UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

PROPRIEDADES MECÂNICAS E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DE FILMES DE QUITOSANA SECOS EM CONDIÇÕES DE AR CONTROLADAS UTILIZANDO BOMBA DE CALOR.

PROF. DO ENS. DE 2° GRAU PAULO EDUARDO HANSMANN

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

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

RIO GRANDE, RS

2017

H249p Hansmann, Paulo Eduardo.
Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes de quitosana secos em condições de ar controladas utilizando bomba de calor / Paulo Eduardo Hansmann. – 2017.
90 f.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2017.
Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

1. Biopolímeros 2. Quitosana 3. Secagem de filme 4. Bombas de calor I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Título.

CDU 66.0

Catalogação na fonte: Bibliotecária Claudia Maria Gomes da Cunha CRB10/1942

APROVAÇÃO

Tese defendida por Paulo Eduardo Hansmann e aprovada em 30 de agosto de 2017, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG.

Profa. Dra. Catarina Motta de Moura – UNIPAMPA

Prof. Dra. Carlos André Veiga Burkert – FURG

Prof. Dr. Tito R. Sant' Anna Cadaval Junior – FURG

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles, professores, colegas, amigos, técnicos e funcionários, que estiveram ao meu lado durante essa jornada, hora pelo simples convívio ou que por vezes tiveram paciência, consideração e compreensão para ouvir meus anseios ajudando de alguma forma a solucioná-los , expresso meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Pinto , meu orientador durante o mestrado e o doutorado , pessoa de admirável caráter e benevolência, sempre disposto a intervir por seus alunos, gostaria de expressar minha admiração e gratidão .

Não poderia deixar de fazer uma especial referência assim como também um agradecimento ao Jaques Rizzi "in memoriam" pela cordialidade e amizade demonstradas durante o tempo que trabalhamos juntos nessa Escola.

"O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existência. Não se pode deixar de ficar admirado quando contempla os mistérios da eternidade, da vida, da maravilhosa estrutura da realidade. Basta que se busque compreender um pouco desse mistério a cada dia. Nunca perca a curiosidade… Não pare de se maravilhar."

Albert Einsten

RESUMO

Devido ao forte impacto negativo causado pelo acúmulo dos plásticos convencionais nas últimas décadas, busca-se cada vez mais alternativas para a produção de embalagens que apresentem sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, os filmes biopoliméricos de quitosana, surgem como uma opção para embalagens biodegradáveis além da opção adicional de gerenciamento de resíduos, pois trata-se de um biopolímero obtido de resíduos de crustáceos como o camarão. Devido principalmente as propriedades antifúngicas e antibacterianas da quitosana, este biopolímero apresenta um potencial para ser aplicado sobre superfícies cortadas ou sobre frutos com alta taxa de maturação pós-colheita. A técnica mais utilizada para produção laboratorial de filmes é denominada casting, que consiste em verter uma suspensão em uma placa pequena (placa de petry, por exemplo) e deixar secar em temperatura ambiente que demanda longo tempo de processo. O ar ambiente possui um elevado teor de umidade (>0,015 kg $kg^{-1}_{ar\ seco}$) sendo, então, necessário utilizar temperaturas de operação mais altas (>50°C) em secadores convencionais para exercer a força motriz responsável pela remoção de umidade do produto. O objetivo deste trabalho foi estudar a secagem de filmes de quitosana em secador bomba de calor com diferentes condições de temperatura e umidade absoluta do ar, avaliando os filmes obtidos quanto suas características a resistência a tração (RT), alongamento (%A), permeabilidade ao vapor de água (PVA), variação da cor, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrofotometria na região do infravermelho (FT-IR). A temperatura exerceu maior influência para as respostas de (A), (PVA) e (ΔE) nos filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor, enquanto que, para a umidade absoluta do ar de secagem, os efeitos principais foram significativos ($p \leq 0,05$) apenas para a resistência a tração (RT). Em relação as superfícies de respostas geradas, observou-se que a uma umidade absoluta do ar de secagem de (15g kg-1 ~ 19% UR), o aumento da temperatura para 50°C provocou um aumento da resistência a tração (RT) dos filmes de quitosana-glicerol, atingindo valores (~ 18 MPa).Para o alongamento, a uma temperatura mais alta (50°C), e umidade do ar de secagem na região central de 10-12 g kg-1 equivalente (~16% UR) obtivemos os maiores valores de alongamento dos filmes de quitosana-glicerol (~40%). Os melhores valores de permeabilidade ao vapor de água (baixa taxa de permeabilidade) foram medidos a temperatura média (~ 40 ° C) a uma faixa de umidade absoluta de 10 g kg-1 (~21% UR).A região central (10 g kg-1) de umidade absoluta forneceu os melhores valores de RT, %A e PVA, com pequena alteração (ΔE) na cor dos filmes. As temperaturas de 40-50°C foram melhores para as propriedades mecânicas (RT e %A), e a região central (40°C) a melhor propriedade de barreira (baixo PVA).O tratamento 4 (10% sorbitol- 40°C - 10g kg-1) produziu filmes mais fortes de quitosana, obtendo-se o maior valor de (RT) de 27,50 MPa em relação aos demais tratamentos (1, 2, 3 e 6), com 95% de significância. Os maiores valores de alongamento de 36, 34 e 37% foram para as concentrações de 10% de glicerol, 10% de sorbitol e 30% de sorbitol, respectivamente. As menores taxas de permeabilidade ao vapor de água, observaram-se nos tratamentos (1 e 4) com a concentração (10% m m-1 glicerol e sorbitol), com os menores valores de (PVA) de 0,97 e 0,98 g mm m-2 kPa-1 dia-1. Definiu-se para a secagem do filme de quitosana em secador bomba de calor, as condições controladas de temperatura e umidade absoluta do ar em (40°C e 10 g kg-1).

Palavras-chave: Secador bomba de calor, Biopolímero, Quitosana.

ABSTRACT

Due to the strong negative impact caused by the accumulation of conventional plastics in the last decades, we are increasingly seeking alternatives for the production of packaging that presents environmental sustainability. In this context, the biopolymer films of chitosan appear as an option for biodegradable packaging in addition to the additional option of waste management, because it is a biopolymer obtained from crustacean residues such as shrimp. Due mainly to the antifungal and antibacterial properties of chitosan, this biopolymer has a potential to be applied on cut surfaces or on fruits with high post-harvest maturation rates. The technique most commonly used for laboratory film production is called casting, which consists in pouring a suspension onto a small plate (petry plate, for example) and allowing to dry at room temperature requiring a long process time. Ambient air has a high moisture content (> 0.015 kg kg^{-1} dry) and it is therefore necessary to use higher operating temperatures (> 50 ° C) in conventional dryers to exert the driving force responsible for the removal of moisture from the product . The objective of this work was to study the drying of chitosan films in a heat pump dryer with different temperature conditions and absolute humidity, evaluating the films obtained as traction resistance (RT), elongation (% A), permeability (PVA), color variation, scanning electron microscopy (SEM) and spectrophotometry in the infrared (FT-IR) region. The temperature exerted a greater influence on the (A), (PVA) and (ΔE) responses on the chitosan-glycerol films in the heat pump dryer, whereas for the absolute humidity of the drying air the main effects were significant ($P \leq 0.05$) only for tensile strength (RT). In relation to the generated response surfaces, it was observed that at an absolute humidity of the drying air of (15g kg -1-17% RH), raising the temperature to 50 ° C caused an increase in tensile strength (RT) Of the chitosan-glycerol films, reaching values (~ 18 MPa). For the elongation, at a higher temperature (50 ° C), and drying air humidity in the central region of 10-12 g kg-1 equivalent (~ 16% RH), we obtained the highest elongation values of chitosan-glycerol films (~ 40%). The best values of water vapor permeability (low permeability rate) were measured at the mean temperature (~ 40 ° C) at an absolute humidity range of 10 g kg -1 (~ 21% RH). G kg-1) of absolute humidity gave the best values of RT,% A and PVA, with small change (ΔE) in the color of the films. Temperatures of 40-50øC were better for mechanical properties (RT and% A), and the central region (40øC) had the best barrier property (low PVA). Treatment 4 (10% sorbitol-40ø C-10g kg-1) produced stronger chitosan films, obtaining the highest value of (RT) of 27.50 MPa in relation to the other treatments (1, 2, 3 and 6), with 95% significance. The highest elongation values of 36, 34 and 37% were for the concentrations of 10% glycerol, 10% sorbitol and 30% sorbitol, respectively. The lowest water vapor permeability rates were observed in the treatments (1 and 4) with the concentration (10% m-1 glycerol and sorbitol), with the lowest PVA values of 0.97 and 0, 98 g mm m-2 kPa -1 day -1. It was defined for the drying of the chitosan film in a heat pump dryer, the controlled conditions of temperature and absolute humidity of air at (40 ° C and 10 g kg-1).

Keywords: Heat pump dryer, Biopolymer, Chitosan.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial completo 3^2 na forma codificada para a realização dos experimentos de secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor..... 41
Tabela 2 - Tratamentos realizados nos filmes de quitosana secos em secador bomba de calor. 41
Tabela 3 - Resultados da matriz do planejamento experimental fatorial para os experimentos de secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor. 45
Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos estatísticos da secagem de filmes de quitosana-glicerol para as respostas RT, A, PVA e ΔE. 49
Tabela 5 - Resultados dos experimentos de secagem do filme de quitosana com diferentes concentrações de glicerol e sorbitol obtidos em secador bomba de calor. 59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química da quitina e quitosana 17
Figura 2 - Estrutura química do sorbitol e glicerol 20
Figura 3 - Esquema de célula utilizada para determinação da permeabilidade ao vapor de água..... 22
Figura 4 - Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão versus deformação. 23
Figura 5 - Diagrama tridimensional de cores 25
Figura 6 - Métodos de transferência de calor durante a secagem de filmes em placa aquecida 28
Figura 7 - Ciclo da bomba de calor 29
Figura 8 - Diagrama temperatura-entropia do ciclo de Carnot reverso 30
Figura 9 - Diagramas temperatura-entropia do ciclo de compressão de vapor 32
Figura 10 - Secagem com bomba de calor 32
Figura 11 - Secador com bomba de calor 33
Figura 12 - Etapas do processo de extração da quitina 36
Figura 13 - Etapas do processo de produção de quitosana 37
Figura 14 - Fotografia do secador com bomba de calor 39
Figura 15 - Vista frontal do equipamento experimental de secagem 39
Figura 16 - Vista superior do equipamento experimental de secagem fluxo paralelo .. 40
Figura 16 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta RT. 46
Figura 17 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta A..... 47
Figura 18 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta PVA..... 47
Figura 19 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta ΔE..... 48

Figura 20 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de resistência a tração (RT). 50
Figura 21 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de alongamento (A). 51
Figura 22 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de permeabilidade ao vapor de água (PVA). 51
Figura 23 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de variação de cor (ΔE). 52
Figura 24 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *RT*. 52
Figura 25 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *A*. 53
Figura 26 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *PVA*. 54
Figura 27 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *ΔE*. 55
Figura 28 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 10% (m m^{-1}) de glicerol. . 61
Figura 29 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 20% (m m^{-1}) de glicerol. . 61
Figura 30 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 30% (m m^{-1}) de glicerol. . 62
Figura 31 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 10% (m m^{-1}) de sorbitol. . 62
Figura 31 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 20% (m m^{-1}) de sorbitol. . 63
Figura 32 - Espectros de FT-IR do filme de filme de quitosana com 30% (m m^{-1}) de sorbitol. 63
Figura 33 - Espectros de FT-IR do pó de quitosana 85% GD. 64
Figura 34 - Micrografia do filme de quitosana com 10% de glicerol. 65
Figura 35 - Micrografia do filme de quitosana com 20% de glicerol. 66
Figura 36 - Micrografia do filme de quitosana com 30% de glicerol. 66
Figura 37 - Micrografia do filme de quitosana com 10% de sorbitol. 67
Figura 38 - Micrografia do filme de quitosana com 20% de sorbitol. 67
Figura 39 - Micrografia do filme de quitosana com 30% de sorbitol 68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2. OBJETIVOS 15

2.1. OBJETIVO GERAL 15

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....15

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

3.1 Quitosana.....16

3.2 Filmes de quitosana 17

3.3 Agentes plastificantes 19

3.5 Propriedades dos Filmes 21

3.6 Propriedades Ópticas 24

3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....25

3.7 Preparação dos filmes biopoliméricos 25

3.8 Secagem de filmes biopoliméricos 26

3.8 Secagem com Bomba de Calor 28

4 MATERIAL E MÉTODOS 36

4.1 EXTRAÇÃO DA QUITINA E QUITOSANA 36

4.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES 38

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 38

4.3.1 Unidade experimental de secagem 38

4.3.2 Delineamento Experimental 40

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA 42

4.4.1 Espessura.....42

4.4.2 Parâmetros de Cor.....42

4.4.3 Propriedades mecânicas (alongamento e resistência a tração) 42

4.4.4 Permeabilidade ao vapor de água 42

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....43

4.4.6. Espectrofotometria na região do infravermelho (FT-IR) 43

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA 44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

5. CONCLUSÃO.....69

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 71

APÊNDICES.....80

APÊNDICE A: – Fotografia do secador bomba de calor. 81

APÊNDICE B: – Fotografia interna do secador bomba de calor. 82

APÊNDICE C: – Fotografia painel controlador do secador bomba de calor.....83

APÊNDICE D: – Fotografia do circuito de força do secador bomba de calor 84

APÊNDICE E: – Fotografia do filme obtido em secador bomba de calor. 86

APÊNDICE F: – Fotografia do ensaio de resistência a tração dos filmes de quitosana. 87

APÊNDICE G: – Fotografia do ensaio de permeabilidade dos filmes de quitosana 88

APÊNDICE H: – Fotografia do termo-higrômetro utilizado para controlar as condições de temperatura e umidade relativa do secador bomba de calor.....89

APÊNDICE I: – Fotografia do banho termostalizado utilizado para controlar as condições de umidade absoluta do secador bomba de calor.....90

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população e da economia mundial tem resultado no crescimento da produção de lixo, cuja composição é, em grande parte, de plásticos derivados do petróleo (LAROTONDA et al., 2004). Em decorrência de uma gama de propriedades interessantes apresentadas pelos plásticos, tais como leveza, inércia química e boa resistência mecânica, entre outras, esses materiais vêm sendo cada vez mais utilizados.

Os plásticos sintéticos são produzidos, principalmente, a partir de fontes não renováveis derivadas do petróleo. Além desse fator, estes materiais petroquímicos levam cerca de 100 a 400 anos para se decompor em meio ambiente gerando acúmulo de resíduos dessa natureza no ambiente. Devido ao forte impacto negativo causado pelos plásticos convencionais, deve-se buscar uma embalagem com sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, os plásticos elaborados a partir de materiais biopoliméricos abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos, pois após seu uso permitem que o material complete o ciclo natutral do carbono (INNOCENTNI-MEI; MARIANI, 2005).

Devido à deterioração microbiana, enormes perdas de alimentos são verificadas durante a estocagem e exposição em prateleiras. Vários meios químicos e físicos tem sido desenvolvidos para amenizar esses fenômenos indesejáveis. O interesse por utilização de películas comestíveis com a finalidade de retardar ou impedir o crescimento de micro-organismos é crescente uma vez que estas podem ter adicionadas na sua constituição uma grande variedade de aditivos, como agentes antimicrobianos com a finalidade de estender o tempo de vida útil dos alimentos. A quitosana é um material que pode ser utilizado para formar biofilmes comestíveis, devido a sua capacidade de formar filmes assim como biodegrabilidade, biocompatibilidade e não toxidade (KUMAR et al., 2004).

A quitosana é um biopolímero produzido a partir da quitina, pois esta, quando sujeita a tratamento em presença de álcalis, produz quitosana com diferenças nos seus principais parâmetros: grau de desacetilação (distribuição dos grupamentos acetil), grau de polimerização e consequentemente, na viscosidade. Estas variações influenciam na solubilidade, reatividade dentre outras propriedades (CHILLO et al., 2008; FERNÁNDEZ-CERVERA et al., 2004; PARK; MARSH; RHIM, 2002).

A quitosana é solúvel em pH próximos ao seu pKa (~ 6,3), formando um polímero catiônico pela protonação dos grupos amino. Quando vertido sobre superfície plana apolar, após a evaporação do solvente, resulta em filmes com razoáveis propriedades mecânicas que têm sido avaliados como potenciais materiais para uso em revestimentos comestíveis de frutos e hortaliças, para a formação de cartilagens e tecidos artificiais, e como membranas de separação ou de complexação de íons de metais tóxicos em meio aquoso (BRITTO; CAMPANA FILHO; ASSIS, 2005; NETTLES; ELDER; GILBERT, 2002). Uma alternativa utilizada na produção de materiais poliméricos, que visa o aprimoramento das propriedades mecânicas, é a adição de agentes plastificantes. Tais compostos, de baixa massa molar em comparação às macromoléculas poliméricas, têm, em geral, a capacidade de formar ligações intermoleculares, diminuindo, muitas vezes, a rigidez organizacional das cadeias poliméricas (microestrutura). Os polióis (sorbitol, glicerol, polietilenoglicol) são compostos utilizados com tal fim (BARRETO, 2003).

A técnica de secagem é provavelmente a mais antiga e o método mais importante de preservação de alimentos. Para secadores convencionais de bandeja, que utilizam o ar ambiente para remover a água livre do produto, torna-se inviável atingir a umidade comercial do mesmo utilizando a operação de secagem em temperaturas inferiores a 50°C. Isto se deve ao fato de que em diferentes regiões do Brasil e estações climáticas, o ar ambiente possui um elevado teor de umidade (>0,015 kg $kg^{-1}_{ar\ seco}$) sendo, então, necessário utilizar temperaturas de operação mais altas (>50°C) para obter um gradiente de pressão de vapor d'água entre o interior do sólido e a corrente do ar de secagem, suficiente para exercer a força motriz responsável pela remoção de umidade do produto. Isso diminui a qualidade do produto desidratado, não sendo interessante produtivamente. Por esse motivo, justifica-se o uso da técnica de secagem em camada delgada com condições controladas do ar utilizando bomba de calor para os filmes de quitosana, a fim de minimizar alterações nas propriedades mecânicas, físico-químicas, térmicas e morfológicas do produto desidratado.

O secador com bomba de calor utilizado no estudo foi construído para proporcionar condições de temperatura do ar de secagem variando entre 5 a 80°C, velocidade do ar entre 0,5 a 4 m/s e umidade absoluta do ar a partir de 1g/kg $_{ar\ seco}$. Como trata-se de um secador para avaliar as condições de secagem, não foi contemplada a parte energética. Considerando os fatores anteriormente mencionados, o presente trabalho busca colaborar com estudos na área de filmes biopoliméricos, pela contribuição na elucidação do comportamento destes filmes quando elaborados sob diferentes condições de secagem.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a secagem de filmes de quitosana em secador bomba de calor com diferentes condições de temperatura e umidade absoluta do ar, avaliando os filmes obtidos quanto suas características a permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência a tração (RT), alongamento (%A), variação da cor, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrofotometria na região do infravermelho (FT-IR).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair quitina a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) e produzir quitosana;
- Preparar os filmes biopoliméricos com as amostras de quitosana, e avaliar a influência da etapa de secagem dos filmes em secador bomba de calor, através das propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e características de cor;
-Analisar as influências da temperatura do ar de secagem e da umidade absoluta do ar na etapa de secagem dos filmes de quitosana com plastificante glicerol, através de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Respostas;
- Avaliar através de tratamentos com diferentes concentrações os plastificantes (sorbitol e glicerol) nos filmes de quitosana obtidos em secador com bomba de calor através de análises físicas, mecânicas, morfológicas e de grupamentos funcionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Quitosana

A quitosana é um amino polissacarídeo, derivado do processo de desacetilação da quitina, que constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos (ASSIS; SILVA, 2003)

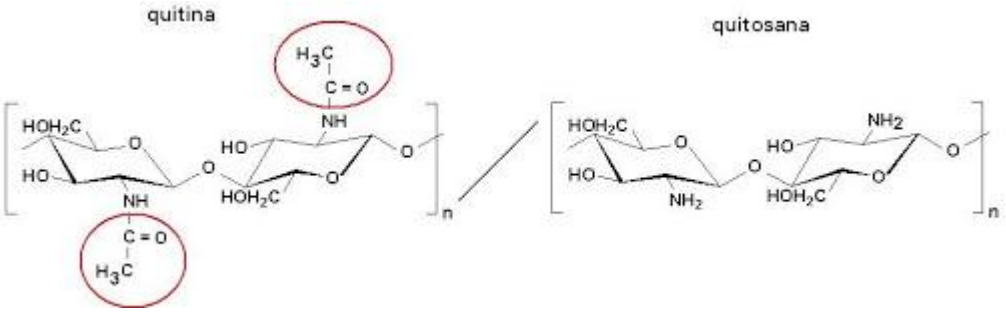
Normalmente o isolamento da quitina a partir de resíduos de crustáceos consiste na desmineralização, desproteinização, e desodorização. Diferentes substâncias ácidas, como HCl, HNO_3, H_2SO_3, HCOOH e H_3CCOOH, podem ser utilizadas na etapa de desmineralização. No entanto, a extração normalmente é realizada com ácido clorídrico diluído (1 a 8%) à temperatura ambiente por 1 a 3 h (NO et al., 2007)

As demais etapas de remoção das proteínas podem ser alcançadas por tratamentos com soluções aquosas de diferentes bases, como NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, KOH, K_2CO_3, Ca(OH)2, mas o emprego de NaOH (0,01 a 0,1 kg L^{-1}) e de temperaturas relativamente elevadas (65 a 100ºC) é a prática mais comum. A remoção dos pigmentos, pode ser realizada por extração com solventes, sendo que etanol e acetona são os mais empregados, ou por branqueamento, com $KMnO_4$, NaOCl ou H_2O_2 (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Quimicamente, a quitosana é um polímero β-(1-4)-D-glucosamina em que ocorreu parcialmente a substituição do grupo acetamino na posição 2 da quitina, resultando em um grupo amínico livre conforme Figura 1.

Enquanto a quitina é inerte e insolúvel, a quitosana é reativa e solúvel em ácidos fracos, podendo ser caracterizada como um polieletrólito catiônico. A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado. As variações nos métodos de preparação da quitosana resultam em diferenças no grau de desacetilação, na distribuição dos grupamentos acetil, na viscosidade e na massa molar, ou grau de polimerização (BERGER et al., 2005; CHEN e HWA, 1996).

Figura 1- Estrutura química da quitina e quitosana



A quitosana é solúvel em meios aquosos ácidos de pH < 6,5 e se dissolvida possui alta carga positiva sobre os grupos –NH3+. Adere a superfícies carregadas negativamente, agrega-se com compostos polianiônicos, e quela íons de metal pesado. Tanto a solubilidade em soluções ácidas quanto à agregação com poliânions atribuem propriedades excelentes a quitosana na forma de gel (DENG et al., 2007).

Devido a estas variações, a quitosana têm sido aplicada em diversas áreas, desde atuante como meio complexante de íons metálicos, agente floculante e adsorvente de corantes como também, agente ativo no emagrecimento humano por sua interação com gorduras. Devido as propriedades de fácil formação de géis, têm-se estudado nas últimas décadas a capacidade filmogênica e as propriedades mecânicas dos filmes de quitosana.

3.2 Filmes de quitosana

Algumas possíveis propriedades funcionais dos filmes incluem: retardar a migração de umidade, o transporte de gases (O2, CO2), a migração de óleos e gorduras, oferecer uma integridade estrutural adicional aos alimentos, podendo também reter compostos aromáticos e carregar aditivos alimentícios ou componentes com atividade antibacteriana ou antifúngica, com liberação controlada sobre o produto onde foi aplicado (SOBRAL; SANTOS; GARCIA 2005).

Quitina e quitosana têm grande aplicação na formulação de géis. São utilizados também como agentes retentores de gases, na produção de certos alimentos (queijos, sorvetes), proporcionando-lhes maiores estabilidades (HANAWA; ET, 1991; OBARA, 1991); como

substituto de gordura em produtos cárneos (DAMIAN, 2005); na preparação de biofilmes, os quais, quando aplicados para recobrir maçãs, por exemplo, aumentam o brilho e a vida de prateleira destes frutos (YAMANE; TAKADA, 1991).

Chien, Sheu e Yang (2007), trataram fatias de manga com soluções de quitosana, a diferentes concentrações, armazenadas a 6 °C. Não afetaram o gosto natural da manga em fatias e a característica de cor não diferiram das amostras in natura. Além disso, inibiram crescimento de micro-organismos e prolongaram a qualidade e a vida-de-prateleira da manga.

Ovos recobertos com filmes de quitosana tiveram a vida-de-prateleira aumentada em, pelo menos, 3 semanas, comparados aos ovos não-revestidos. Além disso, os filmes de quitosana foram eficientes em reduzir a perda de peso dos ovos revestidos em comparação aos ovos controle. Os consumidores não conseguiram distinguir os ovos revestidos dos ovos controle (BHALE et al., 2003).

As propriedades da quitosana que fazem desta uma eficiente matriz filmogênica são suas propriedades intrínsecas (biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidrofilicidade) e principalmente seu caráter policatiônico em meio ácido e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio (DENG et al., 2007).

A elaboração de filmes envolve um agente formador (macromolécula), para que seja obtida uma matriz com força de coesão e tensão adequada (SHELLHAMMER e RHIM, 2005). Além, de solvente (água, etanol, água/etanol, ácido acético, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc), agente ajustador de pH (soluções alcalinas e ácidas) (DENAVI et al.,2009).

Os filmes de quitosana têm sido normalmente obtidos de maneira bem simples pela técnica “casting”: o polímero é dissolvido em meio apropriado e vertido sobre uma superfície plana, deixada em repouso até que haja evaporação do solvente e o filme removido por destacamento. A massa de sólidos secos da macromolécula utilizada assim como seu aditivo deve ser constante, e para isso padroniza-se o volume de solução filmogênica vertido nos suportes, com a finalidade de se obter uma espessura constante dos filmes biopoliméricos após sua secagem (DENAVI et al., 2009).

Nas últimas décadas, uma série de estudos tem sido publicados caracterizando o uso de quitosana como revestimento protetor de alimentos processados, frutas e legumes. Devido principalmente as propriedades antifúngicas e antibacterianas da quitosana, este biopolímero apresenta um potencial para ser aplicado sobre superfícies cortadas ou sobre frutos com alta taxa de maturação pós-colheita (NO et al., 2002).

