

Jaqueline Oliveira de Moraes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
AMIDO-GLICEROL-FIBRAS DE CELULOSE ELABORADOS
POR *TAPE-CASTING***

Tese submetido(a) ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Moraes, Jaqueline Oliveira de
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-
FIBRAS DE CELULOSE ELABORADOS POR TAPE-CASTING / Jaqueline
Oliveira de Moraes ; orientador, João Borges Laurindo -
Florianópolis, SC, 2013.
176 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. filmes biodegradáveis.
3. tape-casting. 4. aumento de escala. 5. cinética de
secagem. I. Borges Laurindo, João . II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos. III. Título.

Jaqueline Oliveira de Moraes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
AMIDO-GLICEROL-FIBRAS DE CELULOSE ELABORADOS
POR TAPE-CASTING**

Este (a) Tese foi julgado(a) adequado(a) para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia de Alimentos”, e aprovad(o)a em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Auditório do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, 19 de julho de 2013.

Prof. João Borges Laurindo, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. João Borges Laurindo, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Paulo Sobral, Dr.
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Carmen Tadini, Dra.
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Sandra Regina, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Antônio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco DiLucio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à
minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À CAPES, à UFSC e ao programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, pela oportunidade e concessão de bolsa.

Ao professor orientador João Borges Laurindo pelos ensinamentos, oportunidades, compreensão e entusiasmo com a pesquisa.

À banca e ao relator que dispuseram de seu precioso tempo para a avaliação deste documento.

Ao técnico Marisandro que tornou essa pesquisa possível dedicando-se com muito esmero à fabricação do equipamento de *tape-casting*.

Aos colegas de curso que contribuíram e confiaram no trabalho: Ana Silvia, Andressa, Cristian e Thacyane.

À Veronica e a Priscilla do CERMAT pela ajuda com o reômetro.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para que essa pesquisa se concluísse em especial o professor Alberto Sereno.

Ao Bruno pelo companheirismo, ensinamentos e amor durante todo esse tempo.

À Carmen Müller, minha irmã de alma, meu mais sincero agradecimento pelos ensinamentos, amor e amizade.

Aos amigos do PROFI, em especial à minha segunda família, a Bárbara, o Lenilton, o Jhony e o Gustavo, que tornam meus dias mais agradáveis.

Às minhas amigas de coração Fátima, Paula e Fernanda e aos amigos de sempre Matheus e Rafael.

À Monica Barreto, uma excelente profissional e amiga, por me ajudar a atravessar essa fase muito difícil.

À minha família, sem o apoio deles nada seria possível, Sônia, Bonifácio, Tatiane, Wagner, Maria, Alex, Fernanda e JP.

E por fim, agradeço a Deus pela benção da vida.

Pensar em sustentabilidade é pensar na
família, no próximo e em você mesmo.
(Dijalma Augusto Moura)

RESUMO

A vantagem em elaborar filmes com polímeros naturais, ao invés de utilizar polímeros sintéticos, é que os primeiros são totalmente biodegradáveis e são derivados de materiais renováveis. Sendo assim, a utilização dos polímeros naturais é vista como uma solução inovadora e ecológica. Os filmes de amido vêm sendo intensamente investigados, pois são considerados como um dos candidatos mais promissores para essa substituição parcial dos polímeros sintéticos, principalmente porque aliam manejo do ciclo de carbono com disponibilidade e preço baixo. No entanto, dada a natureza hidrofílica do amido, os materiais produzidos apresentam alta permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas pobres, quando comparados com os materiais sintéticos. Uma opção para a melhoria dessas propriedades tem sido a incorporação de outros materiais aos filmes, como por exemplo, fibras de celulose. Atualmente, as embalagens podem ser fabricadas por diversos processos. A extrusão é o processo mais utilizado para desenvolver filmes derivados do petróleo. No entanto, esse processo quando aplicado em filmes biodegradáveis pode resultar em problemas de degradação da matriz. Neste contexto, o estudo de novos métodos para produção em larga escala para filmes biodegradáveis são interessantes. O método de *tape-casting*, geralmente, é utilizado para a fabricação de cerâmicas e também na indústria de celulose. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi aumentar a escala de produção por casting de filmes biodegradáveis de amido reforçados com fibras de celulose através da técnica de *tape-casting*. O trabalho foi dividido em quatro etapas. A primeira parte do trabalho consistiu em encontrar as composições de filmes que melhor se adaptam ao espalhamento por *tape-casting*. Na segunda, terceira e quarta partes o foco foi investigar as condições de secagem dos materiais. Sendo na segunda parte do trabalho a secagem realizada por convecção. Na terceira a secagem condutiva. Por final na quarta etapa a secagem foi realizada por radiação infravermelha, condução e os dois métodos combinados. O foco da quarta parte do trabalho foi também analisar a influência da água nos filmes de amido-glicerol-fibras, para isso, foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e estruturais dos filmes condicionados em diferentes umidades relativas. Resultados encontrados sobre a caracterização das suspensões e dos filmes formados mostraram que a aplicação de *tape-casting* para obter filmes de amido-glicerol-fibras é uma boa opção para aumento de escala de produção de filmes biodegradáveis. Foram encontradas faixas de temperatura que

proporcionaram menor tempo de secagem sem danos mecânicos e estruturais aos filmes: na condução até 60 °C de aquecimento do suporte, na convecção até 70 °C no ar de secagem (convecção) e na radiação por infravermelho. As propriedades mecânicas dos filmes foram ligeiramente modificadas pelas técnicas de secagem aplicadas como observado na cristalinidade dos filmes.

Palavras-chave: filmes biodegradáveis, amido, fibras de celulose, *tape-casting*, cinética de secagem.

ABSTRACT

Films made from natural polymers are considered as an environmentally friendly solution to waste accumulation originated from the disposal of non-degradable materials. Natural polymers are advantageous comparing to synthetic polymers mainly by their complete biodegradability and because they are originating from renewable sources. One of the most promising candidates is the starch film. It has been intensively investigated since it presents availability and low price. Meanwhile, when compared with synthetic materials, films produced with starch have high water vapor permeability and poor mechanical properties, mainly due to the hydrophilic quality of this raw material. As an option to improve these properties, others materials have been incorporated in the films, such as cellulose fibers. Extrusion process is usually employed to petroleum derived films. However, this process can degrade the natural polymers. The studies of new methods for production in large scale of biodegradable films are interesting. In this context, the aim of this work was to study the *tape-casting* technique as an alternative method to produce starch films reinforced with cellulose fibers and plasticized by glycerol. *Tape-casting* is often used in ceramics and pulp industries. The present work is divided into four steps. The first one was to find the film composition that allowed the spreading of starch suspension by *tape-casting*. It was investigated the materials drying conditions in the second, third and fourth stages: convective; conductive; and infrared radiation drying, respectively. Combined conductive and infrared radiation drying was also investigated. Thermal, mechanical and structural properties of films dried by conductive and by infrared radiation methods were determined, as well the influence of film water content in these same properties. Results showed that *tape-casting* is a good choice for scale-up production of biodegradable starch-glycerol-cellulose films. There are temperature ranges that provide drying without film damage: till 60 °C to conductive heated plate and till 70 °C to air in the convective drying. Mechanical properties of the films were slightly modified by the drying techniques applied.

Keywords: biodegradable films, starch, cellulose fibers, *tape-casting*, drying kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma do documento de tese	ii
Figura 2 - Polissacarídeos que compõem o amido	39
Figura 3 - Equipamento de <i>tape-casting</i> de processamento contínuo	47
Figura 4 - Representação esquemática de uma curva típica de secagem a) Umidade em função do tempo de secagem b) Taxa de secagem em função da Umidade (Adaptado de Geankoplis, 1993).....	50
Figura 5 - Mecanismos de transferência de calor durante a secagem de filmes em placa aquecida (Adaptado de Putranto et al. 2010)	51
Figura 6 - Diferenças entre <i>casting</i> e <i>tape-casting</i>	59
Figura 7- Esquema das tensões que atuam na interface gás-líquido-sólido de uma gota. O ângulo de contato é definido pelo equilíbrio das interações entre as três interfaces.....	61
Figura 8 - MEV micrografia das fibras de celulose usadas para preparar os compósitos foram secadas e fixadas em <i>stubs</i>	62
Figura 9 - Preparo da suspensão e obtenção do filme	63
Figura 10 - a) Esquema de espalhamento no equipamento de <i>tape-casting</i> . b) <i>Doctor-blade</i> c) Esquema do <i>tape-casting</i> modular de acrílico construído d) Imagem do dispositivo de <i>tape-casting</i> e secagem.	65
Figura 11 -Fluxograma de espalhamento da suspensão no equipamento de <i>tape-casting</i>	66
Figura 12 - Propriedades de escoamento das suspensões de diferentes formulações ° Ida, ● Volta. (a) Viscosidade aparente vs Taxa de cisalhamento. (b) Tensão de cisalhamento vs Taxa de cisalhamento.....	71
Figura 13 - Imagens dos filmes preparados por <i>tape-casting</i> (S3_G20_F30_3) mostrando a boa manuseabilidade.	76
Figura 14 - Imagem dos filmes preparados pela técnica de <i>tape-casting</i> (a) com a presença de fibras de celulose (b) sem a presença de fibras de celulose.	77
Figura 15 - Gráfico de Paretos para os resultados de espessura, τ_{rup} , ϵ e E ($p = 0,05$), considerando planejamento fatorial completo 23 utilizando os fatores, Concentração de amido, Concentração de Glicerol e presença de fibras utilizando modelo linear.	80
Figura 16 - Gráfico de Paretos para os resultados de τ_{rup} , ϵ e E ($p = 0,05$), considerando planejamento fatorial completo 2 ³ utilizando os fatores, Concentração de amido, UR e presença de fibras utilizando modelo linear.	81
Figura 17 - Fluxograma de elaboração dos filmes, 1) Secagem convectiva em estufa, 2) Secagem em túnel.	87
Figura 18 - Dispositivo de <i>tape-casting</i> com controle de velocidade de espalhamento.	87
Figura 19 - Espectros oscilatórios para a suspensão em diferentes temperaturas.	90
Figura 20 - Dados experimentais de perda de água vs tempo para (a) secagem a 40 °C em estufa e (b) secagem a 70 °C em estufa. Velocidade de espalhamento de 50, 150 e 250 cm min ⁻¹	92

Figura 21 - Micrografias dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose. A) Secagem a 40 °C com aumento de 30x; B) Secagem a 70 °C com aumento de 30x; C) Fratura do filme seco a 40 °C aumento de 500x. .	95
Figura 22 - A) Curvas de secagem das suspensões submetidas a diferentes velocidades do ar de secagem de 4, 6 e 8 m s ⁻¹ , secos com convecção forçada à temperatura ambiente; B) Ajuste do <i>Smoothing Spline</i> para taxa de secagem das suspensões.	97
Figura 23 - Fluxograma dos estudos realizados 1) Rota 1, 2) Rota 2 de experimentos.	102
Figura 24 - Detalhe da placa metálica, com circulação de água no seu interior, coberto com Myllar® e do espalhador (<i>doctor-blade</i>) com sistema com controle de velocidade.	103
Figura 25 - Esquema da chapa com resistências internas promovendo secagem da suspensão por condução.....	105
Figura 26 - a) Esquema elaborado para aquisição dos dados da cinética de secagem b) Esquema da chapa de espalhamento e do retângulo metálico vazado para os experimentos de cinética de secagem.	105
Figura 27 - Cinética de secagem de filmes elaborados por diferentes aberturas de espalhador (foram mostrados apenas um dos experimentos realizados da triplicata).	111
Figura 28 - Médias e desvios padrão das temperaturas das suspensões durante a secagem, medidas por três termopares inseridos nas amostras (filmes líquidos) de diferentes espessuras.....	113
Figura 29 - a) Ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais de 2 mm de <i>gap</i> . b) Gráfico dos resíduos apresentados pelos modelos.	115
Figura 30 - Taxas de secagem calculadas pelas derivadas das equações dos modelos.	116
Figura 31 - Dados experimentais e ajustados pelo modelo de duas fases, para secagem de suspensão aplicada com <i>gap</i> do <i>doctor-blade</i> igual a 2,00 mm. ..	117
Figura 32 - Taxa de secagem vs umidade,suspensões espalhadas com 2,00 mm de <i>gap</i> . Comparação do uso da <i>smoothing spline</i> (linha preta) com o modelo de duas fases de secagem (tracejado vermelho).	118
Figura 33. Filmes elaborados com diferentes aberturas do espalhador.....	119
Figura 34 - Dados experimentais do ensaio de relaxação para filmes espalhados com diferentes aberturas de espalhados.	121
Figura 35 - Espessura e propriedades de mecânicas de filmes elaborados a partir de diferentes aberturas do espalhador.	122
Figura 36 - Cinética de secagem de suspensões secadas por diferentes temperaturas de aquecimento da chapa sem exaustão.	123
Figura 37 - Temperaturas médias e desvios padrão (medidas por três termopares) das suspensões secadas por diferentes temperaturas da placa de aquecimento.....	124
Figura 38 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 40 °C, nos respectivos tempos (min).....	126

Figura 39 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 50 °C durante a secagem, nos respectivos tempos (min).....	127
Figura 40 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 60 °C durante a secagem; nos tempos respectivos (min).....	128
Figura 41 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 70 °C durante a secagem; nos tempos respectivos (min).....	129
Figura 42 - Microestrutura de filmes secos a 40, 50, 60 e 70 °C com aumento de 50 vezes.	133
Figura 43 - Resultados dos ensaios de tração realizados para as amostras secadas à diferentes temperaturas e diferentes métodos.	134
Figura 44 - Difração de Raios-X das amostras secadas por condução em diferentes temperaturas, C40 = temperatura de secagem de 40 °C e C60 = temperatura da chapa de secagem de 60 °C.	135
Figura 45 - Fluxograma representativo da preparação e secagem dos filmes estudados neste capítulo.....	138
Figura 46 - Bancada de lâmpadas de infravermelho para a secagem das suspensões.	139
Figura 47 - Resultados da cinética de secagem realizada pelos diferentes métodos de secagem (Condução com suporte aquecido a 60°C, Condução com suporte aquecido a 60°C, em combinação com aquecimento com infravermelho, usando a voltagem de alimentação em 200 Volts).....	144
Figura 48 - Resultados do ensaio de tração dos filmes elaborados por diferentes métodos de secagem.	146
Figura 49 - Micrografias das amostras secadas pelos diferentes métodos. Nas diferentes linhas estão as micrografias dos filmes secados por condução a 60 °C, por infravermelho (alimentação com 200 Volts) e por infravermelho (alimentação com 250 Volts). Nas colunas as micrografias estão separadas por superfície em contato com o ar de secagem (50 x), superfície em contato com o suporte (200 x) e fratura (500 x).	147
Figura 50 - Isotermas de sorção de umidade - Ajuste de GAB aos dados experimentais de umidade de equilíbrio <i>versus</i> a_w dos filmes secados a 60 °C por condução e por radiação infravermelha.	148
Figura 51 - Resultados de difração de raios-X para filmes de amido-glicerol-fibras secados pelos diferentes métodos.	149
Figura 52 - a) DSC dos filmes condicionados a diferentes umidades relativas, b) Ampliação de escala da Figura 52 a, nas menores condições de UR utilizadas e a 25 °C.	151
Figura 53 - Resultados apresentados na forma de gráfico para os dados apresentados na Tabela 23 (Linhas contínuas referem-se a temperatura de retrogradação e linhas pontilhadas referem-se à energia gasta para mudança de fase. Linhas pretas são para secagem por condução a 60 °C.e linhas vermelhas para secagem por infravermelho com tensão de 200 V.	155
Figura 54 - Espessura e resultados do ensaio de tração dos filmes condicionados a 25 °C e diferentes UR.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos encontrados na literatura sobre secagem de filmes biodegradáveis	34
Tabela 2 - Trabalhos da literatura que investigaram a cinética de secagem para fitas elaboradas por <i>tape-casting</i>	36
Tabela 3 - Concentrações de amido, glicerol e fibras usadas para preparar as suspensões de estudo.	63
Tabela 4- Índice de tixotropia, viscosidade aparente para as taxas de cisalhamento utilizadas e parâmetros dos modelos Ostwald e Herschel-Bulkley.	72
Tabela 5 -Tensão interfacial líquido-vapor (mN m^{-1}), ângulo de contato e índice de espalhamento quando a gota toca a superfície e depois de 5 min.	73
Tabela 6 - Avaliação qualitativa dos filmes compósitos.....	75
Tabela 7 - Resultados de cor e opacidade dos filmes elaborados com diferentes formulações.	77
Tabela 8 - Resultados de espessura final dos filmes e propriedades mecânicas para os filmes elaborados a partir de diferentes formulações e diferentes aberturas do <i>doctor-blade</i> condicionados a 58 e 90% de UR.	79
Tabela 9 - Valores para a taxa de secagem ($\text{g água g ss}^{-1} \text{min}^{-1}$) no período à taxa constante, tempo do final da taxa constante e tempo final de secagem das suspensões espalhadas com diferentes velocidades e secadas e temperaturas diferentes	93
Tabela 10 - Resultados de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e Módulo de Young dos filmes elaborados em diferentes velocidades de espalhamento, temperaturas de secagem, condicionados à umidade relativa de 58 e permeabilidade ao vapor de água no gradiente 2-75%.	95
Tabela 11 - Valores para a taxa de secagem ($\text{g água / g ss min}^{-1}$) e tempo de secagem dos filmes para diferentes velocidades do ar de secagem.....	98
Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração e permeabilidade ao vapor de água dos filmes secados em diferentes velocidades de ar, à temperatura ambiente. .	99
Tabela 13 - Resultados dos parâmetros obtidos dos modelos empíricos para a cinética de secagem de suspensões espalhadas com diferentes <i>gaps</i>	113
Tabela 14 - Parâmetros de cor (ΔE e opacidade) dos filmes.....	119
Tabela 15 - Parâmetros do ensaio de relaxação (índice de solidez e decaimento), massa específica e permeabilidade ao vapor de água.	120
Tabela 16 - Parâmetros dos modelos ajustados às cinéticas de secagem de suspensões de amido-fibras-glicerol, secadas por condução sem ar forçado (se exaustão).	131
Tabela 17 - Parâmetros dos modelos ajustados às cinéticas de secagem de suspensões de amido-fibras-glicerol secadas por condução, com ar forçado (exaustão).	132
Tabela 18 - Índice de cristalinidade de 2θ para as amostras secadas por diferentes temperaturas.	135
Tabela 19 - Atividade de água de soluções salinas saturadas	141

Tabela 20 - Massa específica das amostras secadas por diferentes métodos ...	145
Tabela 21 - Parâmetros do ajuste de GAB aos dados experimentais das isothermas de sorção dos filmes secados por diferentes métodos.....	148
Tabela 22 - Índice de cristalinidade, 2θ e distância basal para as amostras secadas pelos diferentes métodos e condições.....	150
Tabela 23 - Influência da UR de condicionamento nos resultados da análise das curvas de DSC dos filmes de amido-fibras-glicerol processados por <i>tape-casting</i> e secados a temperatura de 60 °C.....	153

NOMENCLATURA

τ_{rup} – Tensão de ruptura
 ε – alongamento na ruptura
 E – Módulo de Young
 PVA – Permeabilidade ao vapor de água
 MS – massa de sólidos
 M_0 – massa total inicial
 W_0 – teor de umidade inicial em base úmida
 X – teor de umidade em base seca
 M_t – massa da amostra no tempo t
 R – Taxa de secagem
 A – área
 G' – módulo viscoelástico de armazenamento
 G'' – módulo viscoelástico de perda
 ω – frequência de oscilação
 T_g – temperatura de transição vítrea
 n – índice de escoamento
 τ – tensão de cisalhamento
 τ_0 – tensão inicial de cisalhamento
 $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento
 k – índice de consistência
 μ_{app} – Viscosidade aparente
 γ – tensão interfacial
 θ – ângulo de contato
 S – índice de espalhamento
 d_{001} – espaçamento basal

SUMÁRIO

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO	<i>i</i>
INTRODUÇÃO	31
OBJETIVOS	32
Objetivo geral	32
Objetivos Específicos	32
ESTADO DA ARTE	34
CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
1.1 AMIDO	38
1.2 FIBRAS DE CELULOSE	40
1.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS	41
1.4 ELABORAÇÃO DE FILMES DE AMIDO	43
1.4.1 Extrusão	45
1.4.2 Casting	45
1.4.3 Colagem de folhas - <i>Tape-casting</i>	46
1.5 SECAGEM	48
1.6 CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES FORMADORAS DE FILMES	53
1.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	54
1.7.1 Propriedades Mecânicas de filmes.....	54
1.7.2 Propriedades de Barreira	55
1.7.3 Propriedades Térmicas	56
CAPÍTULO 2 EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA ESPESURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-FIBRAS CELULÓSICAS ELABORADOS PELO PROCESSO DE TAPE-CASTING.	57
2.1 INTRODUÇÃO	57
2.1.1 Preparação de filmes por <i>casting</i> clássico e <i>tape-casting</i>	58
2.1.2 Propriedades da suspensão formadora de filme	59
<u>Propriedades de Escoamento</u>	59

<u>Afinidade entre suspensão e suporte: tensão interfacial e ângulo de contato</u>	60
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	62
2.2.1 Matéria-prima	62
2.2.2 Elaboração das suspensões e dos Filmes	62
2.2.3 Caracterização das suspensões formadoras de filme: propriedades de escoamento, tensão interfacial e ângulo de contato.	66
2.2.4 Caracterização dos Filmes	67
<u>Análise Subjetiva</u>	67
<u>Espessura</u>	68
<u>Propriedades Mecânicas</u>	68
<u>Propriedades óticas</u>	68
<u>Tratamento estatístico</u>	69
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
2.3.1. Propriedades de Fluxo	70
2.3.2. Tensão interfacial, ângulo de contato e índice de espalhamento	72
2.3.3. Caracterização dos filmes	74
<u>Análise qualitativa dos filmes elaborados por <i>tape-casting</i></u>	74
<u>Análise de cor</u>	76
<u>Propriedades mecânicas</u>	78

CAPÍTULO 3 EFEITO DA VELOCIDADE DE ESPALHAMENTO DA SUSPENSÃO, TEMPERATURA E VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES ELABORADOS POR TAPE-CASTING SECADOS POR CONVECÇÃO.....83

3.1 INTRODUÇÃO	83
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	86
3.2.1 Matéria-Prima	86
3.2.2 Caracterização da suspensão - Dependência dos parâmetros viscoelásticos com a mudança da temperatura de espalhamento e frequência	86
3.2.3 Elaboração dos Filmes	86
<u>Primeira rota de experimentos - Influência da velocidade de espalhamento e temperatura de secagem</u>	88
<u>Segunda rota de experimentos - Influência da velocidade do ar de secagem</u>	88
<u>Cinéticas de Secagem das Suspensões</u>	88
3.2.4 Caracterização dos Filmes	88
<u>Espessura</u>	89

<u>Propriedades Mecânicas</u>	89
<u>Propriedade de Barreira</u>	89
<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	89

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 90

3.3.1 Caracterização da suspensão - Dependência dos parâmetros viscoelásticos com a mudança de temperatura e frequência	90
3.3.2 Primeira rota de experimentos - Influência da velocidade de espalhamento e temperatura de secagem da suspensão	91
<u>Cinéticas de Secagem da suspensão</u>	91
<u>Propriedades dos filmes espalhados a diferentes velocidades e secados a diferentes temperaturas</u>	94
3.3.2 – Segunda Rota de experimentos – Influência da velocidade do ar de secagem	96
<u>Cinéticas de secagem das suspensões</u>	96
<u>Espessura, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água</u>	98

CAPÍTULO 4 ESTUDO DA SECAGEM CONDUTIVA E DAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-FIBRAS PRODUZIDOS POR TAPE-CASTING UTILIZANDO DIFERENTES ESPESSURAS DE ESPALHAMENTO E TEMPERATURAS DE SECAGEM

..... **100**

4.1 INTRODUÇÃO..... 100

4.2 MATERIAL E MÉTODOS 102

4.2.1 Matéria-Prima.....	102
4.2.2 Elaboração dos Filmes.....	102
<u>Primeira rota de experimentos - Influência da abertura do <i>doctor-blade</i> nas propriedades dos filmes</u>	103
<u>Segunda rota de experimentos - Influência da temperatura de secagem na cinética de secagem e nas propriedades dos filmes</u>	104
4.2.3 Cinética de secagem dos filmes	104
<u>Modelagem dos dados experimentais de secagem</u>	106
<u><i>Smoothing Spline Matlab®</i></u>	106
<u>Modelo de Page</u>	106
<u>Modelo de Midilli</u>	106
<u>Modelo para separação e avaliação dos dois períodos de secagem</u>	106
4.2.4 Caracterização dos filmes	107
<u>Espessura</u>	107
<u>Propriedades óticas</u>	107

<u>Massa específica</u>	108
<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	108
<u>Difração de Raios-X</u>	108
<u>Ensaio de Tração</u>	108
<u>Ensaio de Relaxação</u>	109
<u>Permeabilidade ao vapor de água</u>	109
<u>Tratamento estatístico</u>	109

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 110

4.3.1. Rota 1- Influência da espessura da suspensão espalhada na cinética de secagem e nas propriedades finais dos filmes.....	110
4.3.2. Rota 2 - Influência da temperatura de secagem na cinética e nas propriedades dos filmes	122

CAPÍTULO 5 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SECAGEM E DA UMIDADE RELATIVA DE CONDICIONAMENTO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO-FIBRAS-GLICEROL ELABORADOS POR TAPE-CASTING.....136

5.1 INTRODUÇÃO 136

5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....138

5.2.1 Matéria-Prima	138
5.2.2 Elaboração dos Filmes	138
<u>Cinética de Secagem</u>	140
5.2.3. Caracterização dos filmes	140
<u>Espessura e Massa específica</u>	140
<u>Difração de Raios-X</u>	140
<u>Isotermas de Sorção de Umidade dos Filmes</u>	140
<u>Propriedades térmicas - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>	141
<u>Propriedades mecânicas</u>	142

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 143

5.3.1. Cinética de Secagem.....	143
5.3.2. Caracterização dos filmes	145
<u>Espessura, massa específica propriedades mecânicas dos filmes</u> ..	145
<u>MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	146
<u>Isotermas de sorção de umidade</u>	147
<u>Cristalinidade dos filmes, determinada por Difração de Raios-X</u> ..	149
<u>Propriedades térmicas determinadas por calorimetria exploratória de varredura (DSC)</u>	150
<u>Propriedades mecânicas dos filmes</u>	155

<i>CONCLUSÕES</i>	<i>157</i>
<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	<i>159</i>
<i>REFERÊNCIAS</i>	<i>160</i>

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-FIBRAS DE CELULOSE ELABORADOS POR *TAPE-CASTING*

Por quê?

- A maioria dos trabalhos com filmes de amido utilizam *casting*, que é um método de difícil *scale-up*
- Outra dificuldade para a mudança de escala são os longos tempos de secagem usados

Quem já fez?

- Há poucos trabalhos na literatura sobre o uso do *tape-casting* para produção de filmes higroscópicos (oportunidade de inovação)
- Há trabalhos em outras áreas (cerâmica, papel e membranas)

Hipóteses

- É possível produzir filmes por *tape-casting* de dimensões muito superiores às dimensões dos filmes produzidos com *casting* clássico
- O *scale-up* do processo de *casting* é possível porque o sistema pode operar de maneira modular ou de modo contínuo, semelhante aos equipamentos da indústria de papel
- A adição de fibras celulósicas estabiliza o filme durante a secagem, permitindo reduzir o tempo dessa operação, que pode ser realizada a temperaturas mais elevadas, utilizando-se métodos combinados de aquecimento (condução e radiação infravermelha)
- É possível realizar o processo de secagem no suporte onde o filme é formado

Metodologia experimental

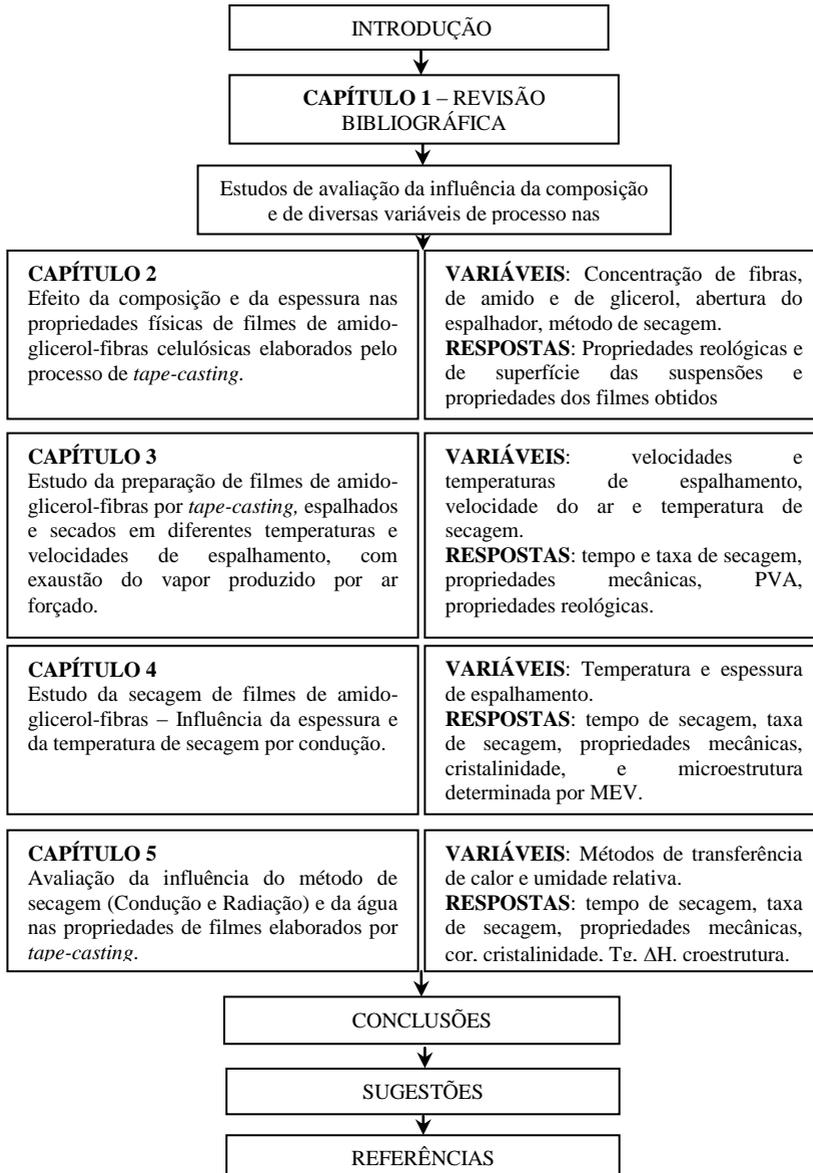
- Formação dos filmes por *tape-casting* com espalhador manual e com espalhador automático e controle de velocidade. Em ambos os casos é possível a variação da espessura do filme formado;
- Diferentes concentrações de amido e fibras;
- Diferentes métodos e temperaturas de secagem;
- Uso de termopares e câmara de infravermelho para avaliar as temperaturas de secagem;
- Uso de um dispositivo para investigar experimentalmente as curvas de secagem.

Respostas

- Cinética de secagem de filmes elaborados por *tape-casting*, usando diferentes métodos de transferência de calor
- Tempo de secagem
- Aspecto geral dos filmes e propriedades mecânicas
- Higroscopicidade e tensão interfacial entre suspensão e suporte de espalhamento.

Esse documento será apresentado conforme disposto na Figura 1. Os capítulos dois, três, quatro e cinco foram subdivididos em introdução, material e métodos e resultados e discussão.

Figura 1 - Organograma do documento de tese



INTRODUÇÃO

A utilização de amidos como matéria-prima para a elaboração de filmes tem sido estudada intensivamente nas últimas décadas, com claras indicações sobre as potencialidades e limitações impostas pelo uso dessa matéria prima (MALI et al, 2005; LAROTONDA, 2002, VICENTINI, 2003, MÜLLER et al, 2008). Dada a natureza hidrofílica do amido, os materiais produzidos apresentam alta permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas pobres, quando comparados com os materiais sintéticos. Uma opção para a melhoria dessas propriedades tem sido a incorporação de outros materiais aos filmes. Entre os materiais que têm sido utilizados para estes fins, as fibras de celulose têm ganhado destaque, principalmente, devido ao reforço mecânico que produzem nos compósitos (YU et al, 2006, MÜLLER et al, 2009ab).

Além disso, outro desafio que se apresenta está relacionado com a forma de elaboração de filmes finos. Uma técnica bastante difundida para a produção de biofilmes à base de amido é a técnica denominada casting (MALI et al, 2005; VICENTINI, 2003, MÜLLER et al, 2008, REIS et al, 2013, TÁPIA-BLACIDO et al, 2013). Este modo de preparação de filmes tem sido usado nas pesquisas acadêmicas sobre biofilmes, mas apresenta algumas desvantagens, com destaque para a dificuldade de aumento de escala e os longos tempos de secagem. Outra técnica utilizada para a produção de biofilmes de amido é a extrusão, que tem sido usada com sucesso na produção de filmes sintéticos. No entanto, quando aplicada ao amido, pode gerar filmes com propriedades mecânicas inferiores aos filmes elaborados por casting, principalmente devido à degradação causada pelas altas taxas de cisalhamento e temperaturas elevadas. Uma técnica ainda pouco difundida para elaboração de filmes biodegradáveis é a colagem de fitas ou também conhecida como *tape-casting* ou ainda por *spread-casting*. A técnica consiste no espalhamento controlado de uma suspensão, em uma superfície, para posterior secagem. Essa técnica é difundida na indústria de papel e cerâmica e pode ser utilizada para a preparação de filmes finos de dimensões muito superiores às dos filmes preparados pelo método de casting tradicional.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi construir um equipamento de *tape-casting* que possibilitasse aumentar a escala de preparo de filmes biodegradáveis de amido. Arelado a isso se objetivou a redução do tempo de secagem das suspensões formadoras de filmes, usando-se diferentes métodos e temperaturas de secagem, sem perda da qualidade final dos filmes.

Objetivos Específicos

O trabalho foi dividido em quatro capítulos de resultados, sendo os objetivos específicos do Capítulo 2 de resultados foi avaliar a melhor suspensão de amido-glicerol-fibras para formar filmes por *tape-casting*. Nos demais capítulos o objetivo foi investigar diferentes métodos de secagem e sua influência nas propriedades finais dos filmes

Os objetivos específicos para o Capítulo 3 foram:

- Investigar a influência da temperatura de espalhamento da suspensão sobre o suporte de *tape-casting* na estabilidade da suspensão;
- Verificar a influência da velocidade de espalhamento da suspensão nas propriedades finais e de formação dos filmes secados por convecção em estufa com circulação de ar forçado em diferentes temperaturas
- Verificar a influência da velocidade do ar de secagem em túnel de *tape-casting* na cinética de secagem e nas propriedades finais dos filmes;

Os objetivos específicos para o Capítulo 4 foram:

- Investigar a influência da espessura de espalhamento da suspensão sobre o suporte de *tape-casting* construído para a secagem por condução nas propriedades finais e de formação dos filmes; Verificar a influência da temperatura de secagem da suspensão nas propriedades finais e de formação dos

filmes secados por condução no próprio suporte de espalhamento de *tape-casting*.

Os objetivos específicos para o Capítulo 5 foram:

- Investigar a influência da secagem por infravermelho quando comparada pela secagem por condução em suporte de *tape-casting* nas propriedades finais e de formação dos filmes;
- Investigar a influência da umidade relativa do ar nas propriedades finais de filmes elaborados por *tape-casting* e secados por infravermelho e por condução.

ESTADO DA ARTE

Na área de secagem de filmes biodegradáveis foram utilizados alguns trabalhos encontrados na literatura. Esses trabalhos foram organizados na Tabela 1

Tabela 1 - Trabalhos encontrados na literatura sobre secagem de filmes biodegradáveis

Autor (ano)	Matéria-prima	Parâmetros de secagem	Resultados mais relevantes
Daud e Armstrong (1988)	25% de farinha de arroz e 10% de açúcar de bereraba/ 100g de farinha	<ul style="list-style-type: none"> • Secagem condutiva de filmes elaborados por casting (Temperatura de secagem de 70 a 119 °C). 	<ul style="list-style-type: none"> • Os autores propuseram um ajuste de um modelo teórico baseado em dois períodos de secagem. • Os resultados experimentais favoreceram a teoria de que o transporte de umidade é limitado pelo gradiente de umidade no filme de amido. • A influência da relação entre a espessura da placa e do filme é negligenciável.
Alcantara et al. (1998)	Proteína de soro de leite	Efeitos da taxa de secagem sobre as propriedades dos filmes	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas mais elevadas os filmes apresentaram maiores tensões de ruptura e foram menos extensíveis que os filmes secos a baixas temperaturas.
Baltá Calleja et al. (1999)	Amido de batata; Diferentes técnicas de processamento	Moldados por compressão e casting	<ul style="list-style-type: none"> • Materiais moldados por compressão levaram a grânulos de amido sinterizado, frágeis, uma vez que os cristais de amilopectina permaneceram em grande parte preservados na forma nativa. • Filmes elaborados por <i>casting</i> resultou na desintegração da estrutura granular do amido nativo, e na formação de uma nova estrutura semicristalina composta por moléculas de amilose cristalizadas.
Standing et al. (2001)	Filmes de amilose-glicerol	Filmes elaborados por casting e secados por convecção	<ul style="list-style-type: none"> • Os autores verificaram mudanças de estrutura da rede polimérica com a UR do ar de secagem e de condicionamento o que acarretou em mudanças nas propriedades de barreira desses filmes aos gases e ao vapor de água.
Karapantsios (2006)	Amido (10% w/w)	<ul style="list-style-type: none"> • Cinética de secagem simulada com equipamento STA = TGA+DSC • Espessura do filme 	<ul style="list-style-type: none"> • Dentre as variáveis estudadas a que mais influenciou na taxa de secagem foi a espessura do filme.

		(0,5, 1, 2, 4 mm) <ul style="list-style-type: none"> • T de secagem (120 e 140 °C) • T máxima da suspensão (75, 85 e 95 °C) Tempo em que a suspensão era mantida na T máxima (0, 45 e 90 min).	
Altskär et al. (2008)	Amido	Moldagem por compressão e a produção de filmes por sopro	<ul style="list-style-type: none"> • A escolha da técnica de processamento bem como a composição do amido afetou a morfologia do produto.
Denavi et al. (2009)	Proteína de soja	Secagem convectiva de filmes produzidos por <i>casting</i> Temperatura (33,8 a 76,2 °C) e UR (23,8 a 66,2%) de secagem nas propriedades de filmes.	<ul style="list-style-type: none"> • A temperatura de secagem mostrou maior influência nas propriedades físicas dos filmes do que as diferentes umidades relativas. • Filmes secados em temperaturas mais elevadas apresentaram maiores <i>trup</i> do que aqueles secados a temperaturas mais amenas.
Moreira et al. (2011)	Amido de castanha/carragena (80/20) – 4% (w/w) e 5% de glicerol (w/w)	<ul style="list-style-type: none"> • Secagem convectiva de filmes produzidos por <i>casting</i> Cinética de secagem foram realizados em 30, 40 e 50 °C por convecção de ar forçado (1,8 m s ⁻¹) e 30 e 50 °C por convecção natural.	<ul style="list-style-type: none"> • Dois períodos de secagem • Modelo de cinética de secagem incluiu a avaliação das resistências internas e externas como principais mecanismos controladores. • A incorporação de glicerol diminuiu os valores dos coeficientes de difusão. • Temperatura e tipo de convecção (forçada/natural) modificaram algumas propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento) dos biofilmes. Secagem em convecção forçada a 50 °C reduziu os tempos de secagem e resultou em melhores propriedades mecânicas (aumentando o comportamento plástico) dos biofilmes.
Cozy Saini, Sukhcham Singh e DC Saxena (2012)	Filmes a base de amido de batata doce elaborados por <i>casting</i> . 5% amido 10g glicerol/ 100 g de amido	Estufa de ar quente 45, 50, 55 e 60 ° C	<ul style="list-style-type: none"> • Taxa decrescente durante toda a secagem. • Modelo de Page ajustado (difusão e relaxação) – R²> 0.976 • O tempo de secagem reduziu com o aumento de temperatura. Sendo que o parâmetro k do modelo de Page ajustou-se a uma função Arrhenius em relação à T.

Silva et al (2012)	Alginato	<ul style="list-style-type: none"> Efeitos das condições de secagem convectiva da solução de formação de filmes na espessura, no conteúdo de umidade, na PVA, e nas propriedades de tração foram investigados. T secagem (30,40, 50 e 60 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> Observaram um longo período de taxa constante em todas as condições de secagem; Modelo proposto por Wang e Singh foi ajustado de maneira satisfatória aos dados de secagem. Claro efeito da T sobre a cinética de secagem; O aumento de temperatura de secagem gerou filmes menos espessos, com menores PVAs e trup
Reis et al. (2013)	Amido de inhame e glicerol	<p>Secagem convectiva de filmes produzidos por <i>casting</i></p> <p>Diferentes temperaturas de secagem (25, 30, 35, 40 e 45 °C)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Observados dois períodos de secagem, o primeiro a taxa constante e o segundo à taxa decrescente. A concentração de amido e a temperatura influenciaram no Xeq, A concentração de glicerol não influenciou nenhum dos parâmetros analisados.
Tápia-Blacido et al. (2013)	Amido-glicerol e Amido-sorbitol	<p>Secagem convectiva de filmes produzidos por <i>casting</i></p> <p>Diferentes condições de temperatura (25,9 a 54,1 °C) e UR (33,8 a 76,2%)</p>	<ul style="list-style-type: none"> A velocidade de secagem influenciou nas propriedades mecânicas e na solubilidade dos filmes. As condições otimizadas de secagem foram de 50 °C e 76,2% de UR e 35 °C e 70,3% de UR para os filmes plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente.

