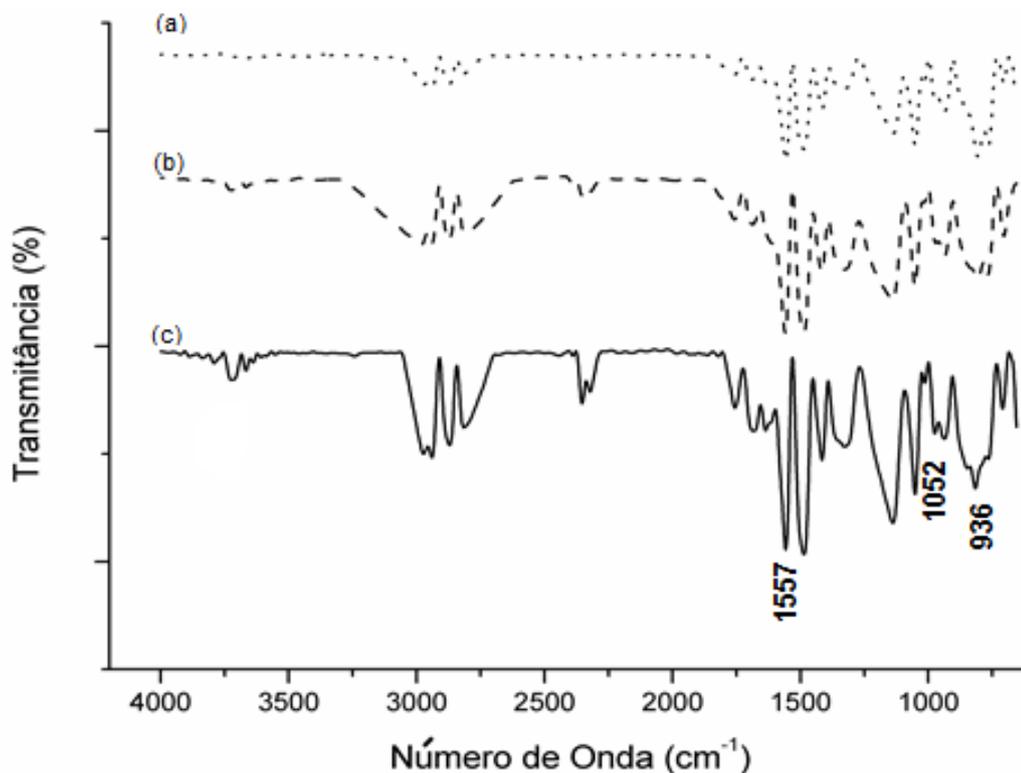
típicas da quitosana $2\theta = 9-10^\circ$ e $2\theta = 20-21^\circ$ com uma diminuição da cristalinidade do filme. Confiando-se desta forma a diminuição do calor isostérico (Figura 14) para condição de atividade de água abaixo de 0,10. Isto é explicado pois como a estrutura do material torna-se menos cristalina tem-se um menor empacotamento das moléculas e mais facilmente a saída de água. Rindlav-Westling et al. (1998) referem-se a filmes secos a amorfos para condições extremas de umidade relativa e/ou temperatura.

Figura 27 – Difração de raios-X para filme de quitosana-glicerol na UR 5% e 50°C.



Os espectros de FT-IR dos filmes de quitosana-glicerol obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50°C são mostrados na Figura 28. Observa-se espectros similares para as diferentes temperaturas, com os estiramentos característicos da quitosana, sendo as deformações C-N das amidas identificado por volta de 1550 cm^{-1} , C-N das aminas na região de 1100 cm^{-1} e as ligações C-O em 925 cm^{-1} .

Figura 28 – Espectros de FTIR dos filmes quitosana-glicerol nas temperaturas de (a) 50°C, (b) 40°C e (c) 30°C.

