**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

PAULA FIGUEIREDO MATHEUS CREMASCO

Instrumentação para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis

Pirassununga
2016

PAULA FIGUEIREDO MATHEUS CREMASCO

Instrumentação para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis

“Versão corrigida”

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais voltados à agroindústria.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas de Moraes.

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C912i Cremasco, Paula Figueiredo Matheus
 Instrumentação para a caracterização dielétrica de
 filmes biodegradáveis / Paula Figueiredo Matheus
 Cremasco ; orientador Izabel Cristina Freitas de
 Moraes. -- Pirassununga, 2016.
 94 f.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
 em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
 de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
 Universidade de São Paulo.

 1. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS. 2. CAPACITOR. 3.
 FILMES FINOS. 4. GELATINA. 5. PLASTIFICANTES. I.
 Moraes, Izabel Cristina Freitas de, orient. II.
 Título.

PAULA FIGUEIREDO MATHEUS CREMASCO

Instrumentação para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovado em:_____

Banca Examinadora

Prof.(a) Dr.(a):_____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof.(a) Dr.(a):_____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof.(a) Dr.(a):_____

Instituição:_____Assinatura:_____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pelos dons a mim concedidos, por me iluminar na escolha dos melhores caminhos e me manter firme na fé e perseverança para a realização desse projeto.

À minha mãe, Helena, pelo amor incondicional, pela educação e pelos ensinamentos que me proporcionou, por abrir mão dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

Ao meu pai, Vitor, que mesmo distante me ensinou a batalhar por uma vida melhor por meio dos estudos e da realização do trabalho com humildade.

Ao meu irmão, Lucas, pelo carinho e compreensão nos momentos que não pude ser atenciosa para a realização deste trabalho.

Ao meu marido Ulisses que sempre esteve ao meu lado, segurando a minha mão em cada passo dado desde a minha graduação. Agradeço pelo amor, pela motivação incondicional, por me apoiar e me incentivar em não desistir e lutar sempre pelos meus sonhos.

Agradeço à Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas de Moraes pela orientação, pelos ensinamentos e instruções e, principalmente, pelo acolhimento e por acreditar no meu potencial e no meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter F. Velloso Júnior, por ser como um pai para mim. Este trabalho é fruto da sua dedicação e amor em ensinar. Você é o meu exemplo de professor e ser humano. Tenho muito a agradecer, pelo incentivo na realização do mestrado, pelo conhecimento a mim repassado, pela atenção e a disposição em me ajudar sempre, pela paciência nos momentos que eu mais precisei, pela amizade e por todo o auxílio para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto Sereno da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Portugal) que colaborou com nosso grupo de pesquisa e gentilmente nos cedeu o módulo capacitivo utilizado neste trabalho.

À técnica do Laboratório de Simulação e Física Aplicada a Alimentos e Biomateriais – SIMFAB e amiga Josiane Gonçalves Borges, que não mediu esforços para me ajudar, foi muito prestativa e companheira durante todo esse trabalho. Meus sinceros agradecimentos a você de coração por toda a assistência, atenção e apoio.

Aos estagiários do laboratório Gabriel, Julia e Maria Carolina pela colaboração na realização das análises experimentais.

Agradeço à Profa. Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone e ao técnico do Laboratório de Materiais e Modelagem Dinâmica (MATMOD), Leonardo Pozzobon pelas análises no DRX.

À técnica do Laboratório Multiusuário de Análise de Alimentos Carla Monaco Lourenço pela colaboração durante a produção dos filmes.

Aos meus colegas de trabalho e funcionários da Seção de Materiais da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos por permitirem a continuação do meu projeto e pelo apoio durante a realização deste trabalho de pesquisa.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Sou muito grata a todos que fizeram parte deste trabalho, sem os quais ele não teria se realizado.

“E aprendi que se depende sempre
De tanta, muita, diferente gente
Toda pessoa sempre é as marcas
das lições diárias de outras tantas pessoas.
É tão bonito quando a gente entende
Que a gente é tanta gente
Onde quer que a gente vá.
É tão bonito quando a gente sente
Que nunca está sozinho
Por mais que pense estar...”
(Caminhos do coração – Gonzaguinha)

RESUMO

CREMASCO, P. F. M. **Instrumentação para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis**. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