O método de *tape-casting* é muito utilizado na área de cerâmica, papel e membranas e alguns dos trabalhos encontrados na literatura que fizeram cinética de secagem para filmes elaborados por *tape-casting* foram organizados na Tabela 2

Tabela 2 - Trabalhos da literatura que investigaram a cinética de secagem para fitas elaboradas por *tape-casting*

Autor (ano)	Matéria-prima	Objetivo	Resultados mais relevantes sobre a cinética
Briscoe et al. (1997)	Cerâmica dispersa em água (alumina-água)	Descrever o comportamento de secagem de suspensão de cerâmica-água quando secada por diferentes temperaturas, UR, taxas de escoamento	O processo de secagem envolveu pelo menos duas fases. Na fase inicial de secagem ocorreu um processo de evaporação controlada pela interface e a segunda fase de secagem ocorreu um processo controlado por difusão com grandes quantidades de vapor.

		de ar, concentrações de sólidos, espessuras e área de secagem.	
Albano e Garrido (2008)	Zircónia estabilizada com ítria em sistema aquoso (ZEI)	Suspensões concentradas, com diferentes tempos de maturação (0, 5, 10, 14 e 24 dias) foram espalhadas por <i>tape-casting</i> , e a influência do tempo de envelhecimento sobre a cinética de secagem foi estudada.	O raio do poro da cerâmica formada aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento até os 14 dias, diminuindo assim a pressão capilar no líquido. A secagem das fitas ZEI envolveu um processo em duas fases: a primeira fase foi um período de velocidade constante e a segunda foi um período de taxa decrescente. O tempo de escoamento do líquido diminui com o aumento do tempo de envelhecimento devido ao aumento do volume de poros das fitas.
Suarla et al. (2013)	Filmes poliméricos (HPMC) biocompatíveis com nanopartículas de medicamento	Secagem por <i>tape-casting</i> com fluxo de ar convectivo. Com objetivo de liberação controlada das nanopartículas de medicamento de modo rápido.	Dois regimes de secagem foram encontrados, um período de velocidade constante como uma função das condições de secagem, seguido de um único período de queda mais lenta. Imagem química de infravermelho próximo e análise de uniformidade de conteúdo indicaram uma melhor distribuição das partículas de medicamento, quando foi usada maior viscosidade.

Com base nas tabelas mostradas anteriormente, esse trabalho tem como propósito inovar a escala de produção de filmes biodegradáveis à base de amido-glicerol-fibras utilizando o método de *tape-casting*. Para cumprir com esse objetivo todos os parâmetros envolvidos no processo tais como: estabilidade da suspensão ao espalhamento no suporte, bem como a metodologia de secagem são de suma importância.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 AMIDO

O amido constitui o mais abundante carboidrato de reserva das plantas superiores, presentes nos tecidos sob forma de grânulos intracelulares. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, o trigo, o arroz, a batata e a mandioca. Suas propriedades funcionais dependem de sua fonte botânica, mas também são afetadas por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio (FAMÁ et al, 2005).

O grânulo de amido é composto por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, em diferentes proporções em função da origem botânica, essas estruturas estão representadas na Figura 2. A cadeia de amilose é constituída de ligações α 1-4 D- glicose, e no espaço apresenta conformação helicoidal. A amilopectina, além de ligações α 1-4 D- glicose, possui em sua cadeia ligações do tipo α -1-6 D- glicose, que dão à molécula um aspecto de cadeia ramificada (BOBBIO e BOBBIO, 1985).

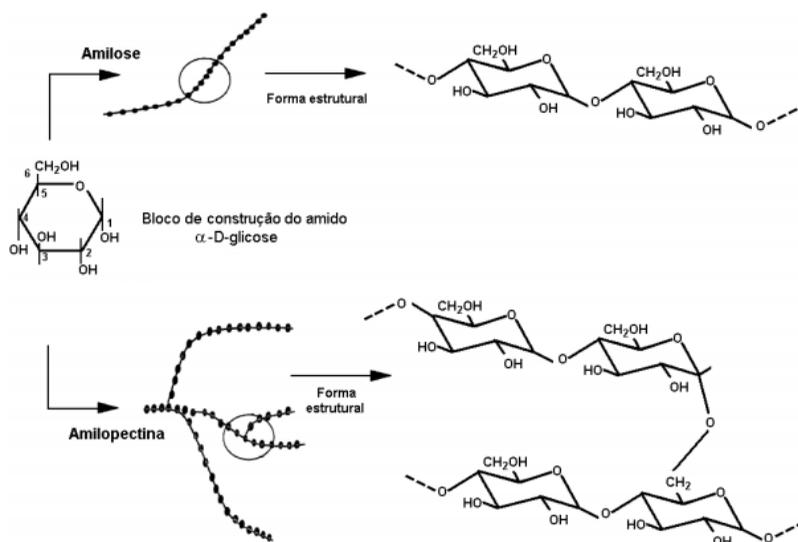
Dentro do grânulo, a amilose e a amilopectina encontram-se em camadas sucessivas em torno de um núcleo, conferindo-lhe um caráter semicristalino (HULLEMAN et al, 1999, STADING et al, 2001). Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, devido à presença de regiões mais ordenadas (regiões cristalinas), formadas pelas partes lineares das moléculas de amilopectina, que possuem estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA e ANDRADE, 2000).

A estrutura linear da amilose faz com que o seu comportamento seja mais semelhante com os de polímeros sintéticos convencionais, dependendo da sua origem e das condições de processamento empregadas durante a sua extração. A massa molar da amilose é cerca de 10^6 g mol⁻¹, que é aproximadamente 10 vezes maior que a dos polímeros sintéticos convencionais. A amilopectina, por outro lado, é um polímero ramificado e sua massa molar é muito maior que a da amilose. A alta massa molar e a estrutura ramificada da amilopectina reduzem sua mobilidade e interferem na tendência de orientação, devido às possíveis ligações de hidrogênio (BeMILLER e WHISTLER, 2009).

Muitas das propriedades funcionais do amido são exibidas somente após a ruptura da estrutura do grânulo, que ocorrem por aquecimento em meio aquoso (STEENEKEN e WOORTMAN, 2009). O aquecimento em meio aquoso provoca o inchamento dos grânulos até o rompimento, quando as

ligações de hidrogênio da região amorfa são desfeitas. Ocorre a lixiviação de moléculas de amilose e amilopectina para fora do grânulo, provocando destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, como na cristalinidade. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização (SOUZA e ANDRADE, 2000), que depende da fonte do amido.

Figura 2 - Polissacarídeos que compõem o amido



Fonte: Liu et al., 2009

A retrogradação é um termo usado para descrever as transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento das dispersões de amido. Após a gelatinização, as moléculas de amilose tendem a se reorientar, interagindo por de ligações de hidrogênio com outros grupos hidroxilas provenientes de estruturas adjacentes, aumentando a cristalinidade e formando partículas insolúveis (JACOB, 2006; VICENTINI, 2003). Em outras palavras, a retrogradação consiste na conversão do amido do estado amorfo (gelatinizado) para o estado cristalino (KEETELS et al, 1996 e BOTHAM et al, 1995). Como o processo de retrogradação causa o empacotamento das moléculas de amido, isso leva à expulsão de parte da água da estrutura polimérica (sinerese), fenômeno que ocorre a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Devido à sua estrutura linear, estas transformações ocorrem mais rapidamente nas moléculas de amilose (BOTHAM et al, 1995). A tendência à

retrogradação dos géis de amido depende da concentração e da massa molar da amilose, da temperatura de armazenamento e da presença de outros agentes químicos na dispersão (KELLY et al, 1995).

1.2 FIBRAS DE CELULOSE

A celulose é um polímero natural, biodegradável, abundante e disponível industrialmente, possuindo uma cadeia linear de unidades de β -D-glicose com ligações β 1-4, sendo menos hidrofílica que o amido (GÁSPAR et al, 2005; GIL e FERREIRA, 2006). Ligações de hidrogênio entre as longas cadeias que constituem a celulose formam estruturas rígidas nas paredes celulares das plantas, chamadas microfibrilas (RAVEN et al, 2001).

Fibras lignocelulósicas, são constituídas de celulose (65,8%), hemicelulose (12%), lignina (9,9%), pectina (0,8%), cera (0,3%) e compostos solúveis em água. A Celulose é ordenada em microfibrilas de dentro dos outros dois componentes principais, que são a hemicelulose e a lignina, conferindo as propriedades mecânicas da fibra natural completa. A lignina e a hemicelulose são biopolímeros que compõem a parede celular e são integrantes de todas as plantas vasculares. Esses três componentes mencionados são responsáveis pelas propriedades físicas das fibras (BARRETO et al. 2011)

O Brasil tem uma das maiores biomassas do mundo e possui um grande potencial territorial cultivável. Sendo assim, as fibras vegetais constituem uma matéria-prima importante para utilizar como reforço em biopolímeros, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e caráter renovável (YU et al, 2006; MATTOSO et al, 1996).

Vários tipos de fibras de celulose têm sido investigados na literatura para formação de compósitos com amido: microfibras de polpa de batata (DUFRESNE e VIGNON, 1998), fibras de madeira branqueadas (FOLLAIN et al, 2006; AVÉROUS e BOQUILLON; 2004), polpa branqueada de eucalipto (CURVELO et al, 2001), sisal (ALVAREZ e VASQUEZ, 2004), rami (WOLLERDORFER e BADER, 1998; LU et al, 2006), algodão (MA et al, 2005) e cânhamo (KUNANOPPARAT et al, 2008).

Estes estudos indicam uma grande compatibilidade entre a matriz polimérica de amido e as fibras, como resultado de interações intermoleculares entre os componentes, o que resulta em melhoria das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos compósitos. A maioria dos trabalhos aborda as propriedades mecânicas de compósitos através de ensaios de tração. Os trabalhos mostram aumentos da tensão de ruptura e do módulo de Young e redução do

alongamento na ruptura com o aumento do teor de fibras nos materiais. Este comportamento tem sido atribuído ao caráter reforçador das fibras de celulose, dada a similaridade estrutural com o amido, que permite uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra (FOLLAIN et al, 2006; MA et al, 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; CURVELO et al, 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

Alguns autores evidenciam que a adição de pequenas quantidades de fibras de celulose em filmes de amido diminui a afinidade desses filmes com água (FUNKE et al, 1998; DUFRESNE e VIGNON, 1998). Curvelo et al. (2001), Lu et al. (2006) e Dufresne e Vignon (1998) observaram uma diminuição da umidade de equilíbrio com o teor de fibras em compósitos de amido. Curvelo et al. (2001) atribuiu esse comportamento ao caráter mais higroscópico do amido, quando comparado com as fibras.

Processo *Kraft* utilizado na indústria de fibras

O processo químico de polpação de fibras mais utilizado no Brasil é o processo *kraft*. Na polpação *kraft*, os cavacos de madeira são submetidos à reação com uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), “licor branco”. Isso ocorre dentro de um digestor, mantido a altas pressões e temperaturas. Os produtos químicos utilizados reagem com a lignina, fragmentando-a em substâncias de baixa massa molar que se solubilizam na solução alcalina e que podem ser removidas das fibras por várias etapas de lavagem. A polpa ou pasta celulósica resultante apresenta coloração marrom e por esse motivo não é adequada para a produção de determinados tipos de papel. Essa coloração é devida, principalmente, a pequenas quantidades de lignina que não são removidas das fibras, e são chamadas de lignina residual. Para obter polpas totalmente brancas, é necessário remover essa lignina, através de um processo químico chamado de branqueamento. Esse procedimento é muito difícil, já que a lignina residual encontra-se fortemente ligada às fibras. Por isso, o branqueamento deve ser realizado em diversas etapas, garantindo a obtenção de polpas de alvura elevada, com mínima degradação da celulose (SANTOS et al. 2001).

1.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS

A substituição da embalagem sintética (convencional) por embalagens biodegradáveis pode reduzir o uso de recursos não renováveis e diminuir a quantidade de lixo através da reciclagem de material biológico pelo biosistema. Além disso, o uso de polímeros

biodegradáveis permite diminuir a introdução de derivados de dióxido de carbono na atmosfera (KROCHTA e de MULDER-JOHNSTON, 1997).

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade implica em tempos de degradação da ordem de 100 anos, ocasionando sérios problemas ambientais (ROSA et al, 2001). Com a intenção de substituir parcialmente esse tipo de material, estudos vêm sendo realizados com a intenção de encontrar materiais com maior durabilidade em uso, e maior degradabilidade após o descarte.

Os filmes biodegradáveis são formados a partir de biopolímeros, como polissacarídeos e seus derivados (amido, celulose, quitosana, alginatos, pectinas e gomas), proteínas (caseína, zeína, glúten, colágeno entre outras), que são capazes de formar uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente. O grau de coesão dessa rede tridimensional depende da estrutura do polímero, do processo de fabricação, dos fatores físicos (temperatura, técnica de evaporação e aplicação) e da presença e natureza do plastificante (GONTARD et al, 1993).

Devido às controvérsias em relação aos conceitos de polímeros biodegradáveis, nesse documento são apresentadas as definições de acordo com a ASTM 6400-04 (1993) "Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis":

Plástico Biodegradável: Plástico degradável, cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas;

Plástico Compostável: Plástico que experimenta degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa, a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico;

Plástico Degradável: Plástico projetado para experimentar uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em uma perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos de teste padrão apropriados ao plástico e sua aplicação em período de tempo que determina a sua classificação (ASTM, 1993).

Quanto à origem, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como não renováveis, oriundos do petróleo, como por exemplo, o policaprolactona (PCL) e os renováveis que são: a) os derivados de biomassa como o amido, celulose, quitosana, colágeno

entre outros; b) os obtidos pela ação microbiana, como os polihidroxicanoatos (GABOARDI, 2007).

Avérous e Boquillon (2004) dividiram os polímeros biodegradáveis em quatro grupos: Polímeros produzidos por via fermentativa sem outro processo de transformação (polihidroxicanoatos-PHAs); Polímeros produzidos por via biotecnológica seguidos de processo de síntese e ou polimerização (polilactídeos); Polímeros derivados do petróleo policaprolactonas, poliésteres de amidas, co-poliésteres alifáticos e co-poliésteres aromáticos e produtos de biomassa (polissacarídeos, proteínas de origem vegetal e animal e lipídeos).

A produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais. No entanto, nos últimos anos desenvolveu-se uma maior conscientização ambiental e a busca por produtos ecologicamente corretos. Polímeros de origem agrícola, como o amido, podem ser usados para formular embalagens biodegradáveis, mas seus filmes ainda apresentam propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferior às propriedades apresentadas pelos filmes produzidos a partir de polímeros convencionais, sendo esses os principais problemas a serem resolvidos pelos cientistas.

1.4 ELABORAÇÃO DE FILMES DE AMIDO

As técnicas utilizadas para processamento de termoplásticos são bem conhecidas, eficientes e robustas. É desejável que um novo material polimérico introduzido no mercado possa ser processado com essas técnicas. Amido termoplástico não é uma exceção a esse respeito. O processamento de polímeros à base de amido pode envolver múltiplas reações químicas e físicas, por exemplo, difusão da água, expansão do grânulo, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização. Como o aumento da temperatura provoca diversas transições de fase no amido, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais a base de amido são fortemente dependentes das técnicas e condições de processamento.

Como mencionado, a estrutura de um material amiláceo processado é influenciada pelo método de processamento e por esse motivo o estudo da cristalinidade é essencial para se entender as suas propriedades. Após o processamento três tipos de cristalinidade podem ser observadas para o amido termoplástico (TPS): i) cristalinidade induzida pelo processamento que ocorre devido à recristalização da amilose com agentes como lipídeos e polióis, formando hélices simples

que caracterizam o padrão de cristalinidade tipo V, podendo apresentarem-se como anidros (Va) com $2\theta = 20,6^\circ$ ou hidratados (Vh) com $2\theta = 19,6^\circ$; ii) envelhecimento ou densificação que ocorrem devido ao meio de condicionamento e o tempo. Nos dois casos pode haver recristalização da amilose ou retrogradação, gerando cristalinidade tipo B; iii) e cristalinidade residual que caracteriza-se pela desestruturação incompleta dos grânulos e pode ocorrer no tipo A, B ($2\theta = 17^\circ$) ou C (VAN SOEST et al. 1996).

Baltá Calleja et al. (1999) estudaram as diferenças microestruturais em filmes de amido de batata após diferentes técnicas de processamento, e descobriram que os materiais moldados por compressão levaram a grânulos de amido sinterizado, materiais relativamente frágeis, uma vez que os cristais de amilopectina permaneceram em grande parte preservados na forma nativa. A preparação de filmes por *casting* resultou na desintegração da estrutura granular do amido nativo, e na formação de uma nova estrutura semicristalina composta por moléculas de amilose cristalizadas.

Altskär et al. (2008) demonstraram que técnicas como a moldagem por compressão e a produção de filmes por sopro podem levar à degradação da estrutura molecular. Além disso, a escolha da técnica de processamento afetou a morfologia do produto formado. As condições de processamento, bem como a composição do amido termoplástico, afetaram as características estruturais dos materiais preparados. A influência do processamento sobre a estrutura molecular pode alterar também as propriedades físicas dos materiais. Assim, o processamento deve ser cuidadosamente controlado a fim de obter uma estrutura adequada do produto final.

Standing et al. (2001) estudaram a estrutura de filmes de amilose-glicerol e constataram que a estrutura da rede polimérica dos filmes depende da umidade relativa do ar de secagem. A partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) eles observaram que filmes de amido secados com convecção de ar e UR=70% apresentaram grandes variações nas dimensões dos poros. Nessas condições, os autores observaram a presença de uma matriz polimérica com áreas densas e poros abertos com dimensões de até 200 nm. Standing et al. (2001) também relataram que a rede polimérica dos filmes secados com ar e UR=90% foi homogênea e com poros de menores dimensões, estrutura similar à observada para filmes secados sob UR igual a 50%. Essas mudanças de estrutura da rede polimérica

com a UR do ar influencia as propriedades de barreira desses filmes aos gases e ao vapor de água.

1.4.1 Extrusão

O processamento por extrusão envolve alto cisalhamento e condições de alta pressão sendo normalmente realizado com misturas a baixo teor de água. Durante a extrusão, a perda de cristalinidade não é causada pela penetração da água, mas pela ruptura mecânica das ligações moleculares, devido aos campos de cisalhamento intensos dentro da extrusora. Durante a extrusão o baixo conteúdo de umidade faz com que existam simultaneamente pequenas quantidades de amido gelatinizado e fundido, bem como amido fragmentado (LIU et al., 2009). Wen et al. (1990) demonstraram que a tensão de cisalhamento pode resultar em fragmentação dos grânulos de amido durante a extrusão. Tanto a energia mecânica quanto a térmica transferida para massa de amido durante a extrusão irá afetar nas propriedades finais do material.

Van Soest et al. (1996) estudaram a cristalinidade de filmes de amido elaborados por extrusão e por *kneading* (blenda). Os autores verificaram que a temperatura e a taxa de cisalhamento do processo influenciaram no tipo de cristal formado para ambos os processos. Filmes elaborados com temperaturas elevadas apresentaram menor cristalinidade residual (tipo A, B e C), formando assim maior cristalinidade induzida pelo processamento. Assim, filmes extrusados acima de 180 °C apresentaram cristalinidade do tipo Eh, que é aquela formada com menor quantidade de água devido à estrutura helicoidal formada.

1.4.2 Casting

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.

O *casting* consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, a aplicação desta solução filmogênica sobre um suporte e posterior evaporação do solvente. Para a formação do filme é necessário que a macromolécula possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa (KROCHTA et al., 1994). O amido gelatinizado apresenta essa capacidade de formar filmes que está associada ao

rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo desta forma a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (GENNADIOS e WELLER, 1990).

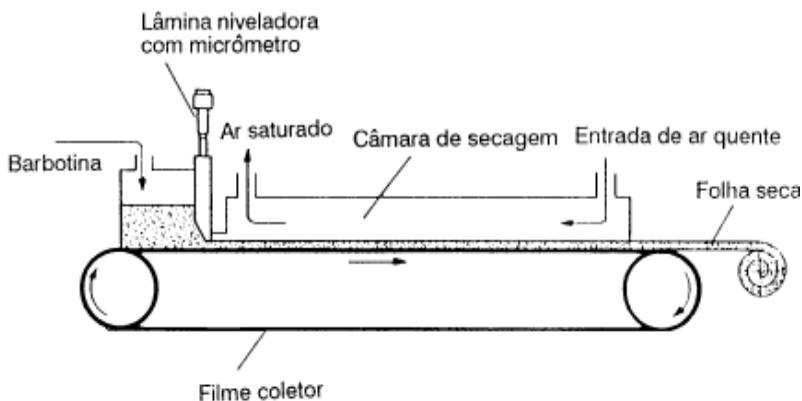
1.4.3 Colagem de folhas - *Tape-casting*

A técnica denominada *tape-casting* tem sido utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas e finas (de 0,025 a 1 mm), com grandes áreas superficiais. A técnica foi desenvolvida nos anos 40, como um método de formar placas finas de materiais piezoelétricos e capacitores. A primeira patente do processo, em batelada, publicada em 1952, descreve o uso de barbotinas (suspensão cremosa de argilas) aquosas e não-aquosas, utilizando-se um dispositivo móvel provido de uma lâmina. Esta tecnologia foi melhorada em uma patente publicada em 1961, na qual o processamento contínuo foi introduzido. Avanços no processamento de cerâmicas por *tape-casting*, tanto nas formulações quanto nos equipamentos, têm continuado desde a década de 70 (HOTZA, 1997).

Nos últimos anos os aspectos ambientais e de saúde relacionados ao solvente utilizado para a formação dos *tapes* têm chamado atenção. Solventes não aquosos, geralmente, são tóxicos e inflamáveis. Por outro lado, esses solventes geralmente produzem *tapes* cerâmicos homogêneos e com alta taxa de secagem. Os solventes aquosos apesar dos benefícios ambientais, geralmente apresentam desvantagens na secagem das soluções e/ou suspensões, sendo sensíveis às pequenas mudanças nas condições de secagem, podendo resultar em *tapes* cerâmicos heterogêneos e com rachaduras (YU et al., 2004).

No processo de *tape-casting* uma suspensão bem dispersa é colocada em um reservatório que possui uma lâmina, cuja altura é ajustável com parafusos micrométricos (HOTZA, 1997). A suspensão é então moldada numa camada fina sobre um suporte, como uma consequência do movimento relativo entre a lâmina (*doctor-blade*) e o suporte (fita). Esse movimento pode ser proveniente do movimento da fita (processo contínuo) ou do movimento da lâmina (processo descontínuo) (Figura 3). Depois da evaporação do solvente, um filme flexível pode ser obtido (dependendo do material), que pode ser separado da superfície e enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado. No processamento de materiais cerâmicos, o material é posteriormente tratado termicamente para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado (HOTZA, 1997). O *tape-casting* pode ser uma alternativa para o aumento de escala dos filmes elaborados por *casting*.

Figura 3 - Equipamento de *tape-casting* de processamento contínuo



Fonte: Hotza, 1997

Na elaboração de materiais através da técnica de *tape-casting* a medida de viscosidade é um fator importante para o controle do processo. Uma suspensão com boas características reológicas deve ter baixa viscosidade para facilitar o processo, mas não tão baixa a ponto de permitir a sedimentação das partículas em suspensão. Durante o processo de espalhamento é necessário que a suspensão mantenha a espessura utilizada no espalhador e para isso uma viscosidade mais elevada pode ser desejada. As matérias-primas e concentrações utilizadas na formulação também modificam a viscosidade e a taxa de cisalhamento da suspensão, podendo interferir na estabilização desta (HOTZA, 1997).

Scheibe (2012) estudou a utilização do *tape-casting* para a formação de filmes de amido-glicerol e amido-glicerol-fibras. O autor estudou a formação de filmes de amido com fibras de celulose branqueadas e fibras de sisal em diferentes espessuras. Esse autor teve como foco de seu trabalho o desenvolvimento de uma sacola compostável e para isso deu ênfase no estudo de diferentes propriedades mecânicas, bem como na determinação de propriedades de superfície e orientação das fibras nos filmes-compósitos formados. O autor reporta que os filmes de amido-fibras foram muito mais resistentes que filmes de amido. A temperatura necessária para soldar os filmes de amido-fibras branqueadas de celulose, sem falhas adesivas, foi de 140 °C. Essa mesma condição não foi suficiente para uma soldagem de boa qualidade

dos filmes de amido-fibras de sisal. Nos ensaios mecânicos, em geral, a direção dos cortes não influenciou o valor das propriedades mecânicas dos filmes, ou seja, o espalhamento não gerou orientação das fibras. A medição da cinética de molhagem mostrou que os filmes de amido-sisal apresentam uma superfície menos hidrofílica do que os filmes de amido-celulose, devido à topografia e ao tratamento dado às fibras de sisal. Os ensaios para determinação da molhabilidade dos filmes à tinta de impressora mostrou que as sacolas podem ser impressas. Além disso, a cor da sacola pode ser facilmente modificada usando corantes na formulação dos filmes.

1.5 SECAGEM

A secagem de sólidos e de soluções é caracterizada pela remoção de umidade de um material para o ar ao redor. Isso ocorre através de vários mecanismos que dependem da estrutura do material e do estágio de secagem (GEANKOPLIS, 1993, KERR, 2007). A teoria da secagem baseia-se no desequilíbrio entre a pressão de vapor da água contida no sólido e a pressão de vapor da água do ar ambiente. 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 a pressão parcial de vapor de água no sólido seja igual a pressão parcial no ambiente (GEANKOPLIS, 1993). 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. Na Figura 4 é mostrada uma curva típica de secagem em função do tempo. (GEANKOPLIS, 1993). A curva (a), na Figura 4, representa a diminuição do teor de água no produto durante a secagem.

Frequentemente, a secagem é monitorada pela medição da massa de uma amostra em função do tempo. Se o teor de umidade inicial em base úmida (W_0 , %) é conhecido, logo a massa de sólidos (MS) pode ser calculada a partir da umidade inicial conforme Equação 1:

$$MS = \frac{M_0(100-W_0)}{100} \quad (1)$$

A partir da massa da amostra no tempo t , M_t , os dados de teor de umidade podem ser convertidos para o teor de umidade em base seca, conforme a Equação 2:

$$X = \frac{M_t - MS}{MS} \quad (2)$$

A taxa de secagem é encontrada pela derivação da curva de umidade em função do tempo, descrita na Equação 3.

$$R = - \left(\frac{MS}{A} \right) \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

em que A é a área de superfície do produto exposta à secagem.

A curva apresentada na Figura 4 é geralmente encontrada para a secagem de um sólido úmido com ar quente, em que o ar flui paralelamente à superfície a ser secada. Supõe-se que a temperatura e a umidade do ar sejam constantes durante todo o tempo da secagem e que todo o calor necessário seja transferido ao produto por convecção.

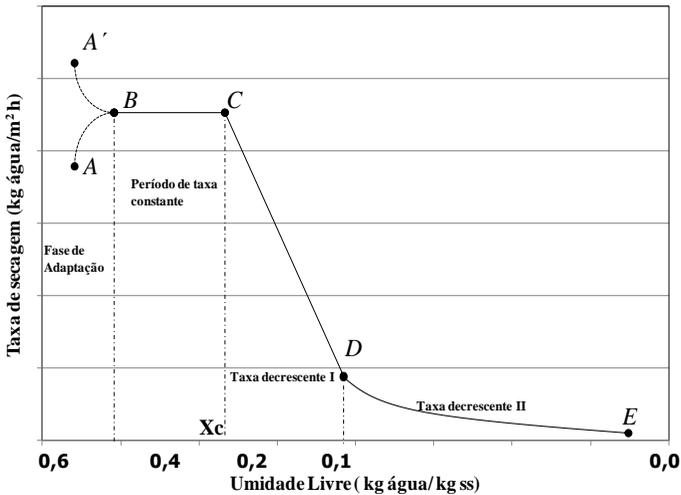
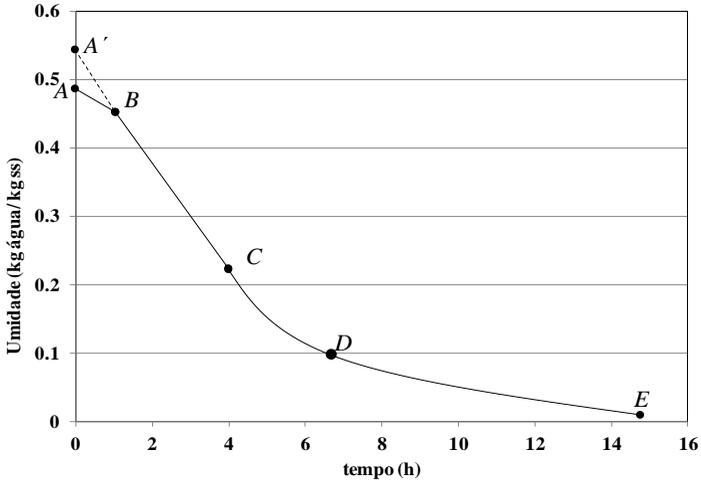
Na Figura 4b mostra-se a curva da taxa de secagem para condições constantes de processo. No início do processo de secagem o sólido está, geralmente, em uma temperatura inferior à temperatura final, e a taxa de evaporação poderá aumentar (A) ou diminuir (A'), dependendo da temperatura do material a ser secado. Este ajuste inicial é chamado de fase de adequação, ou período zero, e geralmente, é muito curto e ignorado para o cálculo do tempo de secagem. No ponto B a temperatura da superfície alcança uma temperatura de equilíbrio.

Do ponto B ao ponto C ocorre o período de secagem à taxa constante (Figura 4.b). A evaporação nesse período é referente à água livre presente na superfície do material, de maneira que a taxa de evaporação depende diretamente da taxa de transferência de calor para o material sendo secado (GEANKOPLIS, 1993). O final desse período, C, é caracterizado pela umidade crítica do sistema (X_c), a partir do qual a taxa de secagem começa a decrescer. A umidade X_c depende não apenas do material submetido à secagem, mas também das condições de processo (temperatura e umidade relativa do ar de secagem, vazão do ar de secagem que escoia paralelamente à superfície).

A linha CD representa um período de secagem à taxa decrescente, e pode ser linear ou ter outro comportamento, dependendo da estrutura do material (GEANKOPLIS, 1993). Nesse período o movimento da água no sólido pode ocorrer por diferentes mecanismos, como difusão do líquido devido a gradientes de concentração, difusão do vapor devido a gradientes de pressão parcial de vapor e o movimento do líquido por forças capilares (KERR, 2007). A quantidade de água presente na superfície do produto é menor, reduzindo-se, portanto, a transferência de massa da superfície para o ar de secagem. A transferência de calor não é compensada pela transferência de massa; pois depende da migração de umidade do interior para a superfície do produto. A temperatura do

produto aumenta, atingindo a temperatura do ar de secagem (GEANKOPLIS, 1993).

Figura 4 - Representação esquemática de uma curva típica de secagem
a) Umidade em função do tempo de secagem b) Taxa de secagem em função da Umidade (Adaptado de Geankoplis, 1993).



No ponto D a taxa de secagem cai ainda mais rapidamente até que atinja o ponto E, onde o conteúdo de umidade de equilíbrio é atingido.

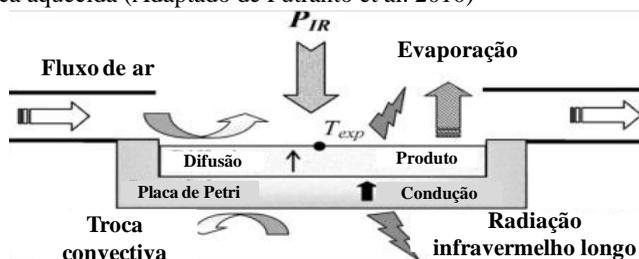
A curva de secagem é característica de cada material e também depende muito das condições de secagem.

Transferência de calor durante a secagem de filmes

O controle dos processos de transferência de calor e de massa nos materiais durante a secagem é importante para reduzir o tempo de secagem, consumo de energia ou para melhorar a qualidade final dos produtos. O controle da energia utilizada no processo de secagem é útil para evitar prejuízos, a deterioração do material e também porque tem influência nas propriedades finais dos mesmos. No processamento de polímeros, a secagem é necessária para remover o solvente, que pode ser uma substância orgânica ou água. Essa secagem é um processo complexo devido à estrutura complexa do polímero (PUTRANTO et al. 2010).

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 5, onde as três formas de transferência de calor são utilizadas.

Figura 5 - Mecanismos de transferência de calor durante a secagem de filmes em placa aquecida (Adaptado de Putranto et al. 2010)



O estudo da cinética de secagem de suspensões para formar filmes tem sido intensificado nos últimos anos (MOREIRA et al. 2011, SAINI et al. 2012, REIS et al. 2013, TÁPIA-BLÁCIDO et al. 2013). Parâmetros envolvidos na secagem de soluções filmogênicas devem ser considerados no desenvolvimento e na melhoria dos equipamentos de secagem. A aquisição de informações de simulações e teorias no comportamento de cada produto é essencial para a redução dos custos de processo.

Alcantara et al. (1998) relataram os efeitos da taxa de secagem sobre as propriedades dos filmes de proteínas do soro e observaram que em temperaturas mais elevadas os filmes apresentaram maiores tensões de ruptura e foram menos extensíveis que os filmes secos a baixas temperaturas.

Karapantsios (2006) estudou a cinética de secagem de filmes finos de amido (10% w/w) pré-gelatinizado. A secagem foi simulada pelo equipamento de análise térmica simultânea (STA), que combina o equipamento de Análise termogravimétrica (TGA), onde foi possível verificar a perda de massa, com o equipamento de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que possibilitou a análise de fluxo de calor em cada etapa. Os parâmetros de análise foram a espessura do filme (0,5, 1, 2, 4 mm), a temperatura de secagem (120 e 140 °C), a temperatura máxima em que a suspensão chegava (75, 85 e 95 °C) e o tempo em que a suspensão era mantida na temperatura máxima (0, 45 e 90 min). O autor concluiu que dentre as variáveis estudadas a que mais influenciou na taxa de secagem foi a espessura do filme.

Denavi et al. (2009) estudaram a influência da temperatura e a umidade relativa de secagem nas propriedades de filmes de proteína de soja. As temperaturas investigadas foram de 33,8 a 76,2 °C e as umidades relativas variaram entre 23,8 e 66,2%. Os autores verificaram que a temperatura de secagem mostrou maior influência nas propriedades físicas dos filmes do que as diferentes umidades relativas. Em geral, filmes secados em temperaturas mais elevadas apresentaram maiores tensões de ruptura do que aqueles secados a temperaturas mais amenas. Os autores escolheram como condição ótima de secagem aquela que produziu filmes mais coesos e de microestrutura mais densa.

Reis et al. (2013) estudaram a influência da temperatura de secagem (25, 30, 35, 40 e 45 °C) na cinética de secagem convectiva de suspensões com diferentes concentrações de amido de inhame e glicerol. Foram detectados dois períodos de secagem, o primeiro a taxa constante e o segundo à taxa decrescente. Os autores relataram que a concentração de amido e a temperatura influenciaram o teor de umidade de equilíbrio,

sendo que a concentração de glicerol não influenciou nenhum dos parâmetros analisados na secagem.

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 °C) 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 °C e 76,2% de umidade relativa e 35 °C e 70,3% de umidade relativa para os filmes plastificados com glicerol e sorbitol, respectivamente.

Dentre as técnicas de radiação, a aplicação contínua ou intermitente da radiação de infravermelho em produtos agrícolas tem se mostrado bastante promissora, tanto no que diz respeito à redução do tempo de secagem e no consumo de energia, quanto no que diz respeito à garantia de uma degradação mínima da qualidade do produto. A alta densidade de potência aplicada ao produto pode diminuir o tempo de secagem. Porém, se a técnica não for bem controlada, pode causar danos ao material, principalmente na sua superfície. Uma consideração importante é a máxima temperatura considerada segura para a secagem (SANTOS, 2009). Srinivasa et al. (2004) estudaram a secagem ao ambiente (27 °C), convectiva (80, 90 e 100°C) e por infravermelho (80, 90 e 100°C) de filmes de quitosana e relataram que, nas mesmas condições de temperatura, a secagem por infravermelho é mais eficiente e uniforme que a secagem convectiva. Além disso, verificaram que quando utilizaram a secagem por infravermelho o tempo de secagem dos filmes reduziu em mais de 50% em relação aqueles secos em estufas. Os mesmos autores revelaram que a secagem por infravermelho a 100 °C modificou as propriedades óticas dos filmes de quitosana, tornando-os escuros.

1.6 CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES FORMADORAS DE FILMES

A compreensão das características das suspensões/soluções utilizadas na formação de filmes pode reduzir custos de processo, bem como gerar materiais de melhor qualidade. Misturas de biopolímeros têm sido de interesse dos cientistas e da indústria, devido às características sinérgicas que muitas vezes esses materiais podem apresentar. Essas suspensões/soluções devem manter-se estáveis durante o armazenamento, sem separação de fases.

Propriedades Reológicas

O estudo do fluxo e das deformações sofridas por um material submetido a forças de cisalhamento é importante para as definições de suas condições de processamento e também no desenvolvimento de equipamentos para processo. O tipo de ensaio mais comum em regime estacionário é a medida da viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento. O material é, primeiramente, submetido a um pré-cisalhamento para atingir estado estacionário e depois a análise começa com o aumento gradativo da taxa de cisalhamento em um determinado tempo (SEBASTIÃO e CANEVAROLO, 2007).

Ensaio oscilatórios vêm sendo muito utilizados na caracterização de materiais poliméricos. Nesses ensaios é possível separar a contribuição elástica da contribuição viscosa na propriedade reológica (viscoelasticidade) do polímero em relação ao tempo ou à frequência. No entanto, para que as análises sejam válidas, os experimentos devem ser realizados dentro do regime viscoelástico linear (SEBASTIÃO e CANEVAROLO, 2007). Um dos ensaios mais comuns em regime oscilatório é a varredura de frequência, que permite determinar o comportamento viscoelástico do material em vários tempos. A avaliação da variação dos módulos viscoelásticos de armazenamento (G') e de perda (G'') com a frequência de oscilação (ω) permite avaliar o tipo de organização destas macromoléculas, incluindo aspectos conformacionais e interações intermoleculares a que o sistema é submetido. Em geral, para soluções diluídas de polissacarídeos e para baixas frequências de oscilação, o caráter viscoso do sistema é muito elevado, sendo o módulo de perda superior ao módulo de armazenamento. À medida que a concentração do polissacarídeo ou a frequência de oscilação aumentam, G' e G'' aumentam, sendo que o primeiro aumenta mais rapidamente com a frequência do que o segundo, podendo eventualmente cruzarem-se, se a componente elástica da amostra superar sua componente viscosa (ROSS-MURPHY, 1994).

1.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

1.7.1 Propriedades Mecânicas de filmes

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis são importantes durante o processamento, pois estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Em filmes flexíveis, as

propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes dos materiais e do processo de fabricação (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração, que são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS et al, 2002). As propriedades mecânicas avaliadas nos testes mecânicos de tensão/deformação são:

Tensão de ruptura (σ_{rup}), que se refere à tensão máxima suportada pelo filme, sob as condições de ensaio, que depende da velocidade de deformação aplicada.

Alongamento na ruptura (ϵ), que informa sobre a capacidade de alongamento do filme. Seu resultado é geralmente expresso em porcentagem.

Módulo de elasticidade (E), cuja unidade é dada em unidades de tensão (Pa), e diz respeito à rigidez do filme, sendo calculada pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão-deformação.

1.7.2 Propriedades de Barreira

Os filmes devem proteger o produto de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores. Os filmes devem também constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS et al, 2002). Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida na bibliografia é a permeabilidade ao vapor de água. Em filmes hidrofílicos, essa propriedade é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor do plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos (MÜLLER et al., 2008). Por outro lado, a característica hidrofílica é responsável pela baixa permeabilidade a gases, quando estes filmes são acondicionados a baixas umidades relativas (VICENTINI, 2003). O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme

pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo (SOBRAL e OCUNO, 2000).

1.7.3 Propriedades Térmicas

Uma das características únicas dos polímeros à base de amido são as propriedades resultantes do seu tratamento térmico, que são muito mais complexas do que as de polímeros convencionais, desde múltiplas reações químicas e físicas que podem ocorrer durante o processamento, como a difusão da água, expansão granular, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização (LIU et al, 2009).

A maioria dos processos de produção de materiais à base de polímeros envolve etapas de aquecimento e/ou resfriamento e por esse motivo o conhecimento das propriedades térmicas são importantes (SEBASTIÃO e CANEVAROLO, 2007). Os equipamentos geralmente utilizados para o estudo das propriedades térmicas dos materiais poliméricos são: o de análise termogravimétrica (TGA), o de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e o de análise térmica dinâmico-mecânica (TDMA). O primeiro permite uma avaliação da mudança da massa da amostra em função da temperatura. O segundo, DSC, avalia as quantidades de calor envolvidas nas transformações sofridas pelo material durante seu aquecimento/resfriamento, enquanto o último permite a caracterização mecânica de um material quando submetido a forças dinâmicas a um programa controlado de variação da temperatura.