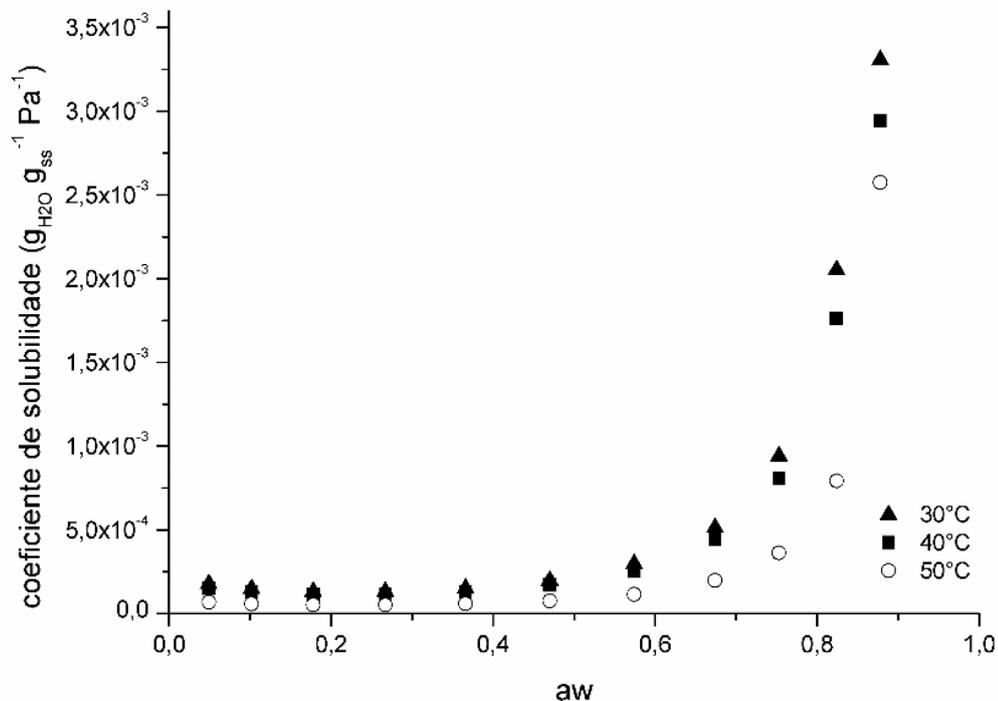


Analisou-se também o comportamento da solubilidade dos filmes em relação a atividade de água (Equação 55) para as temperaturas de 30, 40 e 50°C, conforme apresentado na Figura 29.

A solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo que a secagem dos filmes em temperaturas de 50°C produz uma matriz polimérica com menos disponibilidade dos grupos hidrofílicos do glicerol, como mostrado anteriormente na análise estrutural da superfície dos filmes (Figura 26). Determinou-se a solubilidade média dos filmes na região de (2-75%) correspondente ao gradiente imposto na análise de permeabilidade.

Os valores encontrados foram de $(2,99 \times 10^{-04})$, $(2,56 \times 10^{-04})$ e $(1,15 \times 10^{-04})$ g_{H₂O} g⁻¹_{ss} Pa⁻¹ para as temperaturas de 30, 40 e 50°C, respectivamente. Martelli et al., (2006) encontraram coeficiente de solubilidade de $3,4 \cdot 10^{-4}$ g_{H₂O} g⁻¹_{ss} Pa⁻¹ para filmes de queratina com 0,07 g g⁻¹ de glicerol.

Figura 29 – Coeficientes de solubilidade em relação a atividade de água dos filmes obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.



Na sequência analisou-se a relação existente entre permeabilidade, solubilidade e difusividade dos filmes (Equação 24) (GEANKOPLIS, 1993). Com os valores de D_{ef} para o filme seco 20% ($g_{H_2O} g_{ss}^{-1}$) obtido através das curvas experimentais (Figura 24) e com os valores de permeabilidade, determinou-se a solubilidade nas diferentes condições de secagem. Verificou-se que os valores de solubilidade ficaram na média de $1,48 \times 10^{-4}$ a $6,45 \times 10^{-4} g_{H_2O} g_{ss}^{-1} Pa^{-1}$, sendo a maior solubilidade para a condição de 30°C e $0,3 m s^{-1}$, desta forma, apresentando boa concordância com o resultado da Figura 29 e confirmando os valores de D_{ef} experimental determinados para o filme quitosana-glicerol.

6. CONCLUSÃO

A partir da análise dos dados de equilíbrio dos filmes de quitosana-glicerol, pôde verificar que o modelo de GAB mostrou-se o mais adequado para a representação das isotermas de sorção, apresentando aumento do conteúdo de umidade (X_m) e do calor envolvido na monocamada (C_G) com a diminuição da temperatura. O modelo foi utilizado para a determinação das propriedades termodinâmicas, sendo encontrado um calor isostérico líquido em torno de $32,6 \text{ kJ gmol}^{-1}$ e entropia diferencial de $80 \text{ J gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. O calor isostérico líquido aumentou com a diminuição do teor de umidade, mostrando a forte interação água-polímero nos sítios de sorção da monocamada.