Os revestimentos comestíveis sobre alimentos devem apresentar certas peculiaridades como serem invisíveis, terem aderência suficiente para não serem facilmente removidos no manuseio e não introduzirem alterações no gosto.

O principal papel de uma cobertura comestível, no entanto, é atuar como uma barreira à perda de umidade, controlar trocas gasosas e evitar contaminações microbiológicas e químicas. A atmosfera modificada criada pelo revestimento gera um aprisionamento físico do CO_2, e como a permeação de oxigênio (O_2) para seu interior é reduzida, ocorrerá um prolongamento do tempo de maturação.

As quitosanas disponíveis, principalmente no Brasil, são de procedências diversas e apresentam diferentes graus de pureza e densidade molar, além de não seguirem industrialmente um procedimento comum de desacetilação, o que torna os materiais comerciais consideravelmente diferentes entre si. Esse fato dificulta o estabelecimento de um processamento padrão de géis e a obtenção de filmes e revestimentos com características reprodutíveis (ASSIS; ALVES, 2002). De um modo geral, contudo, a quitosana tem sido internacionalmente aceita como material promissor para revestimento de frutas e de alimentos diversos (ASSIS; LEONI, 2003).

3.3 Agentes plastificantes

Um plastificante é uma substância não-volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e que, quando adicionado a outro material, altera suas propriedades físicas e/ou mecânicas. São geralmente moléculas de baixa massa molar, que podem ser adicionados a sistemas poliméricos para diminuir as interações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas, promovendo uma maior flexibilidade (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

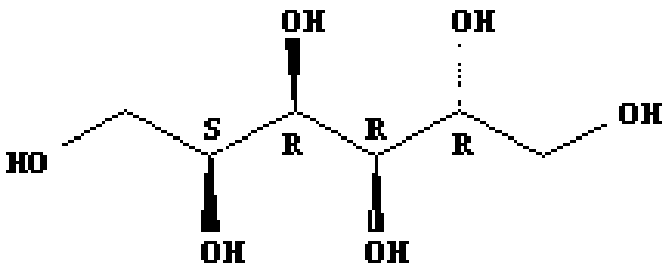
Os plastificantes mais empregados na produção de filmes a base de polissacarídeos são os polióis, tais como o glicerol e o sorbitol, que possuem boa interação com o polímero devido a sua estrutura e seu caráter hidrofílico (JONGJAREONRAK et al., 2006).

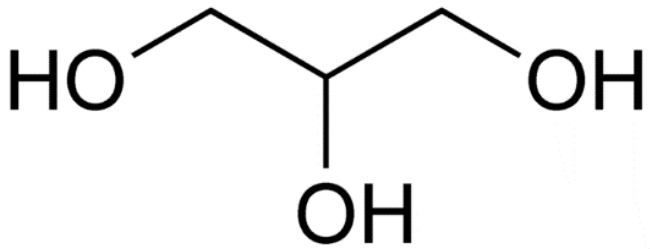
O plastificante deverá ser compatível e miscível com o polímero de escolha, o que implica numa similaridade nas forças intermoleculares nos dois componentes. A eficiência do plastificante poderá ser definida, além da redução da transição vítrea, pelas propriedades mecânicas do filme ou pela massa molar do plastificante propriamente dito (CANEVAROLO, 2002).

Os plastificantes mais utilizados em filmes a base de proteínas e de polissacarídeos são: sorbitol, glicerol, polietilenoglicol, propilenoglicol (GENNADIOS, 2002).

O sorbitol (figura 2) é um plastificante freqüentemente utilizado na preparação de filmes que têm polissacarídeos como matéria-prima. Possui baixa massa molar e contém seis hidroxilas na sua estrutura química. É um açúcar natural derivado de frutas (maçãs, pêras, etc.), mas pode ser sintetizado industrialmente por hidrogenação catalítica (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001; SOBRAL et al., 2001; JONGJAREONRAK et al., 2006).

Figura 2 - Estrutura química do sorbitol e glicerol





Vanin e colaboradores (2005) utilizaram diferentes polióis (glicerol, propilenoglicol, etilenoglicol) e observaram que todos os plastificantes foram compatíveis com o filme de gelatina e que podem ser escolhidos, dependendo das propriedades desejadas. A presença do plastificante influenciou diretamente a temperatura de transição vítrea (Tg), diminuindo seu valor, assim como as propriedades mecânicas, aumentando a porcentagem de elongação dos filmes.

Os plastificantes interagem com a interface do polímero, enfraquecendo as forças intermoleculares, dando maior mobilidade às cadeias formadoras da matriz polimérica e consequentemente, mudando suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (AZEREDO, et al., 2010; MALI et al, 2010).

Geralmente, a concentração de plastificante usado na elaboração de filmes varia de 10 a 60 g/100 g de massa de sólido seco do polímero, dependendo da rigidez desejável no filme (GUILBERT, 1989).

3.5 Propriedades dos Filmes

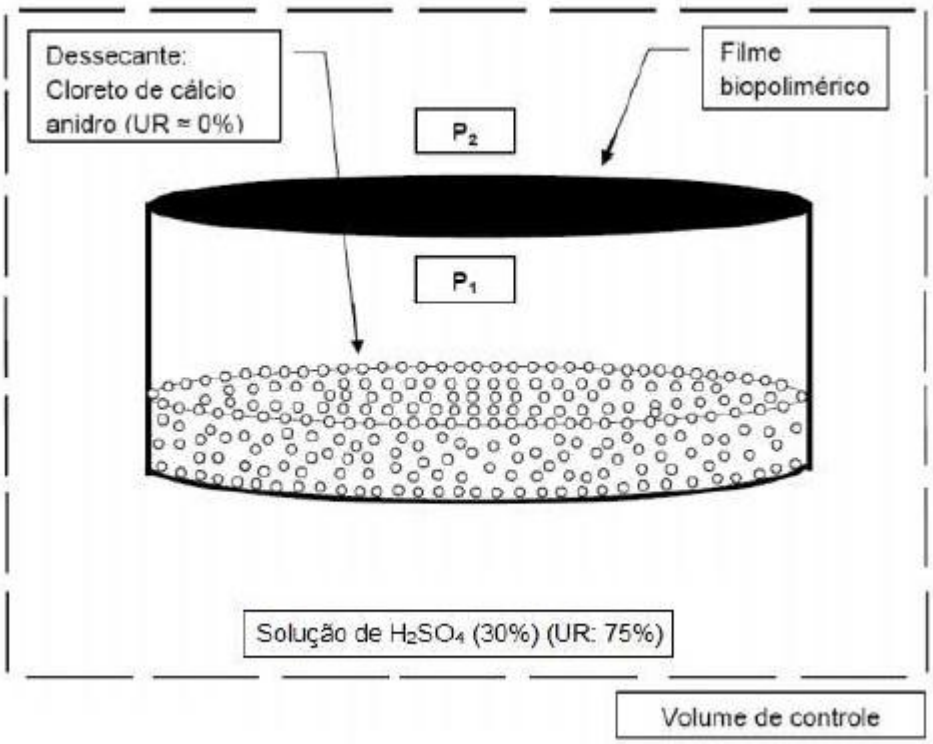
O coeficiente de solubilidade descreve a dissolução do permeante num polímero e o coeficiente de permeabilidade, que consiste na taxa de transporte da molécula do permeante através do polímero, é o resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade (KROCHTA et al., 1994). Fisicamente, portanto, a permeabilidade é o produto da difusividade pela solubilidade de soluto no filme.

A difusão ativada, principal mecanismo para o fluxo de gases e vapor, mostra-se dependente da estrutura do polímero para realizar o transporte do permeante, uma vez que esta afeta diretamente a mobilidade dos segmentos das cadeias. Fatores que alteram a estrutura do polímero, influenciam suas propriedades de transporte de massa.

Diversos fatores podem afetar a permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis, dentre eles destacam-se, a concentração de plastificante, a morfologia dos filmes, as características das moléculas permeantes, as interações entre cadeias poliméricas e o grau de reticulação (KESTER; FENNEMA, 1986).

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, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - Esquema de célula utilizada para determinação da permeabilidade ao vapor de água.



Fonte: Souza (2009b).

Existem dois tipos de forças importantes na obtenção de biofilmes: forças de Adesão (interação entre as moléculas do polímero e o suporte) e forças de Coesão (interação entre as moléculas do polímero). A força de Adesão está relacionada com a resistência à separação do filme ou cobertura no ponto de contato. No que diz respeito à força de Coesão, a mesma está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas, características de certos materiais com alto peso molecular, sendo esta força de fundamental importância no caso de filmes (KESTER;FENNEMA, 1986).

Dentre as propriedades mecânicas dos filmes, têm particular importância as que estão relacionadas à resistência à força de cisalhamento, expressa pela força e deformação na ruptura do filme em diversas condições ambientais, tais como umidade relativa do ambiente e temperatura de acondicionamento dos mesmos (YANG; PAULSON, 2000).

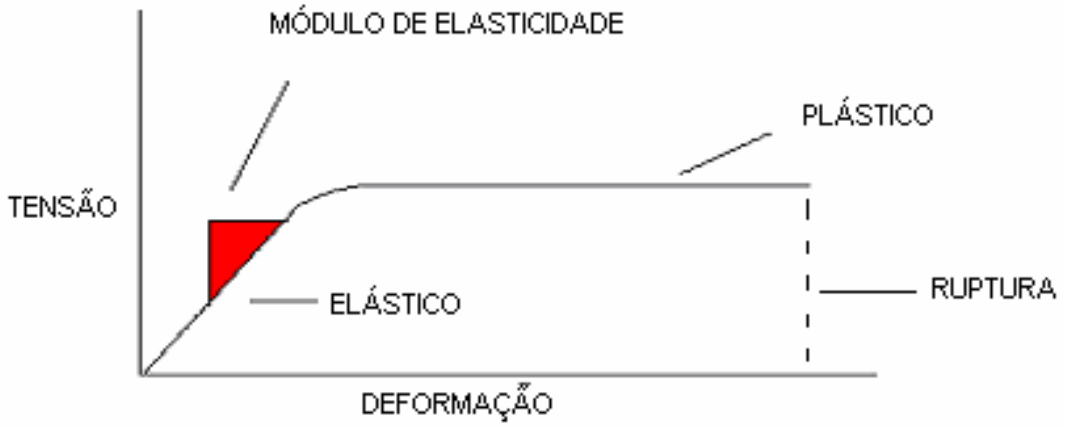
O papel primário do plastificante na obtenção de filmes é melhorar a flexibilidade e diminuir a fragilidade. A adição de plastificante diminui as forças intermoleculares ao longo da cadeia polimérica, aumentando a flexibilidade e tornando o filme mais fácil de se destacar de seu suporte após o espalhamento da solução formadora do filme (YANG; PAULSON, 2000).

De acordo com Barreto (2003), os filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol mais flexíveis foram aqueles que possuíram um maior teor de plastificante, numa mesma umidade relativa do ar. Por outro lado, com o mesmo teor de plastificante, os filmes mais flexíveis foram aqueles que foram mantidos em uma atmosfera com maior umidade relativa do ar.

Dois tipos principais de comportamentos: o elástico e o plástico. Materiais elásticos irão retornar à sua forma original desde que a força seja removida. Materiais plásticos não retomam sua forma. Nestes, o fluxo ocorre semelhantemente a um líquido altamente viscoso. A maioria dos filmes poliméricos sintéticos demonstra uma combinação dos comportamentos elástico e plástico, apresentando comportamento plástico após o limite elástico ter sido excedido. A Figura 6 exemplifica o comportamento de um material viscoelástico sob tensão (WARD; HARDLEY, 1998).

Estruturas poliméricas de cadeia longa são necessárias para produzir matrizes de filmes com apropriado poder coesivo (BANKER, 1966). O poder coesivo do filme é descrito pela estrutura e composição química do produto, natureza do solvente, presença de aditivos e das condições ambientais durante a formação do filme. Com o aumento da coesão estrutural geralmente há redução na flexibilidade, porosidade e permeabilidade para gases, vapor e soluto dos filmes (MAIA; PORTE; SOUZA, 2000).

Figura 4 - Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão versus deformação.



Fonte: (Ward; Hardley, 1998)

As condições ambientais durante a formação dos filmes podem influenciar a coesão. A aplicação de solução formadora de filme em superfície de recebimento quente, produz filme mais coeso. No entanto, excessivas temperaturas, resultando em excessiva taxa de evaporação do solvente, durante a secagem do filme, pode prematuramente imobilizar as moléculas de polímeros destes para unirem-se em um filme contínuo. Tal fato pode acarretar a formação de filme defeituoso, com cavidades ou espessuras não uniformes, aumentando a permeabilidade do filme (BANKER, 1966).

As propriedades mecânicas de embalagens são uma das mais estudadas, pois estão relacionadas diretamente com a sua aplicação. Essas propriedades determinam a resposta às influências mecânicas externas, estando associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura (GONTARD et al., 1994).

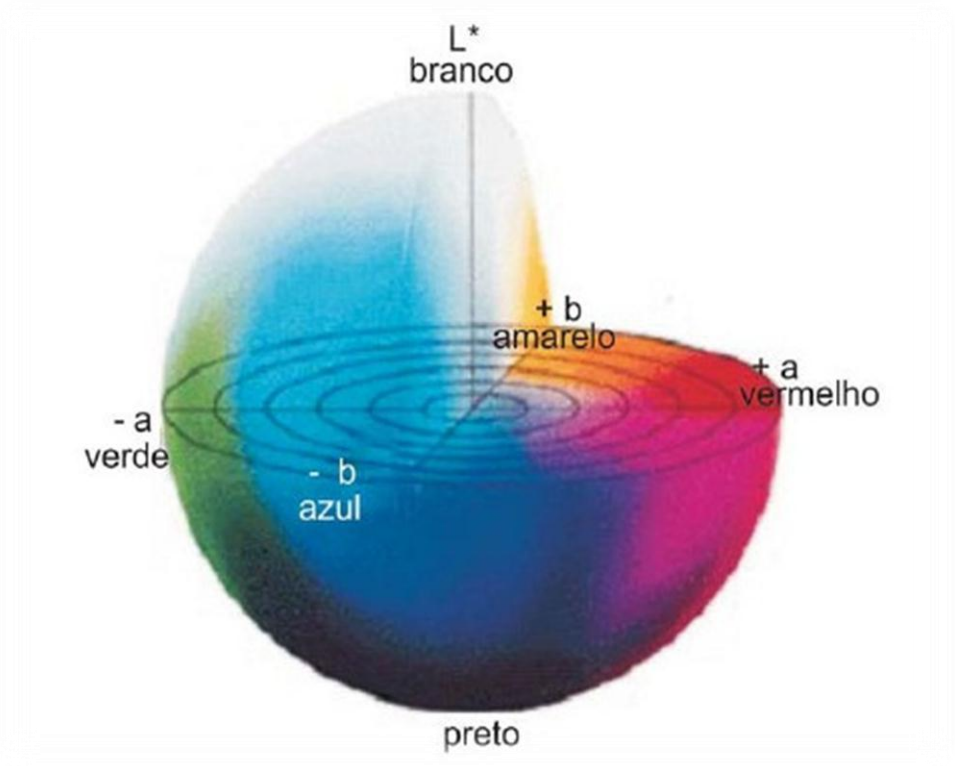
As principais propriedades mecânicas dos filmes biopoliméricos são a resistência à tração e à elongação na ruptura. O módulo de Young também tem sido analisado. A resistência à tração é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. A elongação é a relação percentual entre a elongação do corpo de prova no teste e seu comprimento inicial. O módulo de Young é a relação entre a resistência à tração e à deformação na região elástica, em que a resposta do corpo de prova a elongação é crescente e linearmente proporcional à tração imposta (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

3.6 Propriedades Ópticas

A cor é um atributo de fundamental importância para um produto. A cor é mensurada a partir de um diagrama tridimensional de cores (L-a-b) (Figura X), sendo que L* indica luminosidade, a* cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e b* a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+).

Ocuno et al. (1998) encontraram valores de variação de cor (ΔE) para biofilmes à base de proteínas miofibrilares liofilizadas (PML) de tilápia do Nilo menores que para biofilmes à base de proteínas miofibrilares liofilizadas de carne bovina, em relação ao padrão utilizado. Estes biofilmes foram menos claros que biofilmes feitos à base de ovoalbumina (GENNADIOS, 1996), porém mais claros que filmes feitos com proteínas de soja (KUNTE et al., 1997). Filmes de fécula de mandioca apresentaram maior variação de coro (ΔE =3,35) que filmes de amido de milho (ΔE^* = 3,05) e filmes de fécula de batata (ΔE^* = 3,18) (FERRUA et al., 2005).

Figura 5 - Diagrama tridimensional de cores



Fonte: Silva et al. (2007)

3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilita a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes dos filmes em camadas, estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Além disso, a MEV produz imagens a partir de um feixe de elétrons que varre a superfície de uma amostra, isto é, uma imagem é produzida por feixes de elétrons que são refletidos na superfície da amostra a ser analisada (CALLISTER, 1997).

3.7 Preparação dos filmes biopoliméricos

As técnicas de preparação dos filmes biodegradáveis devem ser preferencialmente de baixo custo principalmente devido ao apelo de sustentabilidade ambiental agregado a estes novos materiais de embalagens.

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).

Segundo Moreira (2011) este modo de preparação de filmes tem sido usado intensivamente nas pesquisas sobre biofilmes, mas apresenta algumas desvantagens, como: i) a dificuldade de incorporação de matérias de naturezas diferentes; ii) problemas de retirada do filme do suporte usado para o casting; iii) dificuldade de aumento de escala (scale-up para a escala industrial) iv) longos tempos de secagem.

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).

3.8 Secagem de filmes biopoliméricos

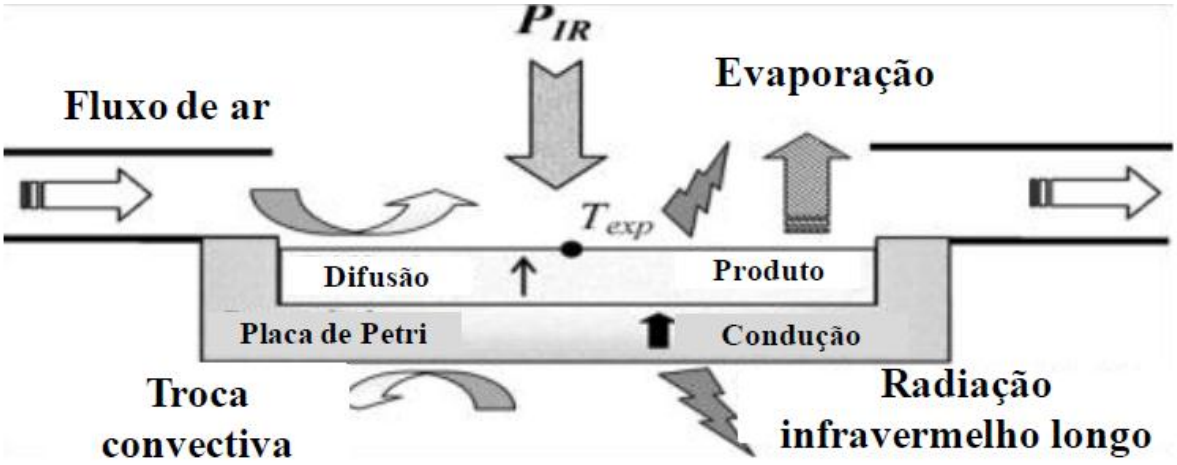
A teoria da secagem baseia-se no diferencial da pressão parcial de vapor de água da superfície do produto com a pressão parcial de vapor do ar de secagem. A umidade contida no sólido exerce uma pressão de vapor que depende de como a água está ligada no sólido, da estrutura do sólido e da temperatura. O ambiente que circunda o sólido possui uma pressão parcial de vapor, que está relacionada à umidade relativa e à temperatura do ar. Na secagem, o sólido irá perder umidade para o ambiente até que à pressão parcial de vapor de água no sólido seja igual a pressão parcial no ambiente (GEANKOPLIS, 1993). Assim, ocorrerá a evaporação do líquido do interior do material para a superfície, e desta para a corrente do fluído de secagem ocorre através dos processos de transferência de calor e de massa envolvidos. Segundo Chirife (1983), estas transferências de calor e massa podem ser por condução, convecção e radiação, e os fatores que as governam são de natureza externa (meio de secagem) e interna (características físicas constitutivas do material).

A correta definição do procedimento de secagem tem-se revelado crucial na obtenção da minimização energética e na garantia da qualidade do produto final (MURUGESAN, THOMAS; CLEALL, 2002). Logo, o conhecimento do conteúdo inicial e final (equilíbrio) de umidade do material, da relação da água com a estrutura sólida e do transporte da água do interior do material até a sua superfície possibilitam fundamentar o fenômeno da secagem (MORAES et al, 2013).

Os fatores que governam a velocidade destes fenômenos de transferência são: pressão de vapor de água do material e do ar de secagem; temperatura e velocidade do ar de secagem; velocidade de difusão da água do material; espessura e superfície do material exposta na secagem; natureza física do sólido; teor de umidade.

Os filmes elaborados por casting, como já mencionado, inicialmente encontram-se na forma de suspensão. A aplicação da suspensão formadora de filme em uma superfície quente pode produzir filmes mais coesos (DENAVI et al, 2009). No entanto, temperaturas demasiadamente altas resultam em altas taxas de evaporação do solvente, o que pode levar à formação de materiais secos e amorfos (vítreos e quebradiços). As elevadas taxas de evaporação também podem causar a formação de filmes defeituosos, com cavidades ou espessuras não uniformes (BANKER, 1966). A transferência de calor durante a secagem pode ser por condução, convecção ou radiação, pela combinação desses métodos, como esquematizado na Figura 6, onde as três formas de transferência de calor são utilizadas.

Figura 6 - Métodos de transferência de calor durante a secagem de filmes em placa aquecida



(Adaptado de Putranto et al., 2010)
Fonte: Moraes (2013)

Alcantara et al. (1998) estudara, os efeitos da taxa de secagem sobre as propriedades dos filmes de proteínas do soro e notaram que as temperaturas mais elevadas de secagem produziram filmes com maiores tensões de ruptura e foram menos extensíveis que os filmes submetidos a baixas temperaturas.

Denavi et al. (2009) estudaram a influência das temperaturas de 33,8 a 76,2°C e das umidades relativas de secagem de 23,8 e 66,2% nas propriedades de filmes de proteína de soja, verificando que a temperatura de secagem mostrou maior influência nas propriedades físicas dos filmes do que as diferentes umidades relativas.

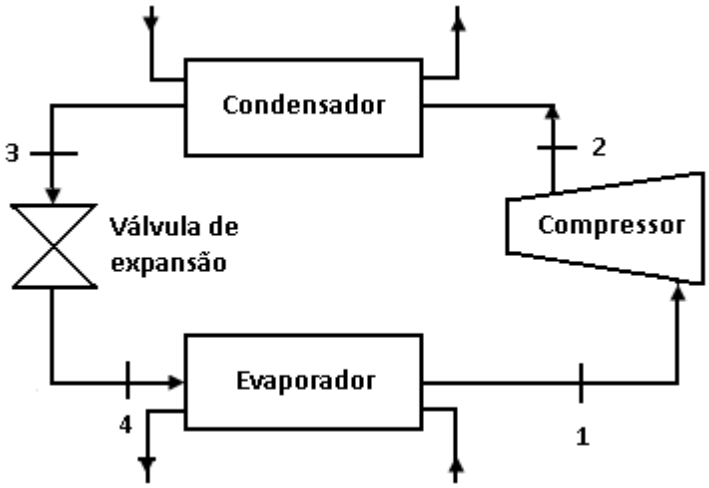
Tápia-Blacido et al. (2013) elaboraram filmes por casting e secaram as suspensões de amido-glicerol e amido-sorbitol em diferentes condições de temperatura (25,9 a 54,1 ºC) e UR (33,8 a 76,2%) por convecção. Os autores verificaram que a velocidade de secagem influenciou as propriedades mecânicas e a solubilidade dos filmes. As condições otimizadas de secagem foram de 50 ºC e 76,2% de umidade relativa e 35 ºC e 70,3% de umidade relativa para os filmes plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente.

3.8 Secagem com Bomba de Calor

A bomba de calor consiste de quatro componentes principais, sendo eles: o evaporador, o compressor, o condensador e a válvula de expansão. Este tipo de equipamento opera realizando um ciclo termodinâmico que, consumindo trabalho (energia elétrica), transfere calor de uma fonte fria para uma fonte quente, como mostrado na Figura 7 (MORAN; SHAPIRO, 2006).

O princípio operacional é bastante simples, uma vez que a bomba de calor explora as propriedades físicas de evaporação e condensação de um fluido refrigerante que percorre o ciclo. Na prática, a seleção do fluido refrigerante a ser utilizado está limitada às características técnicas fornecidas pelo fabricante do compressor. No evaporador a energia absorvida é transferida para o fluido refrigerante que aquece e evapora. O compressor faz com que este fluido circule em circuito fechado, aspirando-o e comprimindo-o para aumentar a sua pressão e temperatura. No condensador o calor é transferido e o fluido refrigerante ao arrefecer, liquefaz-se. Por fim, a válvula de expansão permite a diminuição da pressão do fluido e, consequentemente, o arrefecimento do vapor úmido que volta a entrar no evaporador.

Figura 7 - Ciclo da bomba de calor



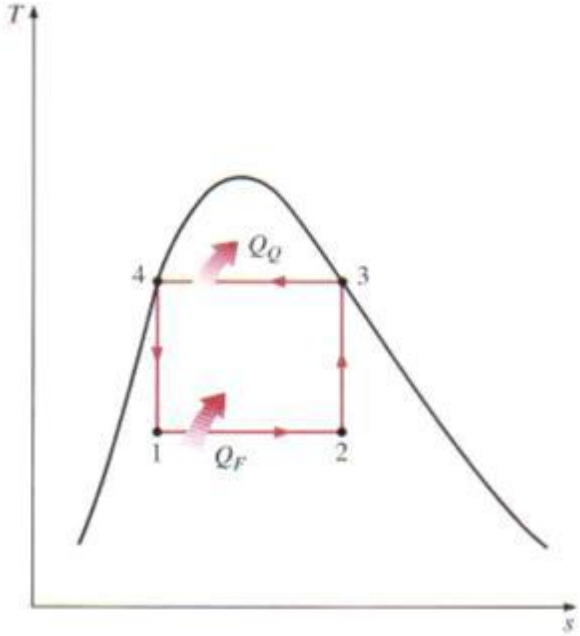
Fonte: Moran e Shapiro (2006).