Na análise por DSC pode-se visualizar as mudanças de fase, de primeira e segunda ordem, dos materiais em função da temperatura. Dentre elas, a temperatura de fusão cristalina é importante para verificar a cristalinidade do material. Essa temperatura é caracterizada pelo aparecimento de um pico endotérmico, o qual é relacionado à fusão das regiões ordenadas (cristalinas). A temperatura de fusão costuma ser mais alta se a região cristalina do polímero é maior e mais baixa se o polímero é mais amorfo. Além disso, as análises por DSC ou TDMA permitem a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do material, que está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura de transição vítrea, há grande redução da mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material se torna mais rígido (MANO, 1991).

CAPÍTULO 2

EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-FIBRAS CELULÓSICAS ELABORADOS PELO PROCESSO DE *TAPE-CASTING*.

2.1 INTRODUÇÃO

O uso de amido para preparação de filmes tem sido estudado intensivamente nas últimas décadas, com claras indicações do potencial e limitações impostas pelo uso deste polímero natural, barato e renovável (MALI et al., 2005; MÜLLER et al, 2008). Filmes à base de amido tem seu uso limitado principalmente devido à sua hidrofiliidade e às suas propriedades mecânicas. Para superar os problemas com as propriedades mecânicas, geralmente é acrescentado glicerol como plastificante (MALI et al, 2005;. GODBILLOT et al, 2006, entre outros.). No entanto, o glicerol é higroscópico, e por isso aumenta a hidrofiliidade do filme, que absorve rapidamente a umidade da atmosfera. No entanto, muitos autores demonstraram que a natureza hidrofílica do amido plastificado pode ser compensada pela adição de fibras. Além disso, as fibras podem ajudar a melhorar a resistência à água, resistência à tração e aumentar a rigidez dos filmes compósitos resultantes (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000; CHEN et al, 2009;. TEIXEIRA et al, 2009, MÜLLER et al, 2009a,b).

Müller et al. (2009b) investigaram as propriedades de filmes à base de amido plastificados com glicerol e reforçados com diferentes concentrações de fibras de celulose. Eles mostraram que filmes de amido-glicerol-fibras têm alta tensão de ruptura e grande estabilidade à umidade relativa elevada, quando comparados aos filmes de amido sem a adição de fibras devido a menor higroscopicidade das fibras. Eles reportaram que filmes com 0,30 g de fibras celulose / g amido seco foram estáveis a diferentes umidades. Isto não ocorreu com filmes de amido sem fibras, os quais são frágeis e tem tensão de ruptura reduzida quando condicionados a altas UR.

As características de filmes à base de biopolímeros dependem fortemente de sua composição e seu processo de preparação (LAFARGUE et al. 2007). Sabe-se que a espessura do filme influencia as suas propriedades básicas. Assim, o controle da espessura do filme é importante para avaliar a reprodutibilidade das suas propriedades e para

a comparação de filmes com diferentes formulações e processos utilizados para a sua preparação (GUILBERT et al. 1997, SOBRAL, 2000).

2.1.1 Preparação de filmes por *casting* clássico e *tape-casting*

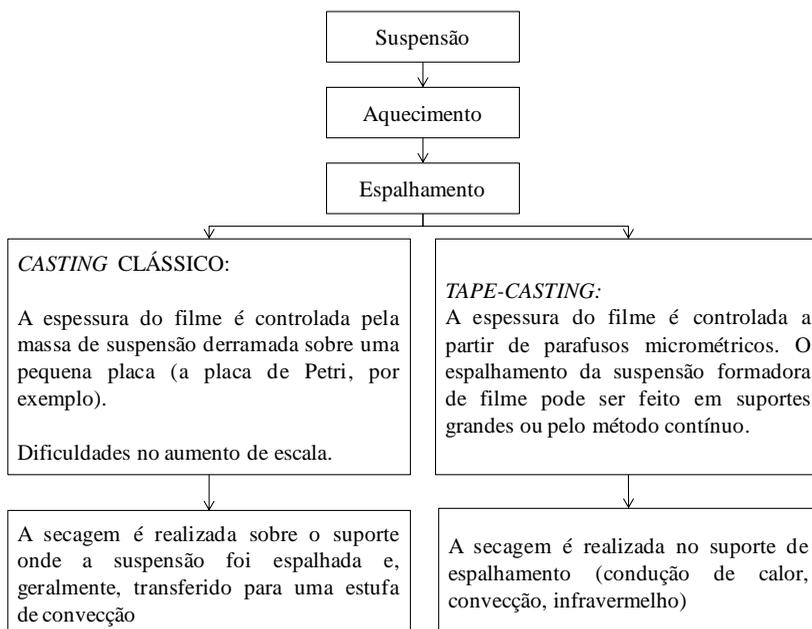
A técnica mais utilizada para a produção laboratorial de filmes à base de amido é o *casting* (MALI et al, 2005;. MÜLLER et al, 2008). A produção de filmes por meio da técnica de *casting* clássico consiste em derramar uma suspensão em placas de pequenas dimensões (placa de Petri ou placas de acrílico de aproximadamente 20 cm). A espessura média desses filmes é controlada a partir da massa de suspensão derramada na placa, mas variações locais são geralmente inevitáveis. Este processo não é adequado para a formação de filmes maiores que 20 cm de diâmetro, representando uma dificuldade para o aumento de escala. A maioria dos estudos relata que a secagem da suspensão por *casting* se dá à temperatura ambiente ou em estufas com circulação de ar forçado com temperaturas moderadas (30 - 40 °C), o que requer tempos de secagem de 10-24 h (GODBILLOT et al, 2006;. MÜLLER et al, 2009a, entre outros). Trabalhos recentes têm mostrado que é possível reduzir esse tempo de secagem para algumas horas (REIS et al. 2013).

Embora o método de *casting* esteja sendo usado na maioria das pesquisas sobre filmes à base de amidos e proteínas, esse apresenta algumas desvantagens, tais como: i) a dificuldade de incorporação de diferentes tipos de materiais para a formação do filme, ii) problemas para remover o filme secado do suporte, e, principalmente, iii) a dificuldade em aumento de escala para a produção de filmes de maiores tamanhos e iv) os longos tempos de secagem, o que demanda muita energia. As desvantagens tornam essa técnica pouco adequada para a escala industrial.

A técnica de *tape-casting* (também conhecida como *spread casting* ou *knife-coating*) é bem conhecida na indústria de papel, plástico, cerâmica e tintas (RICHARD e TWINAME, 2000). No processo de *tape-casting*, uma suspensão é colocada num reservatório com uma lâmina, cuja altura pode ser ajustada com parafusos micrométricos (HOTZA, 1997). A suspensão é moldada como uma camada fina sobre um suporte (fita polimérica), devido ao movimento do suporte (processo contínuo) ou o movimento da lâmina (processo descontínuo) (LAROTONDA, 2007). O espalhamento da suspensão formadora de filme pode ser realizado em suportes maiores ou numa fita

transportadora contínua. O filme formado é secado sobre o suporte, por condução de calor, e/ou circulação de ar quente (convecção de calor) e/ou radiação infravermelha, o que resulta numa redução da sua espessura. As espessuras dos filmes resultantes variam geralmente entre 20 μm e 1 mm. É possível preparar filmes multicamadas com diferentes suspensões através da repetição dos passos de *tape-casting* (TANIMOTO et al. 2004). A Figura 6 apresenta as diferenças entre o *casting* clássico e os procedimentos para o *tape-casting*.

Figura 6 - Diferenças entre *casting* e *tape-casting*



2.1.2 Propriedades da suspensão formadora de filme

Propriedades de Escoamento

De acordo com Gardini et al. (2010), a suspensão utilizada para o *tape-casting* deve apresentar um comportamento de fluido pseudoplástico com uma viscosidade suficientemente baixa para as taxas de cisalhamento típicas do processo (para assegurar as condições de escoamento adequadas, através da lâmina) e maior viscosidade quando a tensão de cisalhamento aplicada for baixa (ex, condições estáticas), para

impedir o escoamento indesejado e a sedimentação das partículas. Marcotte et al. (2001) estudaram o comportamento reológico de diferentes suspensões de hidrocoloides, tais como amido, goma xantana, pectina, carragena e gelatina. A reologia das suspensões de amido foi estudada em concentrações de 4%, 5% e 6%. Os autores encontraram comportamento pseudoplástico para as três concentrações de amido e a ausência de tixotropia. Também foi relatado que estes hidrocoloides retardaram a sedimentação de alguns compostos adicionados à suspensão. As propriedades de escoamento da suspensão é a principal propriedade relacionada com a formação de filmes com boas propriedades, mas a capacidade de molhamento do suporte pela suspensão deve também ser considerada. Desta maneira, a eventual utilização de aditivos deve ser analisada devido as possíveis alterações que podem causar nas propriedades de fluxo.

No modelo de Ostwald (ou Lei da Potência), Equação 4, a dependência da tensão de cisalhamento(τ) com a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é dada por uma constante (k , índice de consistência) e por um expoente (n , índice de escoamento). Para fluidos Newtonianos o $n = 1$, para fluidos pseudoplásticos n fica entre 0 e 1, enquanto que para fluidos dilatantes n é maior que 1 (RAO, 1986).

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

Para fluidos que seguem o modelo da Lei da potência, é comum definir uma viscosidade aparente, μ_{app} , como:

$$\mu_{app} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Sistemas floculados, geralmente, exibem uma tensão inicial de cisalhamento, τ_0 . Para tais sistemas pode-se aplicar o modelo Herschel-Bulkley, o qual o n e k são parâmetros análogos aos descritos para o modelo de Ostwald.

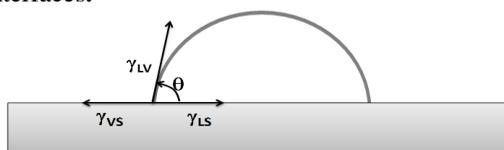
$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Afinidade entre suspensão e suporte: tensão interfacial e ângulo de contato

A representação esquemática de uma gota em contato com uma superfície plana, e as tensões que atuam na interface sólido-líquido está esquematizada na Figura 7. O formato que uma gota de líquido assume em contato com uma superfície sólida depende do ângulo de contato no equilíbrio (θ). Este ângulo é específico para cada sistema, uma vez que

depende das interações entre as três interfaces (sólido-líquido, gás-líquido e sólido-gás). Uma superfície é completamente molhada por um líquido quando $\theta = 0^\circ$, pois as novas superfícies criadas (sólido-líquido e gás-líquido) têm uma menor energia que a superfície sólido-gás, isto é, $\gamma_{VS} > \gamma_{LS} + \gamma_{VL}$, em que γ representa a tensão interfacial. Por outro lado, a ausência completa de molhamento ocorre quando $\theta = 180^\circ$, como é o caso do mercúrio líquido sobre uma placa de vidro.

Figura 7- Esquema das tensões que atuam na interface gás-líquido-sólido de uma gota. O ângulo de contato é definido pelo equilíbrio das interações entre as três interfaces.



O molhamento parcial ocorre quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Em outras palavras, a capacidade de molhamento de uma superfície sólida por um líquido ocorre quando a interação entre as moléculas do líquido com a interface do sólido é maior do que a interação entre as moléculas do líquido. Em geral, γ_{LS} é menor do que γ_{VS} e γ_{VL} , porque na interface sólido-líquido quase todas as ligações possíveis atômicas e moleculares estão presentes. A molhabilidade de um sólido é severamente modificada pela presença de contaminantes adsorvidos sobre a sua superfície, o que dificulta a medição do ângulo de contato. Superfícies sólidas e líquidas apresentam heterogeneidade, mesmo após o polimento cuidadoso e demais procedimentos de limpeza. Desta forma, os ângulos de contato medidos devem ser usados como uma referência importante, mas deve-se ter em conta que as superfícies reais não são frequentemente limpas nem homogêneas (ADAMSON, 1982, DE GENNES et al, 2004).

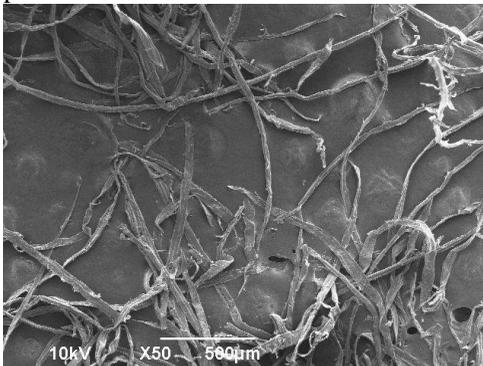
O objetivo deste estudo foi investigar a influência da composição de uma suspensão de amido-glicerol-fibra e da espessura do espalhamento aplicado no *doctor-blade* sobre as propriedades dos filmes preparados por *tape-casting*. Desta forma, as propriedades reológicas das suspensões formadoras de filmes, com diferentes concentrações de fibras, glicerol e amido foram investigadas, bem como a afinidade da suspensão pelo suporte. As propriedades qualitativas e mecânicas dos filmes preparados com as diferentes suspensões e a abertura (*gap*) da lâmina foram cuidadosamente avaliadas.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Matéria-prima

O amido de mandioca utilizado foi da marca Yoki Alimentos S.A., adquirido na rede local de supermercados (Florianópolis-SC, Brasil). O plastificante foi o glicerol Nuclear (PA). As fibras utilizadas foram fibras longas de celulose cedidas pela empresa Klabin S.A. Brasil. O tamanho das fibras foi determinado por imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, usando o *software* Sizemeter, desenvolvido no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC – Brasil. As fibras de celulose foram caracterizadas utilizando a mesma metodologia de Scheibe (2012) e apresentaram 82,5% de celulose e 8,1% de lignina e forma cilíndrica, com dimensões de aproximadamente 30 μm de diâmetro e 1,3 mm de comprimento (Figura 8).

Figura 8 - MEV micrografia das fibras de celulose usadas para preparar os compósitos foram secadas e fixadas em *stubs*.



2.2.2 Elaboração das suspensões e dos Filmes

A suspensão de fibras foi preparada misturando 10 g de fibras com 300 mL de água destilada, durante 24 h, a fim de facilitar a incorporação destas fibras na suspensão de amido. A suspensão de fibras e água foi agitada durante 10 min a 14.000 rpm em homogeneizador de bancada (MODELO) antes da adição do amido e glicerol, conforme esquema da Figura 9. As suspensões foram preparadas com duas concentrações de amido (3 e 5 g / 100 g de suspensão), duas

concentrações de glicerol (20 e 25 g / 100 g de amido seco), com adição de 30 g de fibras de celulose / 100 g de amido. Filmes sem a adição de fibras de celulose foram também preparados para comparação. As formulações investigadas estão expostas na Tabela 3, todas as formulações investigadas foram escolhidas com base na literatura de filmes de amido.

O recipiente com a mistura foi aquecido até 71 °C em um banho termostático (TECNAL, Brasil), a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, e mantido a esta temperatura durante 5 min. A suspensão foi agitada de maneira constante (90 rpm). As misturas sem adição de fibras foram preparadas da mesma forma, porém sem a adição das fibras.

Figura 9 - Preparo da suspensão e obtenção do filme

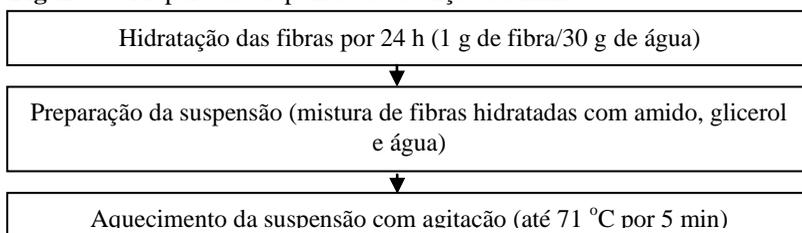


Tabela 3 - Concentrações de amido, glicerol e fibras usadas para preparar as suspensões de estudo.

Amostras	Amido [g/100 g de suspensão]	Glicerol [g glicerol/100 g amido seco]	Fibras de celulose [g fibras/100 g amido seco]
S3_G20_F0	3	20	0
S3_G25_F0	3	25	0
S5_G20_F0	5	20	0
S5_G25_F0	5	25	0
S3_G20_F30	3	20	30
S3_G25_F30	3	25	30
S5_G20_F30	5	20	30
S5_G25_F30	5	25	30

Cada formulação foi identificada por três dígitos separados por *underline* (_) na forma: SC_GC_FC, em que SC significa a concentração de amido, GC a concentração de glicerol e F significa a concentração de fibras.

O projeto do suporte para espalhamento da suspensão foi do Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos PROFI (UFSC) e foi confeccionado para essa pesquisa. O Suporte consistiu de uma placa de

acrílico com uma serpentina interna (vazada) com água circulante de um banho termostático que possibilita o aquecimento da superfície.

Antes da aplicação da suspensão formadora de filme, o suporte (Figura 10.a.c) foi coberto por uma película de poli (tereftalato de etila) revestido de silicone (Mylar, Douglas-Hanson, Hammond, WI, EUA), de modo a proteger a placa de acrílico construída (40 cm × 80 cm, Figura 10.d) e para facilitar a retirada do filme após a secagem. Suspensões quentes e homogêneas foram imediatamente espalhada sobre o suporte com o dispositivo de espalhamento (*doctor-blade*, BYK, China – com reservatório de 30 cm de largura x 5 cm de comprimento) com lâmina de altura variável, Figura 10.b.. A espessura da suspensão sobre o suporte foi ajustada pela altura da lâmina em 3 mm e 4 mm, utilizando os parafusos micrométricos (Figura 10.a). Em todos os casos, a velocidade aproximada de propagação foi de 265 cm min^{-1} (com base nos ensaios reológicos). A água de circulação na placa de acrílico foi de 60° C (Figura 11). Os filmes foram secados sobre a placa de acrílico quente, em local à temperatura ambiente, até que pudessem ser facilmente removidos do suporte, o que levou cerca de 5 horas.

Figura 10 - a) Esquema de espalhamento no equipamento de *tape-casting*. b) *Doctor-blade* c) Esquema do *tape-casting* modular de acrílico construído d) Imagem do dispositivo de *tape-casting* e secagem.

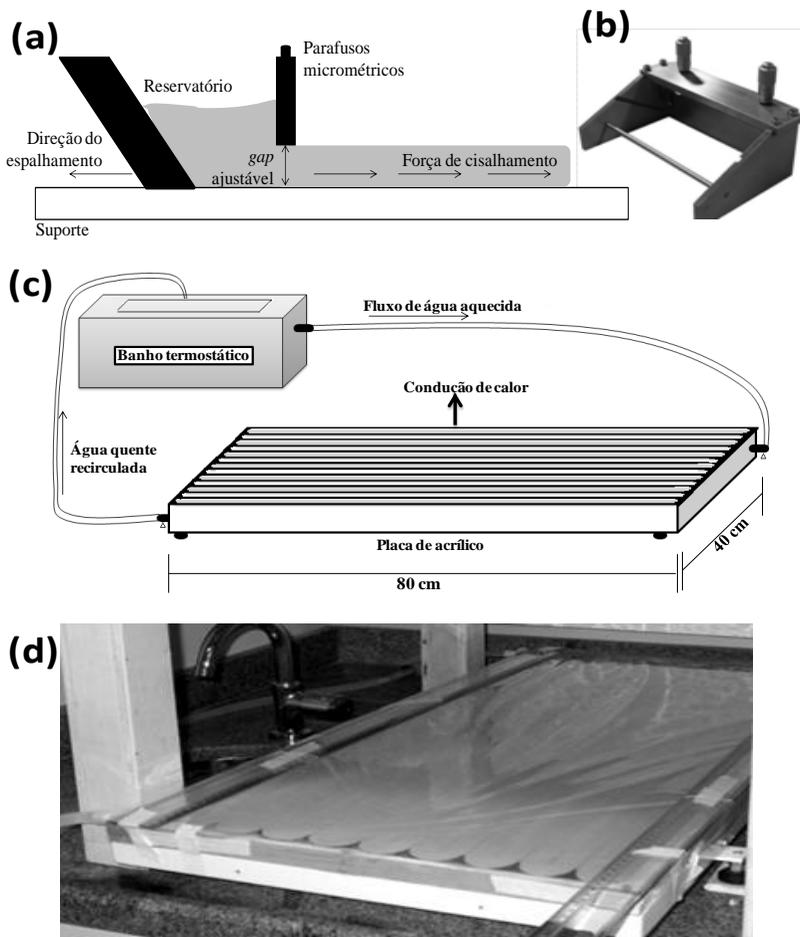
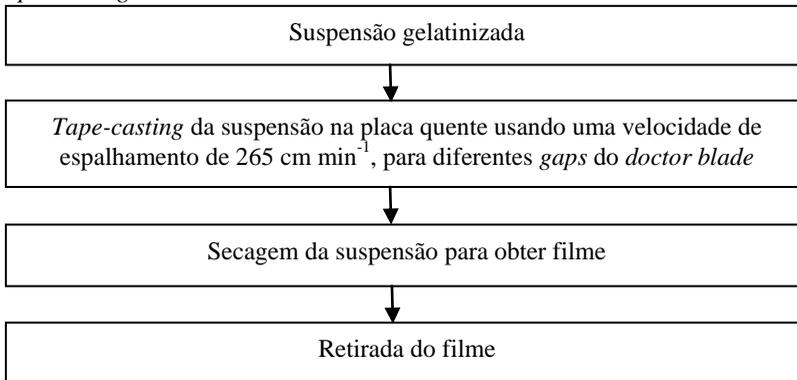


Figura 11 -Fluxograma de espalhamento da suspensão no equipamento de *tape-casting*.



2.2.3 Caracterização das suspensões formadoras de filme: propriedades de escoamento, tensão interfacial e ângulo de contato.

Os experimentos de caracterização das propriedades de escoamento das suspensões foram realizados utilizando um viscosímetro rotacional (Haake VT550, Alemanha), utilizou-se uma geometria de cilindros concêntricos com superfície dentada (SV2P). Após o pré-cisalhamento da suspensão gelatinizada (71 ° C) a uma taxa de cisalhamento de 5 s⁻¹, durante 60 s, as curvas de viscosidade foram obtidas através do aumento da taxa de cisalhamento de forma contínua, de 5 s⁻¹ a 600 s⁻¹ durante 180 s. O caminho inverso também foi realizado de 600 s⁻¹ a 5 s⁻¹, durante 180 s. Os modelos de Ostwald (Eq.4) e Herschel-Bulkley (Eq. 6) foram utilizados para representar os dados reológicos experimentais. A histerese devido à tixotropia do fluido pode ser obtida a partir da diferença entre as áreas sob a curva da taxa de cisalhamento *versus* viscosidade. Embora útil para demonstrar o comportamento dos fluidos não-newtonianos, pseudoplásticos e tixotrópicos, a histerese pode ser considerada apenas de caráter qualitativo, uma vez que é afetada pelo tempo de cisalhamento e pela história de deformação (NGUYEN et al. 1998).

A medida da tensão interfacial foi realizada em goniômetro Ramé-Hart (modelo 250, Succasunna, EUA), a 20 °C, utilizando o método estático de gota séssil. Para isso, uma gota de suspensão de 2,5 µL foi colocada sobre a superfície do filme de Mylar® com uma microsseringa e a gota foi observada com uma câmera que permitiu avaliar os dados de altura e diâmetro (volume da gota) e ângulo de

contato. A tensão interfacial foi determinada a partir destes dados, da densidade da suspensão e do suporte de Mylar®. As medições foram realizadas utilizando o *software* Ramé-Hart DROPimage Avançado. Foram realizadas duas determinações, no momento em que a gota tocou a superfície e 5 min depois.

A equação que relaciona o ângulo de contato formado entre a gota de um líquido e uma superfície plana, rígida e sólida, com as três energias superficiais envolvidas (γ_{VS} , γ_{LS} , γ_{LV}) é a equação de Young (Eq. 7).

$$\gamma_{VS} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

Quando as forças de adesão entre sólido e líquido são maiores do que as forças de coesão entre as moléculas do líquido, o líquido espalha-se espontaneamente sobre o sólido. A partir desta abordagem, é possível definir um índice de espalhamento S (LEJA, 1982), dado pela Eq 8. O molhamento completo é observado quando $S > 0$, enquanto o molhamento parcial ocorre para $S < 0$.

$$S = \gamma_{VS} - (\gamma_{LV} + \gamma_{LS}) \quad (8)$$

Combinando a definição do índice de espalhamento com a relação de Young chega-se à equação de Young-Dupré, que só tem soluções físicas para θ quando $S < 0$.

$$S = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (9)$$

Os valores de θ podem mudar desde o instante em que a gota líquida toca a superfície do sólido até que sua forma atinja o equilíbrio (LEJA, 1982).

2.2.4 Caracterização dos Filmes

Análise Subjetiva

A análise subjetiva dos filmes foi realizada de acordo com o Gontard (1991), verificando-se os seguintes atributos dos filmes: i) continuidade (ausência de ruptura após a secagem), ii) manuseabilidade (facilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura, duro e/ou facilidade para rasgar) e iii) uniformidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar ou zonas de opacidade). Cada atributo recebeu uma avaliação "SIM" (aceitável) ou "NÃO" (inaceitável).

Espessura

As espessuras dos filmes foram determinadas com micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão) em regiões diferentes de cada amostra. Os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e acondicionados em umidade relativa de 58% e 90% e temperatura de 25 °C, durante 48 horas antes das medidas que foram realizadas em todas amostras submetidas ao ensaio de tração.

Propriedades Mecânicas

Foram realizados ensaios de tração em texturômetro (TA-XT2i, Stable Micro Systems) auxiliados pelo programa *Texture Expert Exceed 2.61* (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra). Os filmes foram cortados em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e acondicionados em umidade relativa de 58% e 90% a temperatura de 25 °C, durante 48 h antes dos testes. A tensão de ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de Young dos corpos-de-prova foram determinados com base no método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2001), com distância inicial das garras de 100 mm e velocidade de tração de 0,8 mm.s⁻¹.

Propriedades óticas

A cor dos filmes foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Gennadios et al. (1996). Os valores de L*, a* e b* foram determinados com aparelho colorímetro MiniScan (EZ, HunterLab, USA) e a escala utilizada foi a CIELab. Os filmes foram colocados sobre uma superfície branca (cerâmica de calibração). Três leituras foram realizadas em cada amostra de filme. A diferença de cor (ΔE^*) foi obtida pela equação 10:

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0,5} \quad (10)$$

onde ΔE^* é o valor para a diferença de cor; Branco padrão $L^* = 95,40$; $a^* = 0,3162$; $b^* = 0,3326$; ΔL^* é a diferença entre L^* branco padrão e L^* da amostra; Δa^* é a diferença entre o a^* branco padrão e o a^* da amostra; Δb^* é a diferença entre o b^* branco padrão e o b^* da amostra.

O cálculo de opacidade foi determinado segundo Sobral (2000), utilizando-se a escala Hunterlab com o mesmo equipamento que foi utilizado nas medidas de cor. As amostras foram primeiramente colocadas sobre a cerâmica preta para medida do parâmetro Y e

posteriormente colocada sobre a cerâmica branca, para realização da segunda medida. As análises foram feitas em triplicata. A opacidade das amostras foi determinada de acordo com a relação apresentada na equação 11 entre Y_{preto} e Y_{branco} .

$$Y = \frac{Y_{\text{preto}}}{Y_{\text{branco}}} \times 100 \quad (11)$$

Tratamento estatístico

As amostras foram realizadas em triplicatas (ou com mais repetições) e analisados estatisticamente com o programa *Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos), através de análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

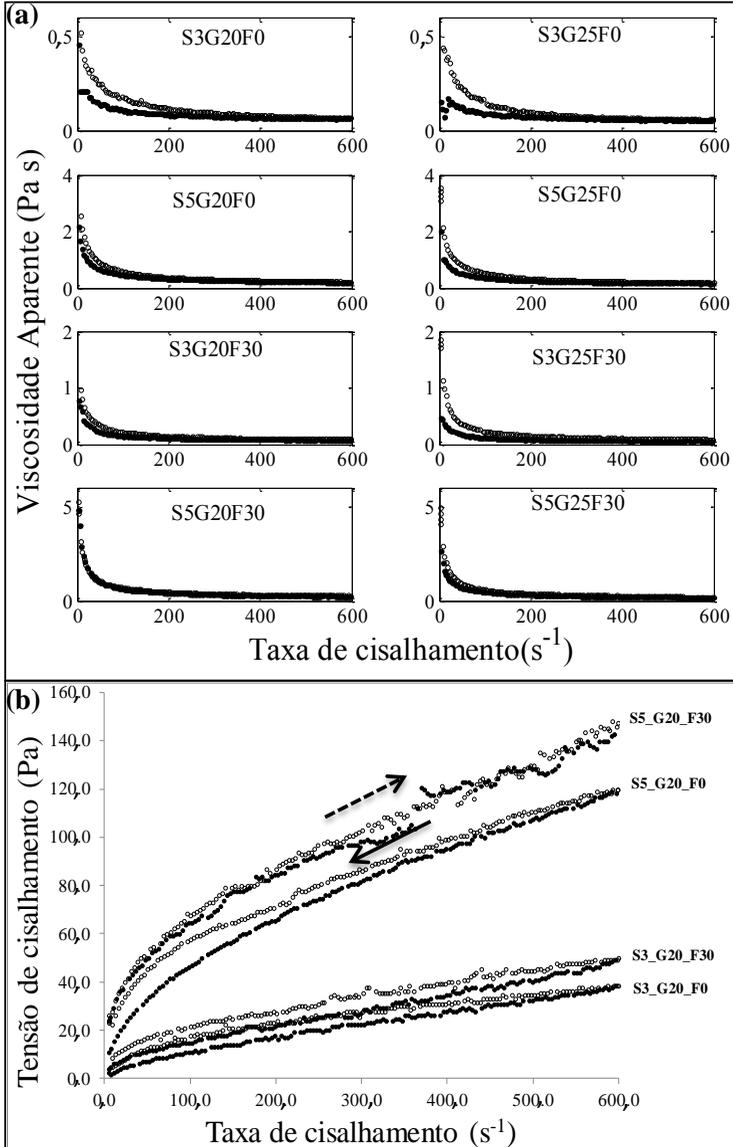
2.3.1. Propriedades de Fluxo

As suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico como pode ser visto na Figura 12.a.b. e confirmado pelos valores de índice de fluxo, n entre 0 e 1, (Tabela 4). Marcotte et al. (2001) encontraram comportamento similar para suspensões de amido com diferentes concentrações (4, 5 e 6 g de amido/ 100 g de suspensão). Os valores do parâmetro n reportados pelos autores para o modelo de Ostwald foram entre 0,40 e 0,60. Esses resultados estão de acordos com os determinados neste trabalho para os modelos de Ostwald e de Herschel-Bulkley. De acordo com Gardini et al. (2010), a suspensão espalhada pela técnica de *tape-casting* exige um comportamento de fluido pseudoplástico, com viscosidade baixa nas taxas típicas do processo de *tape-casting* (para assegurar as condições de escoamento adequadas na lâmina) e altas viscosidades às baixas tensões de cisalhamento geradas imediatamente após a passagem pela lâmina (*doctor-blade*). Nesta condição, o cisalhamento cessa, e a viscosidade deve sofrer um aumento rápido para evitar o fluxo indesejado e a sedimentação das partículas. Este comportamento reológico foi observado em todas as suspensões de amido investigadas no presente estudo, com baixo índice tixotrópico, entre 1400 e 7500 Pa s, como mostrado na Figura 12.

Na curva de viscosidade aparente vs taxa de cisalhamento o decaimento mostrou-se mais acentuado para suspensões com 5 g de amido / 100 g quando comparado às suspensões com 3 g de amido / 100 g. As suspensões mais concentradas são mais densas e possuem menos solvente disponível para cada molécula de biopolímero (amilose e amilopectina). Também são apresentados na Tabela 4 os resultados das viscosidades aparentes determinadas para os *gaps* aplicados, de 3,0 mm e 4,0 mm, e com taxas de cisalhamento de 15 s^{-1} e 11 s^{-1} , respectivamente. A altura da lâmina de 3,0 mm é o mínimo necessário para assegurar a obtenção de filmes próximos de 0,1 mm, considerando as suspensões de baixas concentrações utilizadas no presente trabalho.

O índice de tixotropia foi afetado principalmente pela concentração de glicerol como observado na Tabela 4. Esse plastificante é provavelmente incorporado à rede tridimensional de amido-água que é formada durante o fenômeno de gelatinização. Quando a suspensão gelatinizada é cisalhada, a ruptura irreversível da rede pode ser facilitada pelo glicerol.

Figura 12 - Propriedades de escoamento das suspensões de diferentes formulações ° Ida, ● Volta. (a) Viscosidade aparente vs Taxa de cisalhamento. (b) Tensão de cisalhamento vs Taxa de cisalhamento



O ajuste do modelo de Ostwald aos dados experimentais apresentou coeficientes de determinação maiores que 0,97, superiores aos encontrados para o modelo de Herschel-Bulkley. O índice de consistência (k) apresentou dependência das concentrações de amido, fibras e glicerol. Filmes com 5 g amido/ 100 g mostraram índice de consistência até 6,6 vezes maiores que suspensões com 3 g amido/ 100 g, para as mesmas concentrações de glicerol e fibras.

Tabela 4- Índice de tixotropia, viscosidade aparente para as taxas de cisalhamento utilizadas e parâmetros dos modelos Ostwald e Herschel-Bulkley.

Ostwald						
Amostras	μ_{app} (Pa s) ($11s^{-1}$)	μ_{app} (Pa s) ($15s^{-1}$)	Tixotropia ($Pa s^{-1}$)	k [Pa. s^n]	n	R^2
S3_G20_F0	0,48	0,03	2503,0	1,583	0,494	0,991
S3_G25_F0	0,46	0,03	1713,7	1,688	0,535	0,977
S5_G20_F0	2,25	0,04	3312,0	9,900	0,617	0,999
S5_G25_F0	1,98	0,04	5273,8	8,828	0,623	0,996
S3_G20_F30	0,83	0,04	3115,0	3,545	0,604	0,996
S3_G25_F30	1,02	0,04	7584,0	5,066	0,667	0,998
S5_G20_F30	2,86	0,04	1460,2	13,630	0,651	0,997
S5_G25_F30	2,60	0,05	4416,2	13,500	0,686	0,996
Herschel-Bulkley						
Amostras			τ_0 [Pa]	k [Pa. s^n]	n	R^2
S3_G20_F0			0,003	0,787	0,539	0,924
S3_G25_F0			0,245	0,226	0,226	0,780
S5_G20_F0			0,001	9,918	0,618	0,999
S5_G25_F0			0,077	4,370	0,604	0,966
S3_G20_F30			0,022	4,036	0,662	0,998
S3_G25_F30			0,002	5,263	0,694	0,998
S5_G20_F30			0,064	14,400	0,688	0,998
S5_G25_F30			0,028	13,890	0,706	0,996

RMSE: Raiz quadrada do erro quadrático médio

2.3.2. Tensão interfacial, ângulo de contato e índice de espalhamento

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de tensão interfacial entre as suspensões de amido-glicerol-fibras e o ar ambiente, o ângulo de contato entre a suspensão e o filme de Myllar® e os índices de espalhamento das diferentes suspensões no Myllar®. As suspensões

preparadas com 3 g de amido / 100 g de suspensão apresentaram tensão interfacial próxima à da água ($\gamma_{\text{água}} = 72,1 \text{ mN m}^{-1}$, medida no mesmo equipamento).

Os resultados da tensão interfacial das suspensões preparadas com 3 g de amido / 100 g foram semelhantes às relatadas por Rodríguez et al. (2006) e Zhong e Li (2011). Rodríguez et al. (2006) estudaram a tensão interfacial de soluções de 2% de amido de batata, com 0,20 g de glicerol / g de amido, e relataram que o amido e o glicerol não alteraram expressivamente a tensão interfacial da água ($71,0 \text{ mN m}^{-1}$). Zhong e Li (2011) relataram uma tensão superficial de $61,5 \text{ mN m}^{-1}$ para as suspensões com 3% de amido de kudzu (*Pueraria lobata*), 0,5% de ácido ascórbico e com 0,9% de glicerol. No entanto, no presente trabalho as suspensões com 5 g de amido / 100 g (sem fibras) apresentaram tensões interfaciais cerca de duas vezes maiores que aquelas com 3 g de amido / 100 g.

Tabela 5 -Tensão interfacial líquido-vapor (mN m^{-1}), ângulo de contato e índice de espalhamento quando a gota toca a superfície e depois de 5 min.

Amostras	Medidas no instante em que a gota tocou a superfície (t=0)			Medidas 5 min após a gota tocar a superfície	
	Tensão Interfacial, γ [mN m^{-1}]	θ (°)	S	Tensão Interfacial, γ [mN m^{-1}]	θ (°)
Sem adição de fibras					
S3_G20_F0	74,8 ± 0,9	81,46 ± 0,02	-1,82	49,2 ± 0,2	79,95 ± 0,02
S3_G25_F0	60,5 ± 0,2	82,45 ± 0,02	-17,01	50,9 ± 0,1	79,67 ± 0,02
S5_G20_F0	116,6 ± 1,0	80,70 ± 0,02	-51,79	86,0 ± 0,2	77,50 ± 0,02
S5_G25_F0	120,8 ± 0,8	79,17 ± 0,04	-218,54	109,7 ± 0,2	76,09 ± 0,02
Com adição de 30 g fibras/100 g amido					
S3_G20_F30	58,3 ± 0,1	73,45 ± 0,02	-79,73	58,0 ± 0,2	68,18 ± 0,04
S3_G25_F30	46,7 ± 0,1	77,01 ± 0,03	-48,61	43,6 ± 0,1	78,73 ± 0,02
S5_G20_F30	124,5 ± 0,8	67,40 ± 0,01	-142,40	80,5 ± 0,1	66,40 ± 0,01
S5_G25_F30	123,4 ± 1,0	85,18 ± 0,02	-239,04	108,6 ± 0,4	84,05 ± 0,02

As suspensões preparadas com água, amido e glicerol foram fortemente deformadas no início do ensaio, mas as tensões interfaciais diminuíram durante o teste, aumentando seus espalhamentos. Sabe-se que essas interfaces são deformáveis e mudam de formato para minimizar a energia superficial antes de atingir o equilíbrio (DE

GENNES et al., 2004). As suspensões com fibras apresentaram menores variações na tensão interfacial com o tempo (de $t = 0$ para $t = 5$ min) que aquelas preparadas sem fibras. Mezdoor et al. (2007) investigaram a tensão superficial de hidroxipropil-celulose na presença e na ausência de emulsionantes, e observaram que as tensões superficiais das suspensões foram dependentes da concentração de hidroxipropil celulose e do tempo. As amostras em concentrações inferiores a 0,01% de hidroxipropil celulose apresentaram uma variação de tensão superficial de 70,0 a 40,0 mN m^{-1} durante o teste. As suspensões mais concentradas (0,1%) atingiram rapidamente o equilíbrio e as tensões superficiais apresentadas foram cerca de 40,0 mN m^{-1} .

Os ângulos de contato variaram entre 68,2° e 79,9° para suspensões de amido com 3 g / 100 g, depois de a gota ter ficado em contato com a superfície por 5 min. Para suspensões com amido 5 g / 100 g os ângulo de contato variaram entre 66,4° e 84,1°, depois de a gota ter ficado em contato com a superfície por 5 min (Tabela 5). Estes resultados mostraram que todas as suspensões têm afinidade com a superfície (Mylar®), mesmo quando o espalhamento parcial foi observado. Os índices de espalhamento foram negativos, indicando que as forças coesivas na suspensão são maiores do que as forças adesivas da interface na superfície da suspensão (LEJA, 1982). Estes resultados foram obtidos a partir de dados experimentais, no instante em que a gota tocou a superfície, mostrando dependência das concentrações de amido, de glicerol e de fibras. Suspensões com 3g de amido /100 g, sem fibras apresentaram resultados de índice de espalhamento (S) próximos a zero (quando o valor S é positivo a molhamento da superfície é considerada completa). Este resultado foi também observado visualmente quando esta suspensão foi colocada no *doctor-blade* e vazou espontaneamente sob a lâmina antes que a tensão de cisalhamento fosse aplicada, o que não é favorável para a sua utilização no processo de *tape-casting*. Por outro lado, os resultados observados para as formulações com 5 g de amido /100 g indicam o potencial de utilização dessas suspensões para a produção de filmes à base de amido por *tape-casting*.

2.3.3. Caracterização dos filmes

Análise qualitativa dos filmes elaborados por *tape-casting*

Filmes compósitos foram preparados por *tape-casting* e secados sobre o suporte durante cerca de 5 horas. A avaliação qualitativa das amostras de filmes foi realizada para auxiliar a escolha das suspensões mais adequadas para a preparação de filmes biodegradáveis de amido

por *tape-casting*. Essa avaliação foi realizada logo após o processo de secagem e consistiu em verificar se ocorria a formação de filmes sem rompimento durante a secagem (continuidade), se ocorria algum dano ao filme durante a retirada do filme do suporte implicando no parâmetro de manuseabilidade, outro fator que implicava nesse parâmetro era a dificuldade em enrolar o filme. Após a avaliação da manuseabilidade o filme era colocado contra luz para verificar a uniformidade (presença de bolhas, zonas de opacidade e fissuras). Como indicado na Tabela 6, os filmes foram aprovados (SIM) ou reprovados (NÃO), em função das características qualitativas já mencionadas: manuseabilidade, continuidade e uniformidade.