Os processos de sorção pôde ser verificado pela teoria compensatória, com bom ajuste linear entre ΔH e ΔS . A temperatura isocinética (temperatura que ocorrem todas as reações na mesma taxa) foi em torno de 376 K , sendo maior que a média harmônica, com a entalpia controlando ambos os processos, e sugerindo espontaneidade do processo de adsorção e a não espontaneidade da dessorção. Por meio das isotermas de sorção foram obtidos dados estruturais do filme quitosana-glicerol como o tamanho médio de poro (r_p) que ficou na faixa de $0,7$ a 22 nm , sendo classificado como um material com microporos e mesoporos

A taxa constante (X_0-X_c) foi predominante no processo de secagem para todas as condições avaliadas. Obteve-se uma taxa de secagem constante 2,5 vezes maior com o aumento de temperatura de 30 para 50°C . O aumento de velocidade proporcionou que a secagem a 40°C atingisse uma taxa de secagem superior a de 50°C na menor velocidade, possibilitando assim uma operação de menor temperatura e tempo de duração, e com maior economia energética. Para a velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ a umidade crítica foi $(4,3; 5,1$ e $6,0 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ss}})$ para $30, 40$ e 50°C , respectivamente. Os valores de X_c para a velocidade do ar de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ ficaram em torno de $6,0 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ss}}$.

Para o conteúdo de umidade menor do que $5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ss}}$, obteve-se um aumento acentuado da massa específica do filme de quitosana, aproximando-se da massa específica do constituinte quitosana ($1,55 \text{ g cm}^{-3}$). A massa específica do filme seco foi de $1,39 \text{ g cm}^{-3}$ e a porosidade ($\sim 11\%$). A variação da espessura apresentou comportamento linear com a umidade do filme durante a secagem ($R^2 > 99\%$), e o volume de encolhimento do filme foi próximo ao volume de água evaporada. A espessura do filme seco foi em torno de $0,095 \text{ mm}$.

O Bi_m da 1ª fase decrescente foi menor que 30 para todas condições sendo o processo controlado pela convecção. A partir da umidade de transição (X_t), os valores foram

de Bi_m maior do que 30, com o processo sendo dominado pela difusão interna. Para esta fase os valores da difusividade efetiva média variaram de $1,55 \times 10^{-12}$ a $3,59 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Confirmou-se efeito da resistência externa ao transporte de umidade para velocidades do ar menor do que 1 m s^{-1} , resultando em valores de D_{ef} menores do que os obtidos pela analogia ao modelo Fickiano.

Observou-se que o aumento da velocidade do ar para $0,9 \text{ m s}^{-1}$ não ocasionou diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores de RT, A(%) e PVA dos filmes de quitosana-glicerol para cada temperatura. Esses resultados indicam que o tempo de secagem pode ser reduzido com o aumento da velocidade do ar, sem que ocorram alterações das propriedades dos filmes. A temperatura de 40°C apresentou os picos maiores para uma mesma distância basal quando comparada a temperatura de 50°C , e a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo menor disponibilidade do glicerol nestas condições.

Baseado nos resultados sugere-se que os filmes sejam secos a temperaturas de 40 ou 50°C e var de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ possibilitando menor tempo de secagem, sem que ocorram alterações nas propriedades dos filmes (RT, A e PVA).

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguintes sugestões são apresentadas para a continuidade do presente estudo:

- Verificar a influência das características da quitosana no comportamento das isotermas de sorção, como a variação do grau de desacetilação e da massa molar, interação quitosana-plastificante.

- Verificar a possibilidade de aumento de velocidade sobre a placa de amostra na secagem convectiva dos filmes de quitosana sem que ocorra arraste da solução. Testar a possibilidade de evaporar parte do solvente preliminarmente, e após realizar a secagem convectiva em camada delgada iniciando próximo da fase decrescente.

-Verificar influência da interação quitosana-plastificante na cinética de secagem dos filmes.

- Realizar a modelagem físico-matemática do processo de transferência de massa para a secagem dos filmes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, A. R.; SANNI, I.; AWONORIN, S.; DANIEL, I., KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of food Science and Technology**, v. 42, p. 448-452, 2007.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Drying kinetics of rough rice grain. **Journal of Food Technology**, v. 17, p. 679-689, 1982.

AIDER M. Aplicação de quitosana para a produção de filmes à base de bioativo e potencial na indústria de alimentos: Review. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, p. 837-842, 2010.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ANDERSON, R.B. Modifications of the Brunauer, Emmet and Teller equation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, p. 686-691, 1946.

APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S.G. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic consideration. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 475-477, 1990.

ARGYROPOULOS, A.; ALEX, R. B.; KOHLER, R.; MÜLLER, J. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, p. 324-331, 2012.

ARSLAN, N., TOGRUL, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in chamber under controlled humidity and thermodynamics approach. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p.133-145, 2005.