O princípio de funcionamento da bomba de calor fundamenta-se no princípio de Carnot, que demonstra que o rendimento teórico máximo de qualquer máquina térmica não depende das propriedades dos fluidos, mas sim das temperaturas dos corpos entre os quais se processa a transferência de calor (STOECKER; JABARDO, 2002).

O ciclo de Carnot é um ciclo ideal reversível, composto de dois processos isotérmicos reversíveis e de dois processos isentrópicos. Como este ciclo é reversível, os processos que compreendem o ciclo de Carnot podem ser revertidos. A reversão do ciclo também reverte as direções das interações de calor e trabalho. O resultado é um ciclo que opera na direção anti-horária do diagrama de temperatura–entropia, o qual é chamado de ciclo de Carnot reverso, como mostrado na Figura 8. As bombas de calor que operam neste ciclo são chamadas de bomba de calor de Carnot (ÇENGEL; BOLES, 2013).

Os processos ocorrem entre as linhas de vapor e líquido saturado, conforme mostra a Figura 8. Os processos 2-3 (condensação) e 4-1 (evaporação) ocorrem à temperatura constante, uma vez que processos isobáricos durante a mudança de fase, sendo que o fluido refrigerante absorve e rejeita calor, de forma isotérmica, nas quantidades QF e QQ, respectivamente (STOECKER; JABARDO, 2002).

Figura 8 - Diagrama temperatura-entropia do ciclo de Carnot reverso



Fonte: Çengel e Boles (2013).

No entanto, o ciclo de Carnot reverso é apenas teórico não sendo possível reproduzi-lo na prática, devido o processo 2-3 envolver a compressão de uma mistura de líquido e vapor, o que exige um compressor de duas fases, e o processo 4-1 envolver a expansão do fluido

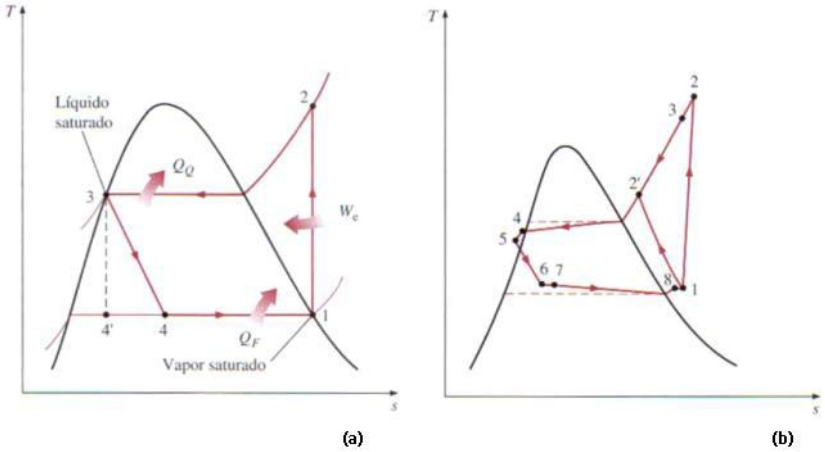
refrigerante com alto teor de umidade em uma turbina. Porém, seu rendimento serve de comparação para o rendimento obtido em máquinas térmicas reais.

Entretanto, muitas das dificuldades associadas ao ciclo de Carnot reverso podem ser eliminadas pela vaporização do fluido refrigerante antes do mesmo ser comprimido e pela substituição da turbina por um dispositivo de estrangulamento, como uma válvula de expansão. O ciclo resultante é chamado de ciclo frigorífico por compressão a vapor (ÇENGEL; BOLES, 2013). Porém, diferentemente do ciclo de refrigeração, no qual a energia de interesse é o calor retirado no evaporador, na bomba de calor a energia de interesse é o calor rejeitado no condensador. Neste ciclo, o processo de expansão isoentrópica é substituído por um processo de expansão isoentálpica. Essa mudança justifica-se pelo fato de que o processo de expansão ocorre na região de líquido, consequentemente baixo volume específico, o que resulta em reduzida quantidade de trabalho obtido. O ciclo de compressão de vapor promove-se o subarrefecimento para aumentar a capacidade de remoção de calor do equipamento (efeito frigorífico), e garantir a presença de líquido na entrada da válvula de expansão.

O diagrama esquemático de um ciclo ideal de compressão a vapor é mostrado na Figura 9(a), onde podem ser identificados os seguintes processos: compressão adiabática reversível (1-2) desde o estado de vapor saturado até a pressão de condensação (vapor superaquecido); rejeição reversível de calor à pressão constante (2-3), diminuindo a temperatura do refrigerante inicialmente e condensando-o depois; expansão irreversível à entalpia constante (3-4) desde o estado de líquido saturado até a pressão de evaporação; ganho de calor à pressão constante (4-1), produzindo a evaporação do fluido refrigerante até o estado de vapor saturado. Apesar, de este ciclo diferir do ciclo de Carnot, as principais etapas presentes são idênticas, distinguindo-se apenas as condições em que se realizam (STOECKER; JABARDO, 2002).

O ciclo real de compressão de vapor (Figura 9(b)) difere do ciclo ideal de várias maneiras, devido às irreversibilidades das transformações que ocorrem nos diferentes componentes. Duas fontes comuns de irreversibilidades são o atrito do fluido, que causa queda de pressão, e a transferência de calor de ou para a vizinhança. Dessa forma, a entropia do fluido refrigerante pode aumentar (processo 1-2) ou diminuir (processo 1-2`) durante um ciclo real de compressão, dependendo dos efeitos que dominam o processo (ÇENGEL; BOLES, 2013).

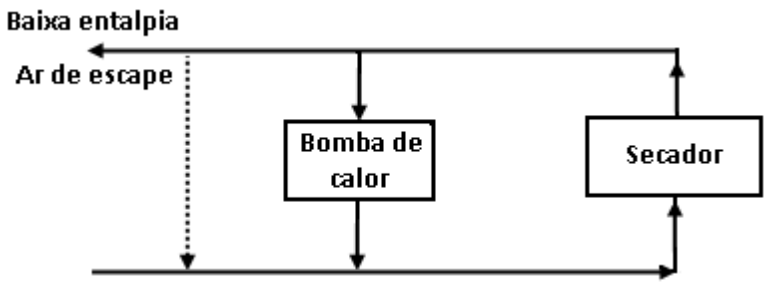
Figura 9 - Diagramas temperatura-entropia do ciclo de compressão de vapor: (a) ideal, e (b) real



Fonte: Çengel e Boles (2013).

O secador com bomba de calor é um sistema de secagem que apresenta eficiente utilização de energia com grande potencial para a melhoria da qualidade dos produtos desidratados, devido à baixa temperatura do ar utilizada. Este equipamento integra o sistema de bomba de calor (evaporador, condensador, compressor e válvula de expansão) e uma câmara de secagem, conforme mostrado na Figura 10. O secador com bomba de calor é basicamente um secador de convecção, onde o calor é transferido por convecção de ar quente, e é mais adequado para a secagem de produtos sólidos ou produtos semi-sólidos (PERERA; RAHMAN, 1997).

Figura 10 - Secagem com bomba de calor

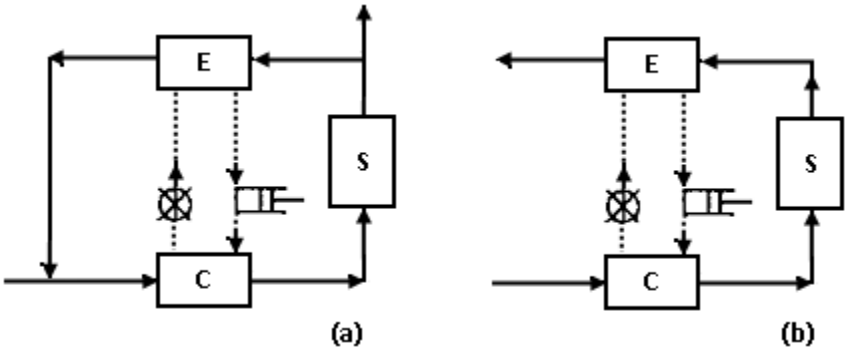


Fonte: Prasertsan e Saen-Saby (1998).

A bomba de calor está localizada ao longo do secador e o produto em uma câmara fechada que tem paredes isoladas. O ar seco aquecido é fornecido continuamente para a retirada de umidade do produto e após é recirculado (PERERA; RAHMAN, 1997). Em um secador com bomba de calor, a fonte de calor absorvida no evaporador é o ar úmido obtido durante o processo de secagem a partir do produto. Como este ar úmido passa através do evaporador, é rapidamente arrefecido até à uma temperatura abaixo do seu ponto de condensação, resultando na remoção da água presente no ar. O calor latente recuperado no processo é lançado no condensador no circuito de refrigeração e usado para aquecer o ar no interior do secador. O sistema apresenta recirculação completa (Figura 11(a)), conduzindo a uma eficiência térmica se aproxima de 100% (OLIVER, 1982). Embora a maior parte dos secadores com bomba de calor utilize a recirculação de todo o ar, em algumas unidades este fato não ocorre (Figura 11(b)) (JIA, JOLLY; CLEMENTS, 1990; HESSE, 1994), pois o objetivo é a recuperação de calor e não a desumidificação do ar (PRASERTSAN; SAEN-SABY, 1998).

Segundo Perera e Rahman (1997) as principais vantagens de secadores com bomba de calor são: alta eficiência de energia é possível porque o calor sensível e latente de vaporização são recuperados; temperaturas do ar relativamente baixas; a secagem pode ser realizada independentemente das condições meteorológicas do ambiente. Sendo indicados para a secagem de alimentos e outros produtos nos casos em que os secadores tradicionais são ineficientes por causa da alta umidade do ar ambiente, tempos de secagem mais longos e maiores necessidades energéticas. Eles são ideais para secar em condições em que a umidade relativa do ar exterior é muito alta, tal como nos trópicos e em ilhas onde a alta umidade prevalece durante a maior parte do ano (PERERA; RAHMAN, 1997; MINEA, 2013).

Figura 11 - Secador com bomba de calor



Sendo: (a) desumidificação do ar; (b) recuperação de calor; S secador; E: evaporador; C:condensador.
Fonte: Prasertsan e Saen-Saby (1998).

O secador com bomba de calor é capaz de remover a água de um produto a uma taxa maior do que o necessário para uma eficácia de 100% de evaporação, já a eficiência de evaporação de secadores de ar quente é geralmente inferior a 60%. Assim, secadores com bomba de calor são mais eficientes do que secadores com ar quente convencional. Porém, para obter para garantir esta alta eficiência, deve existir um sistema de isolamento térmico adequado, bem como garantir a estanqueidade das juntas da estrutura da câmara de secagem (BANNISTER; CARRINGTON, 1995).

Idealmente, a secagem com bomba de calor deve ser efetuada em baixas temperaturas do ar (25 a 60°C) (PERERA; RAHMAN, 1997; MINEA, 2013). Esta é a condição ideal para secagem de diversos produtos alimentares, incluindo frutas e legumes, carne, peixe e vários produtos biologicamente ativos. Apesar da secagem com baixa temperatura do ar ter um potencial vantajoso para os alimentos, temperaturas demasiadamente baixas são limitadas devido às baixas taxas de secagem, resultando em baixo rendimento. No entanto, temperaturas de secagem elevadas podem comprometer os benefícios da secagem com temperaturas baixas, principalmente, em materiais termolábeis. Por causa dos efeitos deletérios de altas temperaturas em produtos alimentícios, obter produtos qualidade está muitas vezes em desacordo com os objetivos de maximização da eficiência energética e produtividade (PERERA; RAHMAN, 1997).

Na literatura são relatados estudos sobre modelos matemáticos utilizados para prever o desempenho da bomba de calor durante a secagem, bem como sua viabilidade econômica (JOLLY, JIA; CLEMENTS, 1990; JIA, JOLLY; CLEMENTS, 1990; CLEMENTS, JIA; JOLLY, 1993; PRASERTSAN et al, 1996; ALVES-FILHO, STROMMEN; THORBERGSEN, 1997; PRASERTSAN et al., 1997; ACHARIYAVIRIYA, SOPONRONNARIT; TERDYOTHIN, 2000; SAENSABAI; PRASERTSAN, 2003; PAL; KHAN, 2008; COSTA, 2014). Além dos aspectos de engenharia, vários trabalhos evidenciam os benefícios da secagem com bomba de calor sobre as propriedades de qualidade dos produtos desidratados.

Shi et al. (2008) projetaram e construíram um secador com bomba de calor para estudar as características da secagem de peixe. Baseado na cor das amostras desidratadas (diferença de cor) e na taxa de evaporação de umidade, os autores relataram que as temperaturas e velocidades do ar de 20 e 30°C e 2,0 e 3,0 m s-1, respectivamente, foram ideais para a secagem de peixe com bomba de calor. Phoungchandang, Srinukroh e Leenanon (2008) estudaram a desidratação de folhas de limeira, em camada delgada (40, 50 e 60°C), em secador convectivo de bandeja e em secador com bomba de calor. Os autores evidenciaram que a secagem com

bomba de calor reduziu o tempo de secagem, e forneceu amostras de folhas secas com maior quantidade de citronelal (antioxidante), quando comparado com a secagem de bandeja.

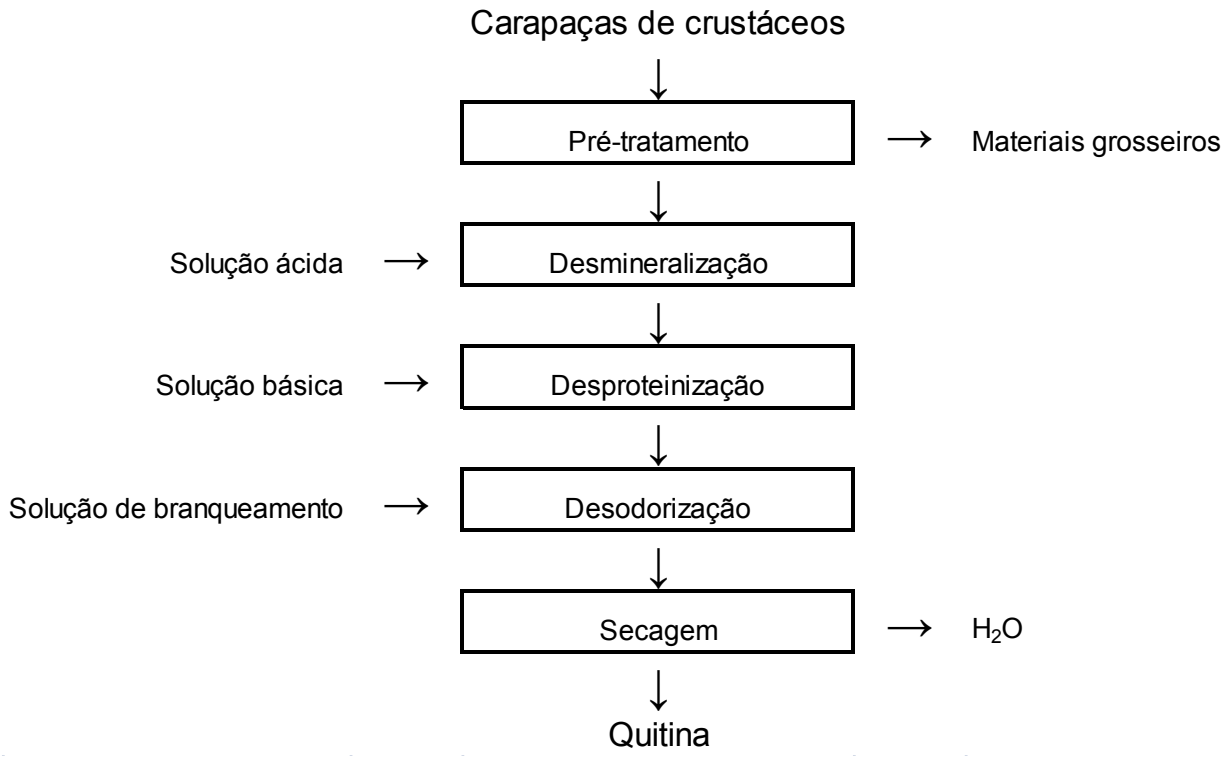
Phoungchandang, Nongsang e Sanchai (2009) estudaram a secagem de gengibre com e sem pré-tratamento com ácido cítrico, em secador convectivo de bandeja e em secador com bomba de calor com temperatura do ar de 40, 50 e 60°C. Outro método utilizado foi a secagem solar a 62,82°C e radiação de 678 W m-2. A avaliação da qualidade das amostras desidratadas foi avaliada em relação aos valores de cor, reidratação e conteúdo 6-gingerol (princípio pungente). O estudo mostrou que melhor qualidade do gengibre seco foi obtida sem pré-tratamento a 40°C em secador com bomba de calor.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 EXTRAÇÃO DA QUITINA E QUITOSANA

A quitina foi extraída a partir de resíduos de camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis*) através da execução de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos. A Figura 12 apresenta o fluxograma do processo de obtenção da quitina.

Figura 12 - Etapas do processo de extração da quitina



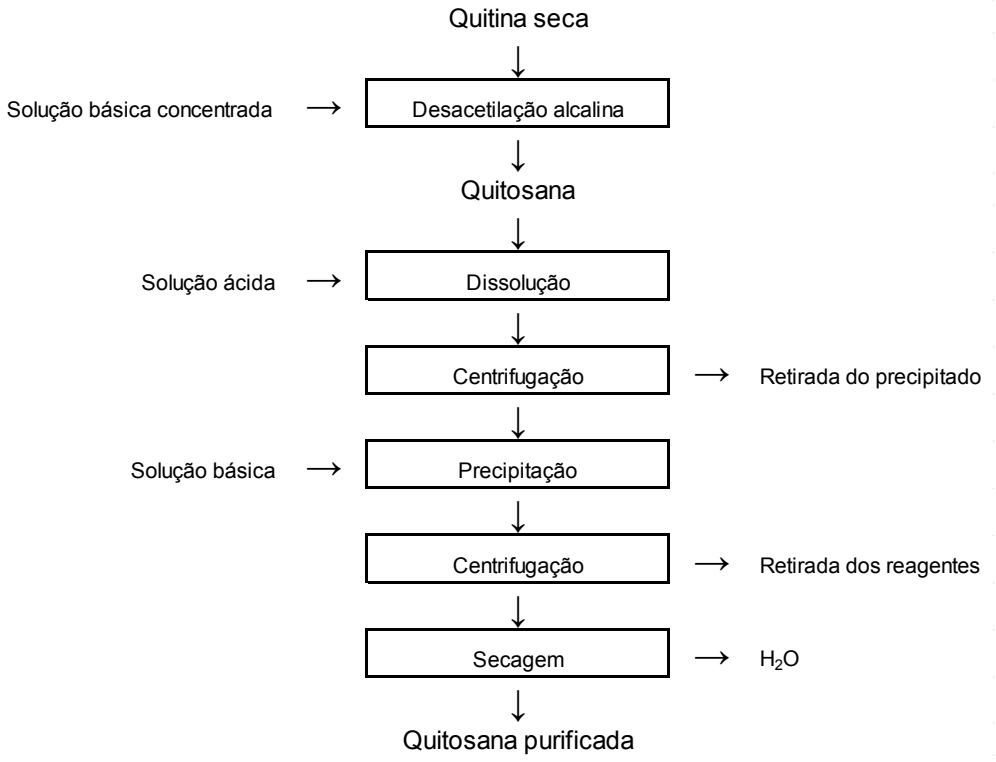
Fonte: Moura (2014)

A primeira etapa foi um pré-tratamento para a retirada de materiais grosseiros (plantas aquáticas, pedras, pedaços de madeira, entre outros) presentes entre as cascas e cabeças de camarão. Após a limpeza, os resíduos de camarão (cabeças e cascas) foram destinados para

a etapa de desmineralização que consistiu na retirada dos carbonatos através de uma solução ácida de HCl 2,5% (p v^{-1}). Em seguida os resíduos foram submetidos a retirada de material proteico com a utilização de solução básica NaOH 5% (p v^{-1}). Por fim, a retirada de odor e cor característicos dos resíduos de camarão foram retirados na etapa de desodorização com a utilização de NaClO 0,36% (p v^{-1}). Após a quitina úmida foi submetida a secagem até sua umidade comercial (WESKA et al., 2007).

A quitosana foi obtida através da reação de desacetilação alcalina da quitina, conforme segue o fluxograma da Figura 13.

Figura 13 - Etapas do processo de produção de quitosana



Fonte: Moura (2014)

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% p/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 kgpasta/ kginerte.h. Obtendo-se desta forma, a quitosana em pó com grau de desacetilação em torno de 85% e massa molar de 150 kDa, segundo Moura et al. (2011). A desacetilação da quitina é realizada em escala de bancada, utilizando solução concentrada de Na OH (42,1% m/v) a 130 ± 2ºC, mantida sob agitação mecânica constante em um reator com aquecimento (WESKA et al., 2007).

A quitosana foi purificada segundo Weska et al. (2007), e após seca em leito de jorro segundo condições de Dotto et al. (2011), sendo a temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação de 0,18 kg_{pasta} kg_{inerte}^{-1} h^{-1}.

4.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de quitosana foram produzidos segundo a técnica *casting*. As soluções formadoras dos filmes (SFF) foram obtidas através da dissolução do pó de quitosana (1,5% m m^{-1}) em 50 mL de solução de ácido acético 0,1 (mol L^{-1}), à temperatura ambiente (25 ± 1°C). As soluções permanecem sob agitação constante por 12 h em agitador magnético (FISATOM 752A, Brasil) até a dissolução total do pó. O controle da espessura foi mantido por meio do controle do material seco utilizado no preparo da SFF vertida sobre placas de *Petri* (diâmetro = 14 cm). Adicionou-se 10% (m m^{-1}) do plastificante (glicerol ou sorbitol), em relação a massa de sólido, e após realizaram-se os experimentos de secagem.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

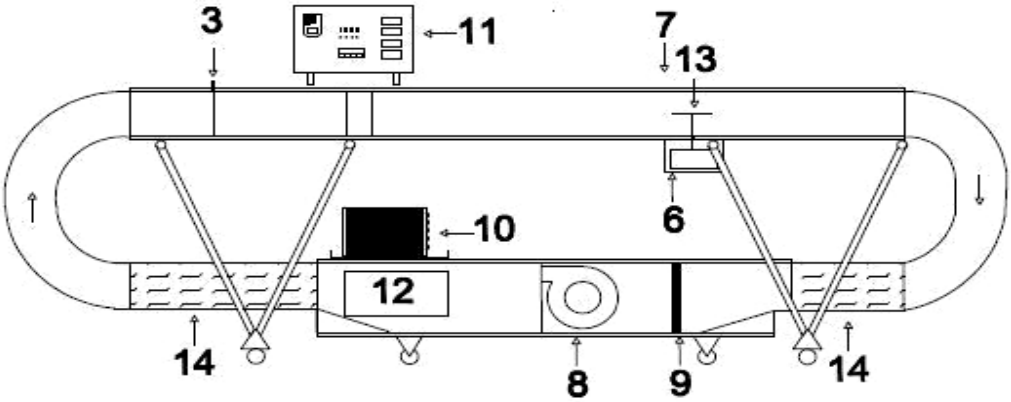
4.3.1 Unidade experimental de secagem

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 14.

Um secador experimental com bomba de calor foi utilizado para a realização dos experimentos, com controle da temperatura e a umidade absoluta do ar de secagem. A desumidificação do sistema ocorreu pela passagem do ar através de um trocador de calor frio (serpentina lisa de tubo de cobre ½" com 2 m de comprimento) localizado no interior da estação de condicionamento de ar. A vista superior do equipamento experimental (secador com bomba de calor) está apresentada na Figura 14, e a vista frontal apresentada na Figura 15.

Figura 14 - Fotografia do secador com bomba de calor

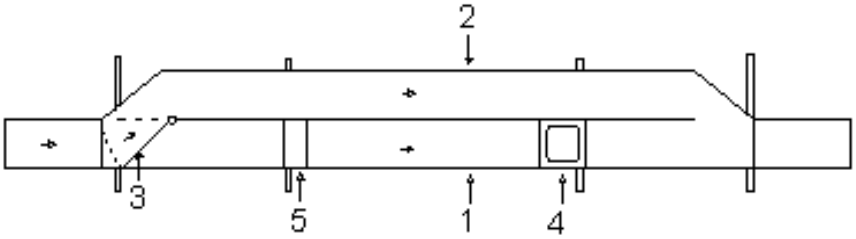
Figura 15 - Vista frontal do equipamento experimental de secagem



onde: (3) é o registro; (6) balança; (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) bandeja de secagem e (14) mangas flexíveis.

Fonte: Hansmann (2012)

Figura 16 - Vista superior do equipamento experimental de secagem fluxo paralelo



onde: (1) é o duto principal; (2) duto by-pass; (3) registro aberto; (4) tampa de acesso a bandeja e (5) homogeneizador.

Fonte: Hansmann (2012)

4.3.2 Delineamento Experimental

A fim de estudar os efeitos de secagem (temperatura e umidade absoluta do ar) em secador com bomba de calor, avaliou-se por meio de um planejamento fatorial completo 3^2, com dois fatores de estudo em três níveis de operação, totalizando nove tratamentos (MYERS; MONTGOMERY, 2002). Através de estudos preliminares, verificou-se que os filmes de quitosana com 10% (m m^{-1}) de glicerol em relação a massa de sólidos secos apresentou mais facilidade de ser destacado da placa de fundição.

Foram estudadas a influência da temperatura do ar de secagem (X_1) e da umidade absoluta do ar de secagem (X_2) em três diferentes níveis equidistantes (-1, 0, +1). As respostas (Y_n) para o planejamento foram avaliadas quanto às propriedades mecânicas (resistência a tração e alongamento), permeabilidade ao vapor de água e parâmetros de cor. A matriz dos experimentos que é utilizada no planejamento fatorial completo 3^2 está apresentada na forma codificada na Tabela 1, assim como os fatores de estudo e seus respectivos níveis.