Tabela 6 - Avaliação qualitativa dos filmes compósitos

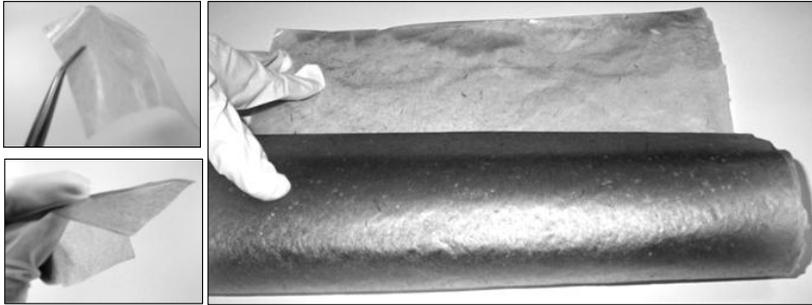
Amostras	Gap (mm)	Manuseabilidade	Continuidade	Uniformidade
S3_G20_F0	3	NÃO	SIM	SIM
S3_G20_F0	4	NÃO	SIM	SIM
S3_G25_F0	3	NÃO	SIM	SIM
S3_G25_F0	4	NÃO	SIM	SIM
S3_G20_F30	3	SIM	SIM	SIM
S3_G20_F30	4	NÃO	SIM	SIM
S3_G25_F30	3	SIM	SIM	SIM
S3_G25_F30	4	NÃO	SIM	SIM
S5_G20_F0	3	NÃO	SIM	NÃO
S5_G20_F0	4	NÃO	SIM	NÃO
S5_G25_F0	3	NÃO	NÃO	NÃO
S5_G25_F0	4	NÃO	NÃO	NÃO
S5_G20_F30	3	SIM	SIM	NÃO
S5_G20_F30	4	NÃO	SIM	NÃO
S5_G25_F30	3	SIM	SIM	NÃO
S5_G25_F30	4	NÃO	SIM	NÃO

SIM: atributo de qualidade desejável, NÃO: atributo de qualidade não-desejável

Todas as suspensões foram capazes de formar filmes. No entanto, filmes preparados com 3 g de amido / 100 g e 5 g de amido / 100 g, sem a adição de fibras, foram difíceis de manusear, pois apresentavam-se muito frágeis e quebradiços. Além disso, verificou-se que suspensões com 3 g de amido / 100 g, sem fibras vazava através do *gap* quando colocada no reservatório. Por outro lado, as suspensões de amido com fibras de celulose apresentaram características adequadas para a fabricação de filmes por *tape-casting*. Os filmes foram homogêneos, sem bolhas ou presença de defeitos e fáceis de manusear, como mostrado pela Figura 13. Filmes preparados com *gap* de 4,0 mm de espessura foram difíceis de manusear devido à sua maior espessura,

esses filmes lembraram um aspecto de papel, bastante duros. Filmes preparados com 5 g de amido / 100 g não foram homogêneos e tinham bolhas de ar aprisionadas.

Figura 13 - Imagens dos filmes preparados por *tape-casting* (S3_G20_F30_3) mostrando a boa manuseabilidade.



Análise de cor

A cor do filme condiciona seu uso e influencia sua aceitação pelo consumidor. Para materiais onde o objetivo é visualizar o que está embalado, preferem-se filmes mais transparentes e menos coloridos. Entretanto quando o objetivo é esconder o que está embalado, filmes mais coloridos e menos transparentes são preferidos. As medidas de cor foram realizadas assim que as amostras foram retiradas da etapa de secagem e estão apresentadas na Tabela 7. Filmes mais espessos apresentaram tonalidades até 58% maiores que aqueles menos espessos, quando se comparou filmes desenvolvidos com a mesma formulação.

Filmes elaborados com 5% de amido e sem a adição de fibras de celulose (Figura 14.b) mostraram-se menos coloridos que aqueles elaborados com 3% de amido. Foi observado visualmente que os filmes com 5% de amido ficavam menos transparentes que aqueles elaborados com 3% de amido, o que pode ter influenciado nessa medida.

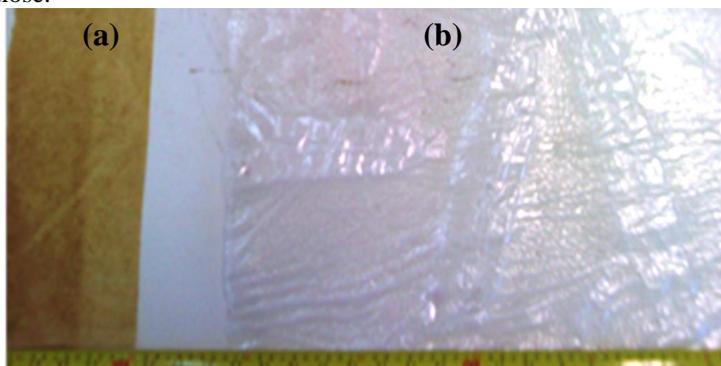
Em geral, a opacidade dos filmes foi influenciada pela adição de fibras. No entanto, todos os filmes apresentaram-se pouco opacos, ou seja, muito transparentes.

Tabela 7 - Resultados de cor e opacidade dos filmes elaborados com diferentes formulações.

Ensaio ¹	L* amostra	a* amostra	b* amostra	ΔE^*	Opacidade (%)
3% (w/w) de amido					
S3_G20_F0_3	91,52±0,4 ^a	-0,82±0,03 ^a	1,07±0,14 ^a	2,56±0,4 ^a	1,07±0,2 ^a
S3_G20_F0_4	92,25±1,2 ^a	-0,87±0,08 ^a	1,20±0,13 ^a	1,85±1,2 ^a	1,08±0,7 ^a
S3_G25_F0_3	91,72±0,6 ^a	-0,82±0,06 ^a	1,09±0,05 ^a	2,36±0,6 ^a	0,58±0,1 ^a
S3_G25_F0_4	92,43±0,2 ^a	-0,86±0,02 ^a	1,26±0,07 ^a	1,69±0,2 ^a	0,55±0,1 ^a
S3_G20_F30_3	77,89±0,3 ^b	4,37±0,07 ^b	15,40±0,93 ^b	23,45±0,8 ^b	6,95±1,1 ^b
S3_G20_F30_4	73,07±1,0 ^c	5,59±0,03 ^c	23,82±1,81 ^c	32,83±2,0 ^c	6,59±0,5 ^b
S3_G25_F30_3	78,83±0,3 ^b	4,19±0,08 ^b	17,38±0,40 ^b	24,08±0,5 ^b	5,05±0,4 ^c
S3_G25_F30_4	68,85±0,9 ^d	5,96±0,36 ^c	27,21±1,47 ^d	38,19±1,7 ^d	6,64±0,3 ^b
5% (w/w) de amido					
S5_G20_F0_3	90,56±0,1 ^a	-0,77±0,01 ^a	1,54±0,04 ^a	5,10±0,1 ^a	0,33±0,1 ^a
S5_G20_F0_4	90,93±0,6 ^a	-0,80±0,02 ^a	2,12±0,06 ^a	4,95±0,5 ^a	3,62±0,5 ^{bd}
S5_G25_F0_3	90,34±0,3 ^a	-0,77±0,01 ^a	1,89±0,04 ^a	5,40±0,3 ^a	2,76±1,0 ^{bc}
S5_G25_F0_4	91,33±1,0 ^a	-0,83±0,01 ^a	1,79±0,12 ^a	4,48±0,9 ^a	1,02±0,3 ^{ac}
S5_G20_F30_3	68,96±0,4 ^b	5,93±0,33 ^b	34,65±1,02 ^b	43,68±1,1 ^b	7,06±0,1 ^c
S5_G20_F30_4	63,00±0,2 ^c	8,35±0,34 ^c	41,33±0,82 ^c	52,87±0,7 ^c	3,82±0,8 ^{bd}
S5_G25_F30_3	69,08±1,0 ^b	5,56±0,41 ^b	33,07±1,38 ^b	42,33±1,8 ^b	6,54±1,2 ^{ef}
S5_G25_F30_4	65,61±0,6 ^d	7,00±0,35 ^d	37,95±0,77 ^d	48,45±1,0 ^d	5,13±0,4 ^{de}

Letras diferentes para a mesma concentração de amido na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias, determinada pelo teste de Tukey. ¹ O último índice da amostra significa o *gap* de espalhamento.

Figura 14 - Imagem dos filmes preparados pela técnica de *tape-casting* (a) com a presença de fibras de celulose (b) sem a presença de fibras de celulose.



Propriedades mecânicas

Na Tabela 8 são mostrados os resultados da espessura, da resistência à tração, do alongamento na ruptura e do módulo de Young dos filmes condicionados em duas diferentes umidades relativas (UR = 58% e UR = 90%). A espessura dos filmes preparados com 3 g de amido / 100 g, sem a adição de fibras foi de difícil controle, devido à baixa viscosidade da suspensão e do índice de espalhamento próximo a zero. Em consequência, os primeiros 15 cm desses filmes foram descartados antes das análises de ensaios mecânicos. Para filmes preparados com 5 g de amido / 100 g, observou-se que a diferença na abertura do espalhador (*doctor-blade gap*) apresentou forte influência nas espessuras finais, devido ao teor de sólidos mais elevados. Os desvios padrão das espessuras foram baixos, indicando que os filmes foram distribuídos uniformemente por todo o suporte.

Para *gap* de 3,0 mm e 4,0 mm, os filmes preparados com 3 g de amido / 100 g, sem fibras adicionadas (S3_G20/25_F0), condicionados em UR de 58%, apresentaram espessuras entre 0,07 mm e 0,106 mm. Não foi possível medir a espessura dos filmes condicionados em UR de 90% porque eram pegajosos e de difícil manipulação. Este comportamento está relacionado com a elevada hidrofiliabilidade do amido, como descrito por Müller et al. (2009b).

Nos filmes preparados com 3 g de amido / 100 g e adicionados de fibras de celulose a espessura variou entre 0,118 mm e 0,153 mm quando condicionados em umidade relativa de 58%. Quando os mesmos filmes foram condicionados a UR= 90% a espessura variou entre 0,132 mm e 0,225 mm, o que indica que a UR superior causa inchamento dos filmes. As fibras de celulose provocaram uma maior estabilidade dos filmes a UR elevadas, de acordo com o relatado na literatura. Esta maior estabilidade mecânica está de acordo com os resultados reportados por Müller et al. (2009b), que mostraram que os filmes com cerca de 0,30 g de fibras de celulose / g amido apresentaram estabilidade mecânica quando se variava a UR de condicionamento.

Os resultados dos ensaios de tração influenciados pela adição de fibras, que proporcionou reforço mecânico, resultados que estão de acordo com os dados reportados por Müller et al. (2009a) e Müller e Laurindo (2011). Entre os filmes reforçados com fibras de celulose, as amostras de filmes codificados como S3_G25_F30, preparados com um *gap* de 3,00 mm e condicionadas a UR de 58%, mostraram a menor tensão de ruptura, enquanto que os filmes preparados com 5 g de amido / 100 g fibras, condicionados na mesma UR, mostraram a maior resistência à tração.

Tabela 8 - Resultados de espessura final dos filmes e propriedades mecânicas para os filmes elaborados a partir de diferentes formulações e diferentes aberturas do *doctor-blade* condicionados a 58 e 90% de UR.

3% (w/w) de amido e Condicionamento de 58%				
Amostra	Espessura (mm)	τ rup(MPa)	ϵ (%)	E (Mpa/%)
S3_G20_F0_3	0,070±0,009 ^a	3,12±0,4 ^a	39±7 ^{ab}	1,89±0,5 ^a
S3_G20_F0_4	0,075±0,007 ^a	11,77±1,4 ^b	5±2 ^d	5,39±0,8 ^b
S3_G25_F0_3	0,091±0,014 ^b	4,21±0,6 ^a	64±31 ^a	2,55±0,5 ^a
S3_G25_F0_4	0,106±0,010 ^c	5,59±0,5 ^a	29±9 ^b	2,49±0,8 ^a
S3_G20_F30_3	0,118±0,002 ^d	30,71±2,7 ^d	7±1 ^{cd}	10,33±2,6 ^d
S3_G20_F30_4	0,148±0,007 ^e	29,76±4,2 ^d	6±1 ^{cd}	10,90±0,8 ^d
S3_G25_F30_3	0,128±0,008 ^d	16,54±1,8 ^c	7±1 ^{cd}	6,52±0,8 ^{bc}
S3_G25_F30_4	0,153±0,010 ^e	31,50±3,4 ^d	8±1 ^{cd}	7,86±1,0 ^c

3% (w/w) de amido e Condicionamento de 90%				
Amostra	Espessura (mm)	τ rup (MPa)	ϵ (%)	E (Mpa/%)
S3_G20_F0_3	-	0,51±0,2 ^a	22±11 ^{ab}	0,05±0,0 ^a
S3_G20_F0_4	-	1,34±0,4 ^a	36±19 ^{bc}	0,13±0,1 ^a
S3_G25_F0_3	-	1,29±0,2 ^a	43±11 ^c	0,08±0,0 ^a
S3_G25_F0_4	-	1,41±0,3 ^a	64±17 ^d	0,08±0,0 ^a
S3_G20_F30_3	0,132±0,009 ^a	13,73±2,6 ^b	10±1 ^a	0,94±0,1 ^b
S3_G20_F30_4	0,170±0,020 ^b	9,83±1,5 ^c	11±2 ^a	0,67±0,1 ^c
S3_G25_F30_3	0,153±0,006 ^c	5,23±1,1 ^d	16±2 ^a	0,26±0,1 ^d
S3_G25_F30_4	0,225±0,010 ^d	8,54±1,0 ^c	13±1 ^a	0,72±0,1 ^c

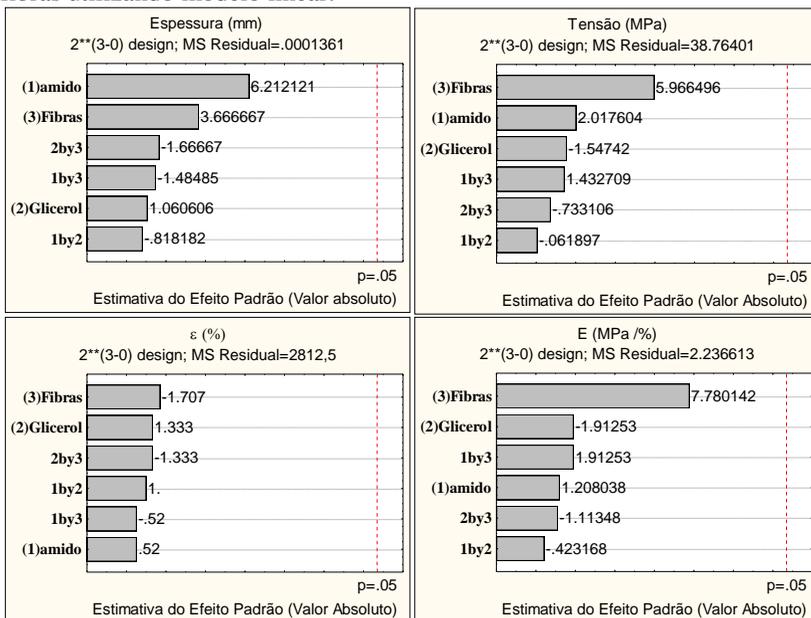
5% (w/w) de amido e Condicionamento de 58%				
Amostra	Espessura (mm)	τ rup (MPa)	ϵ (%)	E (Mpa/%)
S5_G20_F0_3	0,132±0,008 ^a	10,37±1,5 ^a	3±1 ^a	2,65±1,4 ^{ab}
S5_G20_F0_4	0,195±0,023 ^{bc}	9,04±2,5 ^a	2±1 ^a	3,36±0,7 ^a
S5_G25_F0_3	0,156±0,019 nd	2,11±0,6 ^b	178±37 ^b	0,30±0,1 ^c
S5_G25_F0_4	0,221±0,027 ^e	3,29±0,4 ^b	67±17 ^c	1,61±0,3 ^{bc}
S5_G20_F30_3	0,172±0,006 ^{bd}	41,77±3,3 ^c	7±1 ^a	13,02±1,0 ^d
S5_G20_F30_4	0,225±0,012 ^e	36,08±2,7 ^d	8±1 ^a	9,76±1,3 ^e
S5_G25_F30_3	0,152±0,011 ^{ad}	35,86±4,9 ^d	7±1 ^a	10,43±1,0 ^c
S5_G25_F30_4	0,213±0,013 ^{ce}	33,11±3,5 ^d	8±1 ^a	8,25±0,5 ^f

5% (w/w) de amido e Condicionamento de 90%				
Amostra	Espessura (mm)	τ rup (MPa)	ϵ (%)	E (Mpa/%)
S5_G20_F0_3	0,196±0,006 ^a	1,58±0,1 ^a	75±15 ^{ac}	0,07±0,0 ^a
S5_G20_F0_4	0,246±0,044 ^b	1,26±0,2 ^a	37±16 ^b	0,09±0,0 ^a
S5_G25_F0_3	-	1,15±0,2 ^a	61±14 ^a	0,05±0,0 ^a
S5_G25_F0_4	0,299±0,054 ^c	0,95±0,1 ^a	78±18 ^c	0,04±0,0 ^a
S5_G20_F30_3	0,207±0,013 ^a	13,75±1,9 ^b	12±1 ^d	0,95±0,1 ^b
S5_G20_F30_4	0,266±0,011 ^{bc}	13,90±1,1 ^b	13±1 ^d	1,26±0,2 ^c
S5_G25_F30_3	0,209±0,011 ^a	10,78±0,9 ^c	10±1 ^d	0,92±0,1 ^b
S5_G25_F30_4	0,266±0,013 ^{bc}	9,20±1,8 ^c	11±1 ^d	0,74±0,2 ^d

Letras diferentes para a mesma UR e concentração de amido, representa diferença significativa ($p>0,05$) entre as medias, determinada por teste de Tukey

Os experimentos foram reagrupados e analisados utilizando um planejamento fatorial completo 2^3 . Na Figura 15 foram fixados a abertura de espalhador em 3 mm e umidade relativa em 58 %. Os fatores utilizados foram Amido nas concentrações de 3 g/ g ss (-1) e 5 g/ g ss (+1), Glicerol nas concentrações de 20 g/ 100 g de suspensão (-1) e 25 g/ 100 g de suspensão (+1) e Fibras nas concentrações de 0 g/ 100 g de suspensão (-1) e 30 g/ 100 g de suspensão (+1). Nessa Figura é possível observar que nenhum dos fatores apresentou efeito significativo para $p = 0,05$. Para os resultados do ensaio de tração nota-se que a presença de Fibras foi quem apresentou maior efeito sobre as propriedades, sendo esse positivo para tensão de ruptura e módulo de Young, ou seja, a presença de fibras aumentou os resultados dessas propriedades.

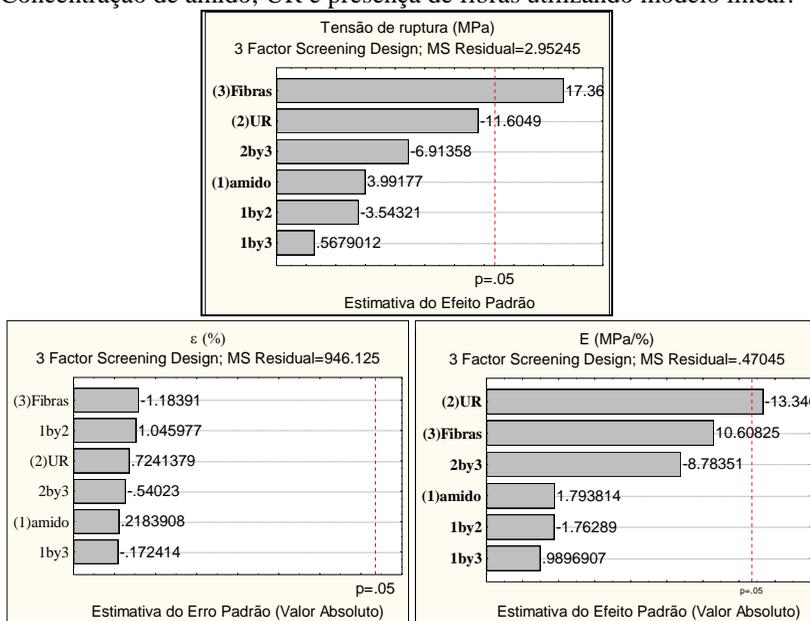
Figura 15 - Gráfico de Paretos para os resultados de espessura, τ_{rup} , ϵ e E ($p = 0,05$), considerando planejamento fatorial completo 2^3 utilizando os fatores, Concentração de amido, Concentração de Glicerol e presença de fibras utilizando modelo linear.



Os experimentos foram novamente reagrupados e analisados utilizando um planejamento fatorial completo 2^3 . Na Figura 16 foram fixadas a abertura de espalhador em 3 mm e concentração de glicerol em 20 g / 100 g de suspensão. Os fatores utilizados foram Amido nas concentrações de 3 g/ g ss (-1) e 5 g/ g ss (+1), variação da UR em 58 % (-

1) e 90% (+1) e Fibras nas concentrações de 0 g/ 100 g de suspensão (-1) e 30 g/ 100 g de suspensão (+1). Nessa figura pode-se observar que para tensão de ruptura e módulo de Young apresentaram efeitos significativos. A tensão de ruptura sofreu efeito positivo pela presença de fibras, enquanto o módulo de Young sofreu efeito negativo pelo aumento de UR. Como mencionado anteriormente, a espessura de filmes condicionados a 90% de UR e com 3 g de amido/ g ss não foram possíveis de medir e por esse motivo não apresenta-se o gráfico de paretos para espessura

Figura 16 - Gráfico de Paretos para os resultados de τ_{rup} , ϵ e E ($p = 0,05$), considerando planejamento fatorial completo 2^3 utilizando os fatores, Concentração de amido, UR e presença de fibras utilizando modelo linear.



Jansson e Thuvander (2004) estudaram a influência da espessura de filmes de amido e glicerol (solução de 18% de amido e 0,3 g de glicerol / g fécula seca), secos à temperatura ambiente, nas suas propriedades mecânicas. O trabalho mostrou que a tensão de ruptura aumentou de 20 para 100 MPa quando a espessura variou de 0,3 a 1,0 mm. Esse comportamento foi associado ao modo de evaporação da água durante a secagem, pois a evaporação causa encolhimento do filme. A taxa de deformação (encolhimento) irá depender da espessura do filme, pois durante a secagem a evaporação da água passa a ser controlada pela

difusão. Nos filmes mais finos a água evapora rapidamente, e as macromoléculas não têm tempo de se adaptar ao encolhimento do filme. Nos filmes mais espessos, a água evapora lentamente e as moléculas têm tempo suficiente para sofrerem a relaxação e orientarem-se.

A formulação S3_G20_F30 com *gap* de 3,0 mm apresentou propriedades adequadas para o uso do *tape-casting*, pois os filmes resultantes foram aprovados em todos os parâmetros considerados na análise qualitativa e apresentaram-se adequados para uma avaliação sistemática de suas propriedades. Os filmes apresentaram espessura final de $0,118 \pm 0,002$ mm, com a resistência à tração de cerca de 30 MPa, o que pode ser considerada alta. Müller et al. (2009a) reportaram resultados de filmes preparados por *casting* clássico com 3 g de de amido /100 g de suspensão, 0,30 g de glicerol / g de amido seco e 0,30 g de fibras de celulose / g de amido seco. Os filmes foram secados a 30 °C durante 10 horas e apresentaram resistência à tração de 20 MPa, com um desvio padrão de 5 MPa. A maior resistência à tração observada nos filmes preparados por *tape-casting*, neste estudo, pode ser explicada pela menor concentração de glicerol utilizada nas suas formulações (0,20 e 0,25 g de glicerol / g amido seco), e também pelas maiores taxa de secagem. Além disso, os filmes preparados neste estudo foram de 2 a 3 vezes mais rígidos e com menor capacidade de alongamento que os filmes preparados por Müller et al. (2009a).

CAPÍTULO 3

EFEITO DA VELOCIDADE DE ESPALHAMENTO DA SUSPENSÃO, TEMPERATURA E VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES ELABORADOS POR *TAPE-CASTING* SECADOS POR CONVECÇÃO.

3.1 INTRODUÇÃO

Biofilmes são geralmente produzidos em escala laboratorial pelo método denominado *casting*, processo onde a suspensão ou solução polimérica é derramada em uma placa plana de pequenas dimensões (ordem de 25 cm ou menor). Para a formação de filmes de amido, o polímero é misturado com água e aquecido para formar a suspensão filmogênica. Esta suspensão, depositada sobre uma placa plana, é secada por convecção, até a evaporação da maior parte do solvente (GENNADIOS e WELLER, 1990). Um método similar a este é o *tape-casting*, que pode ser utilizado na elaboração de filmes de amido-glicerol-fibras com espessura controlada e grandes dimensões, como descrito no Capítulo 3 e relatado por Scheibe (2012).

A avaliação das propriedades reológicas das suspensões formadoras de filmes é importante, uma vez que elas serão armazenadas, transportadas e processadas. Suspensões que são submetidas ao processo de *tape-casting* devem apresentar comportamento pseudoplástico (GARDINI et al. 2010), como verificado no capítulo anterior para suspensões de amido-glicerol-fibras, e quando em repouso devem ser estáveis, com o mínimo ou nenhum gradiente de concentração. A realização de ensaios dinâmicos à baixa amplitude de deformação são úteis para o estudo das soluções de polissacarídeos, pois permite avaliar o tipo de organização destas macromoléculas, incluindo aspectos conformacionais e interações intermoleculares. Uma das análises mais frequentes é a avaliação da variação dos módulos viscoelásticos de armazenamento (G') e de perda (G'') com a frequência de oscilação (ω) que o sistema é submetido. Em geral, para soluções diluídas de polissacarídeos e para baixas frequências de oscilação, o caráter viscoso do sistema é muito elevado, sendo o G'' superior ao G' . À medida que a concentração do polissacarídeo ou a frequência de oscilação aumentam, G' e G'' aumentam. Sendo que o primeiro aumenta mais rapidamente com a frequência do que o segundo, podendo-se observar o cruzamento das curvas que indicam os comportamentos das componentes elástica e

viscosa da suspensão. Nesse caso, a componente elástica passa a ter maior importância relativa que a componente viscosa (ROSS-MURPHY, 1984).

No processamento de polímeros, a secagem é necessária para remover o solvente, que pode ser uma substância orgânica ou água. Essa secagem é um processo complexo, devido à estrutura complicada do polímero. Além disso, as necessidades de minimizar o consumo de energia fazem da secagem de polímeros um tema importante. Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever os mecanismos ou para representar o processo de secagem dos polímeros, auxiliando no projeto do secador e na avaliação do consumo de energia (PUTRANTO et al. 2010). A maior parte dos estudos de cinética de secagem de filmes finos de amido utiliza a técnica de convecção (REIS et al. 2013, TÁPIA-BLÁCIDO et al. 2012).

As curvas experimentais de secagem contêm imprecisões e ruídos. A obtenção de uma curva suavizada é importante para a construção da curva da taxa de secagem em função do tempo ou do teor de umidade. A suavização da curva deve ser realizada com critérios físicos e matemáticos, sendo que o primeiro deve ser cuidadosamente aplicado, para evitar distorções das informações experimentais fornecidas pela curva de secagem, o que levaria a erros de predição e do projeto dos equipamentos e processos (KEMP et al. 2001).

A utilização de temperaturas demasiadamente altas resulta em taxas de evaporação do solvente elevadas, o que pode levar à formação de materiais secos e amorfos (vítreos e quebradiços). As elevadas taxas de evaporação podem causar a formação de filmes defeituosos, com cavidades ou espessuras não uniformes (BANKER, 1966). Elevadas taxas de evaporação de solvente podem conduzir à formação de grandes gradientes de concentração de soluto, assim formando uma camada superficial vítrea, com a presença de uma zona central líquida no filme. Como consequência, o transporte de solvente em toda a superfície do filme diminui, resultando em uma maior pressão de vapor da água, devido ao aumento da temperatura no líquido. Nos casos em que a temperatura de ebulição é atingida, bolhas de vapor podem ser formadas, reduzindo a qualidade dos filmes formados. Métodos para evitar este fenômeno exigem o conhecimento detalhado do processo de secagem (CZAPUTA et al., 2011).

A secagem convectiva de filmes de amido-glicerol-fibras elaborados por *tape-casting* foi investigada. Para isso, estudou-se o comportamento viscoelástico das suspensões e também a cinética de secagem dessas suspensões espalhadas e secadas por diferentes

temperaturas e velocidades do ar de secagem. O objetivo foi identificar uma zona de segurança para a secagem das suspensões por convecção, que seja adequada para a fabricação dos filmes de amido-glicerol-fibras por *tape-casting*. Os objetivos específicos deste capítulo foram: Verificar a influência da velocidade de espalhamento da suspensão sobre o suporte de secagem na espessura final dos filmes e conseqüentemente em suas propriedades; Verificar a influência dos parâmetros da secagem convectiva como: temperatura e velocidade do ar de secagem.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Matéria-Prima

A matéria prima utilizada foi a mesma citada no item 3.2.1. No entanto, nesse capítulo apenas a suspensão com formulação de 3 g de amido / 100 g de suspensão; 0,30 g de fibra / g de amido seco e 0,20 g de glicerol / g de amido seco foi investigada.

3.2.2 Caracterização da suspensão - Dependência dos parâmetros viscoelásticos com a mudança da temperatura de espalhamento e frequência

Ensaio reológicos foram realizados com a suspensão pré-gelatinizada em reômetro de placas planas HAAKE MARS (Alemanha). As análises foram realizadas utilizando uma taxa de cisalhamento na fase linear (10 s^{-1}), variando a frequência de 0,1 a 100 rad, a 10 rad s^{-1} . A suspensão de amido-glicerol-fibras pré-gelatinizada foi analisada em diferentes temperaturas, 25, 30, 40, 50, 60 e 70 °C. O objetivo foi encontrar a dependência de G' e G'' com a temperatura e com a frequência de oscilação e assim chegar à temperatura ideal para o espalhamento da suspensão.

3.2.3 Elaboração dos Filmes

A elaboração dos filmes foi dividida em duas rotas. A primeira foi para verificar a interferência da velocidade de espalhamento da suspensão e temperatura de secagem na cinética de secagem nas propriedades dos filmes formados secados em estufa com circulação de ar forçado. A segunda foi para verificar a influência da velocidade do ar de secagem em túnel, à temperatura ambiente nas cinéticas de secagem e nas propriedades físicas dos filmes. A gelatinização da suspensão foi realizada conforme mostrado no item 3.2.3. Além disso, a suspensão foi resfriada a 50 °C antes de ser espalhada. Todos os filmes estudados foram elaborados pela técnica de *tape-casting*, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 17, que mostra a primeira e segunda rota de investigação deste capítulo.

O espalhamento da suspensão foi realizado na temperatura de 50 °C, em um equipamento de *tape-casting* que permite a variação da velocidade de espalhamento da suspensão e pode ser utilizado para secagem convectiva, Figura 18. Foram utilizadas placas de vidro

cortadas (15 x 15 cm, cada), enfileiradas sobre a mesa de *tape-casting*, recobertas com filme de Mylar® como suporte. O *doctor-blade* foi utilizado com abertura de 3,0 mm, 10 cm de largura e reservatório com inclinação de 45 °, acoplado a um motor que permite o espalhamento da suspensão em velocidades controladas.

Figura 17 - Fluxograma de elaboração dos filmes, 1) Secagem convectiva em estufa, 2) Secagem em túnel.

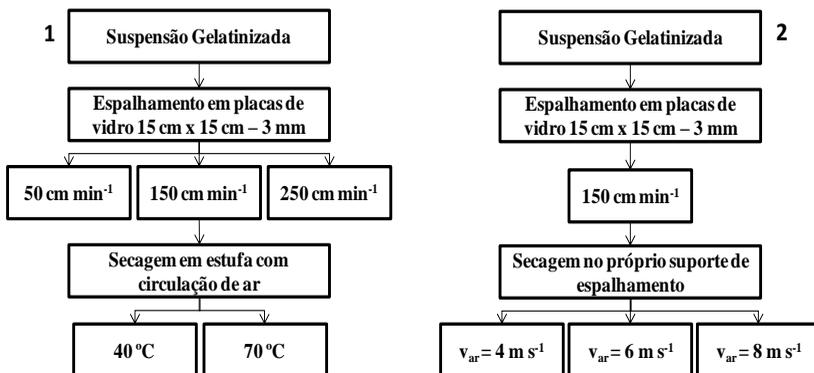


Figura 18 - Dispositivo de *tape-casting* com controle de velocidade de espalhamento.



Primeira rota de experimentos - Influência da velocidade de espalhamento e temperatura de secagem

Três velocidades de espalhamento foram testadas, 50, 150 e 250 cm min^{-1} , com base nos experimentos reológicos obtidos no capítulo anterior. As placas com a suspensão foram levadas até estufa (modelo MA035/1) com circulação e renovação de ar para secagem, onde foram testadas as temperaturas de secagem de 40 °C e 70 °C. A secagem foi finalizada quando a massa da amostra permaneceu constante ao longo do tempo. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem.

Segunda rota de experimentos - Influência da velocidade do ar de secagem

As suspensões foram espalhadas na velocidade de 150 cm min^{-1} , velocidade definida segundo os resultados obtidos na primeira rota. A secagem das suspensões foi investigada por diferentes velocidades de ar 4, 6 e 8 m s^{-1} , à temperatura ambiente. As placas de vidro com a suspensão foram mantidas sobre o equipamento de *tape-casting* para secagem, onde foi adaptado um sistema de fluxo forçado de ar, que passou pelo túnel do equipamento de *tape-casting*. O fluxo de ar na superfície da amostra foi mantido constante, sendo acompanhado por um anemômetro digital portátil (TESTO 425, Alemanha). A umidade relativa e a temperatura do ar de secagem foram acompanhadas através de um psicrômetro digital portátil (TESTO 610, Alemanha).

Cinéticas de Secagem das Suspensões

A secagem foi monitorada pela medida da massa da amostra, em balança semi-analítica (AS2000C, Brasil), a cada 5 min, e a operação foi finalizada quando a massa da amostra permaneceu constante ao longo do tempo. Os dados de perda de massa por tempo foram obtidos em triplicata para cada condição de processamento. Os dados experimentais do teor de umidade em função do tempo de secagem foram ajustados pela função de suavização, *Smoothing Spline*, do programa Matlab®. O ajuste da função foi derivado para se obter a tendência das taxas de secagem do processo.

3.2.4 Caracterização dos Filmes

Espessura

As espessuras foram medidas conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.2.5.

Propriedades Mecânicas

Os ensaios de tração foram realizados conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.2.5. No entanto, o condicionamento dos filmes foi realizado apenas para umidade relativa de 58% e a temperatura de 25 °C, durante 48 horas antes dos testes.

Propriedade de Barreira

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da *American Society for Testing and Materials* E96-00 descrito por Sarantópoulos et al. (2002). Os discos de filmes com 0,0033 m² foram aplicados em cápsulas contendo CaCl₂ seco (cloreto de cálcio – UR = 2%) vedadas por *o-ring* e fechadas por parafusos. Todo o conjunto foi colocado em uma estufa com temperatura de 25 °C, em uma câmara com umidade relativa de 75%, obtida através de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio), mantidos por 12 horas.

A permeabilidade do filme foi calculada através da regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a taxa de permeação. A permeabilidade ao vapor de água do filme foi calculada através da equação 12:

$$PVA = \frac{WL}{Ap_s(a_{w1} - a_{w2})} \quad (12)$$

em que W é a taxa de ganho de massa de água pela cápsula (g h^{-1}), L a espessura do filme (m), A é a área de permeação (m^2), p_s é a pressão de saturação do vapor de água a 25 °C (Pa) e a_{w1} , a_{w2} são as atividades de água no exterior e interior da cápsula.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

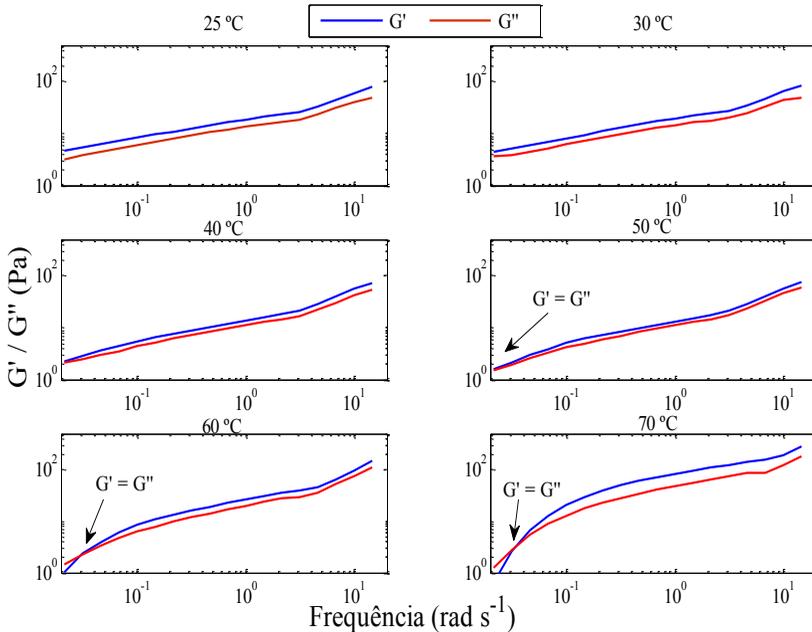
As análises de MEV foram realizadas logo após a secagem dos filmes. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro de 60 nm de espessura, utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005). O microscópio utilizado foi o de varredura (Philips XL-30) com fonte de elétrons de tungstênio de 10 kV e detector de elétrons secundários e retro-espalhados. Foram realizadas micrografias da superfície exposta ao ar de secagem e da fratura dos materiais.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização da suspensão - Dependência dos parâmetros viscoelásticos com a mudança de temperatura e frequência

Foram obtidos espectros mecânicos (módulos viscoelásticos em função da frequência de oscilação) para a suspensão em diferentes temperaturas (Figura 19). Os espectros mecânicos obtidos são típicos do comportamento viscoelástico observado para suspensões de biopolímeros.

Figura 19 - Espectros oscilatórios para a suspensão em diferentes temperaturas.



Para suspensões com temperaturas de até 50 °C foi observado que G' foi superior ao módulo de G'' , o que mostra a importância da componente elástica da suspensão. Para temperaturas acima de 50 °C observou-se que para frequências baixas, G'' apresentou resultados superiores a G' , devido à reorganização da rede. À medida que a frequência foi aumentada, o valor de G' aproximou-se de G'' acabando por se cruzarem em uma zona de frequência (para 50, 60 e 70 °C as

frequências de cruzamento foram 0,01, 0,02 e 0,03 rad s⁻¹, respectivamente) correspondente a um maior armazenamento de energia elástica. Isso indica que acima de 50 °C as suspensões são mais instáveis, pois dependem da frequência e mudam de comportamento reológico com o tempo de observação.

Além disso, foi verificado que para temperaturas abaixo de 50 °C, G' e G'' são menos dependentes da frequência. Uma maior dependência dos módulos viscoelásticos face à variação da frequência de oscilação foi observada nas temperaturas de 60 e 70 °C. Quanto maior o valor de G', maior é o caráter sólido do gel e as deformações são consideradas elásticas ou recuperáveis (KAVANAGH et al., 2000, TAVARES, 2005).

3.3.2 Primeira rota de experimentos - Influência da velocidade de espalhamento e temperatura de secagem da suspensão

Cinéticas de Secagem da suspensão

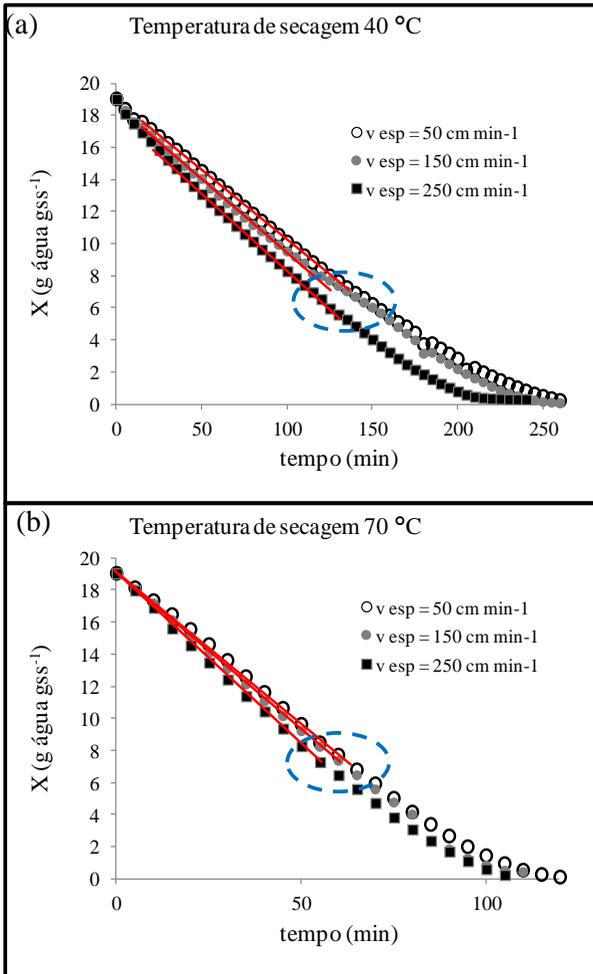
A espessura da suspensão formadora de filme está relacionada à velocidade de espalhamento e às variáveis de operação do *doctor-blade* (volume do reservatório e abertura do *gap*). Foi investigada a velocidade de espalhamento da suspensão (50, 150 e 250 cm min⁻¹) secada a 40 e 70 °C. Verificou-se que, quando se utilizou um *doctor-blade* com 10 cm de largura, *gap* de 3,0 mm e reservatório com inclinação de 45 °, a suspensão espalhada na velocidade de 50 cm min⁻¹ escoou espontaneamente antes da aplicação da força de cisalhamento. Nessa velocidade deve-se utilizar menor abertura de espalhador ou menor volume de suspensão no reservatório, para reduzir a ação da força da gravidade.