ASSIS, O. B. G.;SILVA, da V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003

ASTM. (2000a). **Standard methods of water vapor transmission of materials.Método: E00996-00**. In: ASTM annual book of ASTM standards (p. 907-914). Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

ASTM. (2000b). **Standard test methods for tensile properties on thinplastic sheeting.Método: D00882-00**. In: ASTM annual book of ASTM standarts (p. 160-168).Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

AZEVEDO, E.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**, 2. ed. [S.I.]: IST PRESS, 2013.

BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leite deslizante e escoamento cruzados. **Secagem de sementes de soja**. In: Tópicos Especiais em Sistemas Particulados, São Carlos: ed. UFSCar, 1998.

BATISTA, L. de M. **Secagem de Quitosana obtida a partir de resíduos de camarão: análise da cinética de secagem considerando o encolhimento**. 2004. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.

BATISTA, L. M.; DA ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 127–132, 2007.

BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405–415, 1996.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 1969.

BONNER, I. J.; KENNEY, K. L. Moisture sorption characteristics and modeling of energy sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench). **Journal of Stored Products Research**, v.52, p.128-136, 2013.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TROLLER, E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e aplicações da quitosana. **Revista de Processos Químicos**, 2007.

CHARM, S. E. **The fundamentals of food engineering**. 2nd ed. [S.I.]: THE AVI PUBLISHING COMPANY, 1971.

CHEN, R. H., HWA, H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 353-358, 1996.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. **Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part-1^a**. [S.I.:s.n.], 1978.

CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUMDAR, A. **Advances in Drying**. Washington/ New York/ London: Ed. Hemisphere Publishing Corporation, v.3, p. 73-102, 1983.

CHO, S. Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel Wissenschaft und Technology**, v. 35, p.151-157, 2002.

CHOUHDURY, D.; SAHU, J. K.; SHARMA, G. D. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispatus*) shoots. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 211-216, 2011.

COSTA SILVA, H. S. R.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776-785, 2006.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: ENGLAND: CLAREDON PRESS, 1975.

DAMODARAM, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos**. 4. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2010. 900p.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRA, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349, 2009.

DOTTO, G. L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 99f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, p. 2324-2332, 2014.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT-Food Science Technology**, v. 44, p. 1786-1792, 2011.

EVERETT, D. H.; WHITTON, W. I. A general approach to hysteresis. **Transactions of the Faraday Society**, v. 48, p. 749-757, 1952.

FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to food and grain. In: MUJUMDAR, A. **Advances in Drying**. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, p. 119-154, 1980.

GÁL, S. The need for, and practical applications of, sorption data. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, B.; MEFFERT, H. F. Th.; SPIESS, W.E. - L.; VOS, G. **Physical properties of foods**. Applied Science Publishers, p.13-25, 1983.

GÁMIZ-GONZÁLEZ, M. A.; PISKIN, A. E.; PANDIS, C.; CHATZIMANOLIS MOUSTAKAS, C.; KYRITSIS, A.; MARÍ, B.; GÓMEZ RIBELLES, J. L.; VIDAURRE, A. Determining the influence of N-acetylation on water sorption in chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 110-116, 2015.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations**, 3rd ed. New Jersey: INC. PRENTICE HALL, 1993.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 809-812, 2001.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380–386, 2006.

HANSMANN, P. E. **Secagem de pasta de vegetais em camada delgada utilizando secador de bandeja com condicionamento do ar através de bomba de calor**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, FURG, Rio Grande, 2012.

HERNÁNDEZ, J. A ; PAVÓN, G.; GARCÍA, M. A. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food – drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, n. 45, p. 1 – 10, 2000.

HILL, T. L. Statistical mechanics of adsorption. V. Thermodynamics and heat of adsorption. **Journal of Chemical Physics**, v. 17, p. 520–535, 1949.

HILL, T. L., EMMETT, P. H., AND JOYNER, L. G. Calculation of thermodynamic functions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: nitrogen on graphon. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, p. 5102–5107, 1951.

IGLESIAS, O.; GARCIA, A.; ROQUES, M.; BUENO, J. L. Drying of water gels: determination of the characteristic curve of agar-agar. **Drying Technology**, v. 3, n. 11, p. 571 - 587, 1993.

ILES, A.; MARTIN, A.N. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 45, p. 38-49, 2013.

JAYAS, D. S.; CENKOWSKI, S.; PABIS, S.; MEIOR, W. E. Review of thin layer drying and wetting equations. **Drying Technology**, v.9, n. 3, p. 551-588, 1991.

KABLAN, T.; CLEMENT, Y. Y.; FRANÇOISE, K. A.; MATHIAS, O. K. Determination and modeling of moisture sorption isotherms of chitosan and chitin. **Acta Chimica Slovenica**, v. 55, p. 677–682, 2008.

KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, D. G. Hygrothermal and quality properties applicable to drying data sources and measurement techniques. **Drying Technology**, v. 14, p. 1403-1418, 1996.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 37, p. 429-438, 2004.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 413-421, 2007.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. New York: PERGAMON PRESS, 1972. 358p.

KILPATRICK, P. W.; LOWE, E.; VAN ARSDEL, W. B. Tunnel dehydration for fruits and vegetables. In: VanArsdel, W. B. **Advances in Food Research**. New York: Academic Press, v. 4, p. 313-371, 1955.

KING, C. J. Rates of moisture sorption and desorption in porous dried foodstuffs. **Food Technology**, v. 2, n.4, p.165-171, 1968.

KIRANOUDIS, C. T.; TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some fruits. **Drying Technology**, v. 15, p. 1399-1418, 1997.

KUBOTA, N.; TASTUMOTO, N.; SANO, T.; TOYA, K.; **Carbohydrate Research**, v. 324, p.268, 2000.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B.; Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394-402, 2005.

LECETA, I.; URANGA, J.; ARANA, P.; CABEZUDO, S.; CABA, de la K.; GUERREO, P. Valorisation of fishery industry wastes to manufacture sustainable packaging films: modelling moisture-sorption behavior. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 36-42, 2015.

LEFFLER, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implication for organics chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1955.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solids materials. **The Journal of I.&E.Ch.**, v. 13, n. 5, p.427-432, 1921.

LIM, L. T.; MINE, Y.; TUNG, M. A. Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature, and glycerol content. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 4, p. 616-622, 1999.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 109-119, 1996.

MALI, S.; GROSSMANN, V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curva de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. Transport properties in the drying of solids in **Handbook of Industrial Drying**, 2nd ed., New York: MARCEL DEKKER, 1995.

MAROUSIS, S. N.; KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G. D. Effect of sugars on the water diffusivity in hydrated granular starches. **Journal of Food Science**, v. 54, p. 1496, 1989.

- MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **LWT - Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.39, n.3, p. 292-301, 2006.
- MARTÍNEZ-LAS HERAS, R.; HEREDIA, A.; CASTELLÓ, M. L.; ANDRÉS, A. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves **Food Bioscience**, v. 7, p. 88-94, 2014.
- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 220-227, 2012.
- MARTINS, P. C.; PORTO, P. S. S.; PINTO, L. A. A. Estudo das propriedades físicas e de transporte na secagem de cebola (*allium cepa* l.) em camada delgada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p.319-326, 2004.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157-165, 2003.
- MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA-MPA(2011). **Boletim estatístico da pesca e aquicultura 2011**. Disponível em:http://www.mpa.gov.br/images/Docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%20MPA%202011FINAL.pdf. Acesso em: 10 de jun.2016.
- MORAES, J. O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**. 2013. 177f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- MORAES, J. O.; RESZKA, A.; LAURINDO, J. B. Espalhamento e secagem de filme de amido-glicerol-fibra preparado por “tape-casting”. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.49, n.2, p.136-143, 2014.
- MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 800-808, 2013.
- MOREIRA, M. F. P. **Secagem de Gel Ágar**. 2000. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; SILVA, C.; PRIETO, D. M.; SOUSA, A. M. M.; HILLIOU, L.; GONÇALVES, M. P. Drying kinetics of biofilms obtained from chestnut starch and carrageenan with and without glycerol. **Drying Technology**, v. 29, p. 1058–1065, 2011.
- MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

MOURA, C. M. **Estudo do processo de produção de quitosana e seu uso na obtenção de filmes biopoliméricos**. 2012. 257f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

MOURA, J. M. **Avaliação da hidrólise alcalina da quitina e elaboração de filmes de quitosana para aplicação na adsorção do corante têxtil reativo preto 5**. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal of Polymer and the Environment**, 2015.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**, 3rd ed. [S.I.]: CRC PRESS, 2006.

MÜLLER, C.; LAURINDO, J.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p.1328–1333, 2009.

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin enzymology**, Atec: GROTTAMMARE, 2001.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.16, n.1, p.93-127, 2014.

PINTO, L. A. A. **Cinética de secagem de filés de peixe: uso de um modelo difusivo com variação de volume**. 1996.154f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

PINTO, L. A.A.; TOBINAGA, S. Diffusive model with shrinkage in the thin layer drying of fish muscles. **Drying Technology**, v. 24, p. 509-516, 2006.

PRATES, M. F. O.; ASCHERI, D. P. R. Secagem de soluções filmogênicas de amido de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpumst. hil.*) e propriedades físicas dos filmes em função do plastificante e da temperatura. **Boletim do CEPPA**, v. 28, n. 2, p. 187-204, 2010.

REGE, P. R.; GARMISE, R. J.; BLOCK, L. H. Spray-dried chitinosans Part I: preparation and characterization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 252, p. 41-51, 2003.