Após a definição da melhor condição de secagem de filmes de quitosana em secador bomba de calor, estudou-se a influência dos plastificantes nos filmes de quitosana produzidos em secador bomba de calor. Foram realizados diferentes tratamentos variando-se os tipos de plastificantes e as concentrações em relação a massa de sólido seco. Os plastificantes estudados foram glicerol e sorbitol. Diversas pesquisas na literatura indicaram estes como sendo os plastificantes mais utilizados (GENNADIOS, 2002; BARRETO, 2003; MOURA, 2011; MOURA, 2014; MORAES, 2013). Trabalhos anteriores realizados com filmes de quitosana em

secadores convencionais mostraram que a concentração de 10% produziu filmes menos pegajosos.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial completo 3^2 na forma codificada para a realização dos experimentos de secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor.

N° experimento	Temperatura do ar de secagem (°C)	Umidade absoluta do ar de secagem (g kg^{-1}_{arseco})
1	-1 (30)	-1 (5)
2	-1 (30)	0 (10)
3	-1 (30)	1 (15)
4	0 (40)	-1 (5)
5	0 (40)	0 (10)
6	0 (40)	1 (15)
7	1 (50)	-1 (5)
8	1 (50)	0 (10)
9	1 (50)	1 (15)

A Tabela 2 apresenta os tratamentos que foram utilizados para avaliar o efeito dos dois plastificantes (glicerol e sorbitol) em diferentes concentrações para filmes de quitosana secos em secador bomba de calor.

Tabela 2 - Tratamentos realizados nos filmes de quitosana secos em secador bomba de calor.

Tratamentos	Plastificante	Concentração % (m m^{-1}) em relação a massa de sólidos secos
1	Glicerol	10
2		20
3		30
4	Sorbitol	10
5		20
6		30

Os filmes obtidos em cada tratamento foram avaliados em relação: propriedades mecânicas (resistência a tração e alongamento), permeabilidade ao vapor de água, parâmetros de cor, características morfológicas (MEV) e quanto aos grupos funcionais (espectroscopia na região do infravermelho – FT-IR).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA

4.4.1 Espessura

Os filmes foram caracterizados em relação à sua espessura, com a utilização de um micrômetro digital (Mitutoyo Corp, MDC-25S, Japão). A espessura média dos filmes foi calculada a partir de dez medidas aleatórias na amostra, de acordo com Ferreira et al. (2009).

4.4.2 Parâmetros de Cor

Os parâmetros de cor dos filmes de quitosana foram avaliados utilizando-se um colorímetro Minolta (CR-300, Osaka, Japão) por meio do diagrama tridimensional de cores (L*a*b*), onde L* indica a luminosidade da amostra variando de 0 (escuro) a 100 (claro), a* indica cromaticidade tendendo do verde (-) ao vermelho (+) e b* indica a cromaticidade que varia do azul (-) ao amarelo (+). O índice de saturação (C*) da amostra foi determinado pela Equação 1, o ângulo Hue (α) conforme a Equação 2 e a variação da cor (ΔE) foi determinada pela Equação 3. O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama tridimensional de cores, onde: 0º (vermelho), 90º (amarelo), 180º (verde) e 270º (azul).

$$\mathrm{Hue} = \tan^{-1}\left(\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \right) \qquad (1)$$

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

4.4.3 Propriedades mecânicas (alongamento e resistência a tração)

As propriedades mecânicas são determinadas utilizando um texturômetro (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, Reino Unido) de acordo com o método padrão D00882-00 (ASTM, 2000a), com célula de carga de 50 N. Amostras retangulares dos filmes biopoliméricos são cortadas, com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. Para execução dos ensaios, adotase uma distância inicial entre as garras de 50 mm e uma velocidade de 50 mm min^{-1}.

4.4.4 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada por gravimetria a 25ºC, utilizando o método E96/E96M-05 (ASTM, 2000b) As amostras na forma de discos (50 mm de diâmetro) foram fixadas em células de permeação, contendo cloreto de cálcio anidro. Estas células foram colocadas em dessecadores a 25ºC e 75% de umidade relativa. Foi possível determinar a quantidade de vapor de água transferida através da película pelo aumento da massa de cloreto de cálcio anidro (medido em intervalos de 24 h durante 7 dias), conforme a Equação 3.

$$PVA = \frac{m_{ab}}{t} \frac{L}{A \cdot \Delta P} \qquad (3)$$

sendo *PVA* a permeabilidade ao vapor de água (g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1}), m_{ab} a massa de umidade absorvida (g), *t* o tempo total do teste (dia), *L* a espessura do filme (mm), *A* a área da superfície exposta do filme (m^2), e ΔP a diferença de pressão parcial através do filme (kPa).

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias dos filmes de quitosana-glicerol e quitosana-sorbitol foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LI; REVOL; MARCHESSAULT, 1998) As amostras foram metalizadas com ouro. Foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV e faixa de magnificação variando de 30 a 100.000 vezes.

4.4.6. Espectrofotometria na região do infravermelho (FT-IR)

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nos filmes de quitosana-glicerol, quitosana-sorbitol obtidos em secador bomba de calor e da matéria-prima do pó de quitosana, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho (450-4500nm) (PRESTIGE 21, 210045, JAPÃO) usando a técnica de refletância atenuada total (MUZZARELLI et al., 2004).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica 6.0 for Windows (StatSoft Inc, EUA).

Os resultados da matriz do planejamento experimental foram analisados mediante análise de regressão multivariada através de um modelo de segunda ordem (Equação 4). A significância estatística dos parâmetros do modelo foi determinada através dos valores de p-valor menores que 5% ($p < 0,05$). A significância estatística dos coeficientes de regressão foi determinada pelo teste de "t" de Student e a equação do modelo foi avaliada pelo teste de Fisher, e a proporção da variância explicada pelo modelo obtido foi dada pelo coeficiente de determinação (R^2).

$$y_n = \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_{11}\chi_1^2 + \beta_2\chi_2 + \beta_{22}\chi_2^2 + \beta_{12}\chi_1\chi_2 + \beta_{12}\chi_1^2\chi_2\beta_{12}\chi_1\chi_2^2 + \beta_{12}\chi_1^2\chi_2^2 \qquad (4)$$

sendo: Y_n a resposta predita (em valor real), X_1 a temperatura do ar de secagem na forma codificada, X_2 a umidade absoluta do ar de secagem, e b_n os coeficientes de regressão.

Os tratamentos foram realizados em duplicata e as análises em triplicata. Os resultados foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 95% de significância ($p \leq 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os resultados médios da matriz do planejamento experimental da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para as respostas consideradas, resistência a tração (RT), alongamento (%A), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e variação de cor (ΔE).

Tabela 3 - Resultados da matriz do planejamento experimental fatorial para os experimentos de secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor.

Exp.	*RT* (MPa)	*A* (%)	*PVA* (g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1})	*ΔE*
1 (30°C-5g kg^{-1})	9,89±0,71	20,57±2,85	1,16±0,06	17,99±0,32
2 (30°C-10g kg^{-1})	7,52±1,62	10,77±0,51	0,52±0,06	32,96±1,24
3 (30°C-15g kg^{-1})	8,86±0,39	13,87±1,85	0,74±0,05	30,25±0,61
4 (40°C-5g kg^{-1})	10,26±0,20	15,64±0,52	0,44±0,07	32,57±1,74
5 (40°C-10g kg^{-1})	9,40±0,75	27,17±0,91	0,37±0,07	42,52±2,34
6 (40°C-15g kg^{-1})	13,31±0,94	14,38±2,31	0,52±0,09	39,59±1,18
7 (50°C-5g kg^{-1})	9,98±0,52	24,08±1,94	0,59±0,05	52,11±0,31
8 (50°C-10g kg^{-1})	12,07±0,48	37,22±0,67	0,56±0,02	55,74±0,37
9 (50°C-15g kg^{-1})	14,72±1,34	31,42±1,60	0,58±0,08	50,00±3,01

Média ± erro padrão (experimentos em duplicata e análises em tréplica); RT= resistência a tração, PVA= permeabilidade ao vapor de água, A= alongamento, ΔE= variação da cor.

A resistência a tração dos filmes de quitosana-glicerol ficaram com valores na faixa de (7-15) MPa, alongamento de (10-37%), PVA de (0,37-1,16) g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1} e variação da cor (17-55) ΔE, conforme apresentado na Tabela 3.

Moura et al. (2011) encontraram para filmes de quitosana puro obtidos por secagem em estufa com circulação forçada de ar à 30°C por cerca de 24 h (*RT*) de 23,2 MPa,

(%A) de 27,7% e (*PVA*) de 1,96 g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1}.

A fim de visualizar como os parâmetros (temperatura e umidade absoluta) da secagem em bomba de calor dos filmes quitosana-glicerol afetaram as respostas de propriedades mecânicas dos filmes, permeabilidade ao vapor de água e mudanças na cor, foi utilizado o gráfico de Pareto (Figura 16-19), onde pode-se observar mais claramente o efeito dos fatores de estudo nas respostas consideradas, sendo que a linha vertical apresentada nas figuras representa o nível de 95% de significância ($p \leq 0,05$).

Figura 16 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta RT.

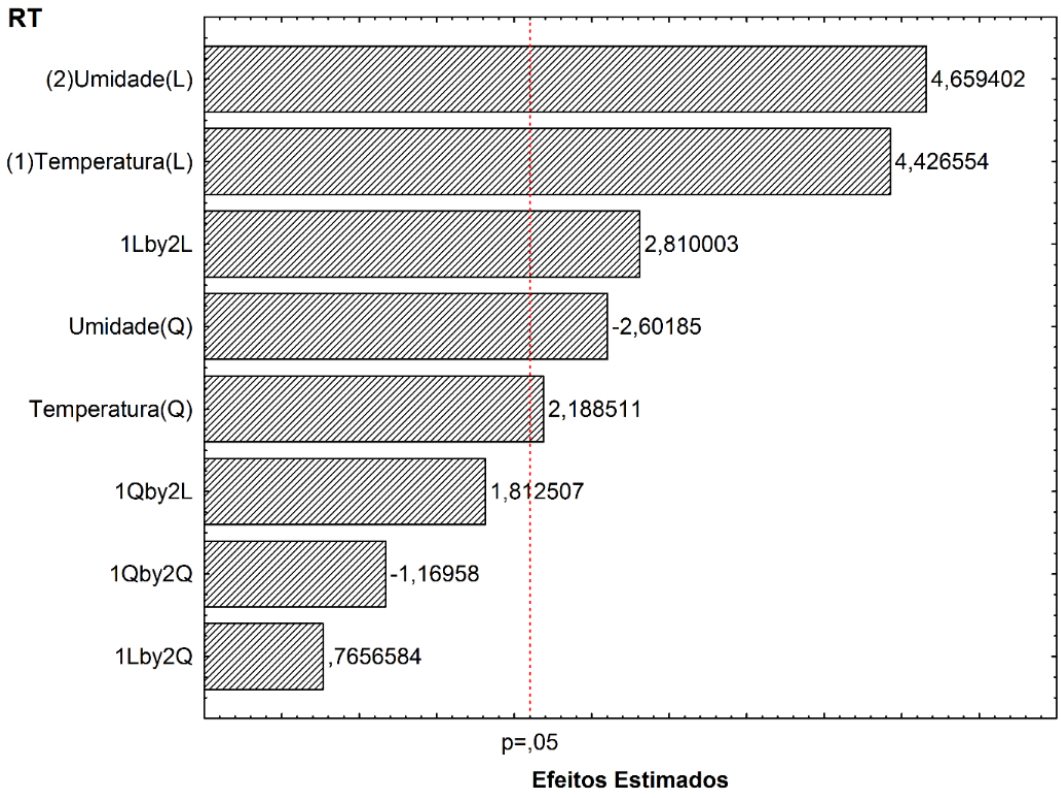


Figura 17 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta A.

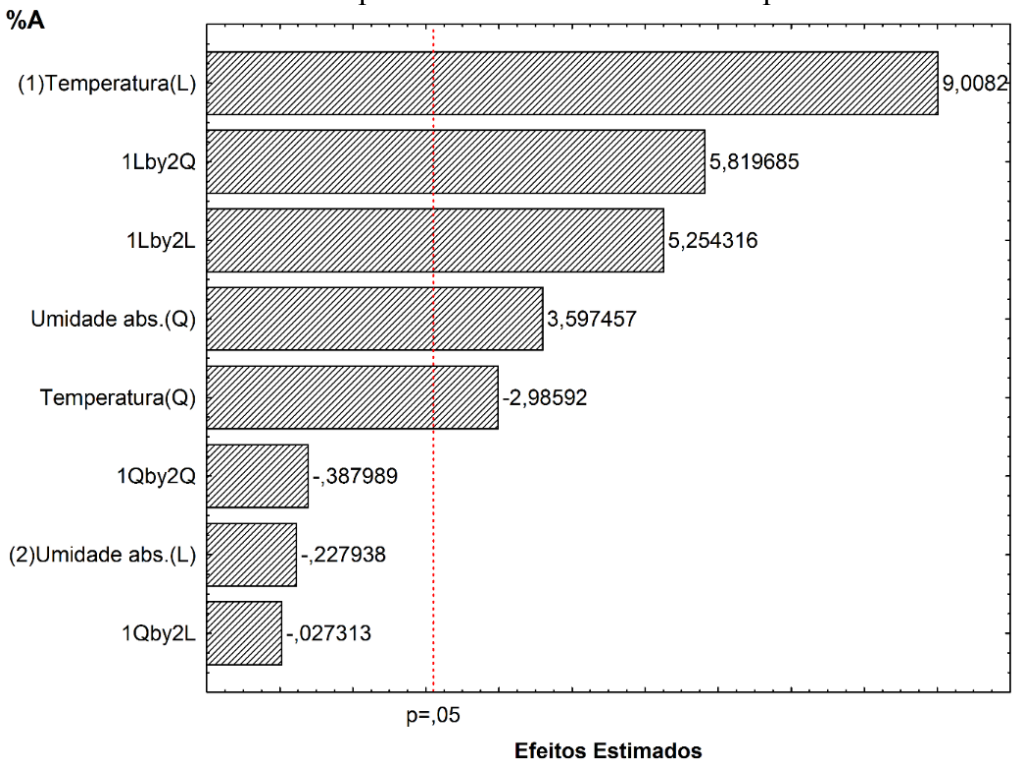


Figura 18 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta PVA.

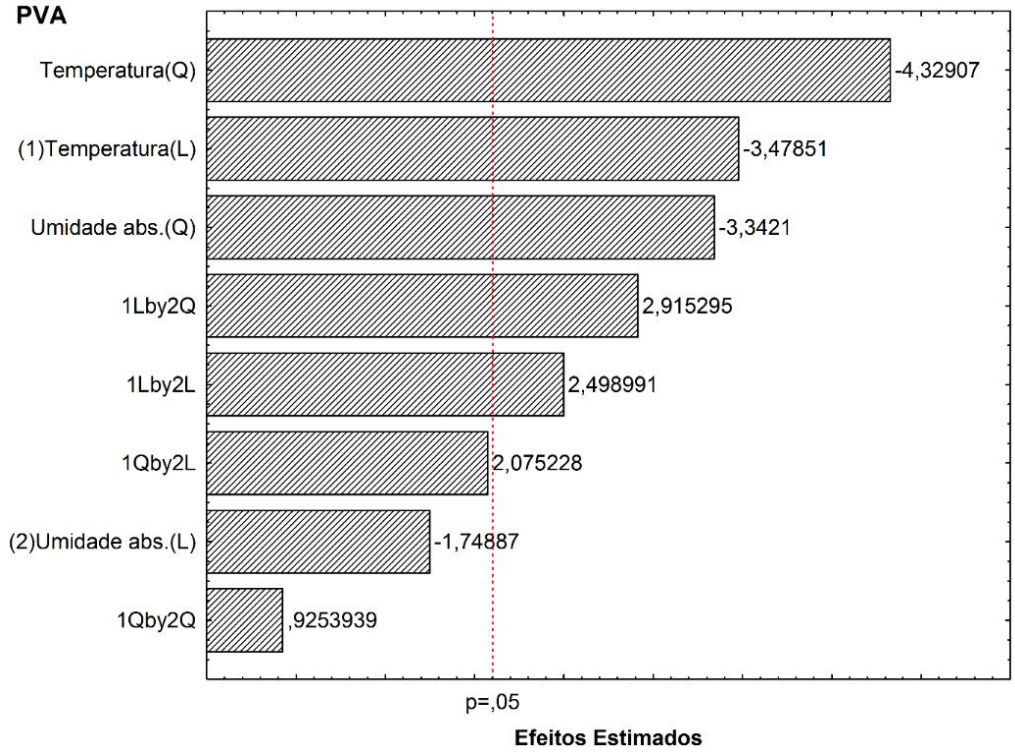
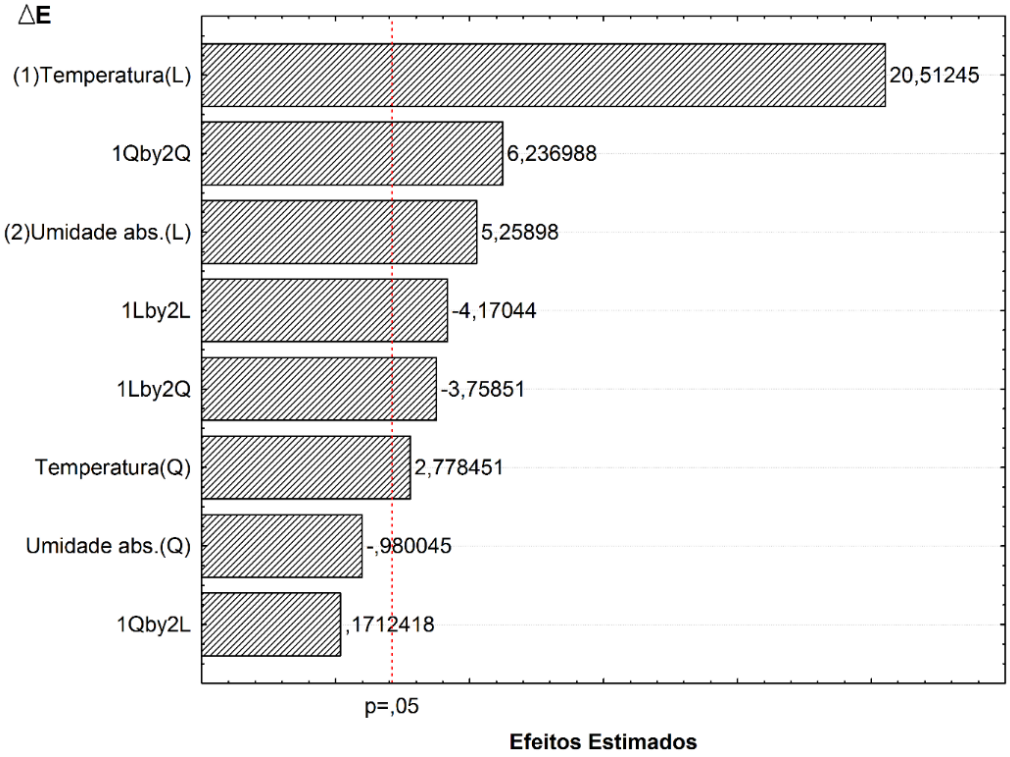


Figura 19 – Gráfico de Pareto da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta ΔE.



A Figura (16-19) mostrou que os efeitos principais da temperatura do ar de secagem foram significativos em 95% ($p \leq 0,05$) para todas as respostas estudadas de resistência a tração, alongamento, permeabilidade ao vapor de água e variação de cor. A temperatura exerceu maior influência para as respostas de (*A*), (*PVA*) e (*ΔE*) nos filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor, enquanto que, para a umidade absoluta do ar de secagem, os efeitos principais foram significativos ($p \leq 0,05$) apenas para a resistência a tração.

Fernández-Pan et al. (2010) relataram que as propriedades mecânicas e de barreira foram muito mais influenciadas pela temperatura de secagem do que a umidade relativa de dessecação (UR) no caso de filmes de quitosana.

Os resultados obtidos para as respostas avaliadas (Tabela 2), foram ajustados por uma análise de regressão multivariada para modelos quadráticos (Equação 5), considerando apenas os efeitos significativos ($p<0,05$), conforme apresentado no gráfico

de pareto Figura (16 a-d). As Equações 5, 6, 7 e 8, representam os modelos quadráticos para as respostas para *RT*, *A*, *PVA* e *ΔE*, respectivamente.

$$Y_{RT} = 11{,}02 + 1{,}89X_1 - 1{,}62X_1^2 + 1{,}99X_2 + 1{,}92X_2^2 + 1{,}47X_1X_2 \quad (5)$$

$$Y_A = 19{,}90 + 13{,}04X_1 + 3{,}91X_1^2 - 4{,}71X_2^2 + 4{,}86X_1X_2 - 9{,}33X_1X_2^2 \quad (6)$$

$$Y_{PVA} = 0{,}32 + 0{,}19X_1^2 + 0{,}02X_2 + 0{,}24X_2^2 + 0{,}10X_1X_2 - 0{,}20X_1^2X_2 \quad (7)$$

$$Y_{\Delta E} = 39{,}01 + 9{,}09X_1 - 6{,}60X_1^2 + 3{,}14X_2 - 3{,}05X_1X_2 + 4{,}77X_1X_2^2 + 5{,}58X_1^2X_2^2 \quad (8)$$

sendo: Yi a resposta (em valor real), X_1 e X_2 as variáveis temperatura e umidade absoluta (codificadas), respectivamente.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para os modelos estatísticos da secagem de filmes de quitosana-glicerol para as respostas RT, A, PVA e ΔE.

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	F_t*	F_c/F_t	p-valor
			RT (MPa)				
Regressão	176,74	5	102,48	25,03	2,68	9,33	0,004
Resíduo	85,98	21	4,09				
Total	262,72	26					
			A (%)				
Regressão	1927,67	6	948,69	82,77	2,60	31,83	<0,0001
Resíduo	229,22	20	11,46				
Total	2156,89	26					
			PVA (g mm m^{-2} KPa $^{-1}$ dia^{-1})				
Regressão	1,12	5	0,67	27,19	2,68	10,15	0,000285
Resíduo	0,51	21	0,02				
Total	1,63	26					
			ΔE (adimensional)				
Regressão	3505,084	4	3298,56	388,32	2,82	137,70	
Resíduo	186,87	22	8,49				
Total	3691,95	26					

F_{calc}: F calculado; F_t: F tabelado; * Teste de Fischer F a 5% de probabilidade ($p < 0{,}05$). *PVA*= permeabilidade ao vapor de água, *RT*= resistência a tração, *A*= alongamento, *ΔE*= variação da cor.

A validade dos modelos propostos foi verificada através de análise de variância ANOVA (Tabela 4). Através do teste F de Fischer, verifica-se que os modelos construídos apresentaram $F_{calculado}$ superior a $F_{tabelado}$ no mínimo 9x maior. Segundo Khury e Cornell (1996), um modelo teórico pode ser considerado preditivo quando apresenta um valor $F_{calculado}$ superior de três a cinco vezes o valor de $F_{tabelado}$. Sendo assim, estes valores definem ajustes satisfatórios dos modelos aos dados experimentais, podendo serem construídas as respectivas superfícies de resposta.

As Figuras 20-23 apresentam os gráficos de distribuição de resíduos, sendo no eixo vertical apresentados os valores residuais e no eixo horizontal os valores preditos. Observando-se a distribuição aleatória dos resíduos, validando a análise realizada.

Figura 20 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de resistência a tração (RT).

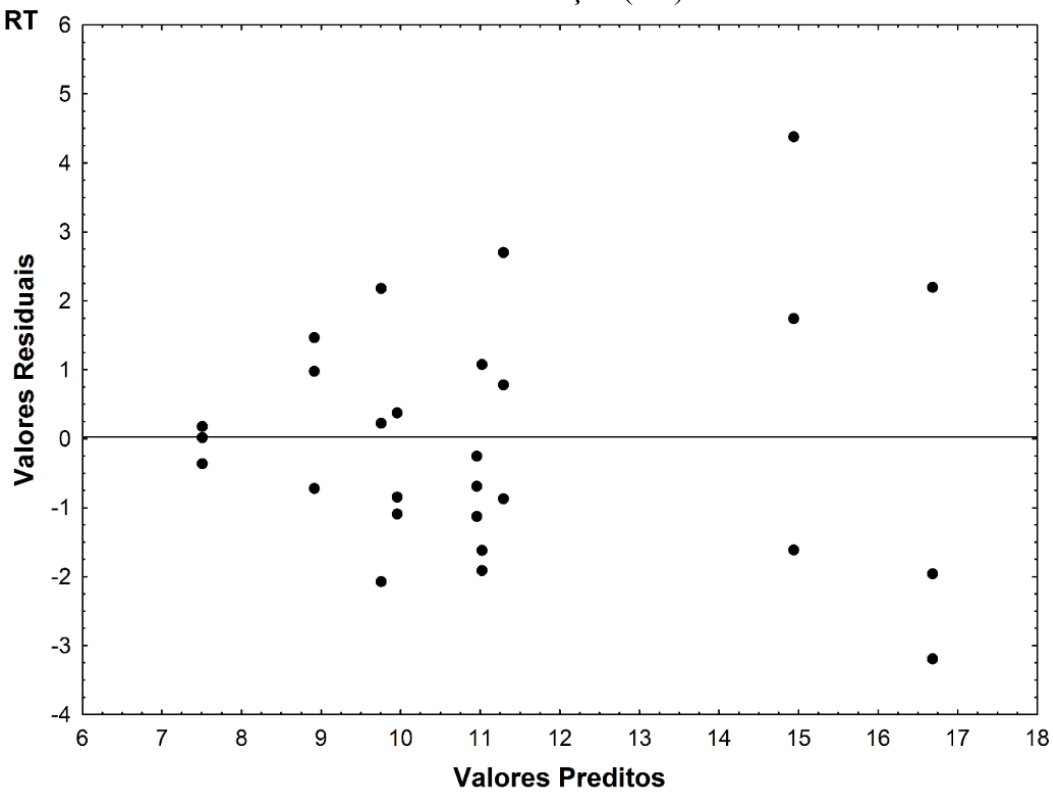


Figura 21 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de alongamento (A).