Na Figura 20 são apresentados os dados experimentais de perda de água vs tempo para suspensões espalhadas a velocidades de 50, 150 e 250 cm min⁻¹ e secadas a 40 (a) e 70 °C (b). A redução do tempo de secagem com a elevação da temperatura de 40 °C para 70 °C foi em média de 250 min para 115 min, considerando o final da secagem quando as amostras atingiram aproximadamente 0,15 g água g ss⁻¹.

Os dados foram suavizados pela função *Smoothing Spline* e derivados para obter a tendência da taxa de secagem, observaram-se dois períodos distintos para a secagem a 40 °C. O início do processo foi caracterizado por uma adaptação da suspensão à temperatura do sistema, e em seguida observou-se o primeiro período de secagem que ocorre à taxa constante, onde a evaporação é referente à água livre na superfície do material. No segundo período, a taxa foi decrescente, pois a

migração interna da umidade não consegue suprir a taxa de evaporação na superfície. Nas curvas de 70 °C não foi observado um período de adaptação, ou seja, foi observado apenas o período à taxa constante e um segundo período à taxa decrescente. Isso pode ter ocorrido devido à alta temperatura da estufa, que gerou um rápido aumento de temperatura da fina camada de suspensão no intervalo de tempo de medida.

Figura 20 - Dados experimentais de perda de água vs tempo para (a) secagem a 40 °C em estufa e (b) secagem a 70 °C em estufa. Velocidade de espalhamento de 50 , 150 e 250 cm min⁻¹



Os dados foram suavizados pela função *Smoothing Spline* e derivados para obter a tendência da taxa de secagem e posterior análise. Foram observados dois períodos distintos para a secagem a 40 °C. O início do processo foi caracterizado por uma adaptação da suspensão à temperatura do sistema, e em seguida observou-se o primeiro período de secagem que ocorre à taxa constante, onde a evaporação é referente à água livre na superfície do material, mostrado com linhas vermelhas na Figura 20. No segundo período, a taxa foi decrescente, pois a migração interna da umidade não consegue suprir a taxa de evaporação na superfície. Nas curvas de 70 °C não foi observado um período de adaptação, ou seja, foi observado apenas o período à taxa constante e um segundo período à taxa decrescente. Isso pode ter ocorrido devido à alta temperatura da estufa, que gerou um rápido aumento de temperatura da fina camada de suspensão no intervalo de tempo de medida.

O primeiro período de secagem, à taxa constante, foi analisado por regressão linear dos dados (linha vermelha mostrada nas curvas da Fig. 18), considerando-se taxa constante o conjunto de dados para o qual o valor de R^2 apresentado pela regressão foi superior a 0,990. Os dados da taxa nesse período, e o tempo de secagem à taxa constante são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores para a taxa de secagem ($\text{g água g ss}^{-1} \text{ min}^{-1}$) no período à taxa constante, tempo do final da taxa constante e tempo final de secagem das suspensões espalhadas com diferentes velocidades e secadas e temperaturas diferentes

$v_{\text{esp}}/ \text{Temperatura}$	40 °C	70 °C
Velocidade de espalhamento	Taxa secagem no período constante	
(cm min^{-1})	($\text{g água g ss}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	($\text{g água g ss}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
50	0,07	0,17
150	0,08	0,18
250	0,08	0,20
Velocidade de espalhamento	Período de secagem à taxa constante (min)	
50	136,7	65,0
150	97,5	65,0
250	131,7	63,3
Velocidade de espalhamento	Tempo total de secagem (min)	
50	273,3	120,0
150	261,6	113,3
250	255,0	110,0

As maiores diferenças observadas foram para filmes secados em diferentes temperaturas. Na temperatura de 70 °C, o valor da taxa de secagem das suspensões no período à taxa constante, foi de 2,5 vezes maiores do que o valor das taxas de secagem a 40 °C. A umidade crítica variou entre 80 e 90% para todas as condições de secagem avaliadas. O tempo total de secagem foi 2,3 vezes maior para suspensões secadas a 40 °C, 115 min, quando comparado com aquelas secadas a 70 °C, 65 min.

A velocidade de espalhamento não mostrou grandes alterações na cinética de secagem das suspensões. O *gap* do *doctor-blade* e a velocidade de espalhamento determinam a espessura final dos filmes. Assim, para um mesmo *gap*, quando a velocidade de espalhamento é aumentada, as suspensões tendem a ficar menos espessas, reduzindo o tempo de secagem.

Para todas as condições analisadas o período de secagem à taxa constante representou aproximadamente a metade do tempo de secagem total.

Propriedades dos filmes espalhados a diferentes velocidades e secados a diferentes temperaturas

Espessura, Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao vapor de água

As espessuras dos filmes obtidos estão apresentadas na Tabela 10, onde os resultados são a média de 10 repetições. A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. Os filmes de amido, espalhados com diferentes velocidades, apresentaram variação de espessura entre 110 μm e 140 μm , sendo que os menores valores foram encontrados naqueles filmes secados a temperaturas mais amenas. Esse comportamento está associado ao tempo que a suspensão tem para se reorganizar e encolher. Os resultados dos ensaios de tração e permeabilidade ao vapor de água também estão expostos na Tabela 10.

Em geral, a tensão de ruptura dos filmes secados a 70 °C apresentaram-se ligeiramente mais elevadas que para aqueles filmes secados a 40 °C. Esse comportamento pode estar associado às maiores taxas de secagem ocorridas a 70 °C, isso pode ocorrer porque a estrutura possui pouco tempo para se reorganizar e fica mais vítrea.

Tabela 10 - Resultados de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e Módulo de Young dos filmes elaborados em diferentes velocidades de espalhamento, temperaturas de secagem, condicionados à umidade relativa de 58 e permeabilidade ao vapor de água no gradiente 2-75%.

v_{esp} (m min^{-1})	T (°C)	Espessura (μm)	σ_{rup} (MPa)	ε (%)	E (MPa/ %)	PVA ($\text{g h}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) $\times 10^7$
50	40	140±9	19,3±2,2	3,3±0,8	6,4±2,3	2,967±0,28
50	70	136±5	23,4±3,3	4,3±1,2	9,3±1,3	2,008±0,47
150	40	115±6	16,5±3,4	2,4±0,8	9,0±0,9	3,098±0,23
150	70	130±7	23,1±1,9	3,5±0,7	9,7±1,9	2,141±0,22
250	40	110±6	24,1±4,6	3,3±0,7	10,0±1,7	3,378±0,82
250	70	132±3	24,1±1,8	4,5±1,4	10,3±0,8	2,449±0,19

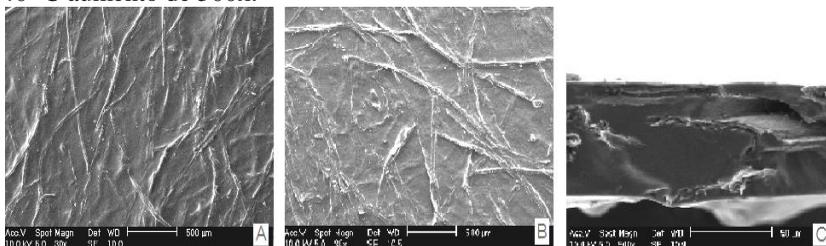
A temperatura de secagem mostrou pouca influencia nos resultados de permeabilidade ao vapor de água. Os filmes que foram secados a 70 °C apresentaram permeabilidade menor do que aqueles secados a 40 °C. A temperatura de secagem pode modificar a cristalinidade do material, que influencia sua permeabilidade.

A velocidade de espalhamento não apresentou influencia sobre as propriedades mecânicas, uma vez que não apresentaram diferenças expressivas na cinética de secagem.

Microestrutura dos filmes determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos filmes são apresentadas na Figura 21, as quais foram obtidas da superfície exposta ao ar de secagem e da fratura dos materiais.

Figura 21 - Micrografias dos filmes de amido de mandioca com incorporação de fibras de celulose. A) Secagem a 40 °C com aumento de 30x; B) Secagem a 70 °C com aumento de 30x; C) Fratura do filme seco a 40 °C aumento de 500x.



As micrografias das fraturas dos filmes plastificados mostrou que suas estruturas internas eram coesas, sem poros ou fissuras, podendo ser consideradas homogêneas. Não foi observada a presença de grânulos de amido intactos no filme, o que indica que o processo de preparação das suspensões ocasionou gelatinização total do amido. Além disso, para ambas as amostras, observou-se que as fibras apresentaram-se homogeneamente dispersas na matriz de amido, como previamente descrito por Dias (2008) e Müller (2007). A temperatura de secagem não apresentou grandes mudanças na estrutura dos filmes. Esse resultado indica que, dentro dos limites deste estudo, o tempo de secagem pode ser reduzido com o aumento da temperatura, sem que ocorram fissuras na estrutura do filme.

3.3.2 – Segunda Rota de experimentos – Influência da velocidade do ar de secagem

Cinéticas de secagem das suspensões

As curvas de secagem e de taxa de secagem dos filmes também foram obtidas para velocidades do ar de secagem de 4, 6 e 8 m s⁻¹, à temperatura ambiente (24 °C). A Figura 22 representa a diminuição do teor de água no produto em função do tempo para diferentes velocidades de ar de secagem, bem como as taxas de secagem obtidas pela derivação da função de *Smoothing Spline* ajustada aos dados.

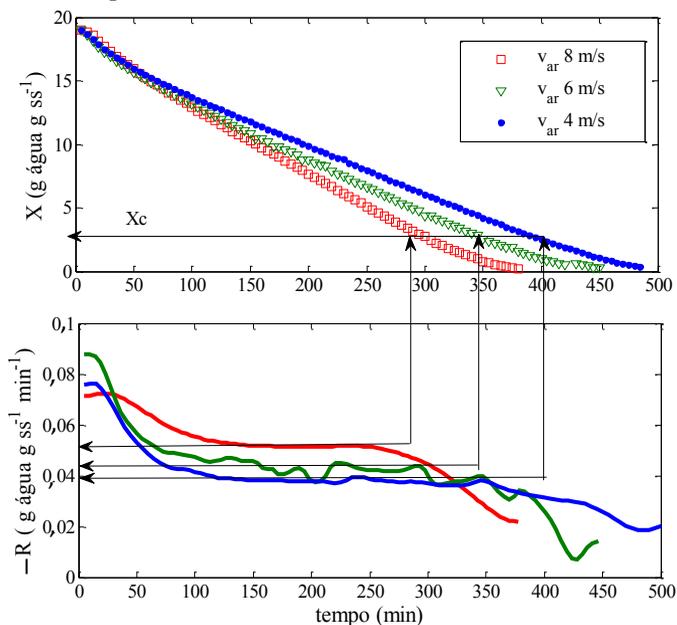
A suspensão foi considerada seca quando os filmes apresentaram teor de umidade médio de 0,20 g de água g ss⁻¹. O tempo final de secagem variou de forma linear com a velocidade do ar, apresentando resultados de 6 h e 20 min, 7 h e 10 min e 8 h para filmes secados a 8, 6 e 4 m s⁻¹, respectivamente. Briscoe et al. (1997) verificou esse mesmo comportamento para suspensões aquosas de cerâmica e relataram que o fluxo de ar de secagem influencia as propriedades da região da interface suspensão-ar ambiente. Como se sabe da teoria da camada limite, a evaporação a partir desta região da interface torna-se mais eficaz com o aumento da taxa de fluxo de gás ambiente.

Foram observados três períodos distintos para a taxa de secagem, independente da velocidade do ar utilizada. A suspensão foi espalhada a 50 °C e o ambiente encontravam-se a 24 °C. O período de adaptação durou em média 50 min. que foi o tempo necessário para a temperatura da suspensão entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente, a queda de temperatura resultou em queda na taxa de secagem.

O primeiro período, de taxa constante, e predominante para os três casos aqui estudados, também tem sido observado por outros

autores que trabalharam com secagem de camadas finas com altos teores de umidade (DENAVI et al. 2009, REIS et al. 2013, TÁBIA BLACIDO et al. 2013). Esse comportamento era esperado, uma vez que a umidade inicial da suspensão era de 95%. Quando o teor de umidade inicial das soluções filmogênicas é alto, longos períodos de tempo com um período de secagem à taxa constante são favorecidos. A taxa de secagem durante o período de velocidade constante é totalmente determinada pela taxa de transferência de calor externo, uma vez que o filme de água livre está sempre disponível à superfície de evaporação (CUI et al. 2004). O final do período à taxa constante é caracterizado pela umidade crítica do processo, tendo apresentado valores de aproximadamente 2,5 g de água g ss^{-1} , para todas as suspensões, independente da velocidade do ar de secagem.

Figura 22 - A) Curvas de secagem das suspensões submetidas a diferentes velocidades do ar de secagem de 4, 6 e 8 m s^{-1} , secos com convecção forçada à temperatura ambiente; B) Ajuste do *Smoothing Spline* para taxa de secagem das suspensões.



No segundo período, à taxa foi decrescente, a migração interna de umidade não consegue suprir a taxa de evaporação na superfície. Nos casos estudados, esse período foi de 50 min.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da taxa de secagem constante e o tempo final de secagem, nas velocidades do ar de secagem de 4, 6 e 8 m s⁻¹.

Tabela 11 - Valores para a taxa de secagem (g água / g ss min⁻¹) e tempo de secagem dos filmes para diferentes velocidades do ar de secagem.

v _{ar} (m s ⁻¹)	4	6	8
Taxa de secagem constante (g água g ss ⁻¹)	0,039	0,044	0,053
Tempo final de secagem (min)	480 ± 2	430 ± 5	380 ± 1

Caracterização dos Filmes

Espessura, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água

As espessuras dos filmes secados com diferentes velocidades do ar de secagem e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 12. As amostras analisadas não apresentaram diferença significativa na espessura, variando de 140 ± 2 a 142 ± 1 µm. Os filmes foram elaborados com a mesma composição e mostram que o controle da massa de solução filmogênica durante o processo de espalhamento foi efetivo. Os resultados dos ensaios de tração e permeabilidade ao vapor de água estão expostos na Tabela 12.

Os resultados dos ensaios de tração se mostraram semelhantes, ou seja, as diferentes velocidades do ar de secagem não afetaram a estrutura dos filmes significativamente. Esse resultado indica que o tempo de secagem pode ser reduzido com o aumento da velocidade do ar de secagem, sem que ocorram alterações na estrutura do filme, consequentemente, sem alterações nas propriedades mecânicas.

A velocidade do ar de secagem não influenciou significativamente (p>0,05) os resultados de permeabilidade ao vapor de água. Resultados similares foram encontrados por Tapia-Blácido et al. (2013), quando estudou filmes de amido de amaranto-glicerol secados por diferentes temperaturas e UR do ar.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração e permeabilidade ao vapor de água dos filmes secados em diferentes velocidades de ar, à temperatura ambiente.

v_{ar} ($\frac{m}{s}$)	Espessura (μm)	σ_{rup} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa/ %)	PVA ($g\ h^{-1}m^{-1}Pa^{-1}$) $\times 10^7$
4	142 ± 1^a	$27,22 \pm 2,4^a$	$4,6 \pm 1^a$	$9,94 \pm 0,6^a$	$3,557 \pm 0,06^a$
6	142 ± 1^a	$27,00 \pm 3,1^a$	$4,7 \pm 2^a$	$9,66 \pm 1,3^a$	$3,535 \pm 0,07^a$
8	140 ± 2^a	$27,15 \pm 2,5^a$	$4,2 \pm 1^a$	$10,27 \pm 1,9^a$	$3,628 \pm 0,03^a$

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA SECAGEM CONDUTIVA E DAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO-GLICEROL-FIBRAS PRODUZIDOS POR TAPE-CASTING UTILIZANDO DIFERENTES ESPESSURAS DE ESPALHAMENTO E TEMPERATURAS DE SECAGEM

4.1 INTRODUÇÃO

A utilização de matérias-primas provenientes da agricultura para a manufatura de embalagens é uma alternativa que faz uso de fontes renováveis, completamente biodegradáveis e de baixo custo. Os filmes a base de amido e fibras (utilizadas como reforço) têm ganhado destaque entre os materiais que tem potencial para serem empregados como embalagens (FOLLAIN et al, 2006; MA et al, 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; CURVELO et al, 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

A secagem é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos e tem sido muito utilizado para aumentar a vida útil dos produtos. Além do apelo de conservação dos alimentos, nos últimos tempos devido às preocupações ambientais, as pesquisas referentes à secagem voltaram com intensidade e com foco na redução de energia. O estudo da cinética de secagem de suspensões de amido para formar filmes tem sido intensificado nos últimos anos (KARAPANTSIOS, 2006, MOREIRA et al. 2011, SAINI et al. 2012, REIS et al. 2013, TÁPIA-BLÁCIDO et al. 2013). As variáveis envolvidas na secagem de soluções filmogênicas devem ser cuidadosamente avaliadas, visando a obtenção de filmes com propriedades desejadas.

Devido à baixa concentração de sólidos nas soluções ou suspensões formadoras dos filmes, o tempo de secagem pode ser longo (RASSIS et al. 2000). A quantidade de água ligada associada ao polímero varia de acordo com a estrutura da macromolécula. A secagem de materiais higroscópicos é reconhecidamente um processo complexo, devido às transferências simultâneas de calor e de massa durante todo o processo (HAWLADER, 1996).

A variação na umidade influencia diretamente a espessura e as propriedades mecânicas dos filmes formados. Além disso, a umidade final do filme após a secagem tem influência direta nas suas propriedades mecânicas, devido ao efeito plastificante da água

(TORRES, 1994). As investigações das temperaturas e das taxas de secagem são de suma importância, pois têm influência direta sobre as propriedades finais dos filmes. Temperaturas muito elevadas resultam em excessiva taxa de evaporação do solvente, reduzindo a mobilidade das moléculas dos polímeros durante a formação do filme. Esse fato pode causar a formação de filmes defeituosos, com presença de cavidades ou com espessuras não uniformes (BANKER, 1966).

Diferentes métodos de ajuste e de suavização de curvas de secagem foram comparados por Kemp et al. (2001), com a finalidade de gerar curvas de taxa de secagem em função do tempo ou da umidade. Essas curvas devem manter as informações essenciais e serem úteis no projeto do processo e do equipamento de secagem. Cuidados especiais são necessários para tratar dados com baixos conteúdos de umidade e baixas taxas de secagem. Muitos métodos populares de processamento de dados, incluindo programas de suavização ou ajuste de equações podem gerar curvas de secagem com sérios erros. Splines cúbicos têm sido efetivos na descrição dos dados de umidade vs tempo.

O objetivo deste capítulo foi avaliar a produção de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose por *tape-casting* descontínuo com secagem condutiva promovida no próprio suporte de espalhamento. Os objetivos específicos foram:

- avaliar a influência da espessura de espalhamento das suspensões (1, 2, 3 e 4 mm) na secagem das suspensões, bem como nas propriedades finais dos filmes;
- avaliar a influência da temperatura de secagem das suspensões nas propriedades de secagem e nas propriedades finais dos filmes.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

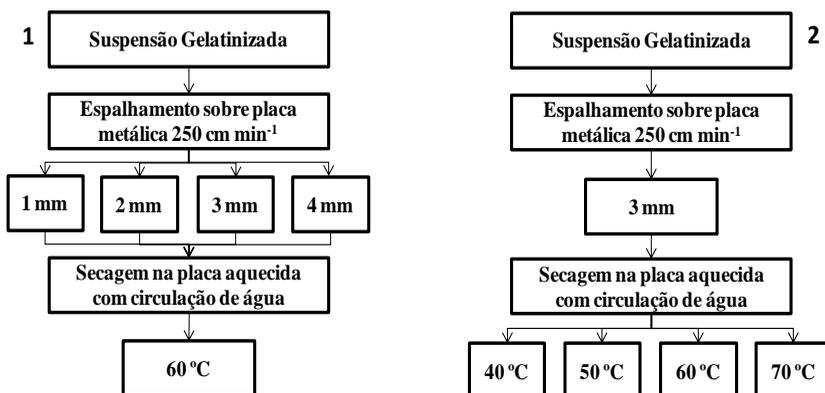
4.2.1 Matéria-Prima

A matéria prima utilizada foi a mesma citada no item 2.2.1.

4.2.2 Elaboração dos Filmes

A elaboração dos filmes foi dividida em duas etapas. A primeira foi para verificar a influência da abertura do espalhador (espessura do filme líquido depositado sobre o suporte) na cinética de secagem e nas propriedades dos filmes obtidos. A segunda foi para verificar a influência da temperatura de secagem na cinética de secagem e nas propriedades físicas dos filmes. A gelatinização da suspensão foi realizada conforme mostrado no item 3.2.3. Em todos os casos, a suspensão foi resfriada a 50 °C antes de ser espalhada sobre o suporte. Todos os filmes estudados nesta etapa foram elaborados pela técnica de *tape-casting*, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 23.

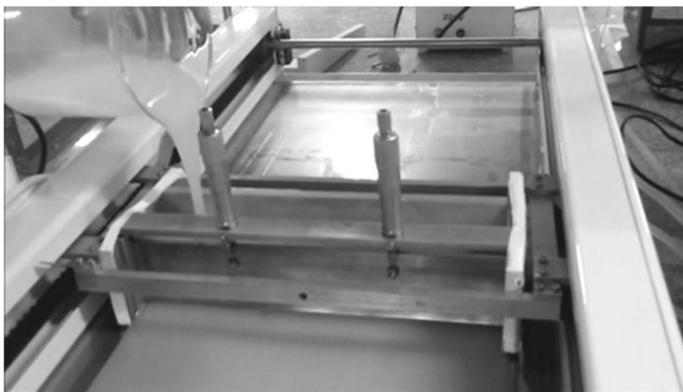
Figura 23 - Fluxograma dos estudos realizados 1) Rota 1, 2) Rota 2 de experimentos.



O espalhamento da suspensão foi realizado na temperatura de 50 °C em um equipamento de *tape-casting*, que foi utilizado para secagem condutiva, Figura 24. Esse suporte foi elaborado para sanar algumas dificuldades encontradas com a placa de acrílico (Capítulo 3). O suporte consistiu de uma placa de alumínio (80 cm x 40 cm), que possibilitou a utilização de água circulante a altas temperaturas, o que não foi possível

com o dispositivo construído em acrílico. A placa foi alimentada com água proveniente de um banho termostatzado e percorreu caminhos lineares preferenciais, com controle de vazão de água de entrada e saída. A superfície da placa onde foi realizado o *tape-casting* foi recoberta com filme de Mylar® e o *doctor-blade* utilizado possuía 30 cm de largura e reservatório com inclinação de 45 °, acoplado a um motor que permitiu o espalhamento da suspensão em diferentes velocidades.

Figura 24 - Detalhe da placa metálica, com circulação de água no seu interior, coberto com Myllar® e do espalhador (*doctor-blade*) com sistema com controle de velocidade.



Primeira rota de experimentos - Influência da abertura do *doctor-blade* nas propriedades dos filmes

A temperatura da água circulante no suporte foi fixada em 60 °C. A suspensão foi espalhada sobre o suporte de *tape-casting* com o *doctor-blade* posicionados com diferentes espaçamentos (*gaps*) 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mm, obtidos com auxílio dos parafusos micrométricos. A velocidade de espalhamento foi fixada em 250 cm min⁻¹. A umidade relativa e a temperatura ambiente foram acompanhadas através de um psicrômetro digital portátil (TESTO 610, Alemanha) e os experimentos foram realizados com UR entre 55 e 60% e temperatura entre 20 e 25 °C. A cinética de secagem foi estudada para as diferentes condições de secagem. Os filmes obtidos foram caracterizados por análises de espessura final, propriedades mecânicas (ensaios de tração e de relaxação), permeabilidade ao vapor de água e massa específica.

Segunda rota de experimentos - Influência da temperatura de secagem na cinética de secagem e nas propriedades dos filmes

A cinética de secagem foi estudada para diferentes temperaturas da água circulante no suporte, ou seja, 40, 50, 60 e 70 °C. A suspensão foi espalhada sobre o suporte de *tape-casting* com *odocor-blade* posicionado com 3,0 mm de abertura e velocidade de espalhamento de 250 cm min⁻¹. A umidade relativa e a temperatura ambiente foram acompanhadas através de um psicrômetro digital portátil (TESTO 610, Alemanha) e os experimentos e, foram realizados em dias com UR entre 50 e 60% e temperatura entre 20 e 25 °C. As cinéticas de secagem das suspensões foram determinadas e as distribuições de temperatura na superfície das suspensões foram acompanhadas por imagens termográficas durante todo o processo de secagem. Os filmes obtidos foram caracterizados por análises de espessura final, ensaios de tração e microestrutura.

4.2.3 Cinética de secagem dos filmes

O estudo da cinética de secagem, para Etapas 1 e 2 deste capítulo, foi realizada por condução conforme exemplificado na Figura 25, em uma chapa fina de alumínio (15 cm x 15 cm) com aquecimento interno realizado por resistências elétricas e controle P.I.D. da temperatura. A placa foi coberta com uma película de poli (tereftalato de etila), Mylar®, de espessura de 0,25 mm, Figura 26 a. A parte inferior da placa foi isolada termicamente e disposta sobre uma balança semi-analítica (AS2000C, Brasil) com erro de 0,05 g, todo o dispositivo experimental foi posicionado dentro de uma capela. Moldes metálicos foram usados para um rigoroso controle da espessura da suspensão, conforme ilustrado pela Figura 26 b. A suspensão foi depositada em diferentes espessuras sobre a película de Mylar® e a chapa aquecida a diferentes temperaturas. A variação da massa durante a secagem foi determinada a cada 2 min, e a operação foi finalizada quando a massa da amostra permaneceu constante ao longo do tempo, todos os resultados foram obtidos em triplicata. A temperatura do material foi determinada por termopares inseridos entre a suspensão e a placa e conectados a um sistema de aquisição de dados (Agilent 34970A), através do *software Agilent Benchlink Data Logger 3 versão 4.00.00*. Para a etapa 2 o processo de secagem foi acompanhado por uma câmera termográfica (FLIR, 360, ± 2 °C) para verificar a homogeneidade da distribuição de temperaturas sobre a placa.

Figura 25 - Esquema da chapa com resistências internas promovendo secagem da suspensão por condução

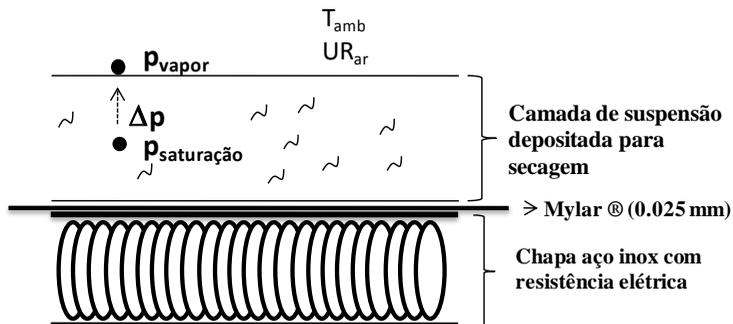
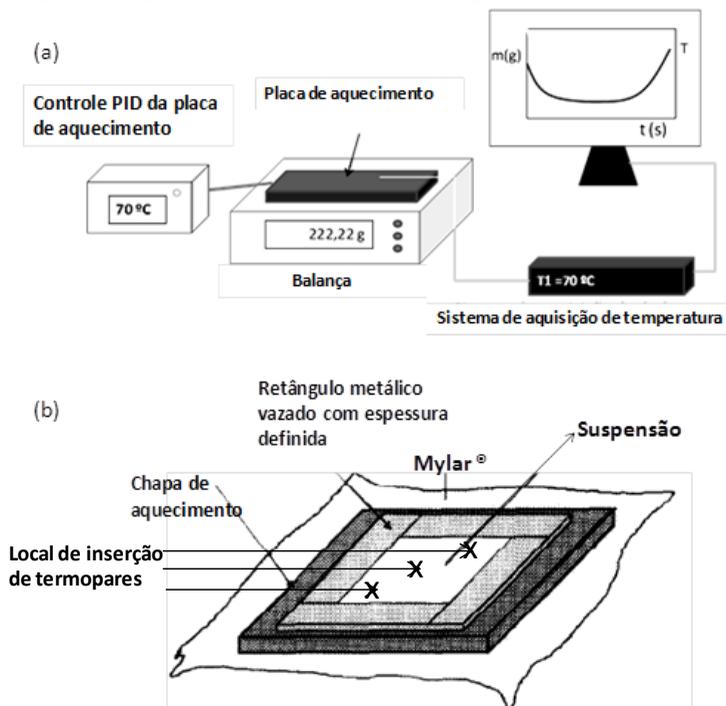


Figura 26 - a) Esquema elaborado para aquisição dos dados da cinética de secagem b) Esquema da chapa de espalhamento e do retângulo metálico vazado para os experimentos de cinética de secagem.



Modelagem dos dados experimentais de secagem

Modelos empíricos foram ajustados às curvas de secagem experimentais e estão citados a seguir:

Smoothing Spline Matlab®

O *Smoothing Spline* é uma função de suavização de dados. As curvas de secagem obtidas pelos dados experimentais, geralmente, contêm imprecisões e ruídos. É importante obter uma curva suavizada que possa ser derivada para gerar a curva da taxa de secagem em função do tempo e da umidade do material.

Modelo de Page

Os dados experimentais do teor de umidade em função do tempo de secagem foram ajustados pelo modelo empírico de Page (Equação 13). Este modelo tem sido usado com sucesso para descrever as características da secagem de muitos produtos. A equação do modelo de Page é dada por (DOYMAZ, 2004):

$$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-k \times t^n) \quad (13)$$

em que X_0 , X e X_{eq} são o teor de umidade inicial, o teor de umidade ao longo do tempo (t) e o teor de umidade no equilíbrio, respectivamente, enquanto t é o tempo de secagem (h) e k e n são parâmetros de ajuste do modelo. Para o ajuste dos dados experimentais, o teor de umidade de equilíbrio (X_{eq}) considerado foi aquele determinado ao final da secagem.

Modelo de Midilli

Alguns autores têm citado o modelo empírico de Midilli como um dos que melhor se ajustam aos dados experimentais de secagem para camada fina. O modelo de Midilli, Equação 14, considera somente a resistência externa à transferência de calor e de massa (MIDILLI et al., 2002; PANCHARIYA et al., 2002)

$$\frac{X_t - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = a \times \exp(-k \times t^n) + b \times t \quad (14)$$

Os parâmetros do Modelo de Midilli, X_0 , X , X_{eq} , t, n e k têm o mesmo significado que os descritos para o modelo de Page. Os parâmetros a e b são parâmetros empíricos do modelo.

Modelo para separação e avaliação dos dois períodos de secagem

O processo de secagem de materiais de alto teor de umidade pode geralmente ser dividido em dois períodos: um período de secagem à taxa

constante e outro à taxa decrescente. Neste caso, uma equação de reta pode ser ajustada à primeira parte da curva de secagem do processo e uma função polinomial ou exponencial pode ser usada para representar os dados da curva de secagem relativos ao período de secagem à taxa decrescente. Para a aplicação dessa metodologia de tratamento e análise dos dados de secagem, foi utilizado um *software* (desenvolvimento: Carlos Alberto Claumann, UFSC) que permite o ajuste de uma reta aos dados experimentais que supostamente representam o período de secagem à taxa constante. Pela exigência de um coeficiente de correlação para equação da reta acima de 0,99, pode-se definir o final do período de secagem à taxa constante.

Os parâmetros dessa primeira fase são o final do período de secagem à taxa constante (t_l), a taxa de secagem nesse período (a) e umidade inicial (X_i), conforme Equação 15:

$$X = at + X_i \quad (15)$$

O segundo período de secagem baseia-se no ajuste de uma função polinomial, equação 16:

$$X = c_0 + c_1 t_n + c_2 t_n^2 + c_3 t_n^3 + c_4 t_n^4 \quad (16)$$

em que as condições de contorno para garantir continuidade da derivada na transição entre os dois períodos de secagem são $c_0 = X(t_l)$ e $t_n = \frac{(t_l - t)}{t_f}$

A Equação 17 fornece a taxa de secagem relativa ao período de secagem à taxa decrescente, em que $d_0 = a$ (parâmetro da fase linear), d_1 , d_2 e d_3 são parâmetros empíricos do modelo:

$$\frac{dM}{dt} = d_0 + d_1 t_n + d_2 t_n^2 + d_3 t_n^3 \quad (17)$$

4.2.4 Caracterização dos filmes

Espessura

As espessuras foram medidas conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.2.5.

Propriedades óticas

As propriedades óticas foram determinadas conforme descrito no Capítulo 2 no item 2.2.5. A opacidade e a cor dos filmes foram avaliadas na superfície dos filmes que ficaram em contato com o suporte de secagem e na outra superfície (livre).

Massa específica

As massas específicas dos filmes foram determinadas apenas para as amostras elaboradas por diferentes espessuras, Rota 1. Os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm, condicionados em dessecador com P₂O₅ durante 20 dias à temperatura ambiente. Após a desidratação, as amostras foram pesadas e mediu-se a espessura em cinco pontos de cada amostra. A massa específica foi calculada pela razão massa/volume e expressa como média de cinco amostras [g cm⁻³].

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada conforme descrito no Capítulo 3, no item 3.5.4. Foram realizadas microscopias da superfície de secagem em contato com o suporte de secagem e da fratura dos materiais que foram secados a diferentes temperaturas.

Difração de Raios-X

A cristalinidade de algumas amostras da segunda etapa foi analisada através de difração de raios-X. Foram realizados difratogramas das amostras secadas por condução a 40 °C e 60 °C. Os filmes foram previamente condicionados por 48h à umidade relativa de 58% e a 25 °C. As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Philips X'Pert (Holanda) utilizando K α de cobre ($\lambda = 1,5418$ Å), 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 3^\circ$ e $2\theta = 40^\circ$. Os resultados foram avaliados pela Lei de Bragg (Equação 18), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (18)$$

em que n é número inteiro; λ é comprimento de onda dos raios X incidentes; d é distância interplanar; θ é ângulo de difração.

O índice de cristalinidade foi medido pela relação entre o pico cristalino e a fase amorfa.

Propriedades mecânicas

Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.2.5. No entanto, o condicionamento dos filmes foi realizado apenas para umidade relativa de 58% e à temperatura de 25 °C, durante 48 horas antes dos testes. Os ensaios de tração foram realizados para os filmes Rotas 1 e 2.

Ensaio de Relaxação

O alongamento na ruptura foi determinado para cada amostra de filme elaborado com espessura diferente. As amostras foram alongadas a 1% da sua capacidade de alongamento durante 60 s, com o objetivo de manter o filme tracionado na zona elástica. O modelo empírico proposto por Peleg (1979) foi ajustado aos dados experimentais, conforme a Equação 19.

$$\frac{F(t)}{F} = 1 - \frac{c_1 \times t}{c_2 + 1} \quad (19)$$

Os parâmetros c_1 e c_2 foram estimados pela regressão não linear usando o *Matlab 7.0* (Mathworks, Natick, MA, USA). Neste modelo, $1-c_1$ e c_1/c_2 informam as características viscoelásticas do material. O valor de $1-c_1$ é chamado de grau de solidez, enquanto a razão de c_1/c_2 representa a taxa de decaimento da força inicial. O ensaio de relaxação foi realizado apenas para filmes na rota 1 do estudo.

Propriedades de Barreira

Permeabilidade ao vapor de água

Os ensaios de permeabilidade ao vapor de água foram realizados conforme descrito no Capítulo 3, no item 3.5.3.

Tratamento estatístico

Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

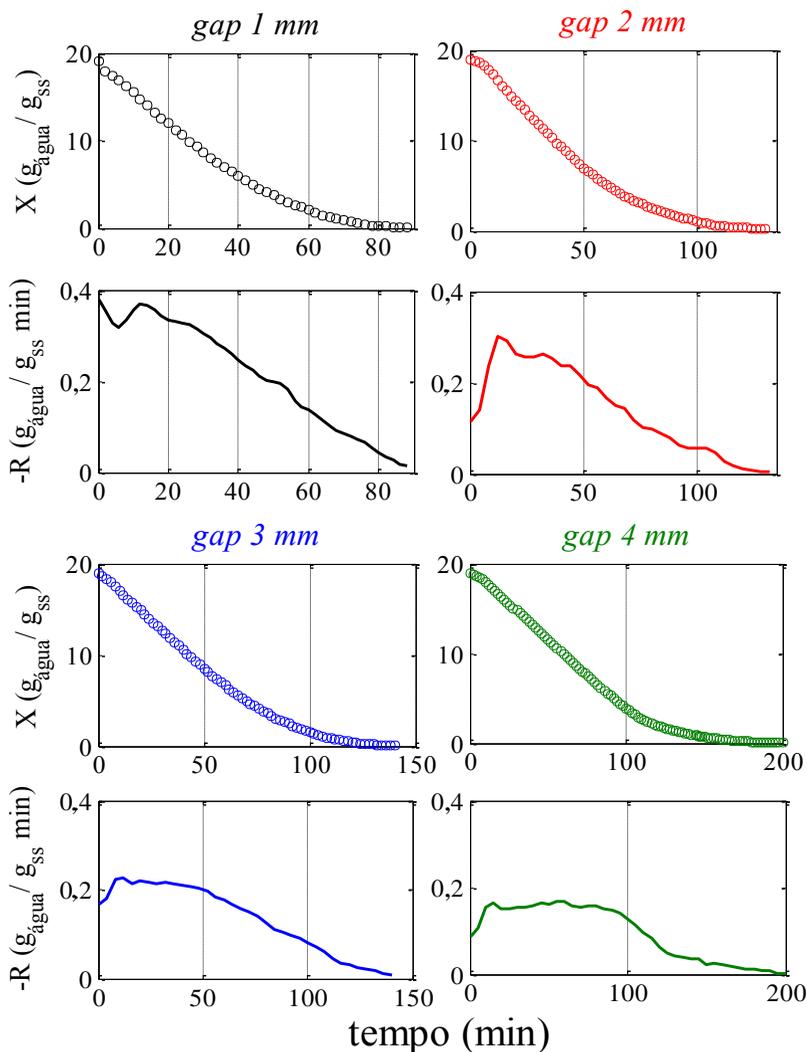
4.3.1. Rota 1- Influência da espessura da suspensão espalhada na cinética de secagem e nas propriedades finais dos filmes

A suspensão filmogênica a 50 °C, com umidade inicial padronizada em 19 g de água g ss⁻¹, foi espalhada sobre a placa metálica aquecida eletricamente (ajustada a 60 °C), em uma área de 10 cm x 10 cm, com espessura variável de 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mm. A UR dos experimentos foi verificada com higrômetro (TESTO 610, Alemanha) e esteve entre 55 e 60% e a temperatura do ambiente entre 20 °C e 25 °C. A perda de massa foi acompanhada a cada 2 min até massa constante, indicada pela balança. A temperatura da suspensão foi acompanhada por termopares e registrada por um sistema de aquisição de dados.

Os dados de perda de massa foram suavizados com uma função *Spline*, usando o *software* Matlab. A curva suavizada foi derivada para a obtenção da taxa de secagem, mostrada na Figura 27. Os dados da curva de secagem experimental também foram ajustados pelos modelos de Page, Midilli e por outra metodologia que separa a curva de secagem em duas fases, uma primeira parte linear e outra parte não-linear, que é ajustada com um polinômio. Os parâmetros desses modelos são apresentados na Tabela 13, que será apresentada e discutida mais adiante, após a apresentação das curvas de secagem.

Considerando que o final da secagem ocorreu quando os filmes atingiram teor de umidade de 0,15 g de água g ss⁻¹, o tempo de secagem final para as amostras variou linearmente com a espessura da suspensão aplicada na placa quente. Para as espessuras variando entre 1 mm e 4 mm, o tempo de secagem variou entre 1 h e 30 min e 3 h. Analisando a tendência das curvas por *Smoothing Spline*, Figura 27, foi possível observar que as suspensões espalhadas com *gap* de 1,00 mm mostraram dois períodos de secagem, um pequeno período de adaptação da temperatura da suspensão à temperatura da placa quente e um período à taxa decrescente.

Figura 27 - Cinética de secagem de suspensões elaboradas por diferentes *gaps* de espalhador.



Para as demais aberturas de espalhador, 2,0, 3,0 e 4,0 mm, também foi encontrado um período de adaptação, um período à taxa de secagem constante e um período à taxa decrescente, em decorrência da diminuição da água livre. Esse período à taxa decrescente é controlado

pela resistência interna e a saída de água do material pode ocorrer por diferentes mecanismos. Dados de curvas de secagem de polímeros dispersos têm sido relatados na literatura, e dois períodos distintos de secagem vêm sendo identificados. Stupa et al. (2003) ajustaram duas equações matemáticas a dados de curvas de secagem de polímeros dispersos em solventes. Eles identificaram que as curvas de secagem possuíam uma primeira parte com variação linear de umidade com o tempo, até atingir uma umidade crítica, e uma segunda parte, em que a taxa de secagem diminui exponencialmente com o tempo. Karapantsios (2006) estudou a secagem de suspensões filmogênicas de amido por condução, utilizando um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e relatou que não encontraram praticamente nenhum período de secagem à taxa constante antes do período à taxa decrescente, isso para suspensões com espessura entre 0,5 a 4,0 mm e temperaturas entre 120 e 140 °C. Temperaturas elevadas podem explicar a inexistência de um período de secagem à taxa constante. No presente trabalho, utilizaram-se sempre temperaturas inferiores a 100 °C.