REIS, R.C. Drying of yam starch (*Discorea ssp.*) and glycerol filmogenic solutions at different temperatures. **LWT- Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 651–656, 2013.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 84-91, 1998.

RIZVI, S. S. H. **Thermodynamic properties of foods in dehydration, engineering properties of foods**. New York: MARCEL DEKKER INC., 1986.

ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption properties of chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 415–420, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids – principles, methodology and applications**. London: ACADEMIC PRESS, 1999.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 250-255, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. CETEA/ITAL, Campinas, 2002.

SHARMA, P.; SINGH, R. R. B.; SINGH, A. K.; PATEL, A. A.; PATIL, G. R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix. **Food Science and Technology**, v. 42, 441–445, 2009.

SHIGEMASA, Y.; USUI, H.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; OKAMOTO, Y.; MINAMI, S.; SASHINA, H. **Carbohydrate Polymer**, v. 39, p. 237, 1999.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLO, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v.80, p. 1293–1301, 2007.

SINGH, R. R. B.; RAO, K. H.; ANJANEYULU, A. S. R.; PATIL, G. R. Moisture sorption properties of smoked chicken sausages from spent hen meat. **Food Research International**, v.34, p. 143–148, 2001.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A.; Thermodynamic study of water sorption and water barrier properties of nanocomposite films based on brea gum. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 144–148, 2015.

SORMOLI, M. E.; LANGRISH, T, A, G. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 875 – 882, 2015.

SOUZA, S. M. A.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Propriedades físicas de filmes comestíveis a base de proteínas miofibrilares de carne bovina. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 1, p. 283-296, 2012.

STRUMILLO, C. Z.; KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. In Hughes, **Research topics in chemical engineering**, v.3, 1986.

SUPPAKUL, P.; CHALERNSOOK, B.; RATISUTHAWAT, B.; PRAPASITTHI, S.; MUNCHUKANGWAN, N., Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing antiplasticizing effects. **LWT-Food Science and Technology**, v. 50, p. 290-297, 2013.

TAITANO, L. Z.; SINGH, R. P.; LEE, J. H.; KONG, F. Thermodynamic analysis of moisture adsorption isotherms of raw and blanched almonds. **Journal of Food Process Engineering**, 2011.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 392-400, 2013.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A.; ANDRADE, C. T. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. [S.I.:s.n.] Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47014114>. Acesso em: 7 de out. 2014.

TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 327-335, 1991.

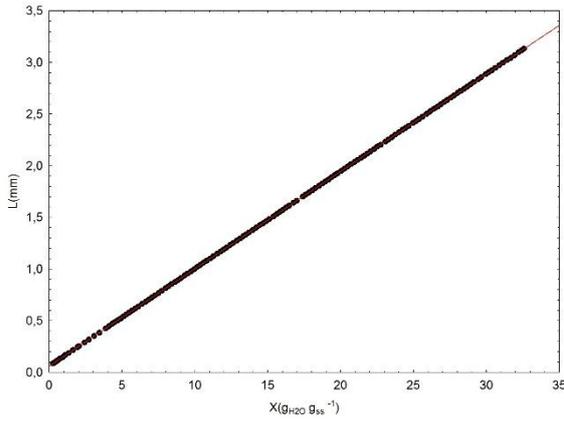
WESKA, R. F., MOURA, J. M., BATISTA, L. M., RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of desacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p.749-753, 2007.

YOGENDRARAJAH, P.; SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; DE SAEGER, S.; DE MEULENAER, B. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 177-188, 2015.

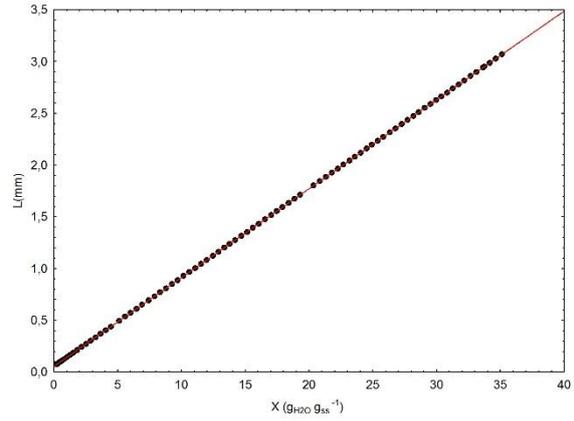
ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 335-342, 2011.