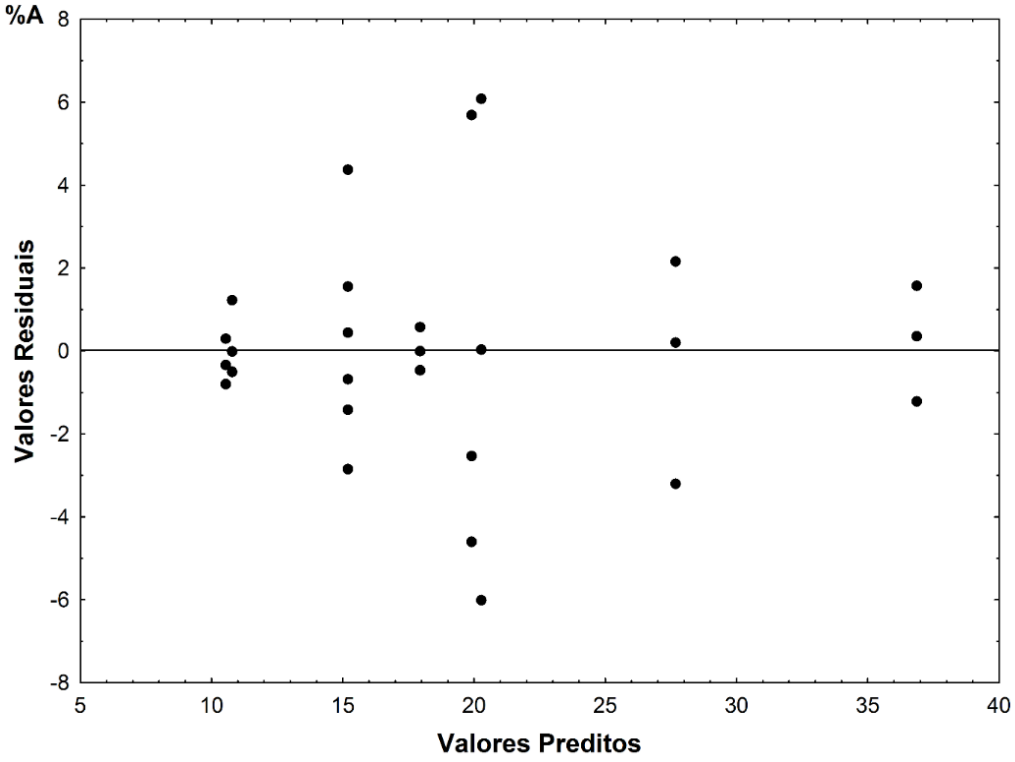


Figura 22 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de permeabilidade ao vapor de água (PVA).

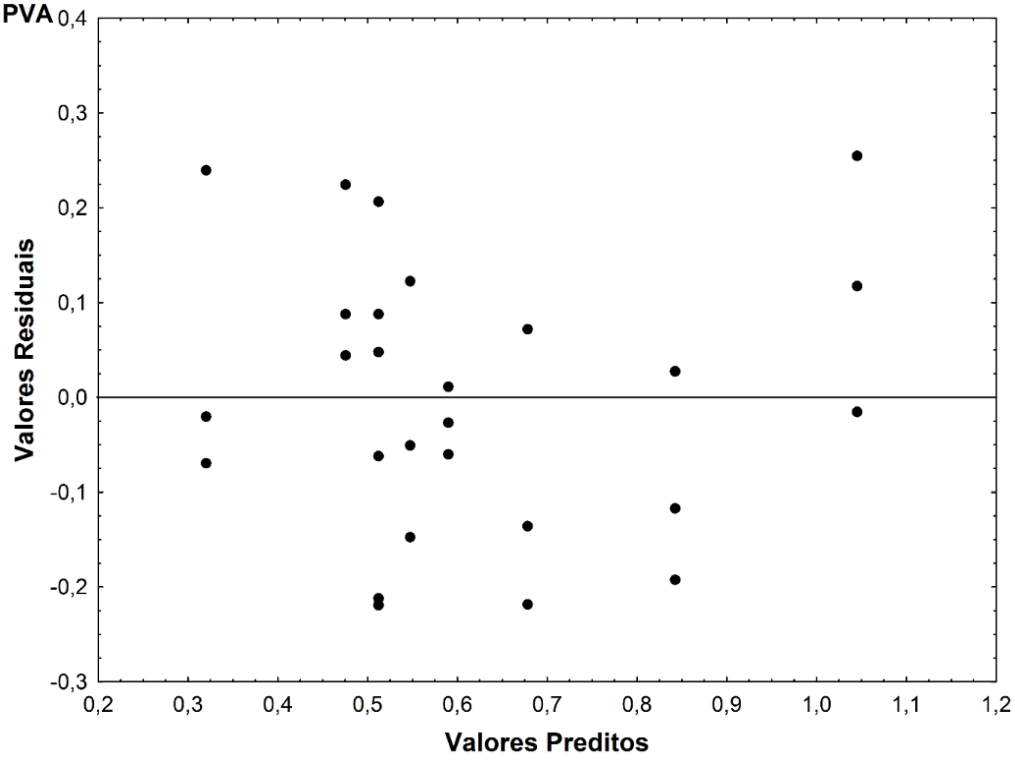
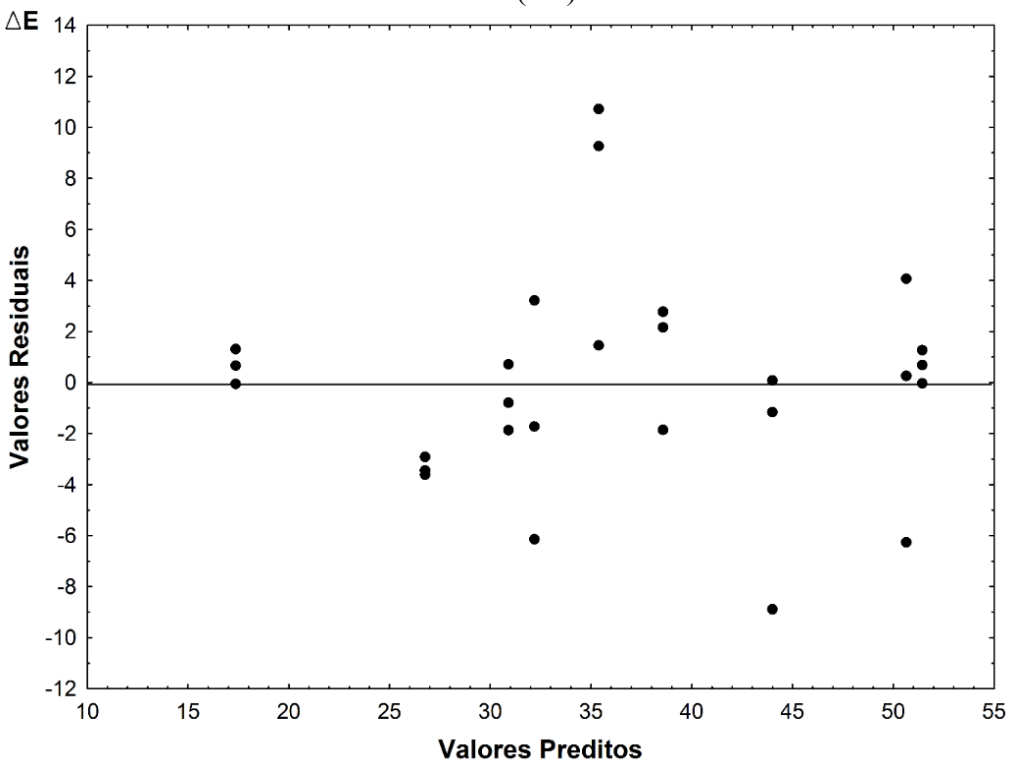
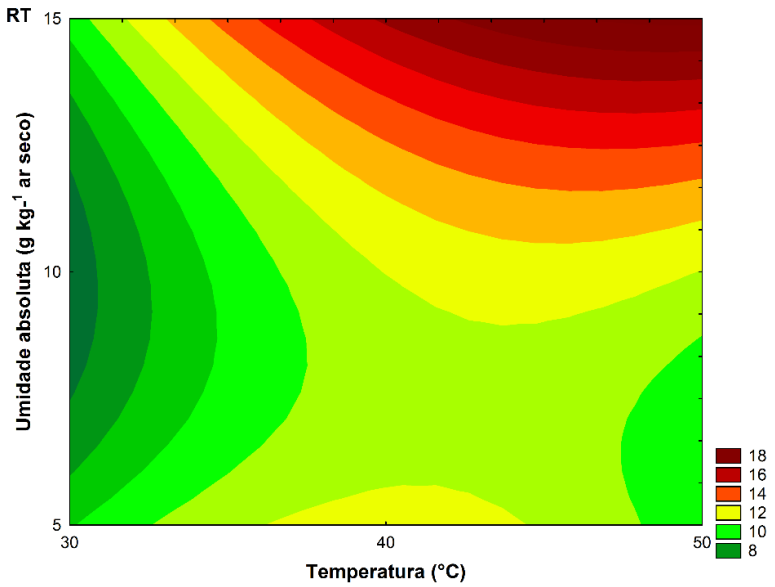


Figura 23 – Gráfico de distribuição de resíduos para os modelos estatísticos de variação de cor (ΔE).



A Figura 24-27 ilustra as linhas de contorno e superfícies de resposta, preditas pelos modelos estatísticos teóricos (Equações 6, 7, 8 e 9), para a resistência a tração (*RT*), alongamento (*A*), permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) e variação de cor (*ΔE*), respectivamente.

Figura 24 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *RT*.



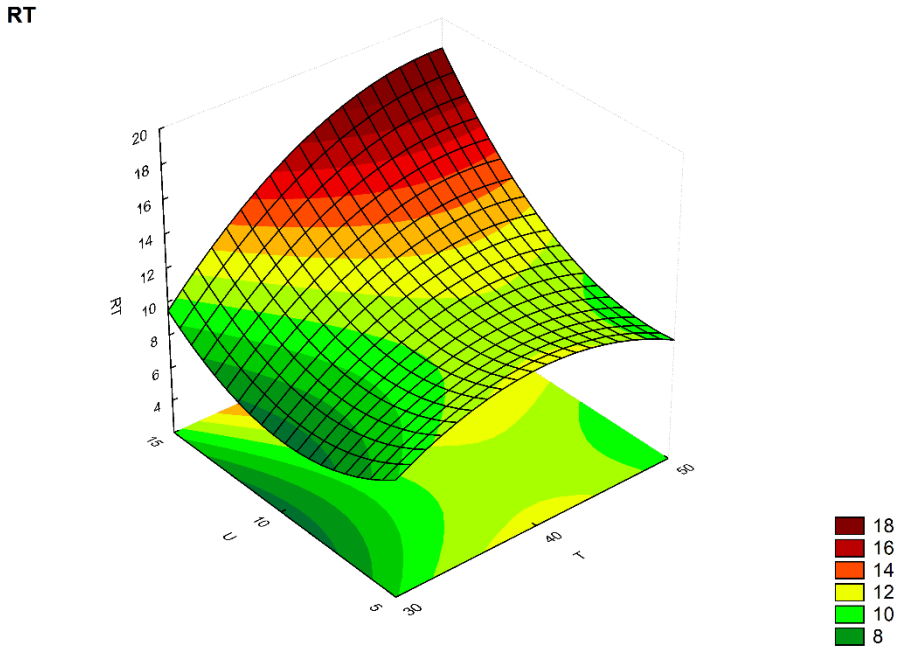
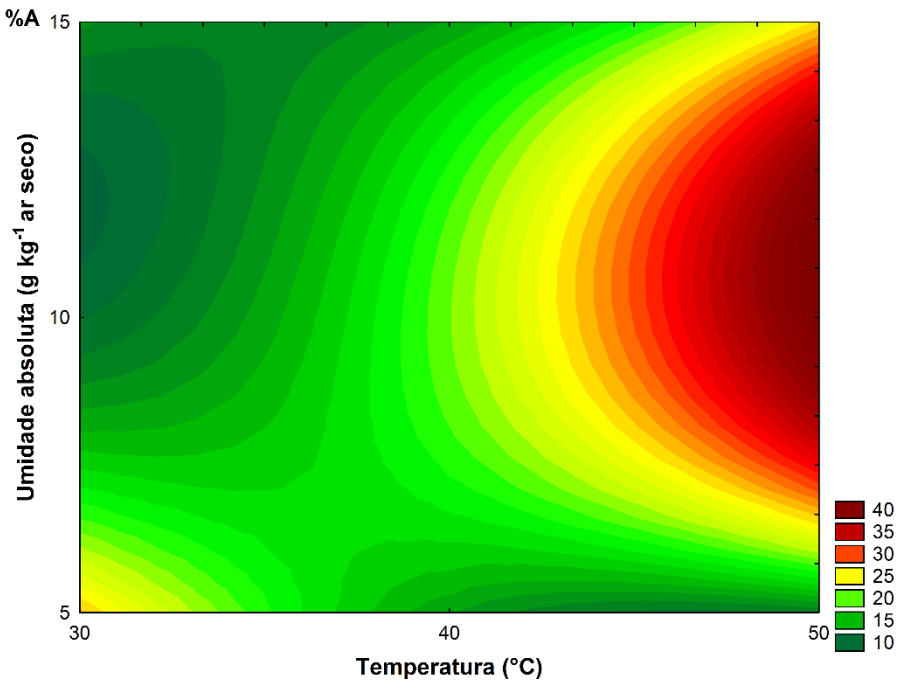


Figura 25 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *A*.



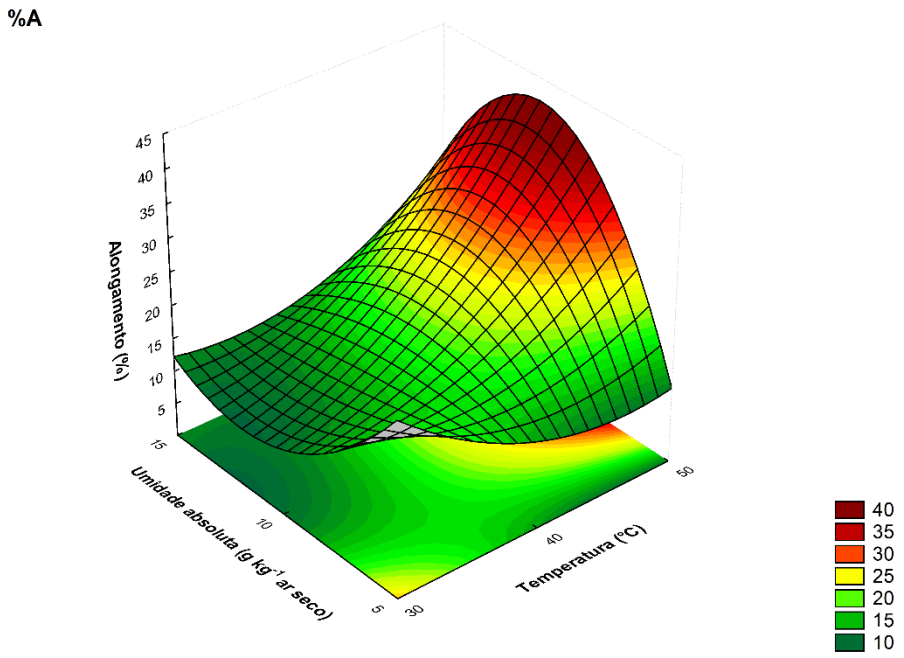
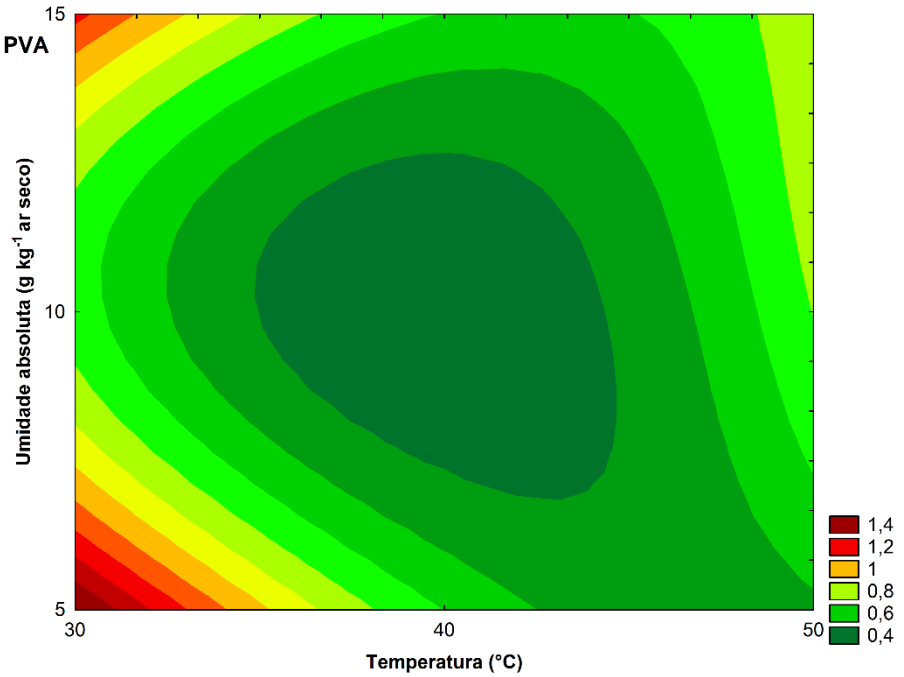


Figura 26 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *PVA*.



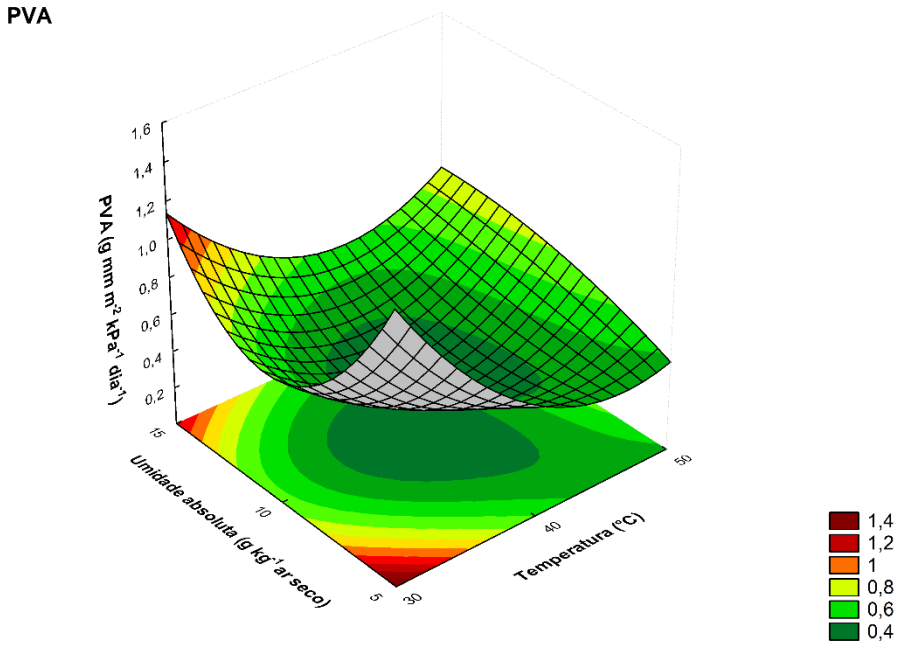
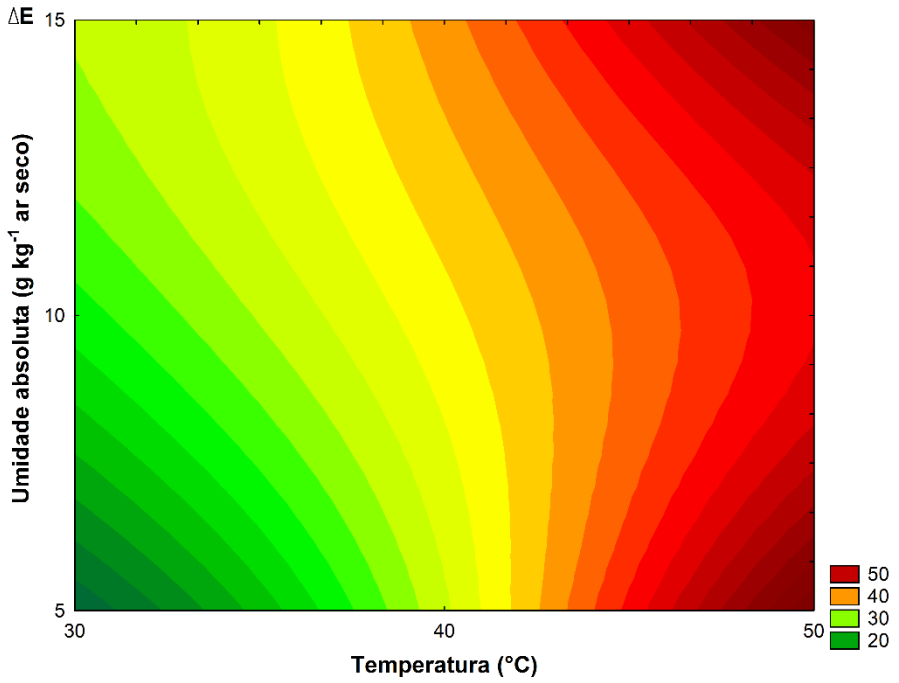
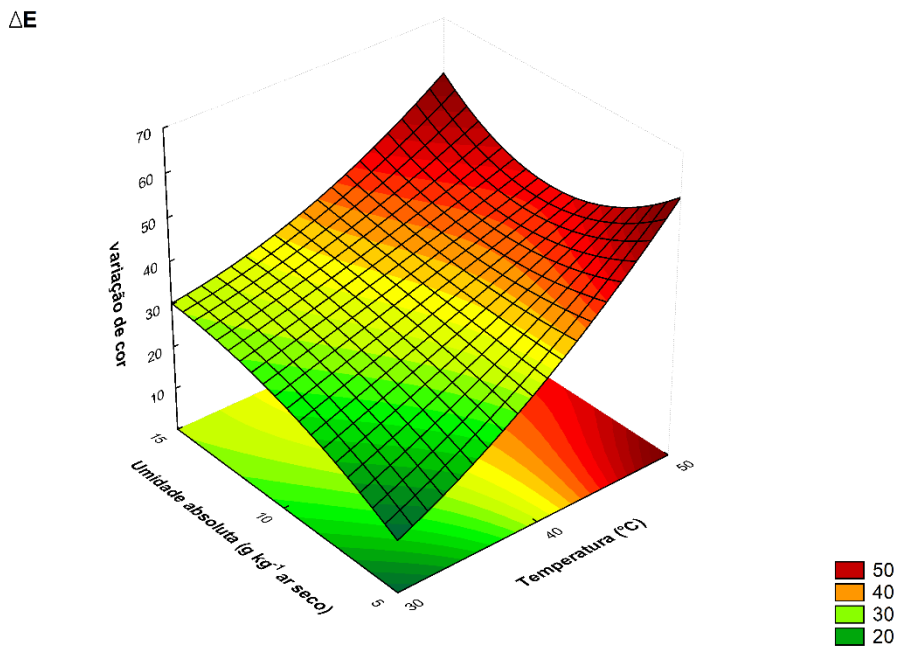


Figura 27 – Superfície de resposta da secagem do filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor para os efeitos estimados da resposta *ΔE*.





Em relação as propriedades mecânicas, podemos constatar (Figura 24), que a uma umidade absoluta do ar de secagem de (15g kg^{-1} ~ 19% UR), o aumento da temperatura para 50°C provocou um aumento da resistência a tração (RT) dos filmes de quitosana-glicerol, atingindo valores (~ 18 MPa). No entanto, em condições mais extremas de baixa umidade do ar, tivemos a diminuição da força dos filmes para toda a faixa de temperatura estudada.

Mayachiew e Devahastin (2008) quanto às propriedades mecânicas dos filmes de quitosana, encontraram um valor máximo para a resistência a tração a 70°C e 53% UR em secador com vapor superaquecido à baixa pressão. Segundo os autores, filmes de quitosana com maior grau de cristalinidade apresentaram maior resistência a tração. Devido fato de que nessa condição ocorre uma secagem mais longa permitindo que as cadeias do polímero se reorganizem e formem os cristais. O fato de utilizar uma temperatura maior do que a dos filmes secos à temperatura ambiente induziu também maior reticulação térmica, favorecendo maior cristalinidade.

Rajendran e Marikani (2004) declararam que a força mecânica de filmes poliméricos aumentou com o grau de cristalinidade. Monte (2016) em estudo sobre cinética de secagem de filmes de quitosana-glicerol, encontrou maior índice de cristalinidade nos filmes secos a 50°C em relação as demais temperaturas de 30 e 40°C.

Observamos no presente trabalho, que com a utilização de secador bomba de

calor, foi possível obter os maiores valores de RT nos filmes de quitosana-glicerol a uma velocidade de secagem mais elevada devido as condições de umidade do ar e temperatura.

Para o alongamento (Figura 25), a uma temperatura mais alta (50°C), e umidade do ar de secagem na região central de 10-12 g kg^{-1} equivalente (~16% UR) obtivemos os maiores valores de alongamento dos filmes de quitosana-glicerol (~40%).

Tápia e Blacido (2013) para filmes de farinha de amaranto com plastificante glicerol maiores valores de alongamento em condições de secagem de 54°C e UR (70-76%), com valores próximos a 40% de alongamento. Demais autores também observaram que altas taxas de secagem levaram a filmes com RT e %A maiores para filmes de proteína de soro de amendoim e de soro de leite (Alcantara et al., 1998 ; Jangchud & Chinnan, 1999).

Silva et al. (2012) para filmes de alginato secos em forno, observaram filmes com menor espessura obtidos a 60°C os maiores valores de RT, e menor alongamento em comparação com outras condições de secagem, corroborando com a hipótese de perda de glicerol durante a secagem em temperaturas superiores a 50°C. Glicerol, como plastificante, penetra através da matriz polimérica, diminuindo forças intermoleculares e, portanto, aumentando a mobilidade do polímero e diminuindo a temperatura de transição vítrea.

Para a permeabilidade ao vapor de água, observou-se na (Figura 26) que os melhores valores (baixa taxa de permeabilidade) foram medidos a temperatura média (~ 40 ° C) a uma faixa de umidade absoluta de 10 g kg^{-1} (~21% UR). Observou-se também que a uma temperatura mais baixa, tanto o aumento da umidade absoluta quanto a diminuição provocaram filmes com alta permeabilidade aos vapores de água.