Na Figura 28 são apresentados os resultados das temperaturas dos termopares que foram inseridos entre a chapa de aquecimento (60 °C) e a suspensão, durante o processo de secagem. Observou-se que a temperatura da superfície do filme de Myllar® em contato com a suspensão durante a secagem manteve-se, em média, a 50 °C, sendo 10 °C abaixo da temperatura regulada no suporte devido à perdas que podem ocorrer para o ambiente. Para todas as amostras foi observado que nos 10 min iniciais houve um ajuste da temperatura da suspensão com a temperatura da chapa. O aumento de espessura da suspensão provocou um maior tempo de secagem à temperatura constante, característico do período de secagem à taxa constante. Depois desse período foi observado que a temperatura da suspensão aumentou gradativamente, devido à redução da concentração de água na suspensão.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados de secagem. A taxa de secagem diminuiu com o aumento da espessura, o que está relacionado à resistência encontrada pela umidade ao migrar do interior para a superfície das amostras, uma vez que a área da superfície é a mesma. Resultados similares foram encontrados por Karapantsios (2006), quando estudaram secagem de filmes de amido utilizando espessuras de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mm. Segundo o autor, a taxa de secagem dos filmes de 1,0, 2,0 e 4,0 mm mostrou dependência da velocidade e temperatura do ar de secagem. Para filmes mais finos (0,5 mm de espessura) os resultados não

mostraram dependência dessas variáveis, embora se espere que a taxa de secagem de filmes com altas umidades iniciais dependa diretamente da temperatura do ar quente.

Figura 28 - Médias e desvios padrão das temperaturas das suspensões durante a secagem, medidas por três termopares inseridos nas amostras (filmes líquidos) de diferentes espessuras.

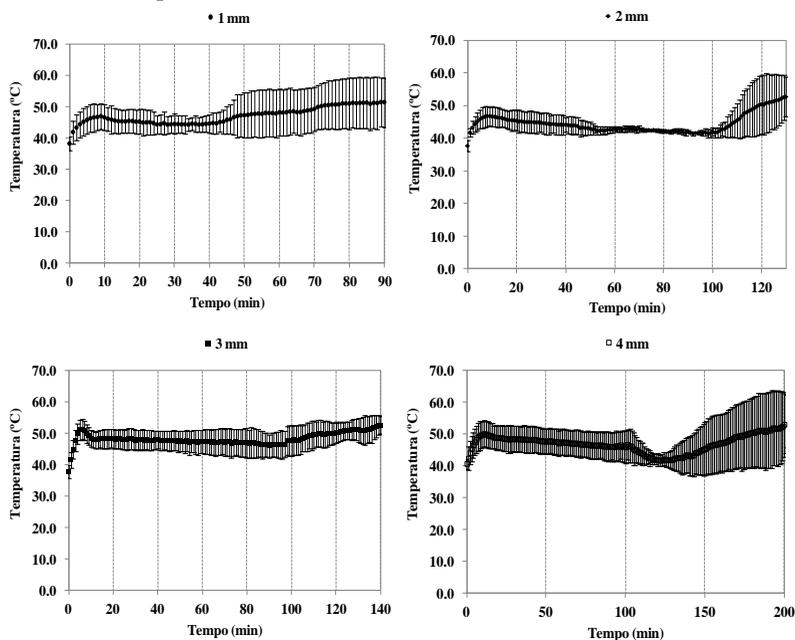


Tabela 13 - Resultados dos parâmetros obtidos dos modelos empíricos para a cinética de secagem de suspensões espalhadas com diferentes *gaps*.

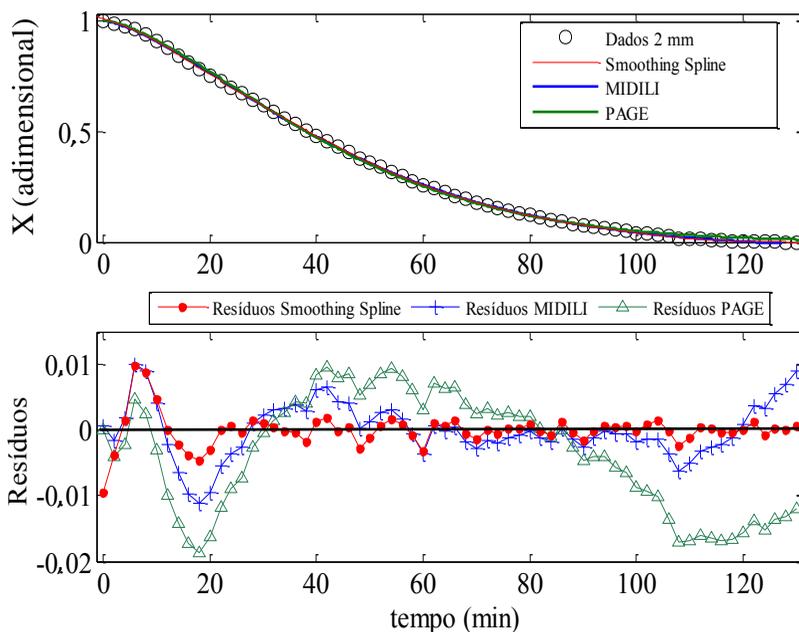
MIDILLI				
Parâmetros/ <i>gap</i>	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm
a	0,978	0,993	0,981	0,976
b	$-5,8 \cdot 10^{-04}$	$-1,7 \cdot 10^{-04}$	$-5,3 \cdot 10^{-04}$	$-65,6 \cdot 10^{-04}$
k	$7,4 \cdot 10^{-03}$	$4,3 \cdot 10^{-03}$	$2,8 \cdot 10^{-03}$	$0,84 \cdot 10^{-03}$
n	1,358	1,427	1,423	1,730
R ²	0,9995	0,9998	0,9993	0,9991
PAGE				
Parâmetros/ <i>gap</i>	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm
k	0,0069	0,0040	0,0023	0,0011
n	1,4140	1,4605	1,5100	1,6855
R ²	0,9968	0,9992	0,9960	0,9983

FASE LINEAR				
Parâmetros/ <i>gap</i>	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm
<i>a</i> (gágua gss ⁻¹ min ⁻¹)	-0,347	-0,272	-0,198	-0,157
<i>b</i> (gágua/ gss)	18,931	19,224	18,701	19,441
<i>t</i> _l (min)	31,33	45,00	66,67	104,00
R ²	0,9989	0,9989	0,9990	0,9995
FASE DECRESCENTE				
Parâmetros/ <i>gap</i>	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm
<i>c</i> ₀	8,238	7,115	5,520	3,087
<i>c</i> ₁	-29,726	-33,546	-26,918	-29,248
<i>c</i> ₂	60,423	86,761	74,438	132,686
<i>c</i> ₃	-101,024	-133,144	-147,362	-281,440
<i>c</i> ₄	77,901	82,329	125,774	222,783
<i>d</i> ₀	-0,347	-0,272	-0,198	-0,157
<i>d</i> ₁	1,398	1,405	1,094	1,427
<i>d</i> ₂	-3,474	-3,231	-3,248	-4,539
<i>d</i> ₃	3,552	2,659	3,699	4,791
<i>d</i> ₄	0,000	0,000	0,000	0,000
**T _f (min)	84,67	124,00	134,67	186,00
R ²	0,9994	0,9991	0,9992	0,9976

**T_f = tempo final de secagem quando umidade de equilíbrio ≈ 0,15 g de água g ss⁻¹; * Os dados de cinética, bem como o tratamento dos dados, foram realizados em triplicata. Devido ao amplo tamanho da tabela os resultados das médias e desvios padrão estão em anexo.

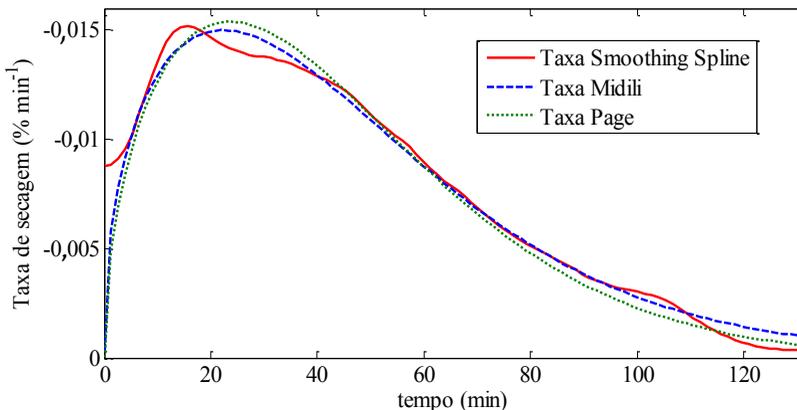
Como exemplo mais detalhado, escolhido aleatoriamente, são apresentados os ajustes dos modelos aos dados experimentais para a secagem da suspensão espalhada com abertura de 2,00 mm no *doctor-blade* (Figura 29. a), bem como o gráfico de resíduos dos modelos (Figura 29. b). Os modelos de Page e Midilli consideram que os dados seguem a forma exponencial e conseqüentemente a taxa de secagem sempre seguirá a tendência mostrada na Figura 30. De maneira geral, os modelos ajustam bem os dados experimentais, mas devem ser usados com muito cuidado, principalmente se forem derivados para calcular a curva da taxa de secagem. Os maiores resíduos foram encontrados na fase inicial da secagem, isso porque nessa fase há o ajuste entre a temperatura da suspensão e da placa. Os resíduos de Midilli e *Smoothing spline*, em geral, apresentaram-se distribuídos aleatoriamente em torno dos pontos experimentais, o que indica um bom ajuste. O modelo de Midilli possui dois parâmetros a mais que o modelo de Page, por esse motivo ajusta-se melhor aos dados experimentais, principalmente no final da secagem.

Figura 29 - a) Ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais de 2 mm de *gap*. b) Gráfico dos resíduos apresentados pelos modelos.



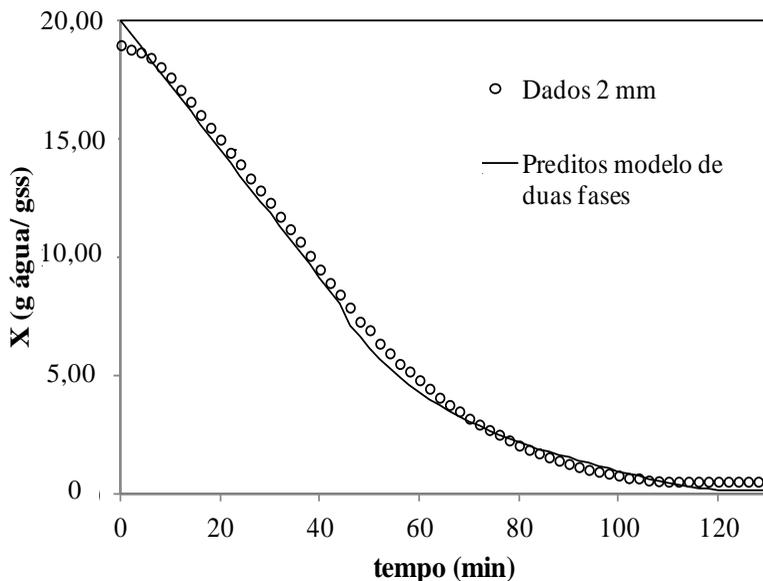
Como comentado anteriormente, o uso da curva de secagem suavizada para o cálculo da taxa de secagem deve ser cercada de cuidados, pois pode levar a erros de interpretação dos fenômenos que controlam o processo de secagem, notadamente dos fenômenos simultâneos de transferência de calor e massa. Isso é mostrado na Figura 30, em que são apresentadas as curvas das taxas de secagem obtidas a partir dos ajustes dos modelos e da função de suavização *spline*. Essas curvas não mostram um período de secagem à taxa constante, que certamente está presente, como evidenciado pela presença de longos períodos de secagem em que a temperatura da suspensão permaneceu constante (Figura 30). No entanto, esses modelos parecem evidenciar de maneira adequada o período de adaptação que ocorre nos primeiros 10-15 min de secagem, importante do ponto de vista fenomenológico, mas pouco importante do ponto de vista do processo global. Nessa figura foi utilizada a umidade adimensional (MR), porque os modelos de Page e Midilli exigem matematicamente.

Figura 30 - Taxas de secagem calculadas pelas derivadas das equações dos modelos.



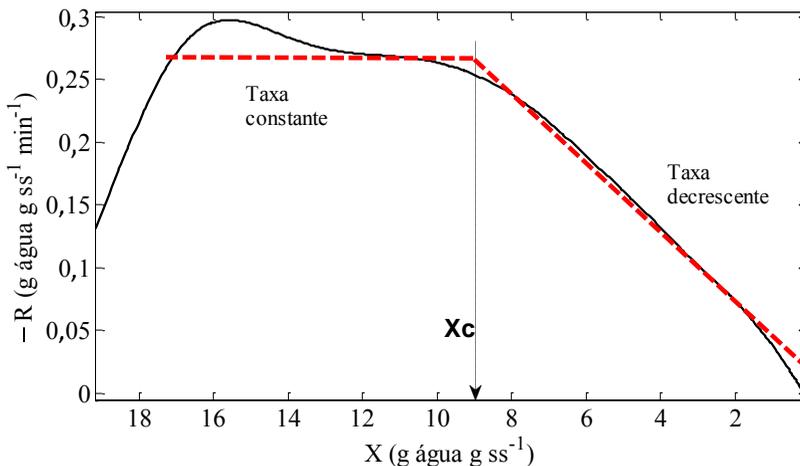
A separação da curva em duas partes (Figura 31), uma primeira linear e uma segunda não-linear é outra forma de avaliar as curvas de secagem experimentais. Esse procedimento assume a existência de um período de secagem à taxa constante, amparado pela forma geral da curva de secagem e pela observação de temperaturas constantes da suspensão durante grande parte do processo de secagem. Assim, uma reta foi ajustada aos dados que representam a fase inicial de secagem. Nesse período, ficou evidenciado que a umidade variou linearmente com o tempo, até que se atingisse uma dada umidade crítica, X_c . A fase constante foi assumida enquanto o R^2 apresentou-se maior ou igual a 0,99. É importante lembrar que o método garante a continuidade da derivada entre o final da fase linear e o início da fase exponencial. Além disso, é possível quantificar o período à taxa constante e o período à taxa decrescente, obtendo-se equações para taxa de secagem com consistência física. Os parâmetros para a fase linear e decrescente foram também apresentados na Tabela 13.

Figura 31 - Dados experimentais ajustados pelo modelo de duas fases, para secagem de suspensão aplicada com *gap* do *doctor-blade* igual a 2,0 mm.



Na Figura 32 é apresentada uma comparação das curvas das taxas de secagem vs umidade calculadas a partir da suavização usando uma *spline* e a partir da separação da curva de secagem em duas partes, para uma suspensão espalhada com abertura do *doctor-blade* igual a 2,0 mm. Os dois procedimentos indicam aproximadamente o mesmo valor para a umidade crítica do processo (transição para o período à taxa decrescente). O tempo em que foi atingida a umidade crítica de cada processo está expresso na Tabela 13. Os valores médios de umidade crítica (X_c) variaram de maneira linear com o aumento da espessura de espalhamento, apresentando resultados de 14,8, 9,8, 6,5 e 4,9 g de água g ss⁻¹ para filmes espalhados com 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mm de *gap*, respectivamente. Reis et al. (2013) verificaram o mesmo comportamento para suspensões de amido-glicerol quando secados por convecção, a diferentes temperaturas. O aumento de espessura pode causar gradientes de temperaturas na altura da suspensão espalhada, o que resulta em diferenças na taxa de secagem.

Figura 32 - Taxa de secagem vs umidade, suspensões espalhadas com 2,00 mm de *gap*. Comparação do uso da *smoothing spline* (linha preta) com o modelo de duas fases de secagem (tracejado vermelho).



Caracterização dos filmes elaborados com diferentes espessuras

Na Figura 33 são mostradas fotografias de filmes de amido-glicerol-fibras elaborados por diferentes aberturas do espalhador, utilizando-se o método de *tape-casting*. Filmes elaborados com 1,0 mm e 2,0 mm de espessura de suspensão apresentaram-se frágeis e heterogêneos, mostrando zonas sem fibras. Os filmes preparados a partir de suspensões com 3,0 mm de espessura apresentaram-se homogêneos e com boa manuseabilidade, enquanto aqueles elaborados com 4,0 mm, apesar de mostrarem-se homogêneos, apresentaram-se bastante rígidos, lembrando um aspecto de papel. A espessura final dos filmes após a secagem e condicionamento em UR de 58% foi de $60 \mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$, $69 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$, $118 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ e $148 \mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$ para suspensões espalhadas com *gap* de 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mm, respectivamente.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de cor e opacidade dos filmes de amido-glicerol-fibras, elaborados por diferentes aberturas de espalhador, do lado brilhoso (contato com o suporte de secagem) e fosco (contato com o ar). A cor dos filmes (ΔE) foi crescente com o aumento da espessura, fato que está relacionado ao empacotamento das fibras (marrons) nos filmes. O lado fosco apresentou-se ligeiramente menos colorido que o lado brilhoso. A opacidade dos filmes não

mostrou nenhuma correlação com o aumento do *gap* e, em geral, o lado fosco mostrou menor opacidade. Sheibe (2012) estudando filmes de amido-glicerol-fibras branqueadas, elaborados por *tape-casting*, também não verificou variação significativa na opacidade com o aumento de espessura.

Figura 33 - Filmes elaborados com diferentes aberturas do espalhador

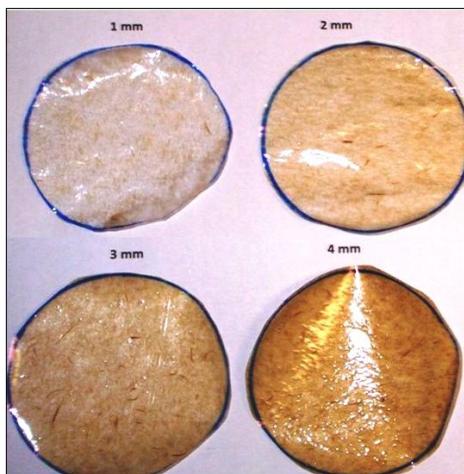


Tabela 14 - Parâmetros de cor (ΔE e opacidade) dos filmes

Abertura do espalhador	ΔE		Opacidade	
	Brilhoso	Fosco	Brilhoso	Fosco
1 mm	9,59	8,01	8,68	7,00
2 mm	23,87	21,26	10,58	9,95
3 mm	29,61	28,58	9,23	8,74
4 mm	39,45	37,80	11,68	11,87

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de c_1 , c_2 , índice de solidez, índice de decaimento da força no início do ensaio de relaxação mecânica, massa específica e permeabilidade ao vapor de água de filmes elaborados por diferentes aberturas de espalhador.

A avaliação da viscoelasticidade do material, a partir de dados de relaxação mecânica após um pequeno alongamento do filme, pode ser realizada usando o modelo empírico de Peleg (1979). Dessa maneira, pôde-se determinar o índice de solidez do material. Müller et al. (2009b) usaram esse método para avaliar as propriedades viscoelásticas

de filmes de amido-fibras preparados por *casting*, e relataram valores do índice de solidez entre 0,18 e 0,35 para filmes condicionados a UR=58%. Os resultados encontrados nesse trabalho mostraram a tendência do aumento do índice de solidez com o aumento da espessura do filme (o material tendeu de viscoso para sólido elástico). Vicentini (2003) trabalhou com filmes de amido e observaram por DMA que a componente elástica foi mais importante que a componente viscosa e que a espessura dos filmes influenciou o comportamento reológico. Na Figura 34 são apresentados, como exemplo, resultados representativos dos ensaios de relaxação dos filmes elaborados com diferentes aberturas do espalhador.

Tabela 15 - Parâmetros do ensaio de relaxação (índice de solidez e decaimento), massa específica e permeabilidade ao vapor de água.

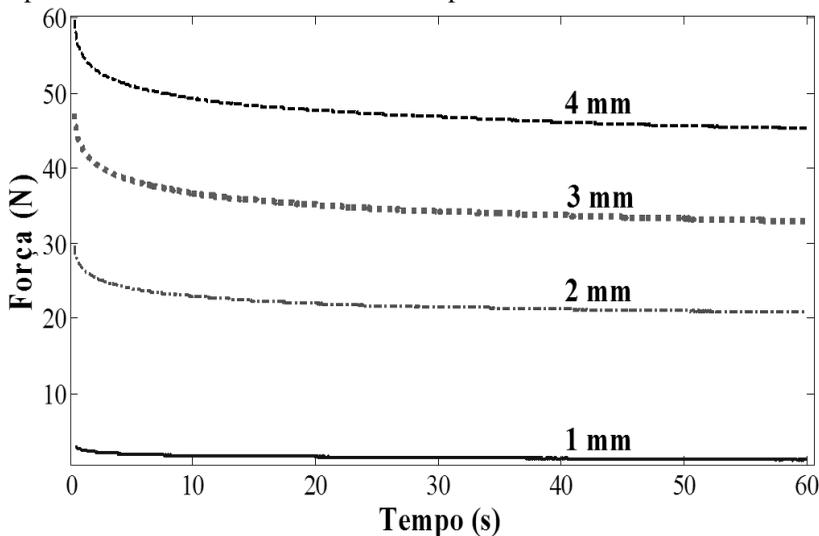
gap do espalhador	c_1	c_2	Índice e Solidez	Índice de decaimento	Massa específica (gcm ⁻³)	PVA .10 ⁷ (g/m h Pa)
1 mm	0,78±0,2	2,56±0,9	0,22	0,30	0,498 ± 0,01	4,54 ± 0,18
2 mm	0,31± 0,1	3,30±0,8	0,69	0,09	0,828 ± 0,07	1,97 ± 0,06
3 mm	0,32±0,0	3,66±0,7	0,68	0,08	1,025 ± 0,08	1,89 ± 0,03
4 mm	0,25±0,0	4,24±0,1	0,75	0,06	1,190 ± 0,07	1,72 ± 0,12

Os resultados de permeabilidade ao vapor de água dos filmes foram inferiores para filmes elaborados com maiores espessuras. A maior compactação das fibras nos filmes mais espessos pode explicar esse comportamento, além do maior tempo de secagem, o que pode ter permitido a reorganização das moléculas no filme, com aumento de cristalinidade.

Na Figura 35 são apresentados os resultados de espessura e das propriedades mecânicas de filmes elaborados a partir de diferentes aberturas do espalhador. Foi possível observar que com o aumento da abertura do espalhador a espessura dos filmes também aumentou, como esperado. Filmes elaborados com 1,0 e 2,0 mm de abertura apresentaram-se muito frágeis e finos (onde se observou zonas sem fibras). Filmes com abertura de espalhador de 3,0 e 4,0 mm, apesar da espessura aumentar, apresentaram estabilização das propriedades mecânicas, ou seja, indicando que, para essas aberturas, as distribuições de amido e fibras nos materiais foram semelhantes. Jansson e Thuvander (2004) estudaram a influência da espessura de filmes de amido e glicerol secados à temperatura ambiente. O trabalho mostrou que a tensão de ruptura aumentou de 20 para 100 MPa quando a

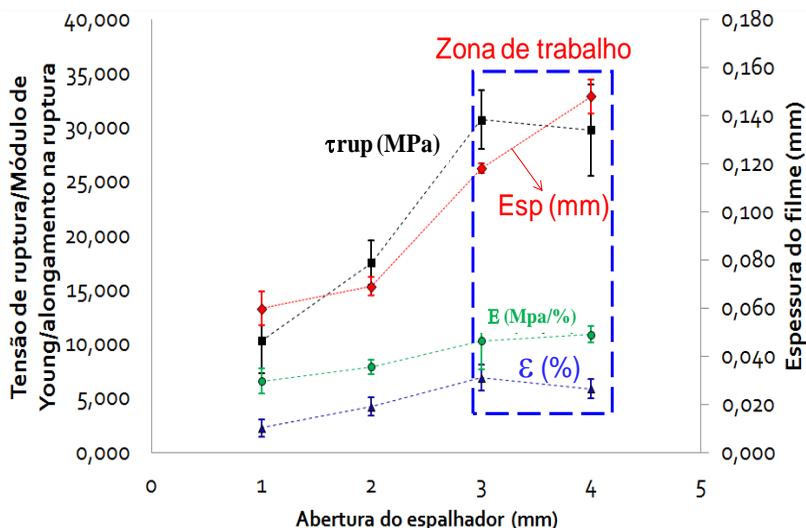
espessura variou de 0,3 a 1,0 mm. Esse comportamento foi associado à evaporação da água. Quando a água evapora o volume diminui e o filme encolhe, deformando-se. Quando a evaporação da água passa a ser controlada pela difusão, a taxa de deformação irá depender da espessura do filme. Nos filmes mais finos a água evapora rapidamente e as macromoléculas não têm tempo de se adaptar ao encolhimento do filme. Nos filmes mais espessos, a água evapora lentamente e as macromoléculas têm tempo suficiente para sofrerem a relaxação e orientarem-se, aumentando a cristalinidade do material.

Figura 34 - Dados experimentais do ensaio de relaxação para filmes espalhados com diferentes aberturas de espalhados.



Filmes preparados com aberturas de 3,0 mm e 4,0 mm apresentaram tensões de ruptura e módulos de elasticidade similares. Os resultados dos ensaios de relaxação mecânica e de permeabilidade ao vapor de água também mostraram a mesma tendência em relação às espessuras dos filmes. Esse comportamento indica que acima de 3,0 mm os filmes de amido-glicerol-fibras desse estudo formam uma unidade de material. O conjunto desses resultados sugere que a faixa de abertura entre 3,0 mm e 4,0 mm é apropriada para o espalhamento das suspensões utilizadas neste estudo, visando a preparação dos filmes compósitos de amido-fibras de celulose.

Figura 35 - Espessura e propriedades de mecânicas de filmes elaborados a partir de diferentes aberturas do espalhador.

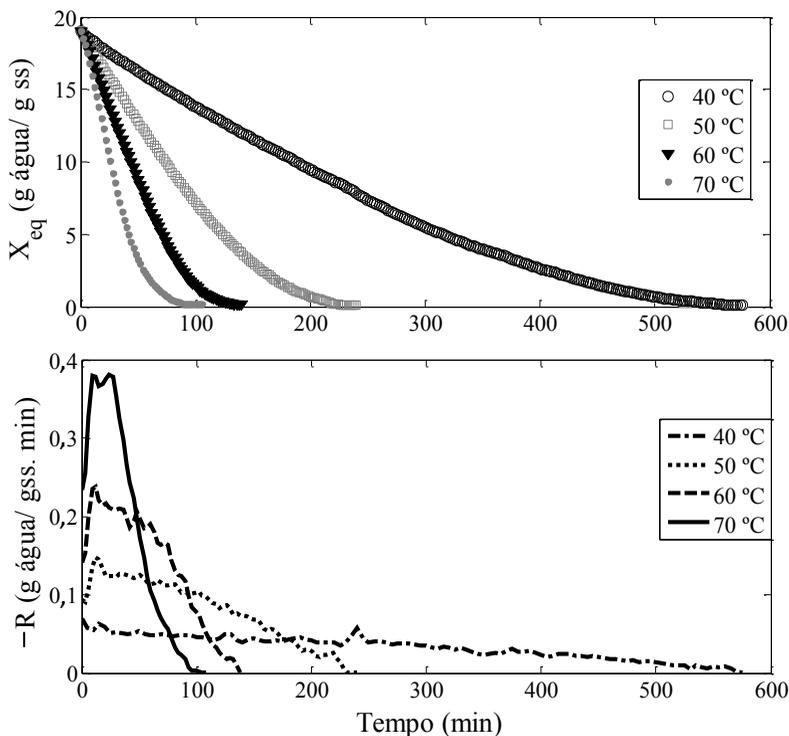


4.3.2. Rota 2 - Influência da temperatura de secagem na cinética e nas propriedades dos filmes

Na Figura 36.a são apresentados os resultados dos dados experimentais das suspensões secadas a diferentes temperaturas da chapa de aquecimento, sem o uso de exaustão da mistura de ar e vapor. A Figura 36.b é a representação da taxa de secagem obtida pela ferramenta *Smoothing Spline*, para as amostras secadas a diferentes temperaturas. A taxa de secagem aumentou com a temperatura de secagem, como esperado, pois a secagem depende diretamente da taxa de transferência de calor para o filme. Na Figura 36.b três períodos de secagem podem ser verificados. Observou-se um período de adaptação, curto, relacionado ao ajuste da temperatura da suspensão com a temperatura da placa aquecida. Ocorreu também a presença de um período de secagem com taxa constante e um segundo período com taxa decrescente, esse responsável pela grande parte do processo. No período com taxa de secagem decrescente, o movimento da água no filme pode ocorrer por diferentes mecanismos, como difusão do líquido devido a gradientes de concentração, difusão do vapor devido a gradientes de pressão parcial de vapor e o movimento do líquido por

forças capilares, sendo este último mais importante em sólidos porosos (KERR, 2007). O teor de umidade na superfície do filme é menor que no primeiro período, exercendo uma menor pressão de vapor, reduzindo a taxa de transferência de massa.

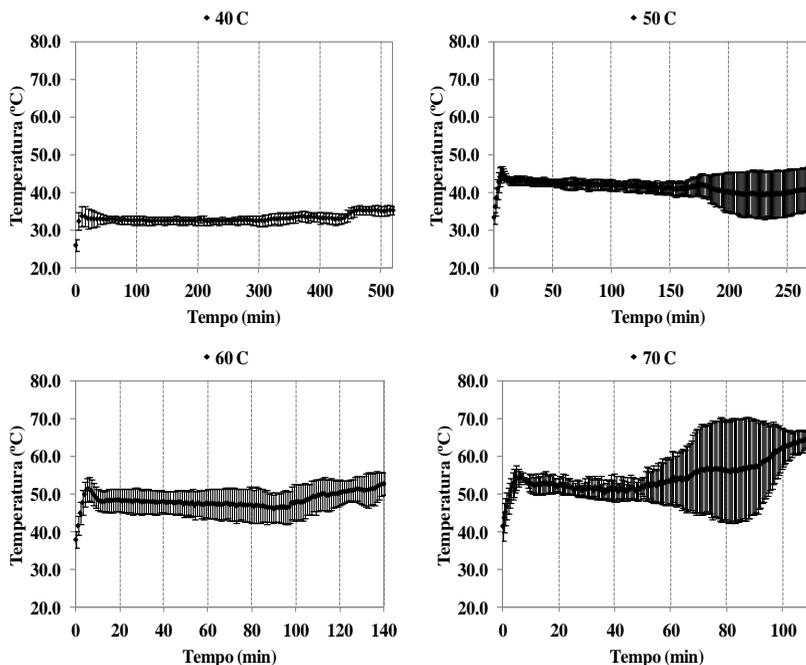
Figura 36 - Cinética de secagem de suspensões secadas por diferentes temperaturas de aquecimento da chapa sem exaustão.



Na Figura 37 são apresentados os resultados das temperaturas medidas pelos termopares que foram inseridos sobre a chapa de aquecimento durante a cinética de secagem das suspensões. Observou-se que a temperatura da superfície da chapa em contato (coberta com Myllar®) com a suspensão durante a cinética de secagem manteve-se, em média, 10 °C abaixo da temperatura regulada na chapa. Entre os 20 min iniciais, nota-se um ajuste da temperatura da suspensão com a temperatura da chapa, para todas as amostras. Em geral, os desvios padrão foram maiores para temperaturas mais elevadas, pois o gradiente

de temperatura é maior entre temperatura da chapa e o ambiente. Além disso, verificou-se que na maioria das amostras o desvio padrão aumentou no final da secagem, comportamento que ocorre quando parte do filme apresenta-se seco e se desprende do Myllar®, levando a uma redução da temperatura.

Figura 37 - Temperaturas médias e desvios padrão (medidas por três termopares) das suspensões secadas por diferentes temperaturas da placa de aquecimento.



A cinética de secagem das suspensões também foi acompanhada por uma câmera termográfica em intervalos de tempo pré-determinados. A câmera foi fixada a uma altura de 0,8 m de distância da placa quente. A temperatura ambiente, a reflexiva e a UR do ar foram parâmetros ajustados (parâmetros de entrada da câmera termográfica) conforme o dia de análise. A emissividade foi ajustada para valores de 0,96, levando em consideração que a suspensão é formada com 95% de água.

Nas figuras subsequentes são apresentadas as imagens termográficas realizadas durante a secagem da suspensão de amido-

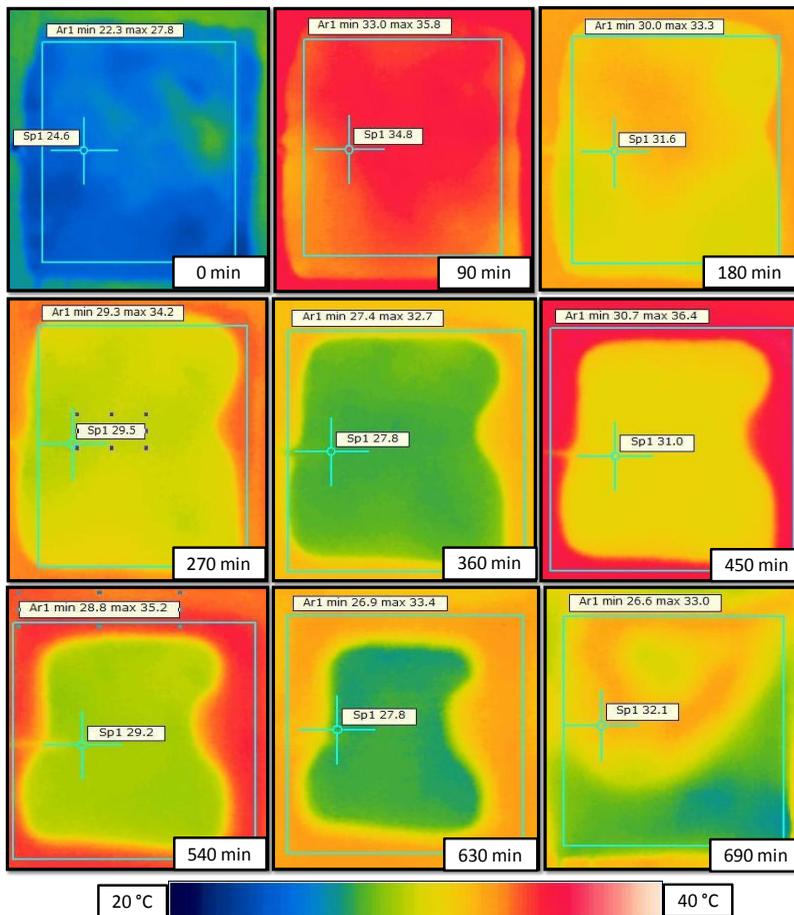
glicerol-fibras com diferentes temperaturas de suporte de secagem. A variação de temperatura foi inserida em um quadro nas figuras. Também foi inserida uma cruz indicando a temperatura do termopar inserido entre a amostra e a folha de Mylar ®.

Na Figura 38 são apresentadas as termografias da cinética de secagem da amostra secada quando a temperatura do suporte foi ajustada em 40 °C. A partir do tempo de 270 min começa a ocorrer o descolamento do filme parcialmente desidratado. Como a área que perde contato com a placa aquecida tem menor aporte de calor, isso reduz a taxa local de secagem e conseqüentemente reduz a taxa global de secagem. No final da secagem uma boa parte da amostra desprende-se do suporte, resultando em uma menor temperatura nessa parte do filme.

Na Figura 39 são apresentadas as termografias obtidas durante a secagem, com a placa ajustada em 50 °C. No início a suspensão apresentou grandes gradientes de temperatura, resultados que corroboram os encontrados na cinética de secagem. A partir de 20 min as diferenças de temperatura na superfície da suspensão em contato com a placa quente foram de aproximadamente 8 °C. Na análise visual é possível observar que no tempo de 90 min começa a ocorrer uma redução da área de secagem sendo que as bordas do filme secam primeiro que o resto da suspensão. Como a área secada tem diferente aporte de calor que a área que ainda não secou, isso provoca redução da taxa local de secagem, com repercussões na taxa global de secagem. A partir de 180 min a área secada aumenta bastante, com repercussão proporcional na taxa de secagem global.

Na Figura 40 são apresentados os resultados das termografias das suspensões secadas na placa a 60 °C. Nas termografias foi possível observar que a partir de 60 min as bordas dos filmes começam a secar mais rapidamente que o interior, e com isso a taxa de secagem decresce a partir desse ponto, conforme observado na cinética de secagem. Depois de 120 min é possível observar que uma boa parte do filme secou, aproximando-se do final da secagem. Nesse ponto nota-se uma redução da temperatura (maior gradiente de T) na área medida.

Figura 38 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 40 °C, nos respectivos tempos (min).



Na Figura 41 são apresentados os resultados da cinética de secagem da amostra secada em suporte com temperatura ajustada em 70 °C. A partir de 30 min foi possível verificar que a suspensão começou a apresentar efeito de borda com desprendimento parcial da amostra do suporte, as imagens sugerem que a partir desse ponto a taxa de secagem decresce. No final da secagem, quando o tempo é de 120 min, a temperatura da suspensão é próxima à temperatura do suporte e o gradiente de temperatura na amostra reduz significativamente.

Figura 39 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 50 °C durante a secagem, nos respectivos tempos (min).

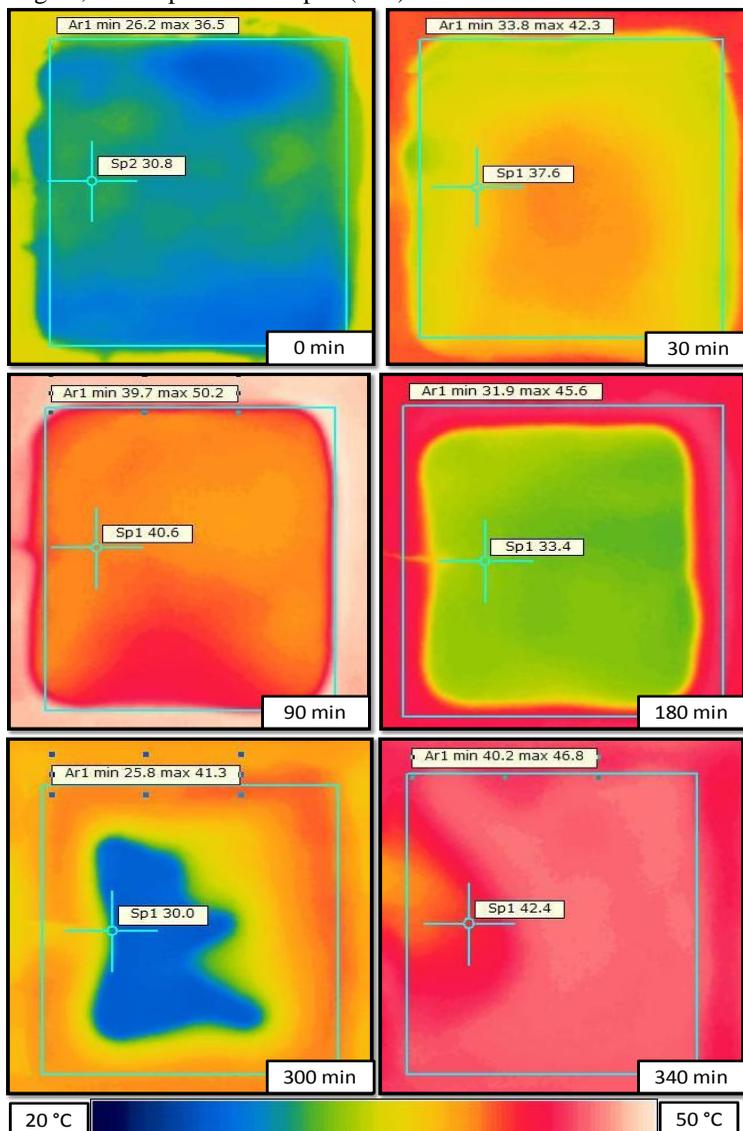


Figura 40 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 60 °C durante a secagem; nos tempos respectivos (min).