APÊNDICES

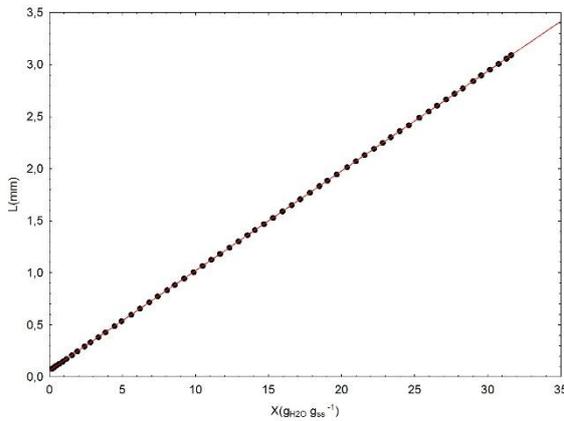
APÊNDICE A: – Espessura do filme de quitosana-glicerol em função da umidade na velocidade do ar de $0,3 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (a), 40°C (b) e 50°C (c), e na velocidade de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ para 30°C (d), 40°C (e) e 50°C (f).



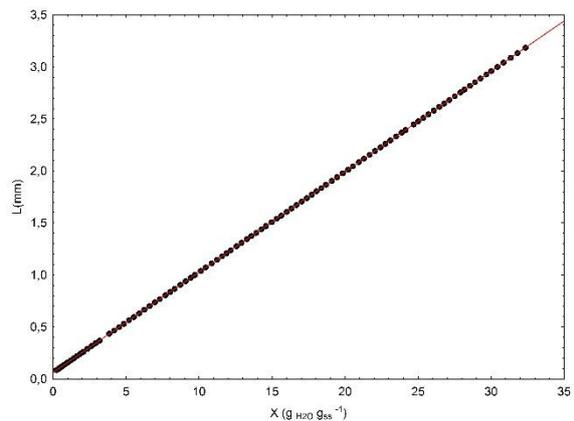
(a)



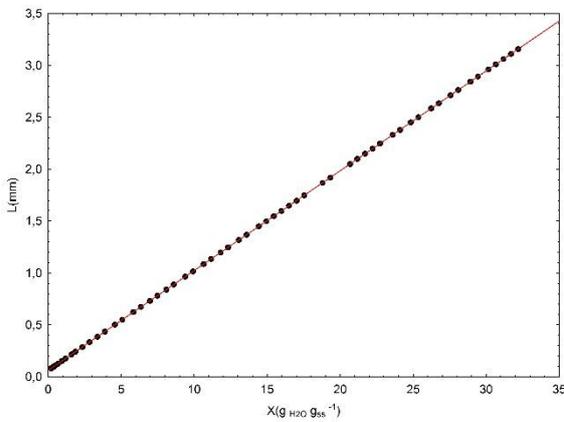
(b)



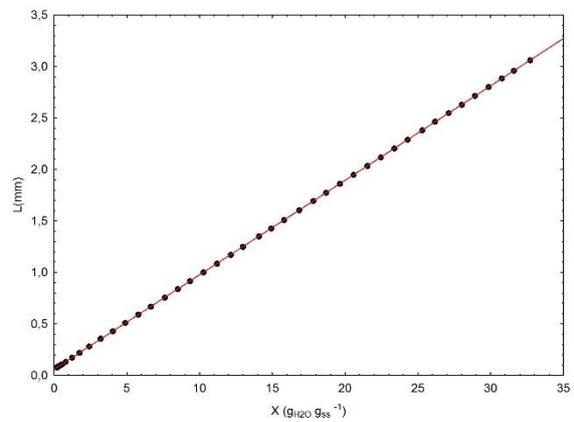
(c)



(d)

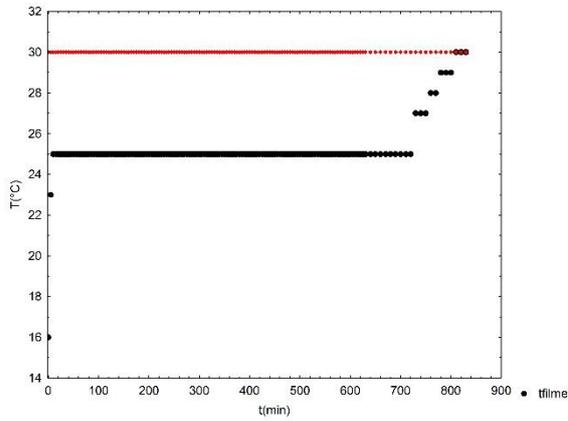


(e)