Fernández-Pan et al. (2010) observaram que quanto mais rápida for a secagem, menor será a PVA, encontrando para filmes de quitosana-glicerol valores de (0,59 g mm kPa^{-1} h^{-1} m^{-1}) quando seco a 80°C e 20% UR a (1,15 g mm kPa^{-1} h^{-1} m^{-1}) quando seco em condições ambientais. Espera-se um colapso estrutural mais intenso quando se seca em maior temperatura, o que provavelmente resulta em filmes com menor volume e maior densidade, resultando em valores de PVA mais baixos (ROSS, 1995).

Destacamos neste trabalho, com o uso do secador bomba de calor, foi possível operar na faixa de (20% UR) com menores temperaturas (40°C) e desta forma, alcançando menores valores de PVA (0,4 g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1}) quando comparado aos trabalhos da literatura. Além de menor degradação do material pelo uso de baixas temperaturas.

Conforme (Figura 27), a uma temperatura mais baixa, uma diminuição na umidade

absoluta do ar de secagem proporcionou filmes com a menor degradação da cor original em relação a solução formadora de filme. No entanto, a uma temperatura mais elevada temos os maiores valores de ΔE para a mais baixa e alta umidade do ar de secagem.

Diferentes tendências foram encontradas na literatura em relação à dependência da temperatura do ar de secagem em filmes. Mayachiew e Devahastin (2008) para filmes de quitosana, verificaram que temperaturas de secagem mais elevadas levaram a mudanças maiores de ΔE, conforme esperado. Além disso, o valor de ΔE também foi significativamente afetado pelos métodos de secagem, encontrando maiores valores de ΔE para filmes secos a vácuo pelos motivos de que a temperatura do filme aumentou mais rapidamente e ficou em níveis mais elevados no caso de secagem a vácuo.

Chinnan e Park (1995) relataram um aumento na PVA com aumento da temperatura de secagem para filmes de celulose. Por outro lado, Gennadios et al. (1994) e Jangchud e Chinnan (1999) observaram uma diminuição na PVA com aumento da temperatura do ar de secagem para filmes de glúten de trigo e proteína isolada de soja e para filmes de proteína de amendoim, para faixa de temperatura de secagem de 5-35°C e 70-90°C, respectivamente.

Através de análise das superfície de resposta, percebeu-se que a região central (10 g kg^{-1}) de umidade absoluta forneceu os melhores valores de RT, %A e PVA, com pequena alteração (ΔE) na cor dos filmes. As temperaturas de 40-50°C foram melhores para as propriedades mecânicas (RT e %A), e a região central (40°C) a melhor propriedade de barreira (baixo PVA). Sendo assim, definiu-se para a secagem do filme de quitosana em secador bomba de calor, as condições controladas de temperatura e umidade absoluta do ar em (40°C e 10 g kg^{-1}).

As características dos filmes são dependentes da coesão da matriz polimérica, que por sua vez é dependente da estrutura das cadeias poliméricas, do processo de obtenção da película e da presença de agentes plastificantes. Os plastificantes mais utilizados para filmes biopoliméricos são sorbitol e glicerol (Guilbert; Gontard, 1995; McHugh e Krochta, 1994; Miller; Krochta, 1997; Lourdin et al., 1995; Muller et al., 2008).

A fim de estudar a influência dos plastificantes glicerol e sorbitol nas propriedades dos filmes de quitosana, realizaram-se diferentes tratamentos variando-se a concentração dos plastificantes em 10, 20 e 30% em relação a massa de sólidos secos, na condição de secagem (40°C e 10 g kg^{-1}) em secador bomba de calor, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos experimentos de secagem do filme de quitosana com diferentes concentrações de glicerol e sorbitol obtidos em secador bomba de calor.

Exp.	*RT* (MPa)	*A* (%)	*PVA* (g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1})
1 (10% glicerol 40°C-10g kg^{-1})	10,21±1,48 [a,b]	36,14±3,30 [a]	0,97±0,13 [a]
2 (20% glicerol 40°C-10g kg^{-1})	14,27±0,34 [a,d]	24,58±0,73 [a,b]	3,69±0,13 [b]
3 (30% glicerol 40°C-10g kg^{-1})	2,79±0,65 [b]	18,14±2,36 [b]	4,31±0,05 [b]
4 (10% sorbitol 40°C-10g kg^{-1})	27,50±4,03 [c]	34,46±3,96 [a]	0,98±0,21 [a]
5 (20% sorbitol 40°C-10g kg^{-1})	22,25±3,80 [c,d]	28,11±4,36 [a,b]	1,70±0,16 [c]
6 (30% sorbitol 40°C-10g kg^{-1})	11,76±0,98 [b,d]	37,13±2,20 [a]	1,61±0,14 [a,c]

Média ± erro padrão (experimentos em duplicata e análises em tréplica); RT= resistência a tração, PVA= permeabilidade ao vapor de água, A= alongamento. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p<0,05$).

O tratamento 2 (20% glicerol- 40°C - 10g kg^{-1}), apresentou diferença significativa ($p<0,05$) em relação ao tratamento 3 (30% glicerol- 40°C - 10g kg^{-1}), gerando filmes de quitosana com maior resistência a tração. Em relação ao sorbitol, observou-se efeito similar de menor resistência a tração para os filmes com 30% de plastificante, apresentando uma diferença significativa ($p<0,05$) em relação ao filme com 10% de sorbitol. Para ambos os casos, não tivemos diferenças significativas entre as concentrações de 10 e 20%.

O tratamento 4 (10% sorbitol- 40°C - 10g kg^{-1}) produziu filmes mais fortes de quitosana, obtendo-se o maior valor de (RT) de 27,50 MPa em relação aos demais tratamentos (1, 2, 3 e 6), com 95% de significância.

Os tratamentos (1, 4 e 6) 10% de glicerol, 10% de sorbitol e 30% de sorbitol, apresentaram os maiores valores de alongamento de 36, 34 e 37%, respectivamente, com uma diferença significativa ($p<0,05$) em relação ao tratamento 3 (30% glicerol - 40°C - 10g kg^{-1}) que apresentou filmes com baixa elasticidade, obtendo-se o menor valor de (%A) de 18%.

As menores taxas de permeabilidade ao vapor de água, observaram-se nos

tratamentos (1 e 4) com a concentração (10% em relação a massa de sólido seco), com os menores valores de (PVA) de 0,97 e 0,98 g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1}, respectivamente, apresentando 95% de significância em relação aos tratamentos (2, 3 e 5). Os maiores valores de PVA foram observados para os tratamentos de 20 e 30% de glicerol com diferença significativa ($p<0,05$) em relação aos demais.

Tapia-Blácido et al. (2011) verificaram que o filme de farinha de amaranto plastificado com sorbitol é mais resistente a quebra (maior RT) e menos flexível (menor %A) do que a película plastificada com glicerol.

Muller et al. (2008) para filmes de amido de mandioca observaram que os valores de PVA aumentaram com a concentração de 25, 30 e 35% dos plastificantes estudados (glicerol e sorbitol), e que também, aumentaram com os gradientes de umidade relativa. Observaram também que os filmes preparados com sorbitol apresentaram melhores propriedades de barreira (menor valor de PVA) quando comparado aos filmes preparados com glicerol.

Silva et al. (2012) para filmes de alginato secos em forno, encontraram valores da resistência à tração variando de 13,0 a 19,8 MPa. O alongamento à ruptura dos filmes de alginato variou de 20,4 a 34,8%.

O tratamento que reuniu os melhores valores de RT, %A e PVA foi o tratamento 4 (10% sorbitol- 40°C - 10g kg^{-1}), produzindo filmes de quitosana mais fortes e de maior elasticidade com mais baixo PVA.

De acordo com Krochta e Johnston (1997) filmes comestíveis com resistência à tração de 10-100 MPa e alongamento percentual de 10-50% são considerados com propriedades mecânicas moderadas. Portanto, os filmes de quitosana-glicerol e quitosana-sorbitol cuja resistência à tração estava na faixa de 10,21 a 27,50 MPa e alongamento percentual na faixa de 18,14 a 37,13%, apresentaram-se com valores de propriedade mecânica moderada, com exceção para os filmes de quitosana com 30% (m m^{-1}) de glicerol que apresentou-se abaixo da classificação moderada.

Os grupamentos funcionais dos filmes de quitosana-glicerol e quitosana-sorbitol nas diferentes concentrações de 10, 20 e 30% (m m^{-1}) e da matéria prima do pó de quitosana foram identificados por análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), conforme apresentado na Figura 28-32.

Figura 28 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 10% (m m^{-1}) de glicerol.

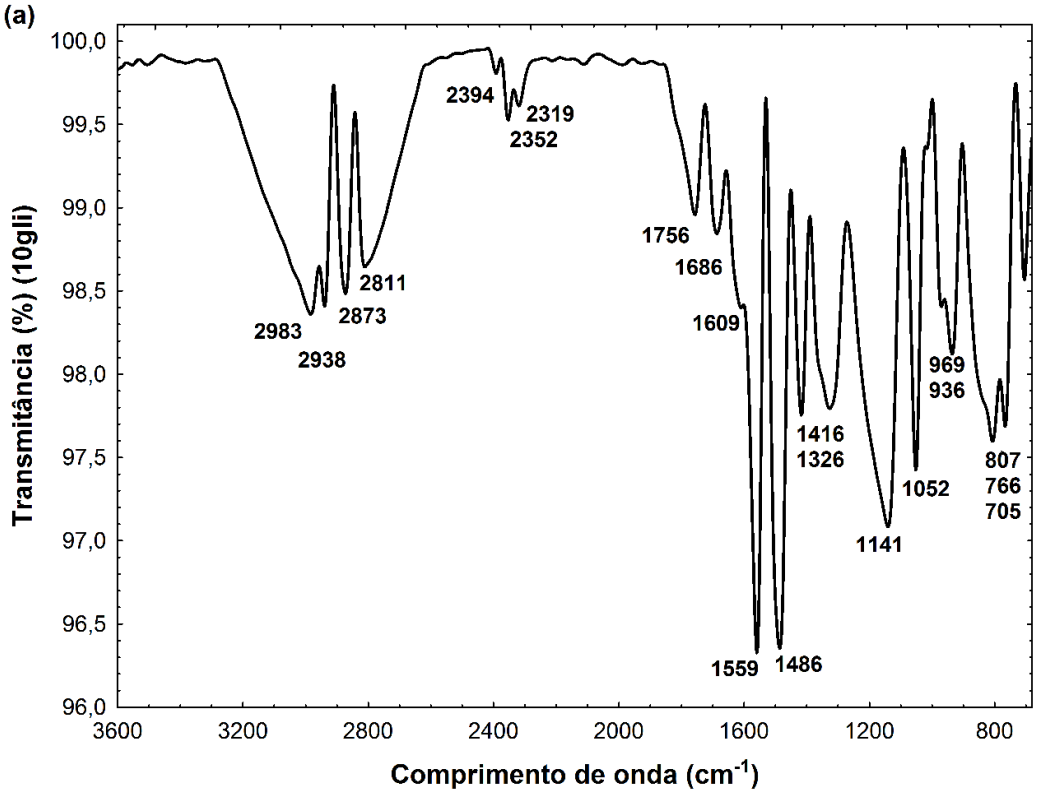


Figura 29 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 20% (m m^{-1}) de glicerol.

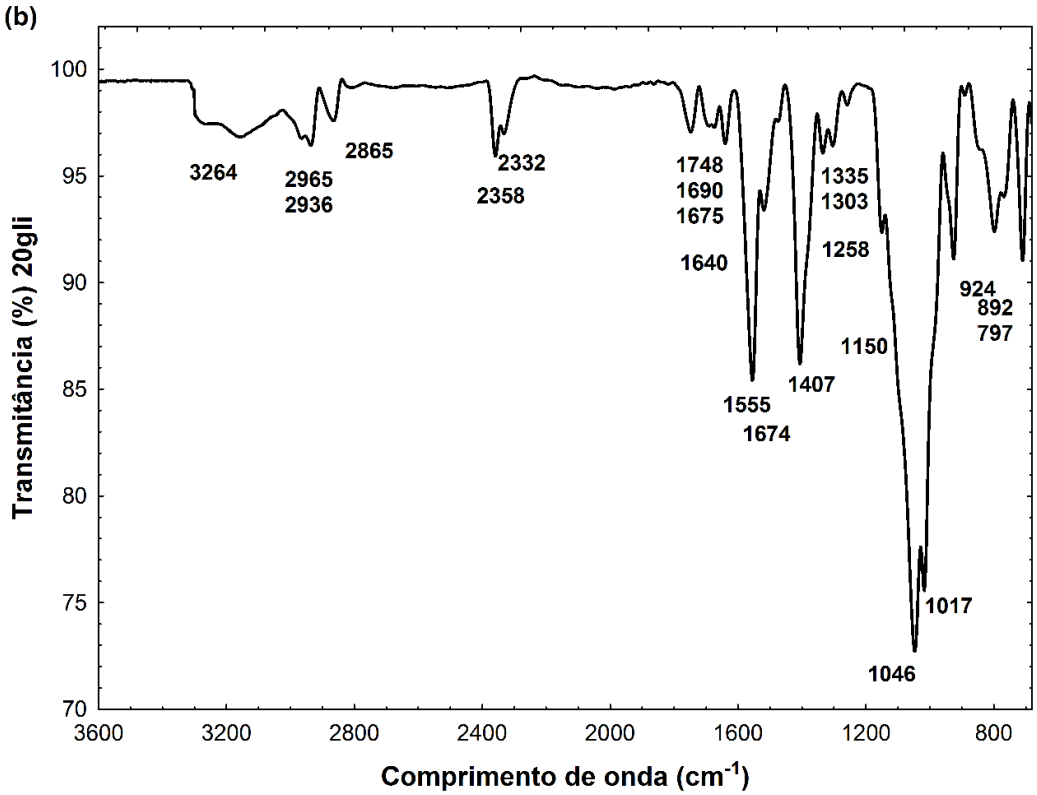


Figura 30 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 30% (m m^{-1}) de glicerol.

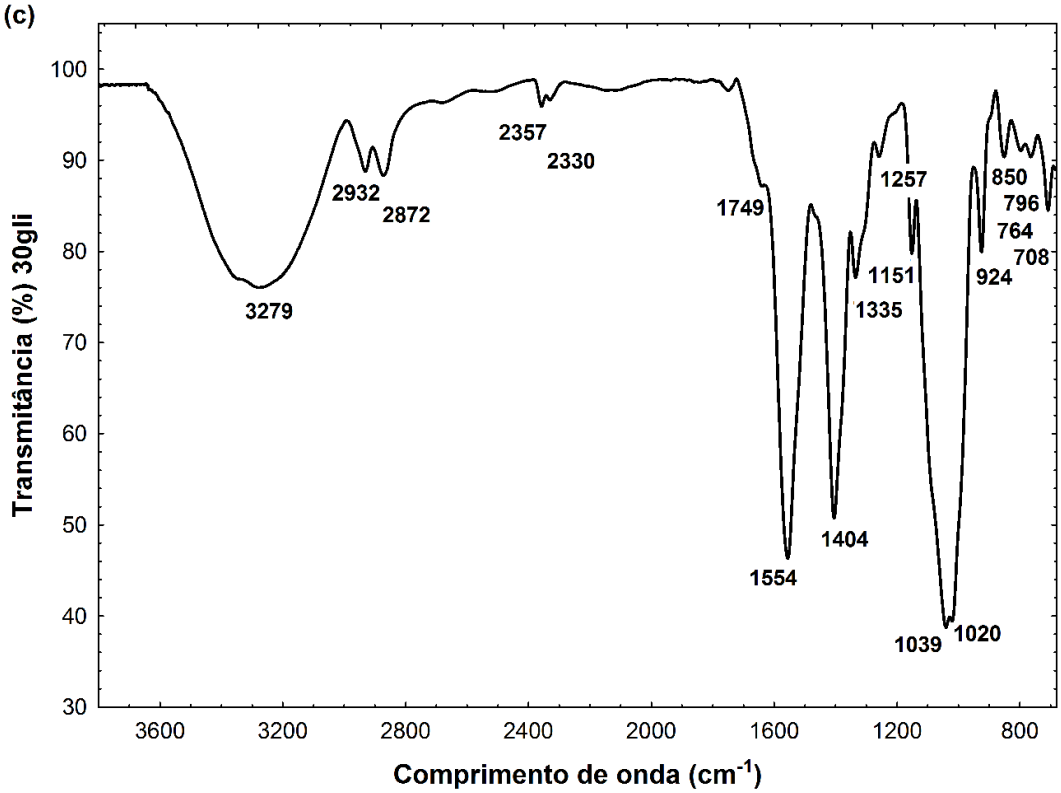


Figura 31 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 10% (m m^{-1}) de sorbitol.

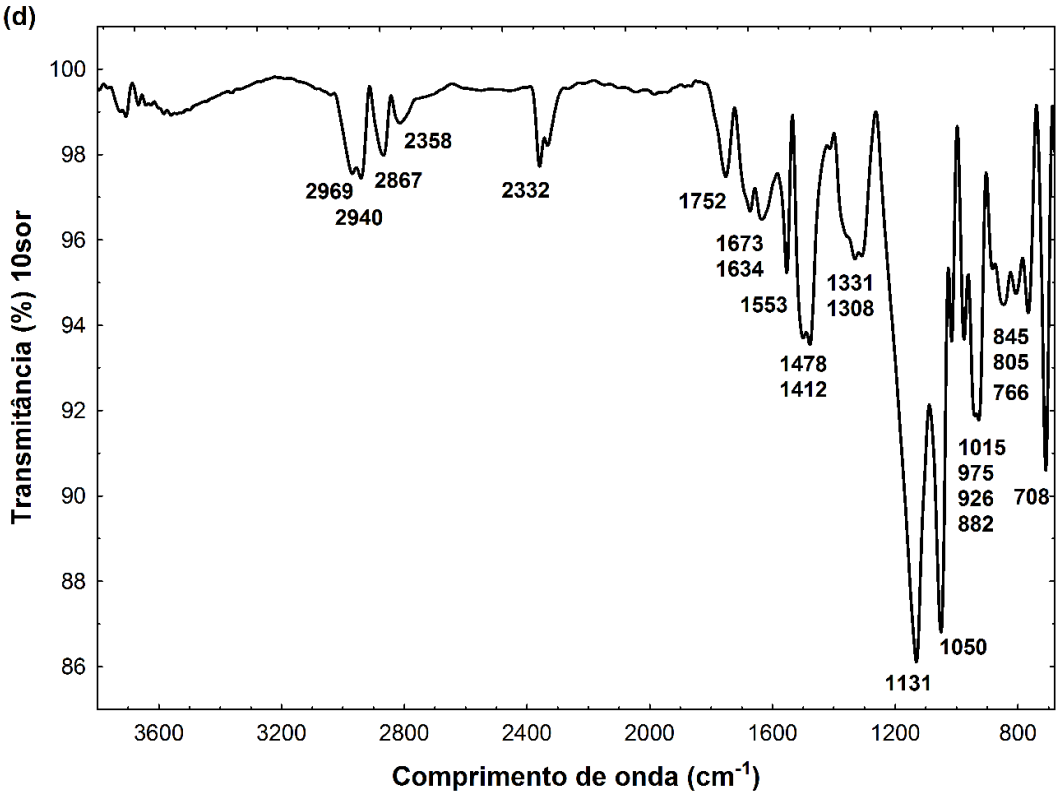
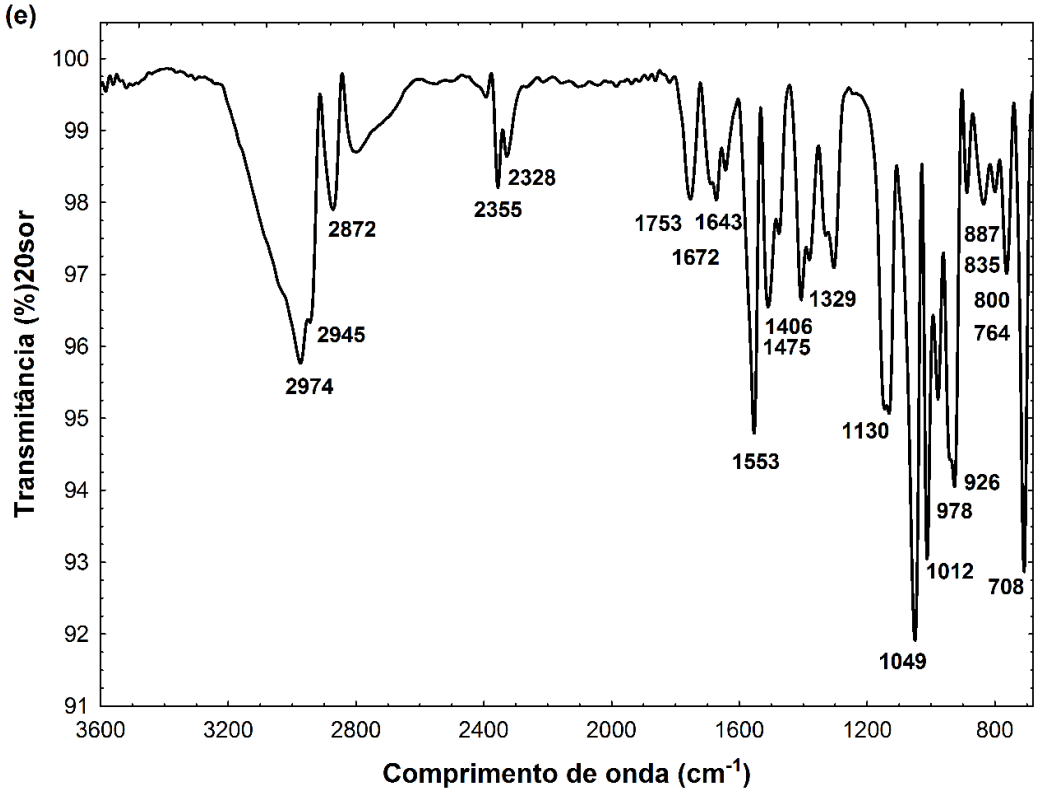


Figura 31 - Espectros de FT-IR do filme de quitosana com 20% (m m^{-1}) de sorbitol.



, **Figura 32** - Espectros de FT-IR do filme de filme de quitosana com 30% (m m^{-1}) de sorbitol.

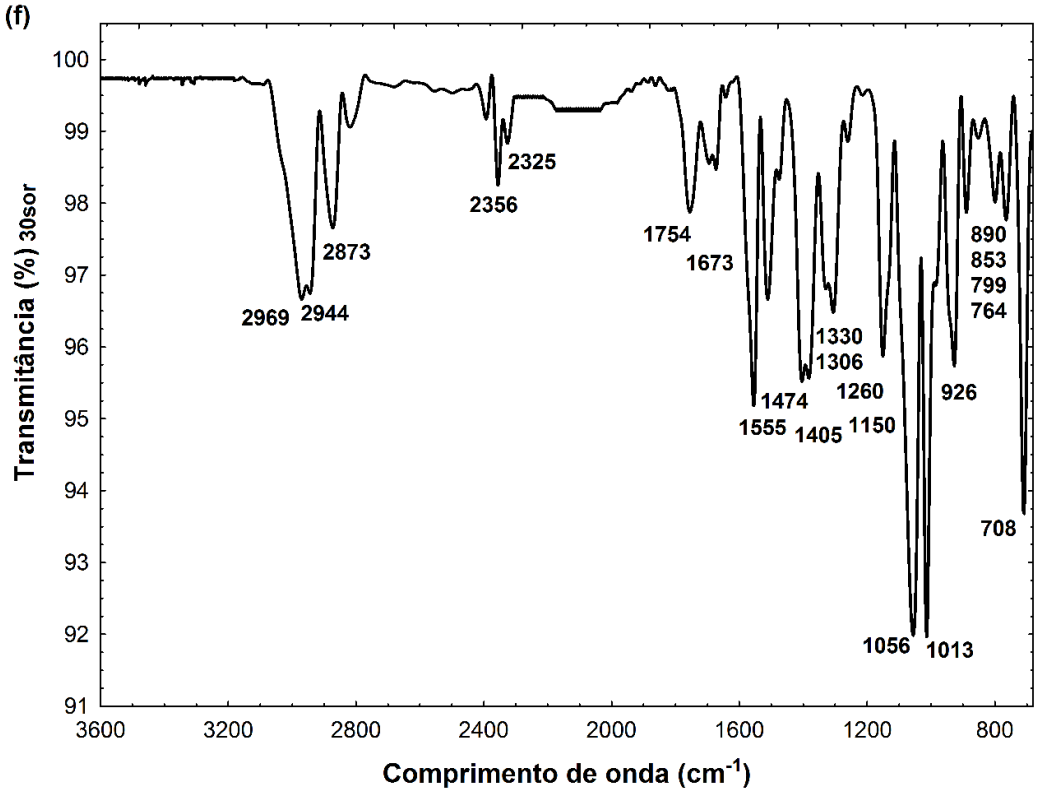
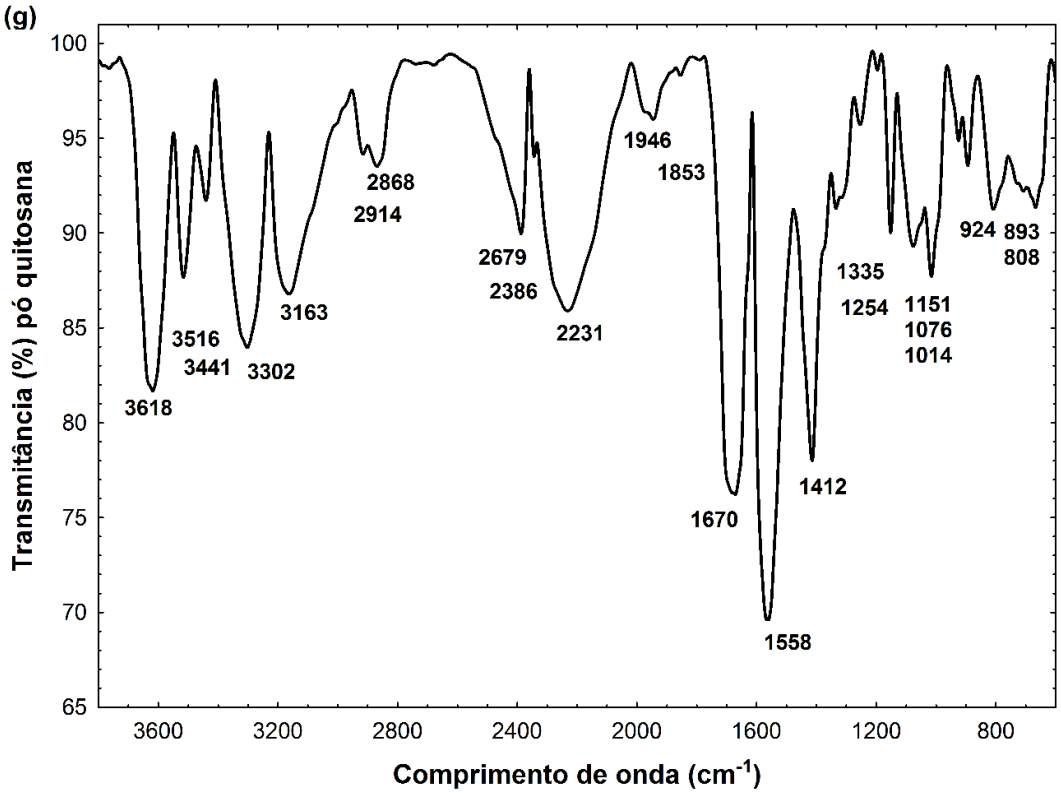


Figura 33 - Espectros de FT-IR do pó de quitosana 85% GD.