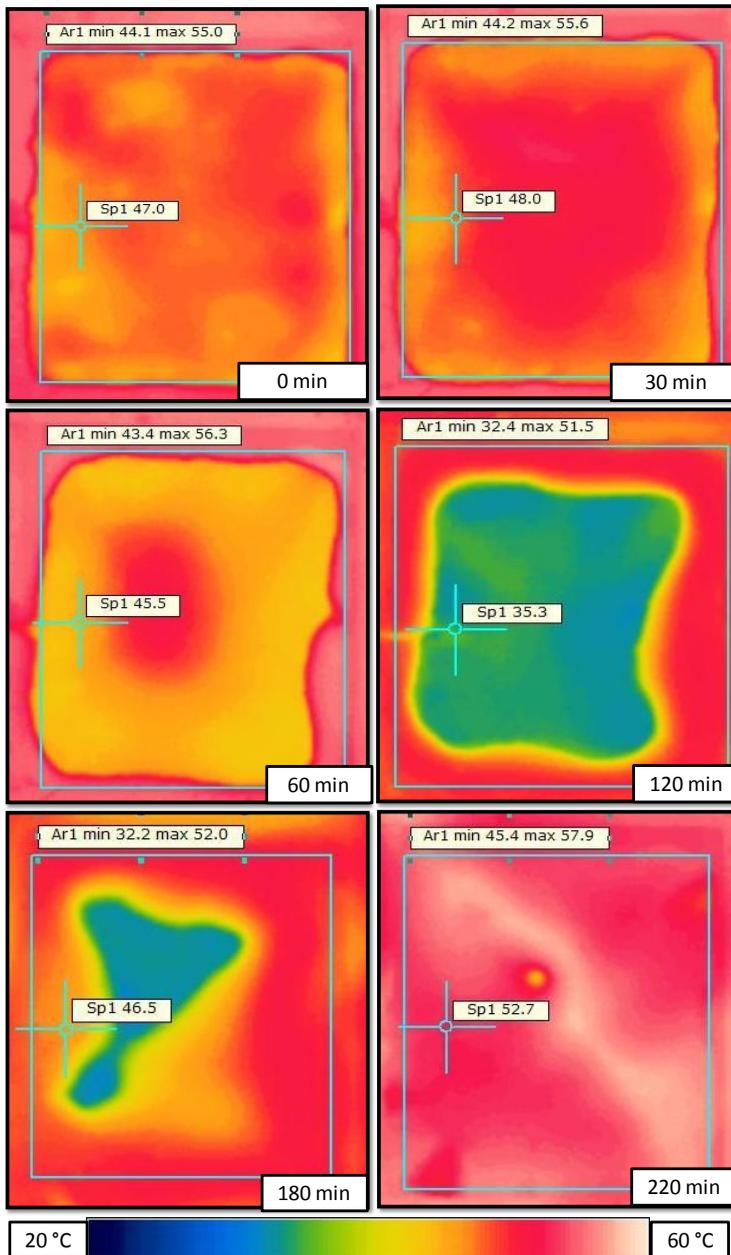
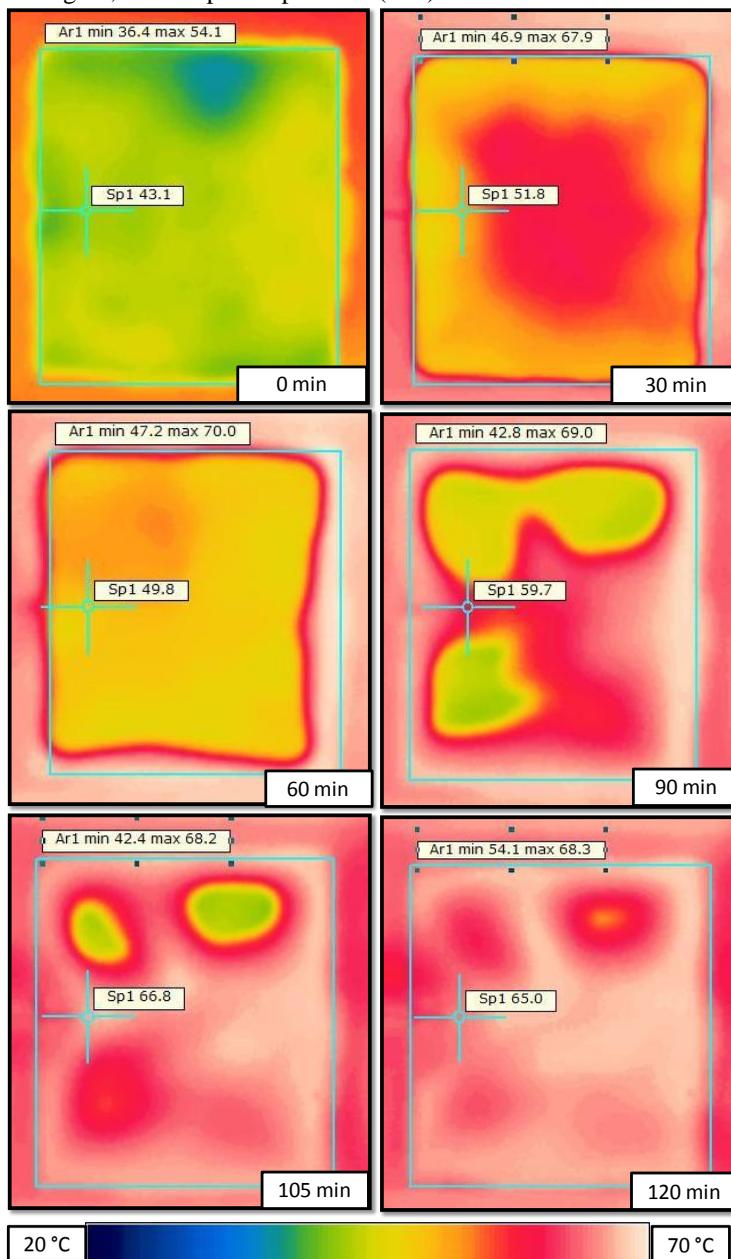


Figura 41 - Termografias das suspensões secadas na chapa a 70 °C durante a secagem; nos tempos respectivos (min).



Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os resultados dos parâmetros de ajuste dos modelos de Midilli, Page, e do modelo de duas fases aos dados experimentais de secagem por condução, sem/com a presença de exaustão, respectivamente. O parâmetro n do modelo de Page e Midilli, apesar de empírico, tem sido relacionado com as condições do processo, como a velocidade, temperatura do ar de secagem e o teor de umidade inicial do material sendo secado (AZZOUZ et al., 2002). Maiores valores da constante n foram observados nas amostras secadas a temperaturas mais elevadas, quando a convecção do ar não era forçada. Para as amostras que foram secadas com convecção forçada, não foi observada mudança do parâmetro n com a mudança de temperatura de secagem. Prates (2010) estudou a secagem, em diferentes temperaturas (33, 38 e 43 °C), de filmes de amido de fruta-do-lobo elaborados por casting e ajustou o modelo de Page aos dados experimentais. O autor não verificou nenhuma correlação do parâmetro n com o aumento de temperatura. O parâmetro k é um indicativo do comportamento da taxa de secagem, relacionado à transferência de umidade do material para o ar de secagem (KARATHANOS e BELESSIOTIS, 1999). Os maiores valores da constante k foram obtidos para as amostras secadas a temperaturas mais elevadas. Prates (2010), no mesmo trabalho citado no parágrafo anterior, verificou que com o aumento da temperatura de secagem houve incremento do parâmetro k . Saini et al. (2012) estudaram a cinética de secagem de filmes de amido de batata doce nas temperaturas de 45, 50, 55 e 60 °C e verificaram que a secagem se deu em um período a taxa decrescente. Além disso, os autores ajustaram o modelo de Page aos dados experimentais e a variação da constante k com a temperatura foi representada de modo satisfatório por uma equação do tipo Arrhenius.

Quando o parâmetro k foi comparado entre suspensões secadas com e sem convecção forçada observou-se que a convecção forçada aumentou a taxa de secagem e por isso o parâmetro k também sofreu incremento.

A umidade crítica de secagem não variou significativamente com a temperatura utilizada, para a secagem sem exaustão de ar. Os resultados de umidade crítica variaram entre 83 e 86% para o processo sem exaustão de ar. Os resultados de umidade crítica variaram entre 81 e 87% para o processo com exaustão de ar.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos ajustados às cinéticas de secagem de suspensões de amido-fibras-glicerol, secadas por condução sem ar forçado (se exaustão).

MIDILLI				
Parâmetros/Temperatura	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
a	0,999	0,986	0,960	0,978
b	$2,22 \cdot 10^{-14}$	$-4,32 \cdot 10^{-03}$	$2,21 \cdot 10^{-10}$	$4,25 \cdot 10^{-13}$
k	$5,10 \cdot 10^{-04}$	$-2,37 \cdot 10^{-03}$	$1,39 \cdot 10^{-03}$	$2,85 \cdot 10^{-03}$
n	1,3480	1,1665	1,6173	1,6537
R ²	0,9983	0,9995	0,9975	0,9992
PAGE				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
k	0,0005	0,0013	0,0023	0,0036
n	1,3460	1,4403	1,5043	1,5910
R ²	0,9983	0,9953	0,9950	0,9973
FASE LINEAR				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
dm/dt (gw gss ⁻¹ min ⁻¹)	-0,049	-0,108	-0,197	-0,351
b (gw/ gss)	18,499	18,589	18,686	19,571
tempo linear (min)	267	120	67	43
R ²	0,9987	0,9990	0,9990	0,9991
FASE EXPONENCIAL				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
c0	5,608	5,794	5,404	4,784
c1	-26,136	-26,899	-27,640	-37,172
c2	77,669	78,744	76,444	151,739
c3	-174,697	-167,040	-140,229	-311,674
c4	158,202	144,457	110,061	240,394
d0	-0,049	-0,108	-0,197	-0,3507
d1	0,288	0,629	1,092	2,863
d2	-0,962	-1,994	-3,005	-8,821
d3	1,157	2,292	3,145	9,071
d4	0	0	0	0
Tempo final de secagem (min)	532	250	140	95
R ²	0,999	0,997	0,999	0,998

Tabela 17 - Parâmetros dos modelos ajustados às cinéticas de secagem de suspensões de amido-fibras-glicerol secadas por condução, com ar forçado (exaustão).

MIDILLI				
Parâmetros/Temperatura	40 °C	50°C	60°C	70°C
a	0,988	0,977	0,942	0,976
b	-4,00.10 ⁻⁰⁴	-7,31.10 ⁻⁰⁴	-9,37.10 ⁻⁰⁵	-1,81.10 ⁻⁰³
k	9,00. 10 ⁻⁰⁴	4,98.10 ⁻⁰³	5,43.10 ⁻⁰³	1,04.10 ⁻⁰²
n	1,3393	1,2945	1,3290	1,3817
R ²	0,9993	0,9969	0,9969	0,9983
PAGE				
Parâmetros/Temperatura	40 °C	50°C	60°C	70°C
k	0,0007	0,0055	0,0127	0,0116
n	1,4317	1,3240	1,1350	1,3913
R ²	0,9953	0,9945	0,9900	0,9941
FASE LINEAR				
Parâmetros/Temperatura	40 °C	50°C	60°C	70°C
dm/dt (gw/gss min)	-0,0701	-0,212	-0,230	-0,419
b	19,041	18,771	17,862	18,838
tempo linear (min)	187	58	60	34
R ²	0,9986	0,997	0,999	0,997
FASE EXPONENCIAL				
Parâmetros/Temperatura	40 °C	50°C	60°C	70°C
c0	6,256	6,582	4,107	4,443
c1	-24,288	-29,666	-26,063	-32,883
c2	42,373	73,793	83,397	139,134
c3	-74,853	-115,976	-146,191	-308,988
c4	80,803	77,552	111,006	275,514
d0	-0,070	-0,212	-0,230	-0,419
d1	0,235	1,054	1,469	3,675
d2	-0,581	-2,485	-3,848	-12,981
d3	0,836	2,216	3,885	16,332
d4	0,000	0,000	0,000	0,000
Tempo final de secagem (min)	355	140	113	70
R ²	0,9994	0,9990	0,9990	0,9980

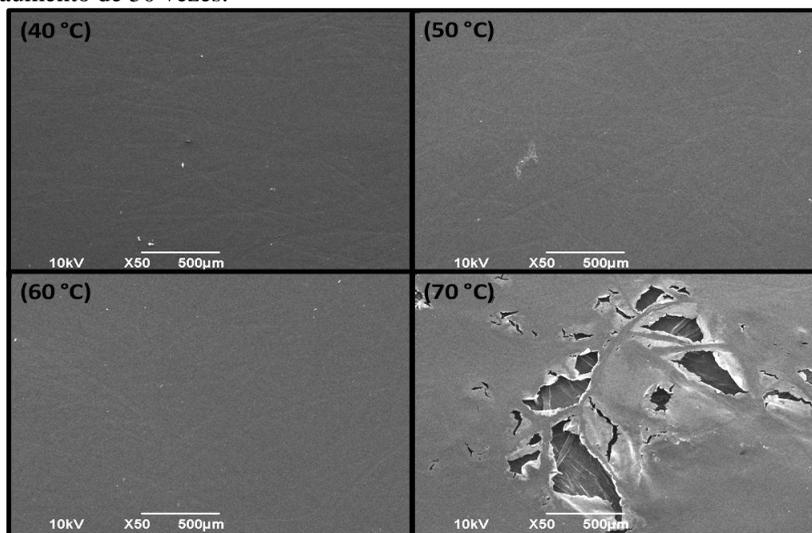
O tempo de secagem total para as amostras secadas sem exaustão variou de 1 h e 30 min a 9 h para filmes secados a 70 e 40 °C, respectivamente. Para as amostras secadas na presença de exaustão o tempo final de secagem variou entre 1 h e 10 min e 6 h para filmes secados a 70 e 40 °C, respectivamente. Em média, as amostras secadas

por condução e com exaustão de ar durante a secagem apresentaram tempo de secagem 1,5 vezes menor que aqueles secados sem exaustão de ar. Esse comportamento ocorre porque a exaustão elimina o vapor saturado da superfície do filme, gerando um maior gradiente de pressão de vapor entre a suspensão e o ambiente, favorecendo a evaporação da água superficial.

Caracterização dos filmes

Foram realizadas imagens, por MEV, dos filmes secados com diferentes temperaturas, que estão apresentadas na Figura 42. As imagens das superfícies dos filmes submetidos à secagem a 40, 50 e 60 °C apresentaram uma superfície lisa e homogênea, porém filmes secados a 70 °C apresentaram graves defeitos e fissuras.

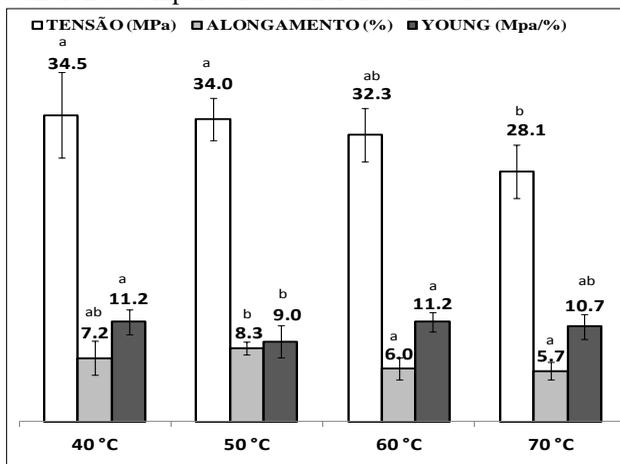
Figura 42 - Microestrutura de filmes secos a 40, 50, 60 e 70 °C com aumento de 50 vezes.



A espessura dos filmes não variou com o aumento de temperatura de secagem. Na Figura 43 são apresentados os resultados do ensaio de tração para os filmes secados por condução, em diferentes temperaturas. A tensão de ruptura e o alongamento na ruptura dos filmes apresentaram uma ligeira tendência à redução com o aumento de temperatura. Na temperatura de 70 °C a tensão de ruptura mostrou, em geral, diferença significativa das demais amostras, resultado associado aos defeitos

visualizados na MEV desses filmes, que ocorrem devido aos altos gradientes de umidade e às tensões mecânicas geradas no interior do filme.

Figura 43 - Resultados dos ensaios de tração realizados para as amostras secadas à diferentes temperaturas e diferentes métodos.



Na Figura 44 são apresentados os resultados de difração de Raios-X dos filmes secados por condução em chapa de aquecimento nas temperaturas de 40 e 60 °C. Os difratogramas mostraram que os filmes secados à temperatura de 40 °C apresentaram maior índice de cristalinidade, conforme a Tabela 18, o que implicou em uma maior tensão de ruptura para esses filmes como verificado anteriormente. Esse comportamento está associado ao maior tempo que as moléculas que compõem a suspensão têm para se reorientar durante a secagem. Rowell et al. (1997) relataram que à medida que a densidade de empacotamento aumenta as regiões cristalinas também aumentam

Na Tabela 18 são apresentados o índice de cristalinidade, 2θ e distância basal obtidos nos difratogramas. Dois picos principais foram encontrados para os filmes, um primeiro entre 16 e 17° e o segundo entre 22 e 23°. Müller et al. (2009b) encontraram valores semelhantes de 2θ quando trabalharam com filmes de amido- glicerol-fibras produzidos por *casting* clássico. Segundo Dufresne e Vignon (1998), o primeiro pico em torno de 16,6 ° pode ocorrer porque a orientação das fibras provoca o processo de cristalização da amilose. O segundo pico

encontrado é típico da cristalinidade da celulose (MA et al. 2005, MÜLLER et al. 2009b).

Conforme o esperado, os filmes que secaram mais rapidamente (60 °C) apresentaram resultados de distância basal superiores que aqueles que secaram de maneira mais lenta. Esses resultados indicam que o tempo de secagem influencia no espaçamento entre as moléculas formadoras do filme.

Figura 44 - Difração de Raios-X das amostras secadas por condução em diferentes temperaturas, C40 = temperatura de secagem de 40 °C e C60 = temperatura da chapa de secagem de 60 °C.

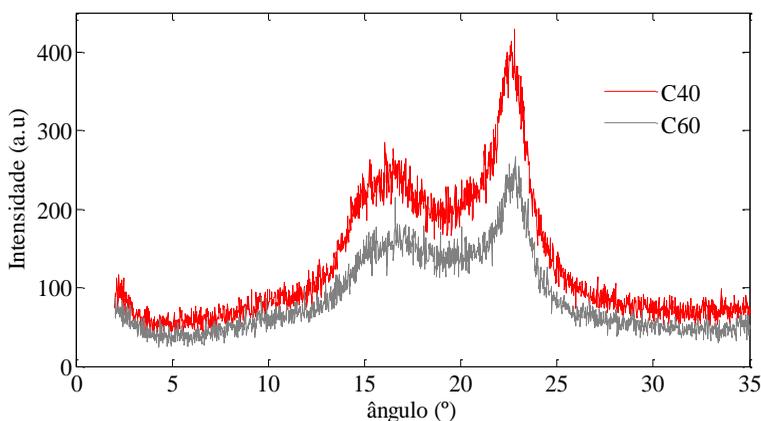


Tabela 18 - Índice de cristalinidade de 2θ para as amostras secadas por diferentes temperaturas.

Temperatura de secagem	I _{cr} (%)	Picos (2θ)	d_{001} (Å)
40 °C	69,86	16,07; 22,79	5,16; 3,90
60 °C	67,79	16,59; 22,83	5,38; 3,94

Pode-se concluir com este capítulo que a filmes elaborados com *gap* de 1,0 e 2,0 mm apresentam-se muito finos e próprios para o estudo de revestimentos. Para o estudo de filmes o ideal é espalhar as suspensões de estudo com *gap* mínimo de 3,0 mm. A temperatura máxima a ser utilizada no suporte de condução de calor é de 60 °C para não gerar defeitos nos filmes, resultando em tempos de secagem de 2 h e 20 min. A cinética de secagem e as imagens termográficas mostraram que na secagem por condução ocorreu primeiramente uma fase à taxa de secagem constante e depois uma fase à taxa de secagem decrescente.

CAPÍTULO 5

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SECAGEM E DA UMIDADE RELATIVA DE CONDICIONAMENTO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO-FIBRAS-GLICEROL ELABORADOS POR TAPE-CASTING.

5.1 INTRODUÇÃO

Durante o processamento e o condicionamento de filmes hidrofílicos, como os de amido, a estrutura pode sofrer modificações devido à absorção de água pela matriz constituinte do filme. Esse é um inconveniente associado a esse tipo de material, pois ele sofre mudanças nas suas propriedades mecânicas e de barreira com a sorção de umidade. A água atua como plastificante e torna os filmes sensíveis às mudanças de umidade relativa e temperatura durante o armazenamento (GONTARD et al. 1993, MÜLLER et al. 2009b). O aumento de umidade nos filmes de amido torna-os instáveis, uma vez que o aumento da mobilidade molecular das cadeias provoca mudanças na cristalinidade e na temperatura de transição vítrea (VAN SOEST et al. 1996 e STADING et al. 2001). Na temperatura de transição vítrea há um aumento na mobilidade de segmentos de cadeias de polímeros amorfos ou semicristalinos. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do polímero, como densidade, calor específico, módulos mecânicos, entre outras. Uma maneira de verificar as mudanças estruturais consequentes da mudança de Tg dos compósitos de amido é utilizando a técnica de DSC.

A celulose é um polímero natural, com uma longa cadeia molecular, que consiste em apenas uma unidade de repetição, glicose, e que ocorrem no estado cristalino (HAGENMAIER e SHAW, 1990). Vários estudos (MÜLLER et al. 2009a, CURVELO et al. 2001, DUFRESNE e VIGNON 1998, FUNKE et al. 1998 e WOLLERDORFER e BADER, 1998 entre outros) têm demonstrado as aplicações de fibras de celulose como reforço mecânico em matrizes termoplásticas. De acordo com Dufresne e Vignon (1998), a resistência à água de filmes à base de amido pode ser melhorada pela adição de uma pequena quantidade de fibras de celulose comercial (15 % p/p). Porém, poucos autores mostram a estabilidade que as fibras proporcionam à matriz polimérica em relação às mudanças de UR de condicionamento (ANGLÈS e DUFRESNE, 2000; MÜLLER et al., 2009b).

O padrão de escoamento e as propriedades do ar de secagem ou as especificidades de outro meio de fornecimento de calor adotado são os principais fatores que determinam as condições de secagem. Entretanto, a transferência de calor e de massa entre o produto e o ar de secagem é um fenômeno comum a qualquer processo de secagem (KEEY, 1972.). A aplicação contínua ou intermitente da radiação de infravermelho tem se mostrado bastante promissora, tanto no que diz respeito à redução do tempo de secagem, e ao consumo de energia, quanto à garantia de uma degradação mínima da qualidade do produto. A alta densidade de potência aplicada ao produto pode diminuir o tempo de secagem, mas pode causar danos ao material, principalmente na sua superfície. Uma consideração importante é a máxima temperatura atingida, que deve ser segura para o produto submetido ao processo de secagem. As vantagens técnicas e econômicas do aquecimento infravermelho só se justificam se foram acompanhadas por uma melhoria de qualidade do produto final (SANTOS, 2009).

Trabalhos anteriores demonstraram o interesse da utilização de combinações de aquecimento convectivo com aquecimento por infravermelho para a secagem de insumos, visando reduzir os tempos de secagem. A necessidade de controlar a radiação infravermelha para evitar danos ao produto durante a secagem também foi apontada (ALLANIC et al, 2006). Allanic et al. (2006) estudaram a otimização do processo de secagem de um filme fino de polivinil (álcool) através da secagem por infravermelho e convectiva à temperatura do ar de secagem a 35 °C. Esses autores verificaram através de análise microscópica (AFM e MEV) que a superfície dos filmes secos por convecção forçada de ar e por radiação infravermelha apresentou alta rugosidade e fissuras, principalmente quando os filmes foram secados pelo método de infravermelho, o contrário do que ocorreu aos filmes secados à temperatura ambiente. Os autores atribuíram esses resultados de deterioração da superfície aos fortes gradientes de umidade e às tensões mecânicas geradas no interior do filme.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência do método de fornecimento de calor para a secagem, por infravermelho, condução e os métodos combinados nas cinéticas de secagem e nas propriedades finais dos filmes. Em uma segunda parte desse capítulo objetivou verificar a influência da UR de condicionamento dos filmes secados por infravermelho na tensão de 200 V e por condução a 60 °C nas propriedades estruturais e mecânicas da matriz polimérica de amido-glicerol-fibras de celulose.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

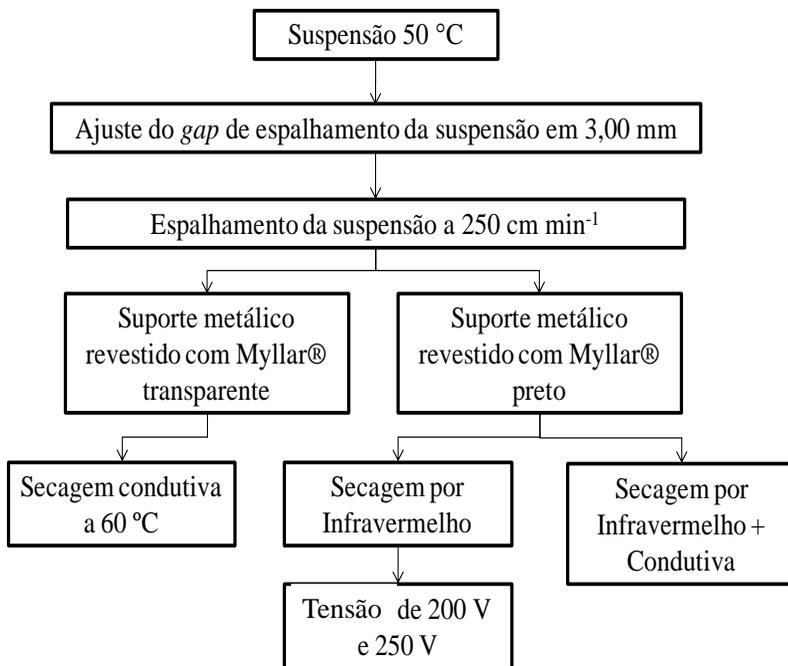
5.2.1 Matéria-Prima

A matéria prima utilizada foi a mesma citada no item 3.2.1.

5.2.2 Elaboração dos Filmes

A gelatinização da suspensão foi realizada conforme mostrado no item 2.2.3 do Capítulo 2. Além disso, a suspensão foi resfriada a 50 °C antes de ser espalhada. Todos os filmes estudados nesta etapa foram elaborados pela técnica de *tape-casting*, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 45. Todas as suspensões foram espalhadas com abertura de *doctor-blade* de 3,0 mm e velocidade de espalhamento de 250 cm min⁻¹.

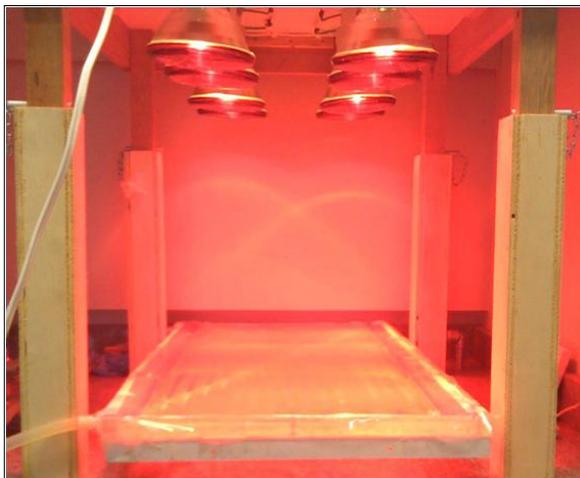
Figura 45 - Fluxograma representativo da preparação e secagem dos filmes estudados neste capítulo.



Dados da secagem por condução a 60 °C obtidos no Capítulo 4 foram utilizados como zona segura de secagem por condução. Essa secagem foi comparada à realizada por radiação infravermelha e pela combinação dos dois modos de transferência de calor.

Uma bancada com 8 luzes de infravermelho (Philips, 150 watts/lâmpada) foi construída no laboratório PROFI, UFSC. Essa bancada foi colocada sobre o suporte de espalhamento a uma distância de 40 cm de altura (Figura 46). O sistema com as lâmpadas foi alimentado eletricamente por um regulador de tensão e regulado a 200 e 250 V, de modo a variar a potência incidente sobre o filme. Transdutores de fluxo de calor foram utilizados para verificar a quantidade máxima de calor que chegava pelas lâmpadas nas amostras, com o que se verificou que quando a tensão foi ajustada para 200 V o fluxo foi de $42,3 \text{ W m}^{-2}$ e para 250 V o fluxo foi de $67,7 \text{ W m}^{-2}$. O terceiro procedimento de secagem foi a combinação dos métodos de condução e radiação com o aquecimento da chapa de condução em 60 °C e a tensão da fonte de alimentação do banco de lâmpadas de infravermelho em 200 V.

Figura 46 - Bancada de lâmpadas de infravermelho para a secagem das suspensões.



O suporte de espalhamento da suspensão utilizado foi o mesmo mostrado no Capítulo 4. No entanto, para secagem por infravermelho a placa de alumínio (80 cm x 40 cm) foi coberta com filme de Mylar®

pintado com uma tinta preta resistente a altas temperaturas para garantir que a suspensão absorveria todo ou a maior parte do calor emitido pelas lâmpadas de infravermelho (emissividade = 1). O *doctor-blade* utilizado possuía 30 cm de largura, com o reservatório de suspensão com inclinação de 45 °, acoplado a um motor que permitiu o espalhamento da suspensão com velocidades controladas.

Cinética de Secagem

A cinética de secagem foi realizada conforme descrito no item 5.2.3 do Capítulo 5. Para obter os dados de secagem por infravermelho, a chapa de 15 x 15 cm foi coberta com Myllar® pintado com tinta preta, conforme realizado nos experimentos para obter os filmes. O tratamento dos dados foi realizado pela ferramenta *Smoothing Spline* do Matlab®.

5.2.3. Caracterização dos filmes

Espessura e Massa específica

As medidas de espessura e massa específica foram realizadas conforme descritas no item 4.2.4 do Capítulo 4. Essas medidas foram realizadas para de filmes elaborados por condução a 60 °C e por radiação infravermelha (fonte de alimentação do banco de infravermelho em 200 V e 250 V), conforme descrito no item 4.2.4 do Capítulo 4.

Difração de Raios-X

Foram realizados difratogramas das amostras secadas por condução 60 °C e também para a amostra secada por infravermelho (IV200), conforme descrito no item 4.2.4 do Capítulo 4.

Isotermas de Sorção de Umidade dos Filmes

As isotermas de sorção de água dos filmes secados por condução a 60 °C e por radiação infravermelha (200 V) foram determinadas pelo método estático em dessecadores. Os filmes foram desidratados em dessecador com pentóxido de fósforo por 20 dias, à temperatura ambiente. Após este período, amostras de aproximadamente 0,3 g foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AY 220, $\pm 0,0001$ g) e colocadas em recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 19). Estes recipientes foram colocados em estufa com temperatura de 25 °C. Após oito dias, com o equilíbrio alcançado, as umidades das amostras foram determinadas em estufa a 105 °C por 24 horas.

Tabela 19 - Atividade de água de soluções salinas saturadas

Solução salina saturada	Atividade de água
Cloreto de lítio	0,116
Cloreto de magnésio	0,327
Carbonato de Potássio	0,438
Nitrato de magnésio	0,529
Nitrato de sódio	0,645
Cloreto de sódio	0,753
Sulfato de amônio	0,810
Cloreto de potássio	0,843
Cloreto de bário	0,903

Os dados experimentais foram representados matematicamente pelo modelo de GAB (Guggenheim - Anderson - de Boer) apresentado na Equação 19 a seguir:

$$X_{eq} = \frac{kCX_0a_w}{(1-ka_w)(1-ka_w+Cka_w)} \quad (19)$$

em que X_{eq} é a umidade de equilíbrio, k é a constante de GAB relacionada à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada, C é a constante relacionada à energia de interação das moléculas na monocamada e X_0 é a umidade na monocamada. A determinação dos parâmetros do modelo da equação 19 foi realizada por regressão não-linear usando o método Quasi-Newton, através do programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

Propriedades térmicas - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras de filmes de amido-glicerol-fibras, secados por condução a 60 °C e por radiação infravermelha de 200 V, foram cortadas e condicionadas em câmaras com diferentes umidades relativas controladas a 0, 11, 33, 43, 54, 64, 75, 81, 84 e 90 % durante dois dias a 25 °C, com a finalidade de observar se o método de secagem influencia nas propriedades térmicas dos filmes após o condicionamento. Após condicionamento as amostras de 7 mg ± 1 mg foram fechadas em cápsulas de alumínio e analisadas em DSC Perkin-Elmer, Jade (Massachusetts, USA) previamente calibrado com Índio e Zinco, utilizando-se gás de arraste N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹. Os termogramas dos materiais foram obtidos em uma faixa de temperatura de -50 a 200°C, com velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Os resultados foram analisados no *software Pyris DSC*, onde mudanças de

primeira ordem foram calculadas pela variação de entalpia utilizando-se a integração da área do pico. Mudanças de segunda ordem, como a temperatura de transição vítrea (T_g), foram detectadas quando ocorria descontinuidade da linha base (mudança de calor específico na amostra) e determinadas pela interseção da reta que extrapola a linha base com outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de filmes elaborados por condução a 60 °C e radiação por infravermelho (200 e 250 V) foram realizadas conforme descrito no item 4.2.4 do Capítulo 4.

As amostras secadas por Condução a 60 °C e por infravermelho usando alimentação de 200 V foram também avaliadas, depois de condicionadas em umidades relativas de 0, 11, 33, 45, 53, 64, 75, 81, 84 e 90 %. Os ensaios de tração foram realizados conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.2.5.

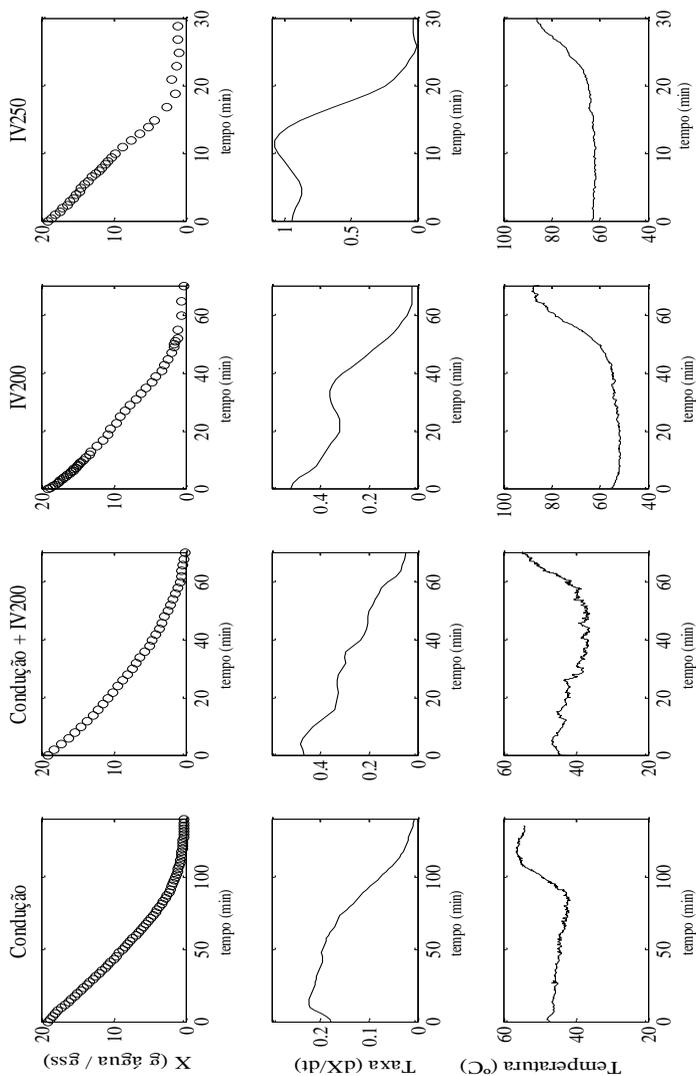
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Cinética de Secagem

A secagem foi realizada utilizando o fornecimento de calor por condução, por radiação infravermelha e pela combinação dos métodos. Na primeira linha da Figura 47 são apresentados os dados de teor de umidade em função do tempo de secagem (curva de secagem), na segunda linha apresentaram-se os resultados de taxa de secagem obtidos pela derivação do ajuste realizado pela função *Smoothing Spline* (Matlab[®]) e na terceira linha a temperatura de um dos termopares que foi inserido entre a folha de Mylar[®] e a amostra.

A principal diferença observada entre a secagem condutiva e por radiação infravermelha foi no formato da curva de secagem. Filmes secados por infravermelho apresentaram dois períodos de secagem, com taxa decrescente. Enquanto que os filmes secados apenas por condução apresentaram três períodos, um curto período de ajuste de temperatura, um segundo período com taxa constante e um último período com taxa decrescente. Esse comportamento pode ocorrer porque o calor por radiação infravermelha chega à suspensão pela superfície e por isso a água na superfície sai mais facilmente que na condução, onde o calor chega primeiramente nas moléculas de água em contato com a placa e precisa difundir até a superfície para evaporar. Os filmes secados por infravermelho apresentaram taxa de secagem superior aos secados por condução, devido à temperatura de secagem resultante ser mais alta, como visto nas curvas obtidas pelos termopares. Quando a tensão utilizada foi de 200 V a temperatura da suspensão ficou em torno de 55 °C, até entrar no segundo período à taxa decrescente, quando a temperatura subiu gradativamente e atingiu 80 °C, com tempo final de secagem em 70 min. Na secagem com tensão de 250 V observou-se que a suspensão manteve-se com temperatura em torno de 63 °C e no final aumentou para 85 °C, com tempo final de secagem em 30 min. Nos processos de secagem para os quais se utilizou radiação infravermelha e condução, observou-se apenas um período à taxa decrescente e tempo de secagem igual ao apresentado quando a suspensão foi secada apenas pelo infravermelho na mesma potência. O suporte de condução acabou resfriando a amostra e por isso não estimulou a redução do tempo de secagem, razão pela qual não foram investigadas as propriedades desses filmes.

Figura 47 - Resultados da cinética de secagem realizada pelos diferentes métodos de secagem (Condução com suporte aquecido a 60°C, Condução com suporte aquecido a 60°C, em combinação com aquecimento com infravermelho, usando a voltagem de alimentação em 200 Volts).



5.3.2. Caracterização dos filmes

Espessura, massa específica propriedades mecânicas dos filmes

Os filmes foram elaborados sempre com a mesma composição e com espessura do espalhador fixada em 3,0 mm, conforme descrito no início deste capítulo. As espessuras desses filmes, desidratados pelos diferentes métodos de secagem, não apresentaram diferenças significativas entre si ($p < 0,05$), como apresentado na Tabela 20.

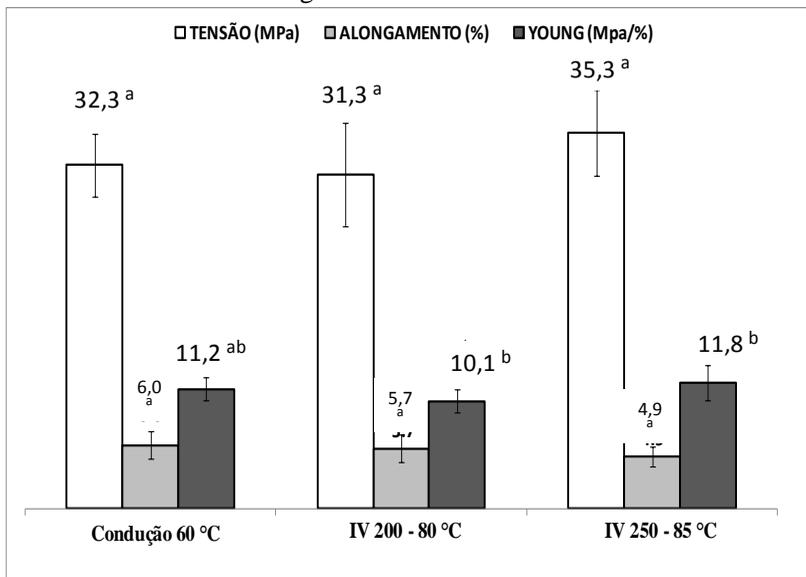
Na Tabela 20 também são apresentados os resultados das massas específicas dos filmes secados pelos diferentes métodos. Os resultados foram iguais estatisticamente ($p < 0,05$). Romera et al. (2011), estudaram as propriedades de filmes de amido-glicerol-fibras branqueadas, preparados por *casting* clássico, com as mesmas concentrações de amido-glicerol-fibras e secados em estufa. Eles encontraram valores de massa específica de $1,25 \pm 0,04 \text{ g cm}^{-3}$ para filmes com espessura de 138 μm . Esperava-se que filmes secados mais rapidamente apresentassem massa específicas menores, mas esse comportamento não foi observado.

Tabela 20 - Massa específica das amostras secadas por diferentes métodos

Amostra	Espessura (μm)	Massa específica (g cm^{-3})
C60	125 ± 2^a	$1,025 \pm 0,077^a$
IV200	130 ± 4^a	$1,136 \pm 0,017^a$
IV250	127 ± 3^a	$1,095 \pm 0,098^a$

Na Figura 48 são apresentados os resultados dos ensaios de tração dos filmes secos pelos métodos de secagem por condução e por infravermelho e condicionados por 48 h a UR de 58%. Embora os filmes tenham sido secados por métodos diferentes e apresentem taxas de secagem diferentes, não mostraram propriedades mecânicas significativamente diferentes. No entanto, filmes secados por radiação infravermelha com o banco emissor de radiação alimentado com tensão de 250 V apresentaram tensão de ruptura um pouco superior aos demais o que pode ser associado à estrutura do material secado mais rapidamente.