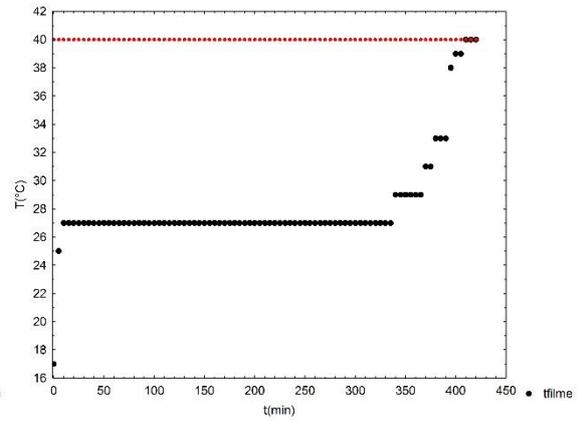


(f)

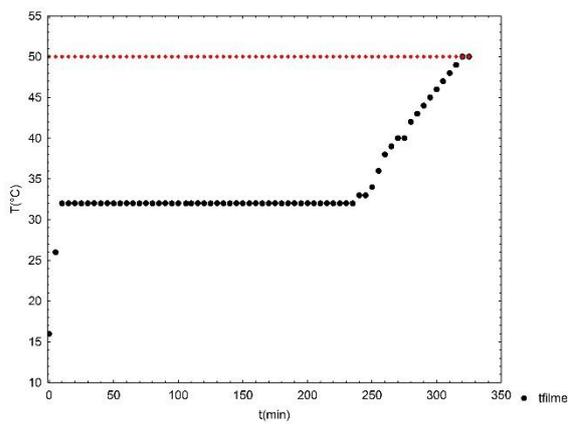
APÊNDICE B: Gráfico da evolução das temperaturas do filme e do ar (T_b s) durante a secagem (a) 30°C - $0,3 \text{ m s}^{-1}$, (b) 40°C - $0,3 \text{ m s}^{-1}$, (c) 50°C - $0,3 \text{ m s}^{-1}$, (d) 30°C - $0,9 \text{ m s}^{-1}$, (e) 40°C - $0,9 \text{ m s}^{-1}$ e (f) 50°C - $0,9 \text{ m s}^{-1}$.



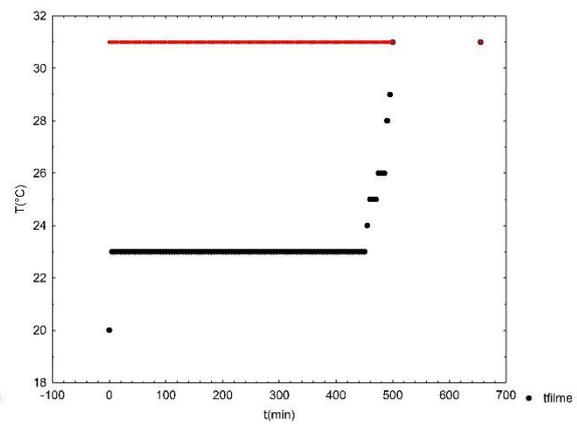
(a)



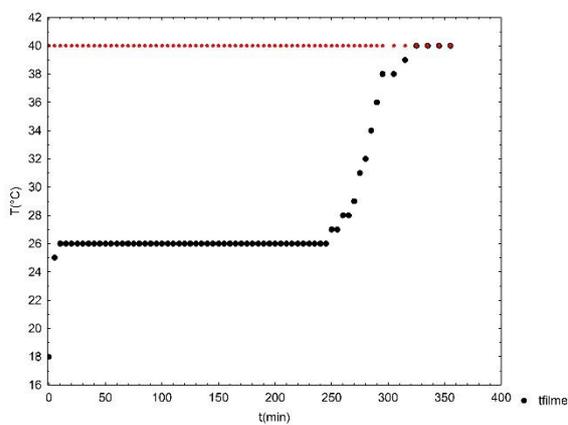
(b)



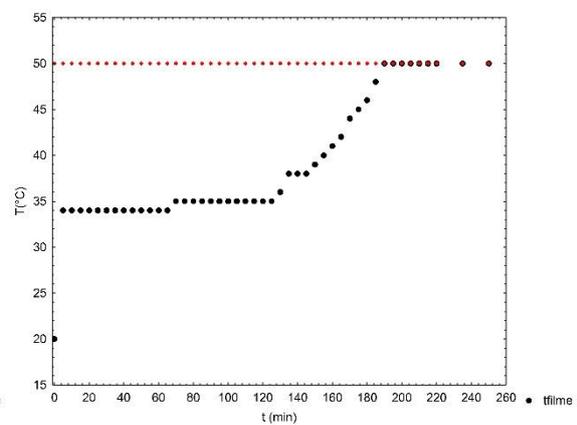
(c)



(d)



(e)



(f)

APÊNDICE C: Imagem fotográfica do filme de quitosana-glicerol obtido na condição de $0,9 \text{ m s}^{-1}$ e 40°C .