Conforme Figura 28-33, observamos picos na região de 3600-3200. A região de 3600 – 2700 cm^{-1} é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C-H, O-H e N-H). Os picos associados a região de 3400 – 3200 cm^{-1} representam o grupamento (O-H associado), caracterizado por uma banda forte, larga, resultante da associação polimérica, e a intensidade da banda dependente da concentração.

Encontramos na Figura 29-30, as bandas vibracionais (3279 e 3264) para os filmes com 30 e 20% de glicerol, respectivamente, sendo a banda de maior intensidade presente no filme com maior concentração de glicerol de 30%. Confirmando, a alta afinidade do plastificante glicerol pela água com a presença de O-H associado na matriz polimérica, conforme identificado no FT-IR.

Na Figura 33 para o pó de quitosana, verificamos as bandas características na região de 3500 – 3400 cm^{-1} associado ao grupamento NH_2 livre em amidas e 3320-3070 cm^{-1} ao grupamento NH associado em amidas.

Observamos para todos os espectros a absorção na região de 2300-1900 cm^{-1}, que é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e -NH2. Na região de 1700-1630 cm^{-1} banda de absorção

característico de amidas N-substituídas da quitosana. Região de 1580 – 1495 cm^{-1} representa o grupamento funcional (N-H), usada para caracterizar aminas e amidas secundárias.

Observamos em todos os espectros bandas na região de 1550 cm^{-1} correspondente ao grupamento (NH_2) de banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano, e a absorção em torno de 1420 cm^{-1} e 1300-1200 cm^{-1} associado ao grupamento C-O de ácidos carboxílicos.

Os picos por volta de 1406 a 1201 cm^{-1} correspondem ao grupo CH, os picos de 995 cm^{-1} correspondem ao grupo C-O e os picos de 923 cm^{-1} correspondem ao grupo OH, que representam a função dos plastificantes glicerol e sorbitol (CANELA; GARCIA, 2001). No entanto destaca-se as bandas de maior intensidade em 926 cm^{-1} para os filmes de quitosana com sorbitol, Figura 30-32, devido ao maior número de hidroxilas em sua cadeia.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de quitosana-glicerol e quitosana-sorbitol obtidos no secador bomba de calor está apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Micrografia do filme de quitosana com 10% de glicerol.

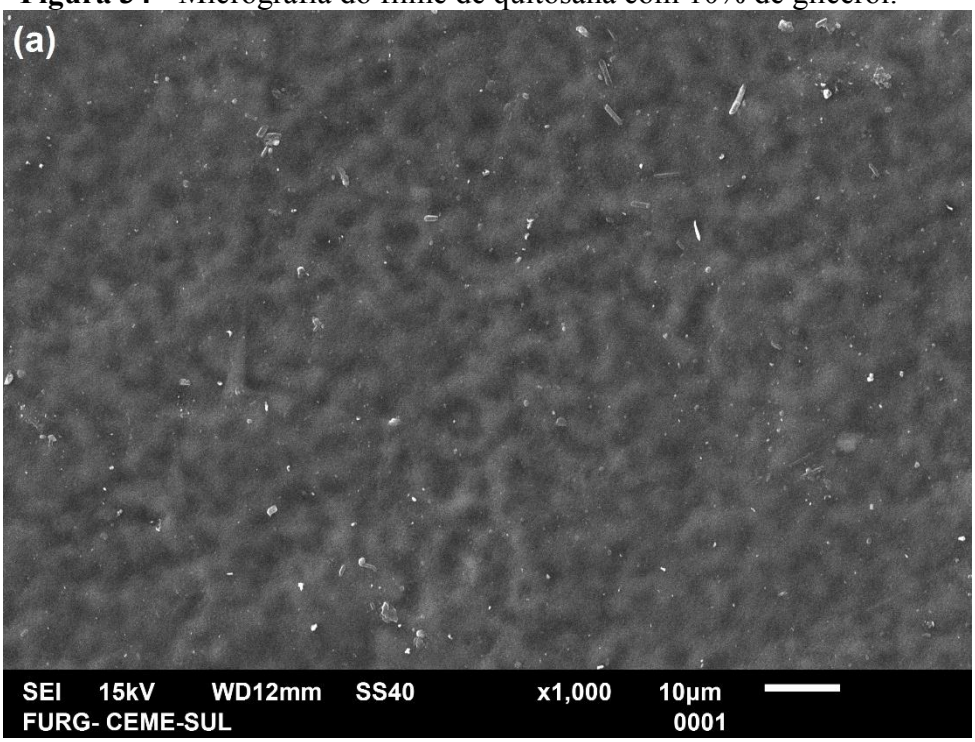


Figura 35 - Micrografia do filme de quitosana com 20% de glicerol.

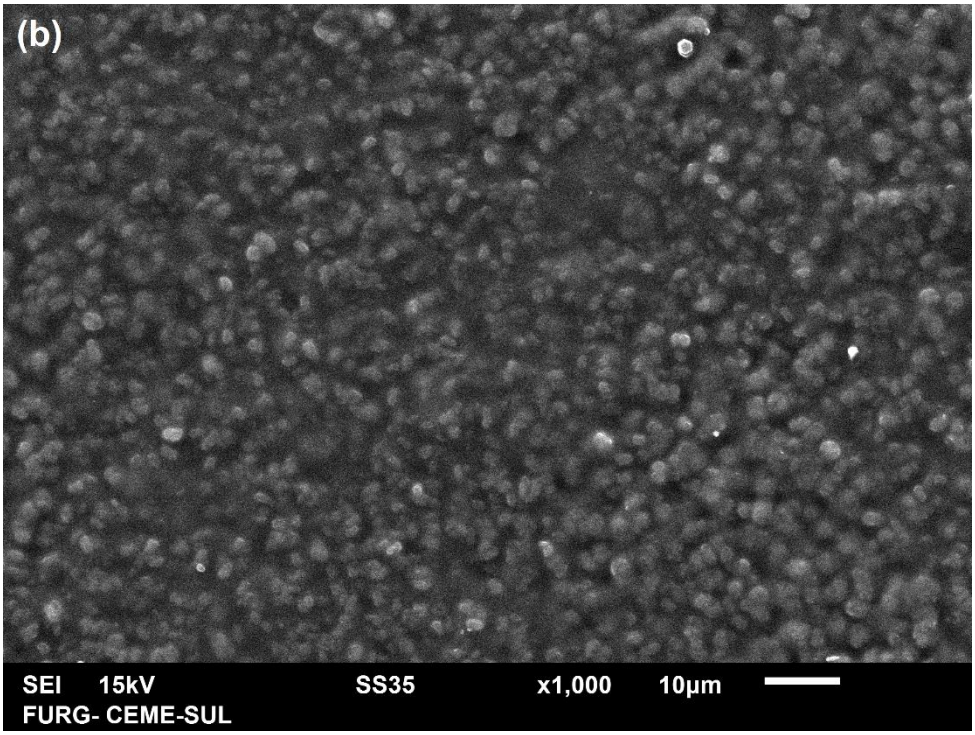


Figura 36 - Micrografia do filme de quitosana com 30% de glicerol.

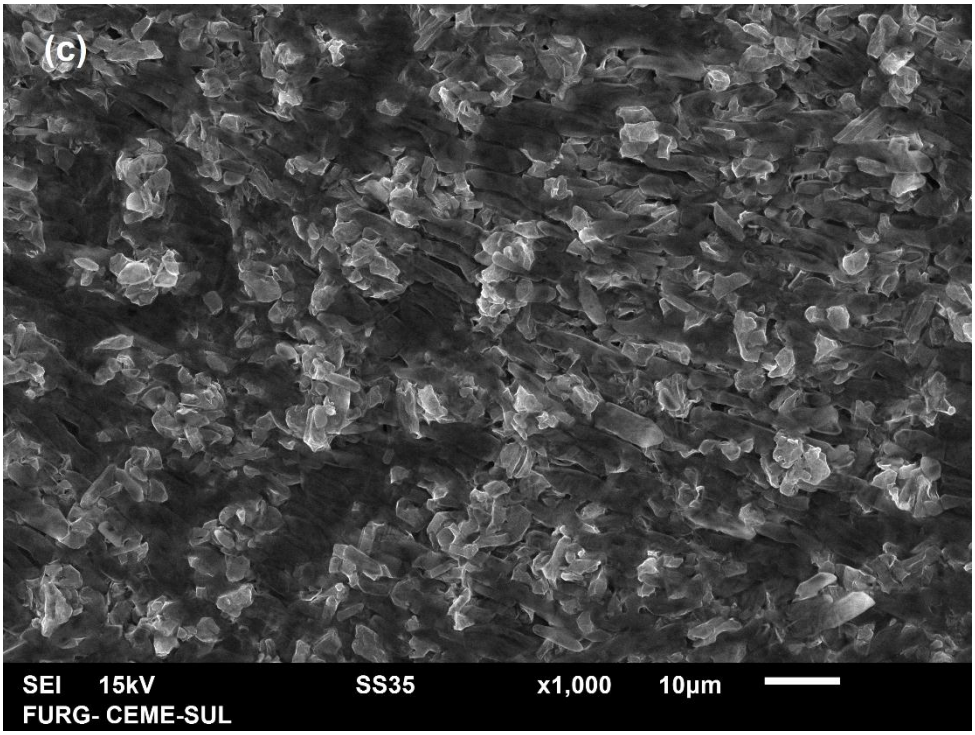


Figura 37 - Micrografia do filme de quitosana com 10% de sorbitol.

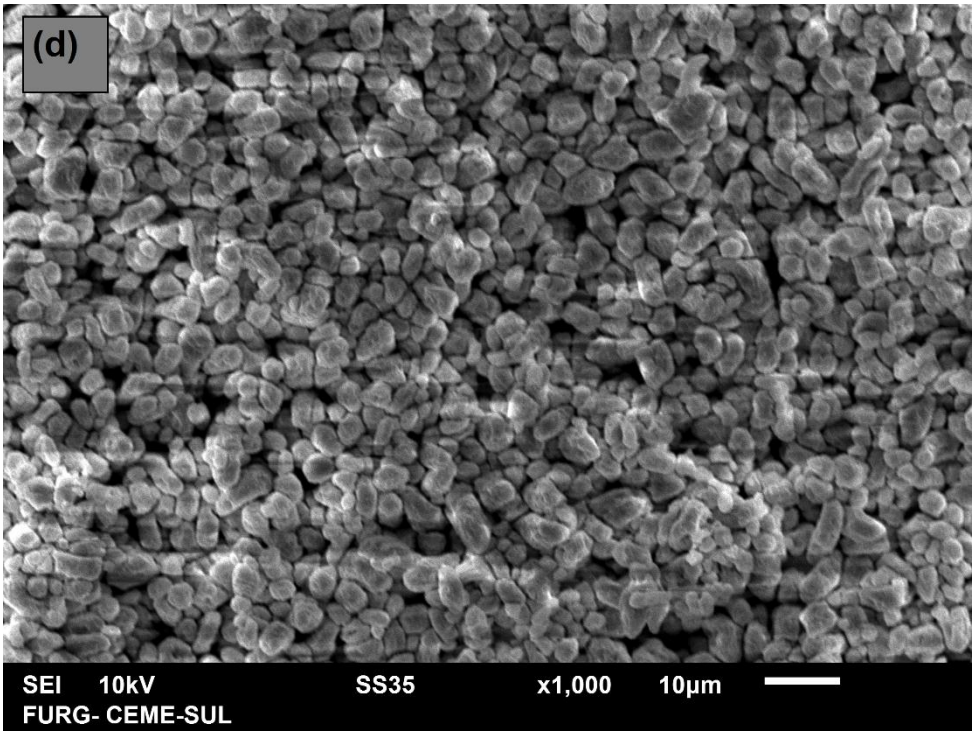


Figura 38 - Micrografia do filme de quitosana com 20% de sorbitol.

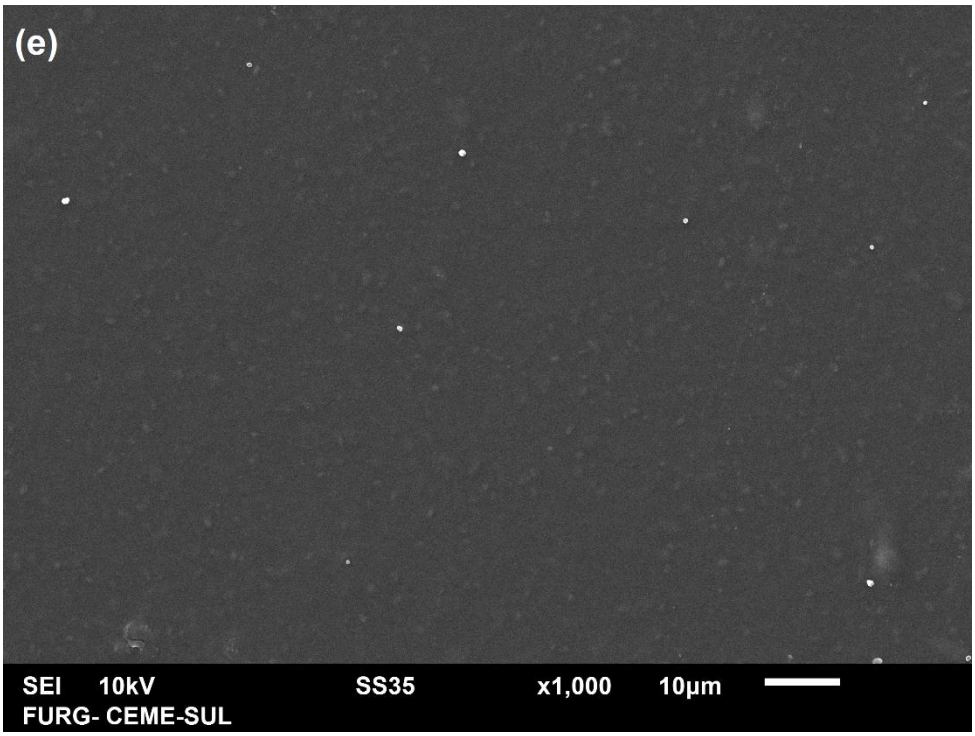
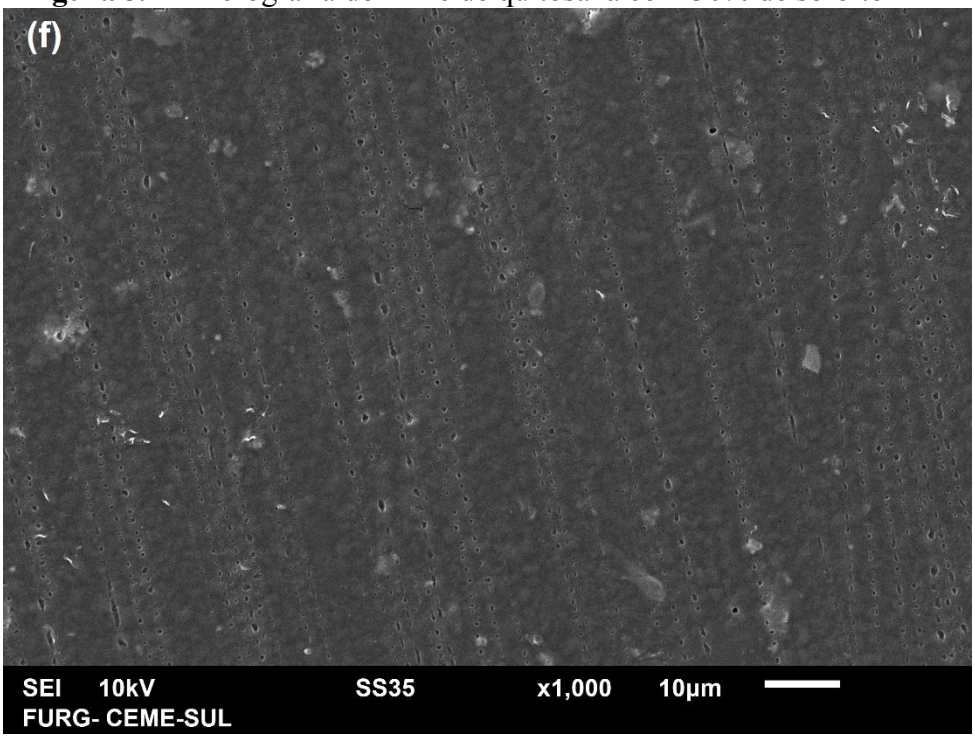


Figura 39 - Micrografia do filme de quitosana com 30% de sorbitol



Observa na Figura 37-39 que os filmes de quitosana com sorbitol apresentaram uma matriz mais uniforme em comparação aos filmes de quitosana com glicerol Figura 34-36.

Para o filme de quitosana com 30% de glicerol (m m^{-1}), na Figura 36, observa-se uma matriz polimérica com mais fissuras em comparação com as demais, confirmando a baixa resistência a tração destes filmes. O plastificante glicerol em maior concentração resultou em filmes mais fracos.

Segundo Cuq et al. (1996), o efeito do plastificante deve ser examinado em uma mesma base molar, isto é, o glicerol por tratar-se de uma plastificante com menor massa molecular (92 g mol^{-1}), em comparação ao sorbitol (182 g mol^{-1}), para uma mesma concentração em massa de plastificante resulta em um número maior de moles de glicerol em relação ao sorbitol adicionado na solução filmogência. Sendo assim, a quantidade excedente de moles de glicerol incoporado na matriz polimérica resultou em afastamento intermolecular de ligações mais fracas.

5. CONCLUSÃO

A temperatura exerceu maior influência para as respostas de (A), (PVA) e (ΔE) nos filme de quitosana-glicerol em secador bomba de calor, enquanto que, para a umidade absoluta do ar de secagem, os efeitos principais foram significativos ($p \leq 0,05$) apenas para a resistência a tração (RT).

Através do teste F de Fischer, verificou-se que os modelos teóricos construídos para as respostas (RT), (A), (PVA) e (ΔE) dos filmes de quitosana-glicerol secos em secador bomba de calor foram preditivos apresentando um valor de $F_{calculado}$ no mínimo 9x maior que o valor $F_{tabelado}$, definindo um ajuste satisfatório dos dados experimentais aos modelos propostos.

Em relação as superfícies de respostas geradas, observou-se que a uma umidade absoluta do ar de secagem de (15g kg^{-1} ~ 19% UR), o aumento da temperatura para 50°C provocou um aumento da resistência a tração (RT) dos filmes de quitosana-glicerol, atingindo valores (~ 18 MPa).

Para o alongamento, a uma temperatura mais alta (50°C), e umidade do ar de secagem na região central de 10-12 g kg^{-1} equivalente (~16% UR) obtivemos os maiores valores de alongamento dos filmes de quitosana-glicerol (~40%).

Os melhores valores de permeabilidade ao vapor de água (baixa taxa de permeabilidade) foram medidos a temperatura média (~ 40 ° C) a uma faixa de umidade absoluta de 10 g kg^{-1} (~21% UR).

Destacamos neste trabalho, com o uso do secador bomba de calor, foi possível obter os maiores valores de RT nos filmes de quitosana-glicerol a uma velocidade de secagem mais elevada devido as condições de umidade do ar e temperatura. Além de operar na faixa de (20% UR) com menores temperaturas (40°C) e desta forma, alcançando menores valores de PVA (0,4 g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1}) quando comparado aos trabalhos da literatura. Além de menor degradação do material pelo uso de baixas temperaturas.

A região central (10 g kg^{-1}) de umidade absoluta forneceu os melhores valores de RT, %A e PVA, com pequena alteração (ΔE) na cor dos filmes. As temperaturas de 40-50°C foram melhores para as propriedades mecânicas (RT e %A), e a região central (40°C) a melhor propriedade de barreira (baixo PVA). Definiu-se para a secagem do filme de quitosana em secador bomba de calor, as condições controladas de temperatura e umidade absoluta do ar em (40°C e 10 g kg^{-1}).

Em relação ao efeitos das diferentes concentrações dos plastificantes glicerol e

sorbitol nos filmes de quitosana obtidos em secador bomba de calor, concluiu-se que as menores concentrações de 10 e 20% (m m^{-1}) de glicerol e sorbitol produziram filmes com maior RT.

O tratamento 4 (10% sorbitol- 40°C - 10g kg^{-1}) produziu filmes mais fortes de quitosana, obtendo-se o maior valor de (RT) de 27,50 MPa em relação aos demais tratamentos (1, 2, 3 e 6), com 95% de significância. Os maiores valores de alongamento de 36, 34 e 37% foram para as concentrações de 10% de glicerol, 10% de sorbitol e 30% de sorbitol, respectivamente.

As menores taxas de permeabilidade ao vapor de água, observaram-se nos tratamentos (1 e 4) com a concentração (10% m m^{-1} glicerol e sorbitol), com os menores valores de (PVA) de 0,97 e 0,98 g mm m^{-2} kPa^{-1} dia^{-1},

Portanto, os filmes de quitosana-glicerol e quitosana-sorbitol cuja resistência à tração estava na faixa de 10,21 a 27,50 MPa e alongamento percentual na faixa de 18,14 a 37,13%, apresentaram-se com valores de propriedade mecânica moderada, com exceção para os filmes de quitosana com 30% (m m^{-1}) de glicerol que apresentou-se abaixo da classificação moderada.

Encontramos no espectro na região do infravermelho, as bandas vibracionais (3279 e 3264) para os filmes com 30 e 20% de glicerol, respectivamente, sendo a banda de maior intensidade presente no filme com maior concentração de glicerol de 30%. Confirmando, a alta afinidade do plastificante glicerol pela água com a presença de O-H associado na matriz polimérica, conforme identificado no FT-IR.

Os filmes de quitosana com sorbitol apresentaram uma matriz mais uniforme em comparação aos filmes de quitosana com glicerol, conforme mostrado na microscopia eletrônica de varredura - MEV.

Para o filme de quitosana com 30% de glicerol (m m^{-1}), observou-se uma matriz polimérica com mais fissuras em comparação com as demais, confirmando a baixa resistência a tração destes filmes. O plastificante glicerol em maior concentração (30% m m^{-1}) resultou em filmes mais fracos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARIYAVIRIYA, S.; SOPONRONNARIT, S.; TERDYOTHIN, A. Mathematical model development and simulation of heat pump fruit dryer. **Drying Technology**, v. 18, p. 479-491, 2000.

ALCANTARA, C.R., RUMSEY, T.R. e KROCHTA, J.M. Druing rate effect on the properties of whey protein films. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 21, p. 387-405, 1998.

ALVES-FILHO, O.; STROMMEN, I.; THORBERGSEN, E. Simulation model for heat pump dryer plants for fruits and roots. **Drying Technology**, v. 15, p. 1369-1398, 1997.

ASSIS, O. B. G.; ALVES, H. C.; Metodologia mínima para a produção de filmes comestíveis de quitosana e avaliação preliminar de seu uso como revestimento protetor em maçãs cortadas. **Comunicado Técnico** – Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, p. 5, 2002.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 30, jan/jun. 2003.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, 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. **Standard test methods for tensile properties on thin plastic sheeting**. Método: D00882-00. In: ASTM annual book of ASTM standards (pp,160-168), Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2001a.

ASTM. **Standard methods of water vapor transmission of materials**. Método: E00996-00. In: ASTM annual book of ASTM standards (pp. 907-914). Philadelphia: American Society for Testing and Material, 2001b.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; AVEN-BUSTILLOS, R. J.; FILHO, G. C.;MUNFORD, M. L.; WOOD, D.; MCHUGH, T. H. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content. **Journal of Food Science**, v. 75, p. 1-7, 2010.

BANKER, G. S. Film coating theory and practice. **Journal Pharmacology Science**, v. 55, p. 81, 1966.

BANNISTER, P.; CARRINGTON, C. G. Dehumidification Using Heat Pump Dryers. Proceedings of the Annual Conference of the Institute of Professional Engineers of New Zealand, v. 1, p. 327-333, 1995.

BARRETO, P. L. M., Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol. **Tese Doutorado**, 2003.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; GURNY, R. Structure and interaction in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.57, p.35-52, 2004.

BHALE, S.; NO, H. K.; PRINYAWIWATKUI, W.; FARR, A..J.; NADARAJAH, K.; MEYERES, J. P. Chitosan Coating Improves Shelf Life of Eggs **Journal of Food Science,** v. 68, p. 2378–2383, 2003.

BRITTO, D.; CAMPANA FILHO, S. P.; ASSIS, O. B. G. Mechanical properties of N,N,N-trimethylchitosan chloride films. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 142-145, 2005.

CALLISTER, Jr, W. D. **Materials Science and Engineering**, An Introduction, 4th ed. JohnWiley & Sons, Inc. USA, p. 83 – 84, 1997.

CAMPANA–FILHO, S.P.; BRITTO, D.; CURTI, E., ABREU, F.R.; CARDOSO, M.B.; BATTISTI, M.V.; SIM, P.C.; GOY, R.C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R.L. Extração, estruturas e propriedades de α- e β-quitina. **Química nova**, v. 30, p. 644–650, 2007.

CANELLA, K. M. N C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros.** São Carlos; Artliber Editora, p. 15, 16,19, 22, 23, 29, 30, 91, 92, 115-117, 122, 152, 153, 2002.

ÇEGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7 ed. Editora MCGRAW-HILL BRASIL, 2013.

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.

CHIEN, P.; SHEU, F.; YANG, F., Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit, **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 225 - 229, 2007.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 159-168, 2008.

CHINNAN, M.S.; PARK, H.J. Effect of plasticizer level and temperature on water vapor transmission of cellulose-based edible films. **Journal of Food Process Engineering**, v. 18(4), p. 417–429, 1995.

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.

CLEMENTS, S.; JIA, X.; JOLLY, P. Experimental verification of a heat pump assisted continuous dryer simulation model. **International Journal of Energy Research**, v. 17, p. 19-28, 1993.

COSTA, B. R. Secagem da microalga spirulina em camada delgada utilizando secador com bomba de calor. **Tese (Doutorado Engenharia e Ciência de Alimentos)**, FURG, Rio Grande, 2014.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, v. 61(3), p. 580–584, 1996.

DAMIAN**,** C. Avaliação físico-química e análise instrumental e sensorial da textura de salsichas tipo frankfurt de baixo teor de gordura com diferentes níves de quitosana. **Tese Doutorado**, 2005.

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.

DENG, C. M.; HE, L. Z; ZHAO, M.; YANG, D.; LIU, Y. Biological properties of the chitosan-gelatin sponge wound dressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p 583-589, 2007.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, p. 1784-1791, 2011.

FERNÁNDEZ-CERVERA, M.; HEINÄMÄKI, J.; KROGARS, K.; JÖRGENSERN, A. C.; KARJALAINEN, M; IRAIZOZ-COLARTE, A. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols**. Journal of Pharmaceutical Science and Technology**. v. 5. p. 1-6, 2004.

FERNÁNDEZ-PAN, I.; ZIANI, K.; PEDROZA-ISLAS, R.; MATÉ, J. I. Effect of Drying Conditions on the Mechanical and Barrier Properties of Films Based on Chitosan. **Drying Technology**, v. 28, p. 1350-1358, 2010.

FERREIRA, C. O.; NUNES, C. A.; DELGADILLO; LOPES DA SILVA, J. A. Characterization of chitosan whey-protein films at acid pH. **Food Research International**, v. 42, p. 807-813, 2009.

FERRUA, F. Q.; SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; Determination of color, topographic superficial image and contact angle of the biofilms of different starch sources, **Parte do trabalho de dissertação de mestrado**, Universidade Federal de Lavras, 2005.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**, 3rd Ed. New Jersey: Inc. Prentice Hall, 1993.

GENNADIOS, A. **Protein-based films and coatings**. Boca Raton, FL: CRC Press (pp. 329–337), 2002.

GENNADIOS, A.; BRANDENBURG, A.H.; PARK, J.W.; WELLER, C.L.; TESTIN, R.F. Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. **Industrial Crops and Products**, v. 2(3), p. 189–195, 1994.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, v. 44, n. 10, p. 63 – 69, 1990.

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.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapour permeability and other physical properties. International **Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

GORNI, A. A. Aproveitamento de plástico pós-consumo na forma de combustível para altos-fornos e coquerias. **Revista Plástico Industrial**, v. 8, n. 89, p. 84-100, 2006.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In Mathlouthi, M. (Ed.). **Food Packaging and Preservation**, pp. 371-374. Elsevier Applied Science Publishers: New York, 1989.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Technology and applications of edible protective films. In: VII BIOTECHNOLOGY AND FOOD RESEARCH. New shelf-life technologies an safety assessments, Helsink, Finland, p. 49-60, 1995.

HANAWA, N. ET AL. Fruti jellies containing chitosan, phosphates and gelation agents and their manufacture. **Jap. Patent 03**, v. 127, p. 954, 1991.

HANSMANN, P. E. **Secagem de pasta de vegetais em camada delgada utilizando secador de bandeja com condicionamento do ar através de bomba de calor**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, FURG, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

HESSE, B. Energy Efficient Electric Drying Systems for Industry. Proceedings of the 9th International Drying Symposium, p. 591-598, University of Queensland, Brisbane, Australia, 1994.

INNOCENTNI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs**, Campinas, 2005. Disponível em:<http://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/dtp_edps.pdf>. Acesso em: 14 set.2017.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47 – 59, 1986.

KHURY, A.I.; CORNELL, J.A. **Response Surfaces**. (2nd ed.). New York, 1996.

KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**. Lancaster, Pennsylvania, USA, Technomic Publishing Co., 1994.

KROCHTA, J. M.; JOHNSTON, M. C. **Food Technology**, v.51, 1997.

KUMAR, M. N. V. R.; MUZZARELLI, R. A. A.; MUZZARELLI, C.; SASHIWA, H.; DOMB, A.J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 6017-6084, 2004.

KUNTE, L. A.; GENNADIOS, A.; CUPPETT, S. L.; HANNA, M. A.; WELLER, C. L. Cast films from soy protein isolates and fractions. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.74, n.2, p.115-118, 1997.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M.S. Peanut protein film as affected by drying temperature and pH of film forming solution. **Journal of Food Science**, v. 64(1), p. 153–157, 1999.

JIA, X.; JOLLY, P.; CLEMENTS, S. Heat Pump Assisted Continuous Drying. Part 2. Simulation Results. **International Journal of Energy Research**, v. 14, p. 771-782, 1990.

JOLLY, P.; JIA, X.; CLEMENTS, S. Heat pump assisted continuous drying part 1: simulation model. **International Journal of Energy Research**, v. 14, p. 757-770, 1990.

JONGJAREONRAK, A.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; TANAKA, M.; Effects of plasticizers on the properties of edible films from skim gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. **European Food Research and Technology**, v. 19; p. 229-235, 2006.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 3, p. 477-484, 2004.

LI, J.; REVOL, J.F.; MARCHESSAULT, R.H. Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 373–380, 1998.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 27, n. 2, p. 261-270, 1995.

MAIA, L. H; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. **Boletim do CEPPA**, Curitiba,v. 18, n. 1, p. 105-128, 2000.

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

MAYACHIEW, P.; DEVAHASTIN, S. Comparative evaluation of physical properties of edible chitosan films prepared by different drying methods. **Drying Technology**, v. 26(2), p. 176–185, 2008.

MCHUGH, T. H; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Food Science and Technology**, Chicago, v. 8, n. 7, p. 228-237, 1997.

MINEA, V. Drying heat pump - Part II: Agro-food, biological and wood products. **International Journal of Refrigeration**, v. 36, p. 659-673, 2013.

MONTE, M. L. **Cinética e Termodinâmica da secagem convectiva de filmes de quitosana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

MORAES, J. O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MORAN J.; SHAPIRO, N. M. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 5th ed., 2006.

MOREIRA, R. et al. Drying Kinetics of Biofilms Obtained from Chestnut Starch and Carrageenan with and without Glycerol. **Drying Technology**: An International Journal, v. 29, n. 9, p. 1058-1065. 2011.

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**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 351–355, 2011.

MÜLLER; C. M. O.; YAMASHITA, F; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.

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.

MURUGESAN, K.; THOMAS, H. R.; CLEALL, P. J. An investigation of the influence of two-stage drying conditions on convective drying of porous materials. **International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow**, v. 12, p. 29-46, 2002.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBIC, L.; TOSIB, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spray-drying of solutions containg chitosan together with polyuronans and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymer**, 57, 2004, 73–82.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments** (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, 2002.

NETTLES, D. L.; ELDER, S. H.; GILBERT, J. A. Potential use of chitosan as a cell scaffold material for cartilage tissue engineering. **Tissue Engineering**. v. 8, p. 1009-1016, 2002.

NO, H. K.; MEYERS, S. P.; PRINYAWIWATKUI, W.; XU, Z. Application of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A review. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 87–100, 2007.

OBARA, K. et al. Manufacture of cheese that maintains its shape in cooking. **Jap. Patent 03**, v. 143, p. 364, 1991.

OCUNO, D.; SOBRAL, P. J. A.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Influência do teor de plastificante e do tipo de ácido sobre as propriedades mecânicas de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne**.** In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 16, p. 2074 – 2077, 1998.

OLIVER, T. N. Process Drying with Dehumidifying Heat Pump. **International Symposium on the Industrial Application of Heat Pumps**, p. 73-88, BHRA Fluid Engineering, Cranfield, Bedford, UK, 1982.

PAL, U. S; KHAN, M. K. Calculation steps for the design of different components of heat pump dryer under constant drying rate condition. **Drying Technology**, v. 26, p. 864-872, 2008.

PARK, S. Y.; MARSH, K. S.; RHIM, J. W. Characteristics of different molecular weight chitosan films, effected by type of organic solvents. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 194-197, 2002.

PERERA, C. O.; RAHMAN, M. S. Heat pump dehumidifier drying of food. Trends in **Food Science and Technology**, v. 8, p. 75-79, 1997.

PHOUNGCHANDANG, S.; NONGSANG, S.; SANCHAI, P. The development of ginger drying using tray drying, heat pump dehumidified drying and mixed mode solar drying. **Drying Technology**, v. 27, p. 1123–1131, 2009.

PHOUNGCHANDANG, S.; SRINUKROH, W.; LEENANON, B.. Kaffir lime leaf (Citrus hystric DC.) drying using tray and heat pump dehumidified drying. **Drying Technology**, v. 26, p. 1602–1609, 2008.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P. Heat pump drying of agricultural materials. **Drying Technology**, v. 16, p. 235-250, 1998.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P.; NGAMSRITRAKUL, P.; PRATEEPCHAIKUL, G. Heat pump dryer part 1: simulation of the models. **International Journal of Energy Research**, v. 20, p. 1067-1079, 1996.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P.; NGAMSRITRAKUL, P.; PRATEEPCHAIKUL, G. Heat pump dryer pan 2: results of the simulation. **International Journal of Energy Research**, v. 1, p. 1-20, 1997.

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**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 187-204, 2010.

PUTRANTO, A., CHEN, X.D.; WEBLEY, P.A., Infrared and convective drying of thin layer of polyvinyl alcohol (PVA)/glycerol/water mixture—The reaction engineering approach (REA). **Chemical Engineering and Processing**, v. 49, p. 348–357, 2010.

RAJENDRAN, V.; MARIKANI, A. **Materials Science**; Tata McGraw-Hill: New Delhi, 2004.

RIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs.** Campinas: Unicamp, 2005. 27 p.

ROBERTS, G. A. F.; DOMSZY, J. G. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, p. 374–377, 1982.

ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**, v. 24(3), p. 339–360, 1995.

SAENSABAI, P.; PRASERTSAN, S. Effects of component arrangement and ambient and drying condition on the performance of heat pump dryers. **Drying Technology**, v. 21, p. 103-127, 2003.

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.

SHELLHAMMER, T. H.; RHIM, J. W. Lipid-based films and coatings. Innovations In: **Food Packaging**, 2005.

SHI, Q. L.; XUE, C. H.; ZHAO, Y.; LI, Z. J.; WANG, X. Y. Drying characteristics of horse mackerel (Trachurus japonicus) dried in a heat pump dehumidifier. **Journal of Food Engineering,** v. 84, p. 12–20, 2008.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. Rem: **Rev. Esc. Minas**, v.60 no.3, 2007.

SILVA, M. A.; BIERHALZ, A. C.; KIECKBUSCH, T. G. Influence of Drying Conditions on Physical Properties of Alginate Films. **Drying Technology**, v. 30, p. 72–79, 2012.

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in films forming solutions on physical properties of edible and films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 93-100, 2005.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M., Plasticizer effect on mechanical properties of ßlactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50; p. 149-155, 2001.

SOUZA, V. C. (2009b). Produção de filme biopolimérico a partir de quitosana com incorporação de fração lipídica. **Dissertação de mestrado**, PPGECA, Furg.

STOECKER, W. F.; JABARDO, J. M. S. **Refrigeração Industrial**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2002.

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.

TAPIA-BLÁCIDO, D., SOBRAL, P. J. A., & MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44(8), p. 1731-1738, 2011.

TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; SOBRAL, P.J.A.; 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, n. 2, p. 392-400, 2013.

VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A., HABITANTE; A. M. Q. B., Effects of plasticizers and their concentrations on thermal properties and functional properties gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 899-907, 2005.

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

WARD, I. M.; HARDLEY, D. W. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. Ed John Wiley & Sons, Great Britain, 1998

YAMANE, H.; TAKADA, K. Frozen desserts with good shape-retainig property and their manufacture with chitosan. **Jap. Patent**, v.76, p. 537, 1991.

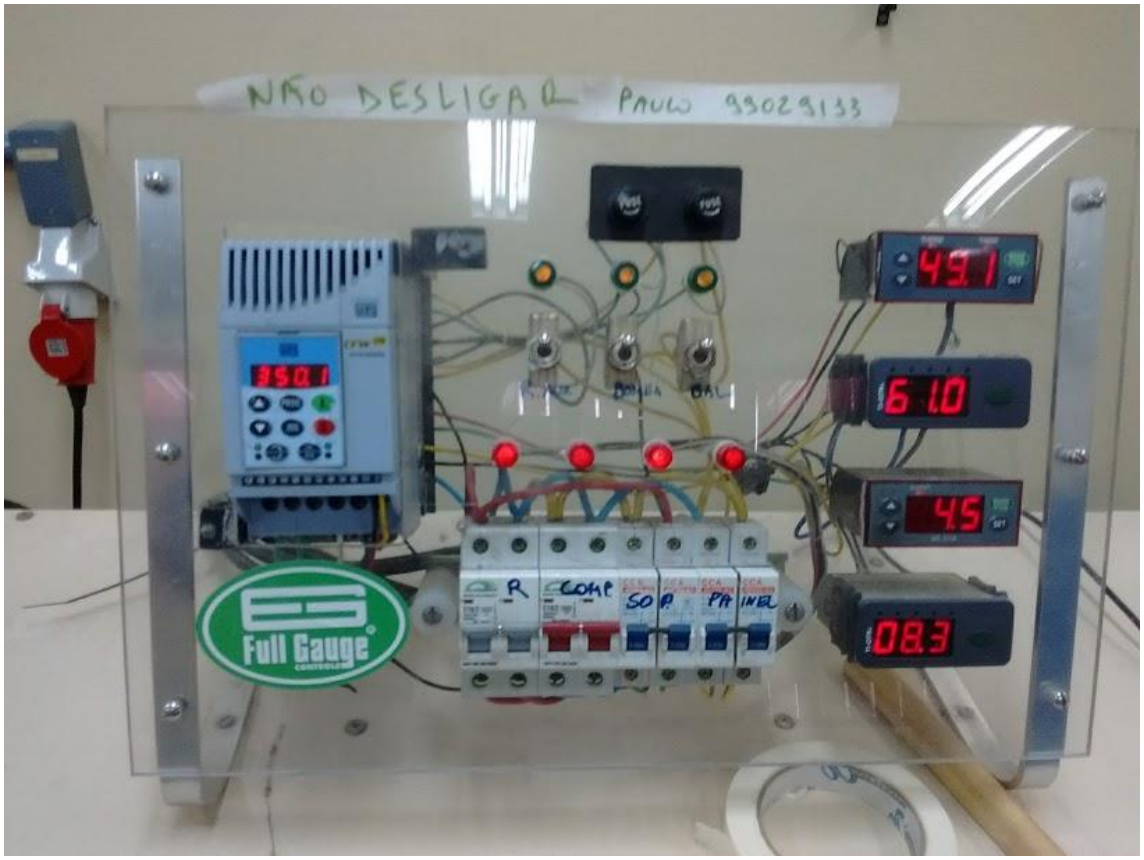
YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapor properties of edible gellan films. **Food Research International**, v.33, p.563-570, 2000.

APÊNDICES

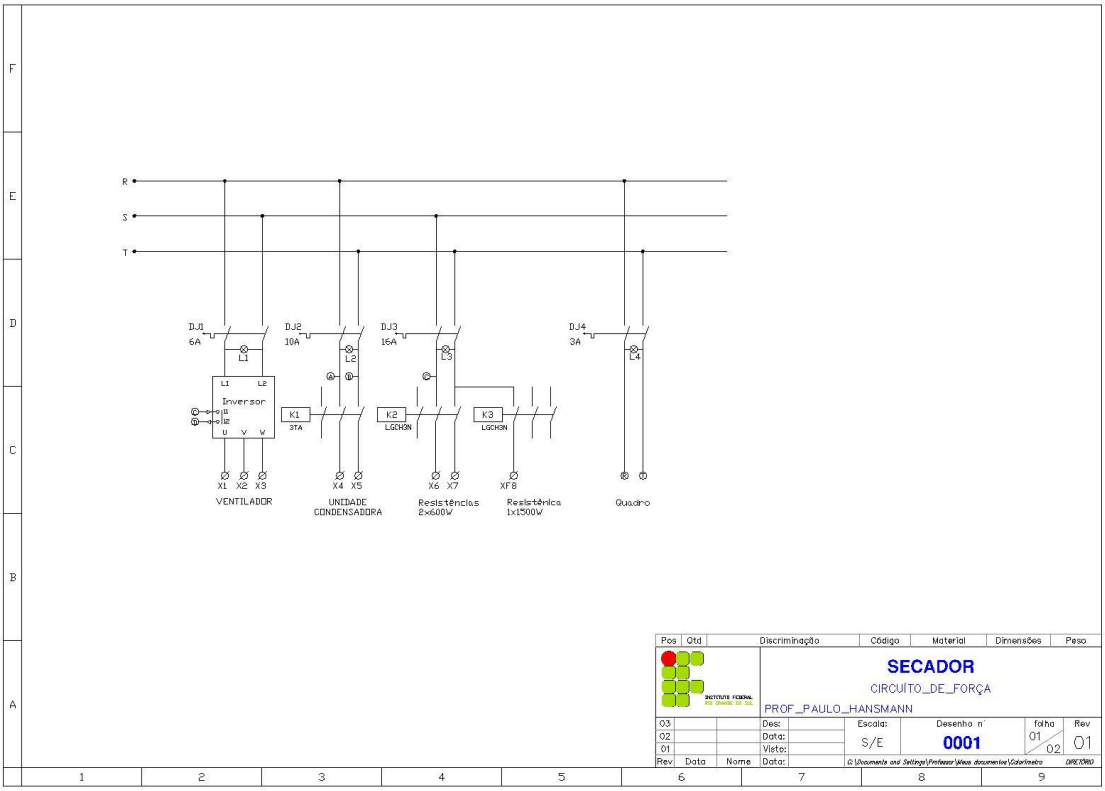
APÊNDICE A: – Fotografia do secador bomba de calor.

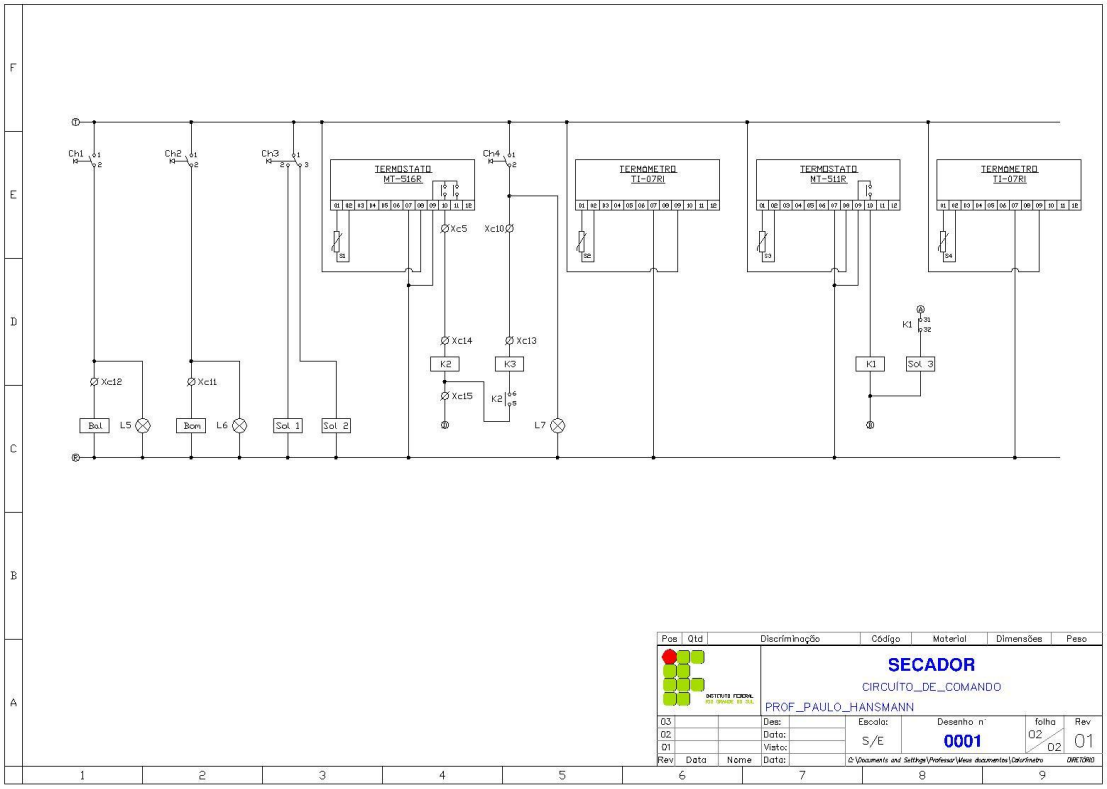
APÊNDICE B: – Fotografia interna do secador bomba de calor.

APÊNDICE C: – Fotografia painel controlador do secador bomba de calor.



APÊNDICE D: – Fotografia do circuito de força do secador bomba de calor

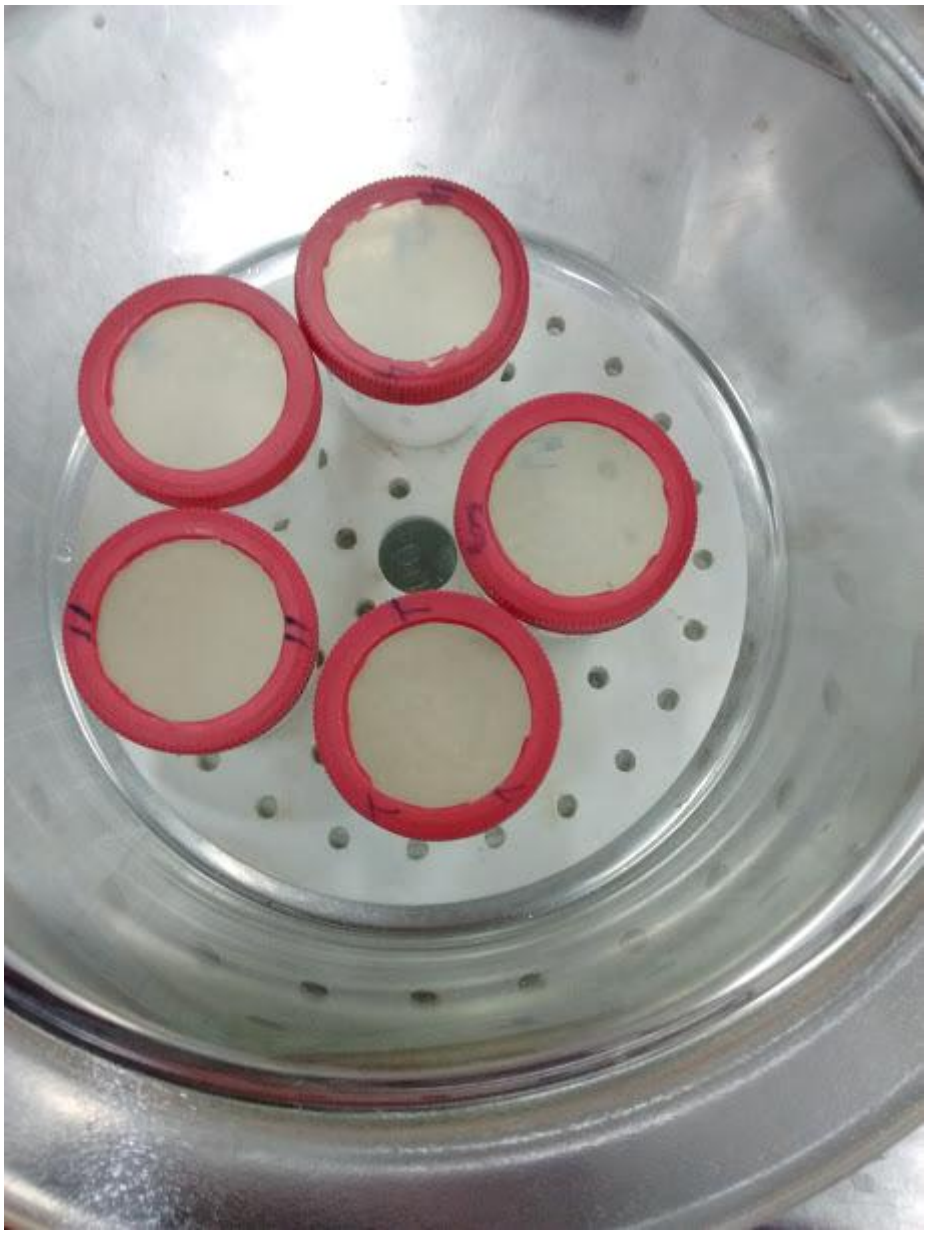



Ch1
Ch2
Ch3
Ch4
TERMOSTATO
MT-516R
TERMOMETRO
TI-07RI
TERMOSTATO
MT-511R
TERMOMETRO
TI-07RI
Xc5
Xc10
Xc14
Xc13
Xc12
Xc11
Xc15
K2
K3
K1
Sol 3
Bal
Bom
Sol 1
Sol 2
L5
L6
L7
Pos
Qtd
Discriminação
Código
Material
Dimensões
Peso
SECADOR
CIRCUÍTO_DE_COMANDO
PROF_PAULO_HANSMANN
Des:
Data:
Visto:
Escala:
S/E
Desenho nº
0001
folha
02
02
Rev
01
Rev
Data
Nome
DIRETÓRIO

APÊNDICE E: – Fotografia do filme obtido em secador bomba de calor.

APÊNDICE F: – Fotografia do ensaio de resistência a tração dos filmes de quitosana.

APÊNDICE G: – Fotografia do ensaio de permeabilidade dos filmes de quitosana



APÊNDICE H: – Fotografia do termo-higrômetro utilizado para controlar as condições de temperatura e umidade relativa do secador bomba de calor.

APÊNDICE I: – Fotografia do banho termostalizado utilizado para controlar as condições de umidade absoluta do secador bomba de calor.