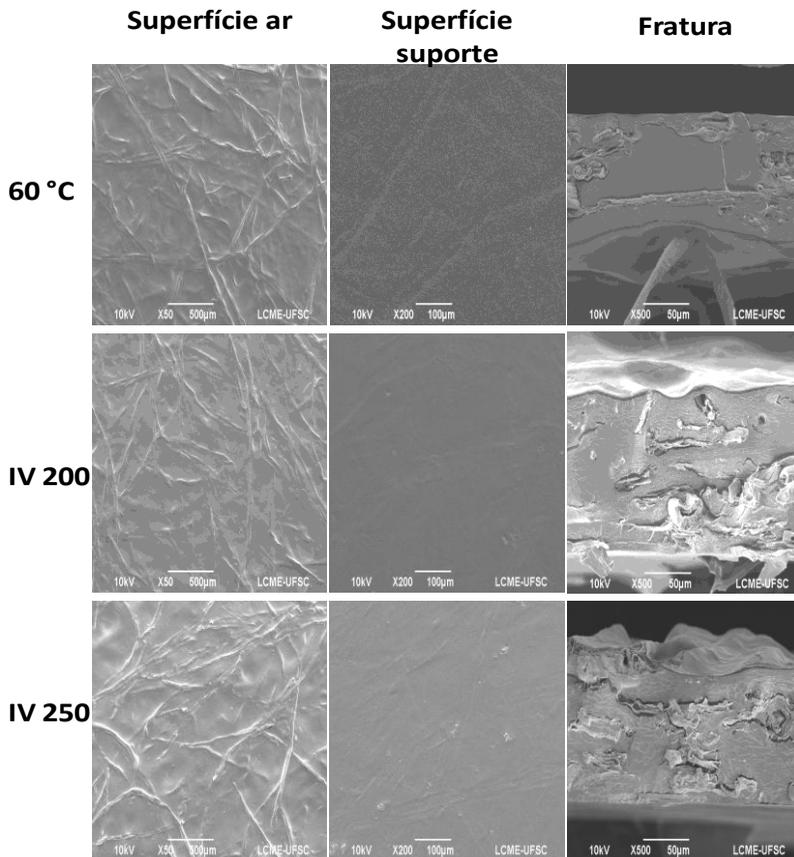
Figura 48 - Resultados do ensaio de tração dos filmes elaborados por diferentes métodos de secagem.



MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 49 são apresentadas as micrografias das amostras secadas por diferentes métodos. Os filmes apresentaram boa homogeneidade, com fibras bem dispersas na matriz de amido. Foram observados pequenos defeitos (bolhas) nas superfícies dos filmes secados por infravermelho (fonte de IV alimentada com 250 V), o que podem estar associados à alta temperatura desse processo, resultados similares aos observados por Allanic (2006). Devido a esse problema, esse método de secagem não foi considerado como uma boa opção de processo. As micrografias das fraturas dos filmes secados pelos diferentes métodos mostraram diferenças. O método de secagem por infravermelho mostrou algumas pequenas fissuras, que parecem um ressecamento da matriz, enquanto que as fraturas dos filmes secados por condução a 60 °C mostraram-se mais lisas (na parte do amido) e sem defeitos.

Figura 49 - Micrografias das amostras secadas pelos diferentes métodos. Nas diferentes linhas estão as micrografias dos filmes secados por condução a 60 °C, por infravermelho (alimentação com 200 Volts) e por infravermelho (alimentação com 250 Volts). Nas colunas as micrografias estão separadas por superfície em contato com o ar de secagem (50 x), superfície em contato com o suporte (200 x) e fratura (500 x).



Isotermas de sorção de umidade

Os resultados das isotermas de sorção de umidade dos filmes de amido-fibras-glicerol elaborados por *tape-casting* e secados à temperatura de 60 °C e por radiação infravermelha (alimentação com 200 V) são apresentados na Figura 50. As isotermas de sorção de umidade foram do tipo sigmoidal, comportamento característico de

materiais hidrofílicos. O modelo de GAB foi ajustado aos dados experimentais com R^2 superior a 0,997. Os parâmetros encontrados estão na Tabela 21 e foram muito semelhantes para os filmes desidratados pelos diferentes métodos de secagem, resultados semelhantes aos encontrados por Tápia-Blácido et al. (2013) para filmes de amido de amaranto-glicerol elaborados por *casting*, secados por convecção a 30 e 40 °C. O excelente desempenho do modelo de GAB para filmes à base de amido tem sido verificado por outros autores (MALI, 2002; MALI et al, 2005; LAROTONDA et al, 2005; GODBILLOT et al, 2006; MÜLLER et al, 2008, TAPIA-BLÁCIDO et al. 2013).

Figura 50 - Isotermas de sorção de umidade - Ajuste de GAB aos dados experimentais de umidade de equilíbrio *versus* a_w dos filmes secados a 60 °C por condução e por radiação infravermelha.

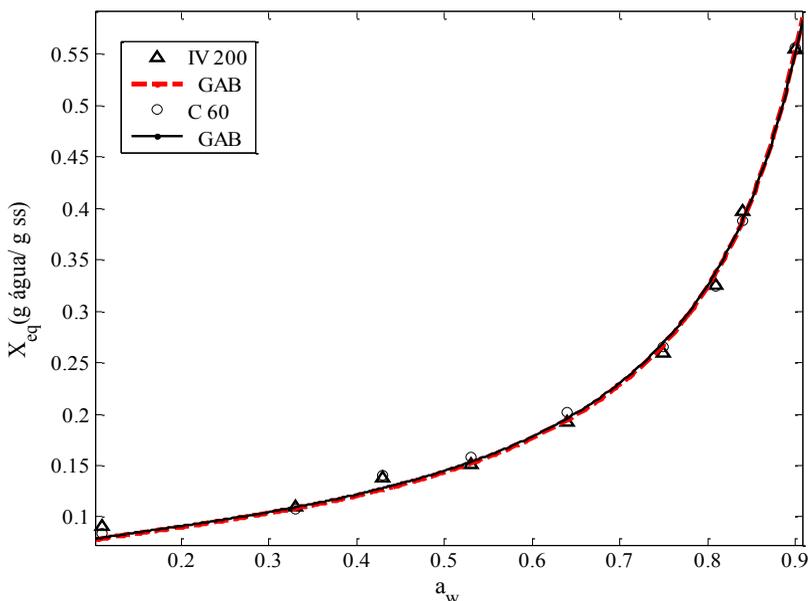


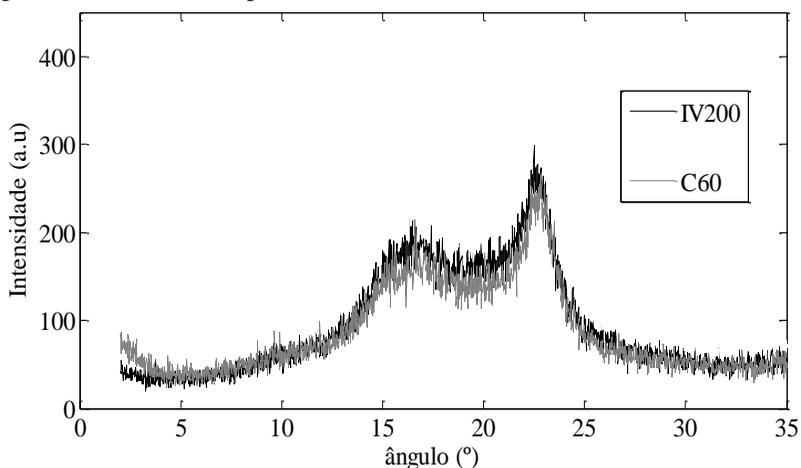
Tabela 21 - Parâmetros do ajuste de GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção dos filmes secados por diferentes métodos.

Amostra/Parâmetros	X_0	k	C
C60	0,0762	0,9576	125,6
IV200	0,0753	0,9600	130,6

Cristalinidade dos filmes, determinada por Difração de Raios-X

Na Figura 51 são apresentados os resultados de difração de Raios-X dos filmes secados a temperatura de 60 °C por condução e por infravermelho (alimentação de 200 V). Os difratogramas mostraram que os diferentes processos de secagem avaliados não influenciaram na cristalinidade dos materiais.

Figura 51 - Resultados de difração de raios-X para filmes de amido-glicerol-fibras secados pelos diferentes métodos.



Na Tabela 22 são apresentados o índice de cristalinidade e 2θ observados nos difratogramas. Dois picos principais foram encontrados para os diferentes métodos de secagem, um primeiro entre 16 e 17° e o segundo entre 22 e 23°. Müller et al. (2009b) encontraram valores semelhantes de 2θ quando trabalharam com filmes de amido-fibras-glicerol. Segundo Dufresne e Vignon (1998) o primeiro pico em torno de 16,6° pode ocorrer porque a orientação das fibras provoca o processo de cristalização da amilose. O segundo pico encontrado é típico da cristalinidade da celulose (MA et al. 2005, MÜLLER et al. 2009b, MORAES et al. 2012). Mahecha (2012) determinou o índice de cristalinidade de filmes similares através da intensidade dos picos de celulose microcristalina obtidos por difração de raios-X. Foram verificados três picos característicos de materiais lignocelulósicas em 2θ , iguais a 15,16°, 22,30° e 34,40°.

No presente trabalho, o índice de cristalinidade das amostras secadas por infravermelho foi 5% menor que aquelas secadas por

condução à temperatura de 60 °C. Esse menor índice de cristalinidade pode estar relacionado ao menor tempo de secagem e consequentemente menor tempo de reorganização das moléculas na matriz. Os resultados de distância basal foram maiores para os filmes secados por IV, esse comportamento está associado ao tempo de secagem reduzido para esses filmes que gera um maior distanciamento entre as moléculas devido ao menor tempo de reorganização da amilose.

Tabela 22 - Índice de cristalinidade, 2θ e distância basal para as amostras secadas pelos diferentes métodos e condições.

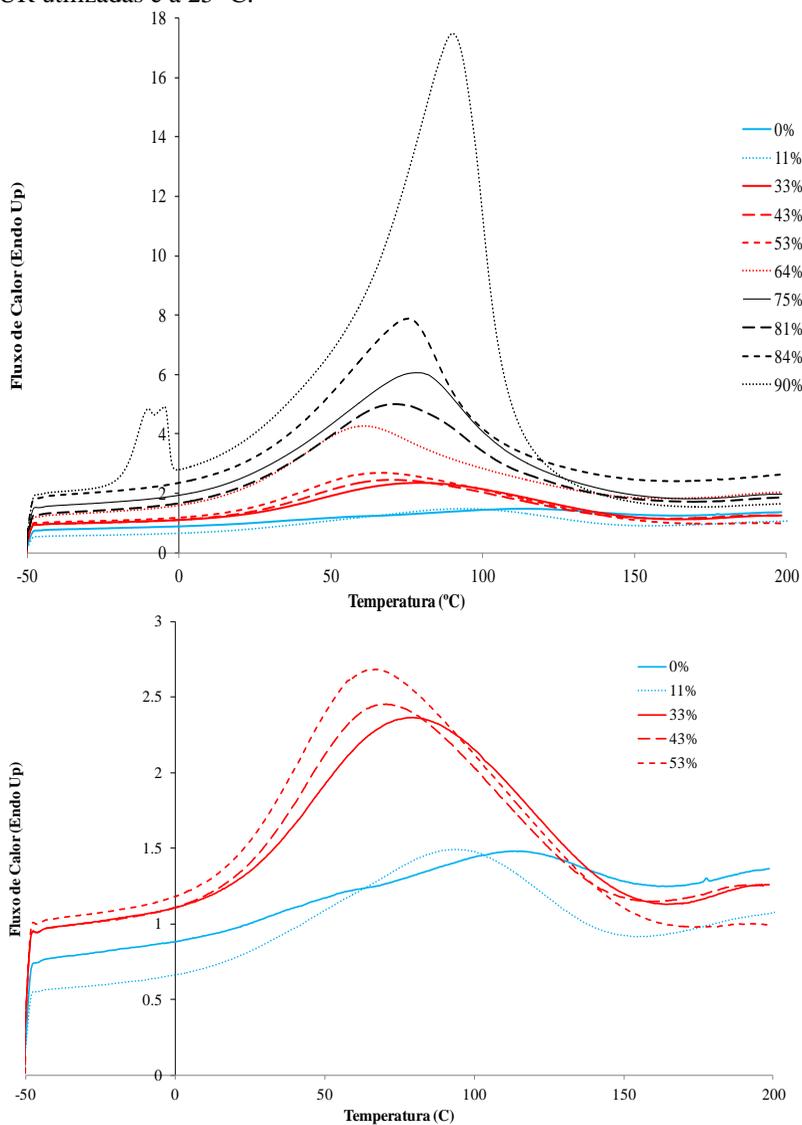
Processo de secagem	I _{cr} (%)	Picos (2θ)	d_{001} (Å)
C60	67,79	16,59; 22,83	5,34; 3,89
IV200	63,54	16,47; 22,51	5,38; 3,94

Propriedades térmicas determinadas por calorimetria exploratória de varredura (DSC)

Na Figura 52.a são apresentadas as curvas de DSC para os filmes de amido-glicerol-fibras secados por condução a 60 °C e condicionados a diferentes UR. Na Figura 52.b a ampliação de escala dos termogramas de DSC de filmes condicionados nas menores UR utilizadas.

As análises de DSC foram realizadas para as fibras condicionadas a 0% e 90% de UR e para os filmes secados por condução a 60 °C e por IV com alimentação do banco emissor de radiação IV com tensão elétrica de 200 Volts. As curvas de DSC para os filmes preparados pelos dois processos apresentaram o mesmo comportamento, razão pela qual se apresenta uma discussão baseada nas curvas obtidas para filmes secados por condução a 60 °C. Stading et al. (2001) estudaram a estrutura de filmes de amido secados em condições diferentes e descobriram que a UR do ar durante a secagem e formação do filme afeta a distribuição do tamanho dos poros e a homogeneidade da matriz. Além disso, os autores estudaram filmes secados à UR de 50% e, subsequentemente, condicionada à uma UR diferente. Eles observaram que estes filmes exibiam uma estrutura reversível, isto é, quando as películas foram secadas em UR = 50%, e condicionadas à UR = 35%, suas estruturas foram semelhantes às das películas secadas à UR = 35%. Na Tabela 23 são apresentados os resultados das análises das curvas obtidas por DSC para as fibras e para os compósitos secados pelos diferentes métodos.

Figura 52 - a) DSC dos filmes condicionados a diferentes umidades relativas, b) Ampliação de escala da Figura 52 a, nas menores condições de UR utilizadas e a 25 °C.



As análises térmicas das fibras celulósicas foram realizadas na faixa de temperatura de -50 a 200 °C, na taxa de 5 °C min^{-1} , para fibras condicionadas a 0 e 90% de UR. Para as condicionadas a 90% de UR, observou-se um pico endotérmico largo, situado a aproximadamente 42 °C, enquanto para as fibras condicionadas em UR=0%, esse pico foi observado para temperatura próxima a 56 °C. A redução dessa temperatura está relacionada ao aumento da mobilidade molecular que a água proporciona às fibras. Outros autores verificaram esse pico endotérmico quando avaliaram outros tipos de fibras contendo grande quantidade de celulose (SHEIBE, 2012, HATAKEYAMA et al. 2000, POPESCU et al. 2011). Esse pico é atribuído à desidratação das fibras, que provoca a alteração estrutural das cadeias de celulose amorfa, com dessorção de água. Popescu et al. (2011) estudaram polpas de fibra *kraft* e observaram um largo pico endotérmico no intervalo de temperatura de 60 a 160 °C.

Nas mesmas condições de análise, os filmes compósitos condicionados sob diferentes UR foram analisados por DSC. Quando a UR variou de 0 a 43% os filmes apresentaram uma temperatura de transição vítrea da fase amorfa decrescente, comportamento explicado pelo aumento da mobilidade molecular provocado pela maior quantidade de água na matriz. Anglès e Dufresne (2000) verificaram o mesmo comportamento para filmes de amido plastificados com glicerol. Os autores relataram que a matriz de amido-glicerol-água deve ser considerada heterogênea, com domínios ricos em glicerol e domínios ricos em amilopectina. Os autores atribuíram essa T_g à fase rica em amilopectina. Acima de 43% de UR não se observou nenhuma temperatura de transição vítrea, mesmo comportamento verificado por Anglès e Dufresne (2000) para filmes de amido-glicerol-*whiskers tunicin* condicionados em diferentes UR.

Nos filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados nesse trabalho foi verificado um pico endotérmico, com temperatura de pico e entalpia dependentes da UR de condicionamento, conforme mostrado na Tabela 23. Como mencionado anteriormente, a temperatura do pico endotérmico encontrado para fibras variou entre 42 °C e 56 °C. Para os filmes compósitos secados por condução a 60 °C a temperatura do pico endotérmico variou entre 61 °C e 114 °C, enquanto para os filmes secados por IV ela variou entre 63 °C e 108 °C, para amostras condicionadas em UR de 90% e de 0%, respectivamente. Fibras celulósicas e amido apresentam similaridade estrutural (FOLLAIN et al, 2006; MA et al, 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; CURVELO et al, 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998). Essa similaridade

pode formar uma rede “miscível” entre os componentes formadores do compósito estudado. Nesse caso o pico de retrogradação do amido e o de desidratação das fibras fazem com que o pico endotérmico encontrado aconteça em uma temperatura intermediária à encontrada quando os compostos são analisados individualmente. O pico endotérmico ocorre porque há uma reorganização da matriz com expulsão de água associada à matriz por diferentes formas.

Tabela 23 - Influência da UR de condicionamento nos resultados da análise das curvas de DSC dos filmes de amido-fibras-glicerol processados por *tape-casting* e secados a temperatura de 60 °C.

Fibras				
UR (%)		T _g (°C)	T _{endo} (°C)	ΔH (J/g)
0		-	55,82	143,40
90		-	42,36	249,55
Filmes secados por condução a 60 °C				
UR (%)	umidade (g água/gss)	T _g (°C)	T _{endo} (°C)	ΔH (J/g)
0	0,0000	18,74	113,32	21,03
11	0,0836	15,24	94,49	66,69
33	0,1076	-7,99	79,72	156,62
43	0,1411	-9,09	70,63	190,39
53	0,1581	-	67,21	260,62
64	0,2013	-	60,93	266,98
75	0,2650	-	78,14	370,11
81	0,3247	-	70,91	350,32
84	0,3884	-	75,87	404,00
90	0,5558	-	90,34	662,18
Filmes secados por radiação infravermelha na tensão de 200 V				
UR (%)	umidade (g água/gss)	T _g (°C)	T _{endo} (°C)	ΔH (J/g)
0%	0,0000	24,31	107,75	24,55
11%	0,0912	25,40	100,74	42,80
33%	0,1104	-3,17	72,06	138,46
43%	0,1385	-12,13	71,63	174,68
53%	0,1513	-	69,55	241,35
64%	0,1925	-	63,03	186,06
75%	0,2601	-	75,80	337,90
81%	0,3256	-	67,00	373,18
84%	0,3967	-	76,79	522,91
90%	0,5549	-	93,04	683,54

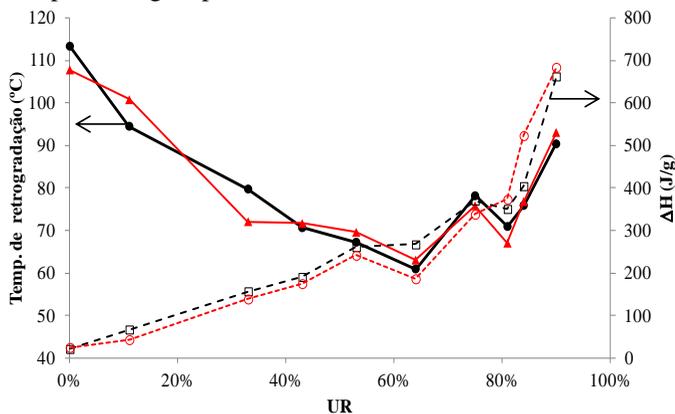
T_{endo} = Temperatura do pico endotérmico

Anglès e Dufresne (2000) analisaram filmes de amido plastificados com glicerol e verificaram um pico endotérmico na curva de DSC em amostras condicionadas em UR superior a 35% de UR. Para os filmes condicionados em UR inferiores não foram verificados eventos entálpicos, que indicou que o material era totalmente amorfo. Em UR entre 43 e 58 % os filmes mostraram uma temperatura crescente para os picos endotérmicos de 130 °C e de 155 °C, respectivamente. Para UR superiores, até 75%, a tendência foi a estabilização desse pico. A retrogradação do amido consiste de dois processos: a gelificação rápida da amilose solubilizada durante a gelatinização e a lenta cristalização de amilopectina. A análise térmica com DSC só é utilizada para determinar o último fenômeno, uma vez que a região reorganizada em amilopectina funde enquanto a região reorganizada de amilose não (ZHANG e REMPEL 2012). O pico endotérmico encontrado em filmes de amido plastificados com glicerol é associado com a fusão dos domínios não-cristalinos de amilopectina, reorganizados e transformados em cristalinos durante a retrogradação.

Foi verificado que de 0 a 64 % de UR, a T_{endo} dos filmes foi decrescente, comportamento já verificado por Anglès e Dufresne (2000) quando analisaram filmes de amido-glicerol-*whiskers* de *tunicin* condicionados em UR de 35, 43 e 58%. De 64% a 90% de UR houve uma inversão e, em geral, a T_{endo} aumentou com o aumento da UR (Tabela 23 e Figura 53). A mudança na posição dos picos indica que o aumento da T_{endo} favorece a formação de domínios cristalinos, os quais tornam menor a mobilidade da amilopectina, estabilizando o fenômeno de retrogradação. Romera et al. (2011) mostraram que a difusão de vapor de água na matriz de amido-glicerol-fibras depende da faixa de UR utilizada, pois a água a solubilidade da água no filme depende da UR e a concentração de água na matriz modifica a estrutura do filme.

A energia envolvida no processo aumentou com o incremento de UR de condicionamento, devido ao aumento de cristalinidade, sendo esse fato mais pronunciado a partir da UR de 64%. Nessas condições, o incremento de água na matriz dos filmes aumenta consideravelmente, como verificado nas isotermas de sorção de umidade Müller et al. (2009b) e Van Soest et al. (1996) verificaram aumento da cristalinidade dos filmes à base de amido condicionados em UR superiores. Eles explicaram esse comportamento considerando que uma maior quantidade de plastificante aumenta a mobilidade das cadeias de amido, aumentando a taxa de cristalização.

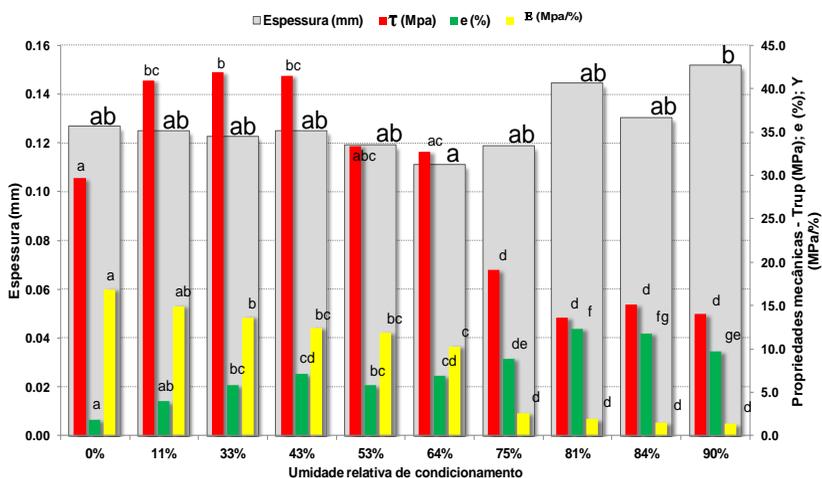
Figura 53 - Resultados apresentados na forma de gráfico para os dados apresentados na Tabela 23 (Linhas contínuas referem-se a temperatura de retrogradação e linhas pontilhadas referem-se à energia gasta para mudança de fase. Linhas pretas são para secagem por condução a 60 °C.e linhas vermelhas para secagem por infravermelho com tensão de 200 V.



Propriedades mecânicas dos filmes

Na Figura 54 são apresentados os resultados de espessura, tensão de ruptura e módulo de elasticidade para os filmes secados por condução e condicionados a diferentes UR.

Figura 54 - Espessura e resultados do ensaio de tração dos filmes condicionados a 25 °C e diferentes UR.



Em geral, os resultados de espessura foram iguais entre as amostras condicionadas em diferentes UR. Assim como nos resultados de isoterma de sorção e de DSC, nos resultados do ensaio de tração foi observado o efeito plastificante da água na matriz de amido-glicerol-fibras. A partir da UR de 64 % os resultados modificam-se abruptamente, mostrando uma diminuição da tensão de ruptura e do módulo de Young, e o aumento da capacidade de alongamento dos filmes. Esses resultados estão intimamente ligados à estrutura do material. Stading et al. (2001) encontraram uma rede densa e homogênea para os filmes à base de amido formados sob uma atmosfera com UR de 50% e $T = 23 \text{ }^\circ \text{C}$. Já filmes secados à UR de 70% apresentaram uma estrutura mais aberta e heterogênea. O aumento do alongamento na ruptura com o aumento da UR está de acordo com os dados reportados em outros trabalhos e pode ser explicado pela higroscopicidade do amido e do plastificante e pelo efeito plastificante da água (LAWTON, 1996; MALI et al., 2005b).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que o *scale-up* da preparação de filmes à base de amido, glicerol e fibras de celulose é possível pelo processo de *tape-casting*. As suspensões de amido-glicerol e amido-glicerol-fibras apresentaram comportamento pseudoplástico, o que é desejável para o processo de *tape-casting*. A folha de poli(tereftalato de etila) apresenta boas propriedades de molhabilidade para a suspensão de amido-glicerol-fibras o que facilita o espalhamento da suspensão no suporte. A velocidade de espalhamento utilizada depende da configuração do *doctor-blade* (altura do espalhador e volume do reservatório), bem como da viscosidade da suspensão. Para a suspensão em estudo e as configurações e geometria de *doctor-blades* utilizados sugere-se utilizar velocidades de espalhamento acima de 250 cm min^{-1} . A secagem por convecção utilizada classicamente no processo de *casting* ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) é longa, uma vez que filmes elaborados por *tape-casting* secados em estufa com circulação de ar a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ não apresentaram mudanças expressivas nas suas propriedades com tempo de secagem de apenas 2 horas.

A temperatura máxima a ser utilizada no suporte de condução de calor foi de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para não gerar defeitos nos filmes, resultando em tempos de secagem de 2 h e 20 min. As imagens termográficas junto com as cinéticas de perda de massa mostraram que na secagem por condução ocorreu primeiramente uma fase à taxa de secagem constante e uma fase à taxa de secagem decrescente. A espessura de espalhamento da suspensão é um fator importante tanto na secagem como na caracterização físico-química dos filmes. Filmes espalhados com 1 mm de abertura de espalhador secaram rapidamente, mostraram-se muito finos e podem ser interessantes para o estudo de suspensões utilizadas para fazer *coating*. Os filmes elaborados com 3 mm de abertura do doctor blade apresentaram espessura final semelhante ao que se trabalha nos estudos por *casting*, em torno de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Além disso, filmes elaborados com 4 mm de abertura foram semelhantes ao aspecto de papel, devido sua maior espessura final.

O processo de secagem por infravermelho com tensão de alimentação do banco de emissão de radiação a 200 Volts resultou na melhor relação tempo de secagem / propriedades dos materiais. Esses filmes quando comparados aos secados por condução a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraram estrutura semelhante tempo final de secagem de aproximadamente 1 h. A água na matriz dos filmes mostrou significativo efeito a partir da

umidade relativa de condicionamento de 75%, quando ela aparece livre em maior quantidade na matriz polimérica.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a utilização de temperaturas elevadas durante a secagem à taxa constante e após esse período reduzir a temperatura para não degradar os filmes, dessa forma o tempo de secagem pode ser reduzido.

Utilizar nanofibras para elaborar os filmes por *tape-casting* verificando se filmes elaborados com menores espessuras mostram-se mais homogêneos que aqueles elaborados com fibras sem tratamento.

Analisar a possibilidade de secagem de filmes em *tape-casting* contínuo;

Estudar a secagem ao sol de suspensões formadoras de filmes elaborados por *tape-casting* e otimizar o processo.

Estudar a possibilidade de produzir filmes bicamadas com o *tape-casting* com a finalidade de melhorar as propriedades dos filmes.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surfaces; 4th Edition, John Wiley and Sons Inc., New York City, 1982.

ALBANO, M. P. e GARRIDO, L. B. Influence of the aging time of yttria stabilized zirconia slips on the cracking behavior during drying and green properties of cast tapes. *Ceramics International*, v. 34, p. 1279–1284, 2008

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

ALLANIC, N., SALAGNAC, P. e GLOUANNEC, P. Convective and radiant drying of a polymer aqueous. **Heat Mass Transfer**, v. 43, n. 10, p. 1087–1095, 2006.

ALTSKÄR, A. et al. Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, p. 591-597, 2008.

ALVAREZ, V. A. e VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13-21, 2004.

ANGLÈS, M.N. e DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. **Macromolecules**, v. 33, p. 8344-8353. 2000.

ASTM (1993). Philadelphia. Standard Specification for Compostable Plastics: ASTM D 6400-04-99, In Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03.

ASTM. (1996). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D-882-91. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

AVÉROUS, L. e BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.

AZZOUZ, S., et al. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. **Journal of Food Engineering**, v.55, p. 323–330, 2002.

BALTÁ CALLEJA, J.F. et al. Influence of processing methods on starch properties, **J Macromol Sci Phys B**, v 38 p. 461–469, 1999.

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

BARRETO, A.C.H. et al. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites: Part A**, v.42, p.492–500. 2011.

BeMILLER, J. e WHISTLER, R. Starch: Chemistry and Technology. Terceira Edição, Food Science and Technology International Series. Elsevier. 2009.

BITTERLICH, B., LUTZ, C., e ROOSEN, A. Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process. **Ceramics International**, v. 28, n.6, p. 675-683. 2002.

BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A.; Capítulo I: Carboidratos, In: Introdução à Química de Alimentos, Fundação Cargil, Ed. XV, 306 p., 1985.

BOTHAM, R.L. et al. A physicochemical characterization of chick pea starch resistant to digestion in the humans small intestine, **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 85-90. 1995.

BRISCOE, B.J., LO BIUNDO, G., e ÖZKAN, N. Drying Kinetics of Water-based Ceramic Suspensions for Tape Casting. **Ceramics International**, v. 24, n. 5, p. 347-357. 1997.

CHEN, Y. et al. P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 4, p. 607-615. 2009.

CUI, Z.-W., XU, S.-Y. e SUN D.-W. Microwave vacuum drying kinetics of carrot slices. **Journal of Food Engineering**, v. 65. p. 157–164. 2004.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F. e AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188, 2001.

CZAPUTA, K., BRENN, G. e MEILE, W. The drying of liquid films on cylindrical and spherical substrates. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, p.1871–1885. 2011.

DAUD, W. R. W. e ARMSTRONG, W. D. Conductive drying characteristics of gelatinized rice starch. **Drying Technology**, v. 6, n. 4, p. 655-674, 1988.

DE GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F., QUÉRÉ, D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Springer-Verlag New York, Inc., 2004.

DENAVI, G. et al. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 3, p. 341-349, 2009.

DIAS, A.B. (2008) Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz; Florianópolis-SC; 103 p; Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

DOYMAZ, I., Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 359-364, 2004.

DUFRESNE, A. e VIGNON, M. R.; Improvment of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, p. 2693 - 2696, 1998.

FAMÁ, L. et al. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT**; v 38; p 631–639; 2005.

FOLLAIN, N. et al. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol systems. **Carbohydrate Polymer**, v. 63, p. 400-407, 2006.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W. e LINDHAUER, M. G.; Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998

GABOARDI, F.; Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de phb e pebd com e sem aditivos pró-oxidantes; Itatiba; 2007; 117 p.; Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais); Universidade São Francisco.

GARDINI, D. et al. Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting. **Ceramics International**, v. 36, n. 5, p. 1687-1696. 2010.

GÁSPAR, M. et al. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 563-569, 2005.

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

GENNADIOS, A. e WELLER, C. L.; Edible films and coating from wheat and corn proteins. **Food Technology**, v. 44, p. 63-69, 1990.

GENNADIOS, A. et al. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 585-589, 1996.

GIL, M. H. e FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. *Boletim Sociedade Portuguesa de Química*; v. 100; p. 72-74; 2006.

GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380-386, 2006.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: etude et amélioration des propriétés filmogène du gluten. Montpellier : Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1991. 174p. These de Doctorat.

GONTARD, N., GUILBERT, S. e CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 206; 1993.

HAGENMAIER, R.D. e SHAW, P.E. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hidroxypopyl methyl cellulose. **J. Agric. Food Chem**, v. 38, p. 1799-1803, 1990.

HATAKEYAMA, T., NAKAMURA, K. e HATAKEYAMA, H. Vaporization of bound water associated with cellulose fibres. **Thermochimica Acta**, v. 352-353, p. 233-239, 2000.

HAWLADER, M. N. A., HO, J. C. AND QING Z., Temperature and moisture distribution within materials undergoing shrinkage during drying, *Proceedings of the 10th International Drying Symposium*, v. A, p. 120. 1996.

HOTZA, D. Colagem de Folhas Cerâmicas. **Cerâmica**, v.43, p.283-284, São Paulo, 1997.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

JACOB, R. F. Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural; São Carlos, 2006, 102 p; Tese (Doutorado

em Ciências: Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

JANSSON, A. e THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.499–503, 2004.

KARAPANTSIOS, T.D. Conductive drying kinetics of pregelatinized starch thin films. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 4, p. 477-489, 2006.

KARATHANOS, V. T. e BELESSIOTIS, V. G., Application of a thinlayer equation to fruits. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 74, n. 4, p. 355-361, 1999.

KAVANAGH, G.M., CLARK, A.H. e ROSS-MURPHY. Heat induced gelation of globular proteins: 4. Gelation of low pH β -lactoglobulin gels. **Langmuir**, v. 16, p. 9584-9594. 2000.

KEETELS, C.J.A.M., OOSTERGETEL, G.T. e VLIET T.V. Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels, **Carbohydrate Research**, v. 30, p. 61-64. 1996.

KELLY, R.J. et al. A rheological comparison between the effects of sodium caseinate on potato and maize starch. **Carbohydrate Research**, v. 28, p. 347-350. 1995.

KEEY, R.B. *Drying: Principles and practice*. New York: Pergamon Press. 1972. 358p.

KEMP, I.C. et al. Methods for processing experimental drying kinetics data. **Srying Technology**, v. 19, n. 1, p. 15-34, 2001.

KERR, W. L. Food Drying and Evaporation Processing Operations Handbook of Farm. **Dairy, and Food Machinery**, p 303-340, 2007.

KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPERO-CARRIEDO, M. O.; In: *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA., 10a. ed., 1994, 379p.

KROCHTA, J.M. e MULDER-JOHNSTON C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61–74, 1997.

KUNANOPPARAT, T. et al. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect. **Composites: Part A**, v. 39, p 777–785, 2008.

LAROTONDA, F. D. S. (2002) Desenvolvimento de biofilmes a partir de fécula de mandioca. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.

LAROTONDA, F. D. S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394-402, 2005.

LAROTONDA, F. D S (2007). Biodegradable films and coatings obtained from carrageenan from *Mastocarpus stellatus* and starch from *Quercus suber*, PhD Thesis, Universidade do Porto, Portugal, 136–140.

LAFARGUE, D., LOURDIN, D. e DOUBLIER, J., Film-forming properties of a modified starch/j-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 101–111. 2007.

LAWTON, J.W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 203–208. 1996.

LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press. 1982.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers, **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LU, Y., WENG, L. e CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymer**, v. 63, p. 198-204, 2006.

MA, X., YU, J. e KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. **Carbohydrates Polymer**, v. 62, p. 19-24; 2005.

MAHECHA, M.M.A. (2012) Microcompósito, Nanocompósito e Coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do Biri (*Canna indica* L.). Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas.284 p.

MALI, S. (2002) Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. Londrina 150 p; Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Univesidade Estadual de Londrina (UEL)

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MANO, E.B., Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP, 1991.

MARCOTTE, M., HOSHAHILI, A. e RAMASWAMY, H. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, n. 8, 695-703, 2001.

MATTOSO, L. H. C. et al. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos; Boletim Embrapa; ISSN 1413-8244; 4 p; 1996.

MEZDOUR, S. et al. Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air–water interface. **Food Hydrocolloids**, p.776–781, 2007.

MIDILLI, A., KUCUK, H. e YAPAR, Z. A. New model for single-layer drying. **Drying Technology**, v.20, p.1503-1513, 2002.

MORAES, J.O. (2009) Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis.

MORAES, J.O., MÜLLER, C. M. e LAURINDO, J. B. Influence of the simultaneous addition of bentonite and cellulose fibers on the mechanical and barrier properties of starch composite-films. **Food Sci Technol Int**, v. 18, n. 1, p. 35-45, 2012.

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.

MÜLLER, C. (2007). Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose. 168p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

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

MÜLLER, C. M. O., LAURINDO, J. B. e 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, 2009a.

MÜLLER, C. M. O., LAURINDO, J. B. e YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 293-299. 2009b.

NGUYEN, Q.D., JENSEN, C.T.B. e KRISTENSEN, P.G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 165–171. 1998.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D. e SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v.52, p. 349-357, 2002.

PELEG, M. Characterization of stress relaxation curves of solid food. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 277–280, 1979.

POPESCU, M.C. et al. Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 2, p.326–335, 2011.

PRATES, M.F.O. (2010) Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de fruta-de-lobo e sorbitol e aplicação da cobertura em frutos de morango. 2010. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Goiás. 92p.

PUTRANTO, A., CHEN, X.D. e 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.

RAO, M. A. (1986). Rheological properties of fluid foods. Em Rao, M. A. & Rizvi, S. S. H. (Eds.), *Engineering Properties of Foods* (p. 1-47). Food Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

RASSIS, D.K., SAGUY, I.S. e NUSSINOVITCH, A. Physical and chemical characteristics of alginate-starch sponges. **Hydrocolloids**, p 203-210. 2000

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

RAVEN, P. H., EVERT, R. F., EICHHORN, S. E. Capítulo 2: Estruturas de Sustentação , In: *Biologia Vegetal*; 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906p.

RICHARD, M.E. e TWINAME, E. R. Tape Casting: Theory and Practice. American Ceramics Society, USA. (2000) p 293.

RODRÍGUEZ, M. et al. Combine defect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, n. 8, p. 840–846, 2006.

ROMERA, C.O. et al. Use of transient and steady-state methods and AFM technique for investigating the water transfer through starch-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 1, p. 62-68, 2012.

ROSA, D.S. et al. Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n. 2, p.82-88, 2001.

ROSS-MURPHY. S.B. Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers. 1. Ed. Blackie Academic & Professional, UK. 1994, 388 p.

SAINI, C., SINGH, S. e SAXENA, D.C. Thin Layer Drying Characteristics of Sweet Potato Starch Based Films and Mathematical Modelling. **Journal of Food Process Technology**, v. 3, n. 7, p. 3-8, 2012.

SANTOS, C.P., DOS REIS, I.N., MOREIRA, J.E.B., BRASILEIRO, L.B. Papel: Como se fabrica? Química nova na escola.

2001. On line em 04/03/2013.
<http://www.qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a01.pdf>

SANTOS, C.J.R., (2009) Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido. Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes, Engenharia de Processos, Aracaju, SE- Brasil.

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. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL; 2002; 267 p.

SEBASTIÃO, V. e CANEVAROLO, J. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo Artliber Editora, 2004.

SHEIBE, A.S., (2012) Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de *tape-casting*. 132.p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis.

SILVA, M. A.; BIERHALZ, A. C. K. e 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. Influência da espessura sobre certas propriedades de biofilmes à base de proteínas miofibrilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.1251-1259, 2000.

SOBRAL, P. J. A. e OCUNO, D. Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3 p.11-16, 2000.

SOUZA, R. C. R. e ANDRADE C. T.; Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SRINIVASA, P. C. et al. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 1, p 79-85, 2004.

STADING, M., RINDLAV-WESTLING, A. e GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 209-217, 2001.

STEENEKEN, P. A. M. e WOORTMAN; A. J. J. Superheated starch: A novel approach towards spreadable particle gels. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 394-405, 2009.

STUPA, M.V.; PLATONOV, E.K. e MILKHAILOV, V.T. Mathematical model of drying of granulated anid. **Fibre Chemistry**, v. 35, p. 233-236. 2003.

SUSARLA, R. et al. Fast drying of biocompatible polymer films loaded with poorly water-soluble drug nano-particles via low temperature forced convection. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 455, n. 1–2, p. 93–103, 2013

TANIMOTO, Y.; HAYAKAWA, T. e NEMOTO. K.. *Tape-casting* technique can prepare β -TCP sheets with uniform thickness and flexibility. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, p.157-163. 2004.

TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; SOBRAL, P.J.A. e MENEGALLI, F.C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT**, v. 50, n. 2, p. 392-400, 2013.

TAVARES, C.M., (2005) Gelificação de misturas proteínicas do soro do leite galactomananas: efeito do grau de ramificação do polissacarídeo. 87 p. Dissertação para o Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

TEIXEIRA, E. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422-431, 2009.

TORRES, J. A. Edible films and coatings from proteins. In: Hettiarachchy, N. S. & Ziegler, G. R. (Eds.). Protein Functionality in Food Systems. New York: Marcel Dekker, Inc. p. 467-507. 1994.

VAN SOEST, J.J.G. et al. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 225-232, 1996.

VICENTINI, N. I.; Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós colheita; Botucatu; 2003; 198p.; Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho.

ZHANG, Y. e REMPEL, C. Retrogradation and Antiplasticization of Thermoplastic Starch. *Thermoplastic Elastomers*. Ed. INTECH, 416 p. (2012) ISBN 978-953-51-0346-2. Canadá.

ZHONG, Y. e LI, Y. Effects of surfactants on the functional and structural properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starch/ascorbic acid films. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 3, p. 622-628, 2011.

YU, L.; DEAN, K. e LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polym. Sci**, v. 31, p. 576–602, 2006.

YU, Z. et al. A novel gel tape casting process based on gelation of sodium alginate. **Ceramics International**, v. 30, n. 4, p. 503-507, 2004.

WEN, L.F., RODIA, P. e WASSERMAN, B.P. Starch fragmentation and protein insolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. **Cereal Chem.**, v. 67, p. 268–275, 1990.

WOLLERDORFER, M. e BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