A caracterização dielétrica de um material pode ser usada como uma técnica não destrutiva para avaliar e monitorar sua qualidade, bem como no entendimento da relação estrutura-propriedade de um material, através de suas propriedades dielétricas em função da frequência, temperatura, composição química do material, dentre outros. Na literatura há escassez de trabalhos e dados de caracterização dielétrica de filmes a base de biopolímeros. Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a construção de uma instrumentação alternativa a equipamentos disponíveis no mercado, como analisadores de rede e de impedância, que pudesse ser utilizada para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis a base de gelatina. Foi utilizado o método de placas paralelas na determinação da parte real da permissividade conhecida como permissividade relativa ou constante dielétrica (ϵ'). O circuito utilizado para a instrumentação foi um oscilador astável com funcionamento baseado no amplificador operacional (741) chaveado pela carga de um capacitor de placas paralelas cujo dielétrico foi uma amostra de filme biodegradável. A partir dos valores da frequência de oscilação e geometria do capacitor, foi possível calcular a capacitância de cada amostra e, conseqüentemente obter os valores da permissividade relativa do filme, usando relações básicas bem estabelecidas. Os filmes de gelatina foram produzidos pela técnica de *casting* sendo utilizados como plastificantes o glicerol (G), o sorbitol (S) e suas misturas, na proporção (G:S) de 30:70, 50:50 e 70:30. Os filmes foram caracterizados quanto à umidade e cristalinidade. A permissividade relativa (ϵ') dos filmes, determinada a temperatura ambiente, foi avaliada em função da frequência (5 a 50 kHz), tempo de armazenamento, do teor de umidade e tipo de plastificante. A instrumentação projetada e construída foi capaz de medir com precisão a permissividade relativa das amostras, sendo que essa propriedade diminuiu com o aumento da frequência para todos os filmes. Mantendo-se a frequência constante, não houve variação de ϵ' para os filmes de

gelatina, independente do plastificante, ao longo de um mês de armazenamento a 24 ± 3 °C. O efeito da umidade foi observado em frequências menores que 25 kHz, sendo que quanto maior o teor de umidade maior a permissividade relativa. O efeito do tipo de plastificante na permissividade relativa dos filmes foi observado a baixas frequências (5 kHz) e filmes plastificados com sorbitol apresentaram maiores valores de ϵ' . Os filmes plastificados com maior teor de umidade apresentaram menor cristalinidade, portanto maior mobilidade molecular e consequentemente maior a permissividade relativa.

Palavras-chave: Propriedades dielétricas. Capacitor. Filmes biodegradáveis. Gelatina. Plastificantes.

ABSTRACT

CREMASCO, P. F. M. **Instrumentation for dielectric characterization of biodegradable films**. 94 f. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

The dielectric characteristics of a material can be used as a non-destructive technique to evaluate and monitor the quality as well as the understanding of the structure-property of a material, through its dielectric properties as a function of frequency, temperature, chemical composition of the material, among others. In the literature there are few studies and data of dielectric characterization of films based on biopolymers. In this context, the objective of this research was the development and construction of an alternative instrumentation equipment on the market, such as network and impedance analyzers, which could be used for the dielectric characterization of biodegradable films based on gelatin. The method of parallel plates was used to determine the real part of permittivity known as relative permittivity or dielectric constant (ϵ'). The circuit used for the instrumentation was an astable oscillator operation based on operational amplifier (741) switched by the load of a parallel plate capacitor whose dielectric was a sample of the biodegradable film. From the values of the oscillation frequency and geometry of the capacitor, it was possible to calculate the capacitance of each sample and thus obtaining values of the relative permittivity of the film, using well established basic relationships. Gelatin films were produced by casting technique being used as plasticizer glycerol (G), sorbitol (S) and mixtures thereof, in proportion (G:S) 30:70, 50:50 and 70:30. The films were characterized for moisture and crystallinity. The relative permittivity (ϵ') of the films, determined at room temperature, was evaluated as a function of frequency (5-50 kHz), storage time, moisture content and type of plasticizer. The designed and constructed instrumentation was able to accurately measure the relative permittivity of the samples, being that this property decreased with increasing frequency for all films. Keeping constant frequency, there was no variation in ϵ' for the gelatin films, independent of the plasticizer over one month of storage at 24 ± 3 °C. The moisture effect was observed at frequencies lower than 25 kHz, how bigger the moisture content the higher the relative permittivity. The effect of

the plasticizer type in relative permittivity of the films were observed at low frequency (5 kHz) and plasticized films with sorbitol have higher ϵ' values. The plasticized films with higher moisture content exhibit lower crystallinity, hence larger molecular mobility and consequently higher the relative permittivity.

Keywords: Dielectric Properties. Capacitor. Biodegradable films. Gelatin. Plasticizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas (b) material dielétrico entre as placas.	24
Figura 2- Rotação e alinhamento dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico.	26
Figura 3- Armazenamento de cargas em resposta à aplicação de um campo elétrico (a) no vácuo (b) após introdução de um material dielétrico.	28
Figura 4- Mecanismos de polarização dos materiais dielétricos em diferentes frequências do espectro eletromagnético.	30
Figura 5- Permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ'') versus frequência, para moléculas polares com tempo único de relaxação.	38
Figura 6- Dependência da permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ'') com a frequência, para polímeros amorfos polares, a temperatura constante.	39
Figura 7. Métodos de medição de propriedades dielétricas dos materiais.	46
Figura 8- Comportamento de um circuito RLC ressonante.	52
Figura 9 - (a) Oscilador astável de onda quadrada (ou retangular); (b) carga e descarga do capacitor e sinal de saída do circuito oscilante astável.	55
Figura 10 - Molécula (a) sorbitol e (b) glicerol.	59
Figura 11 - (a) Esquema da instrumentação; (b) Fotografia da instrumentação utilizada no trabalho de pesquisa, sendo: (1) módulo de teste capacitivo (capacitor de placas paralelas); (2) circuito elétrico; (3) fonte; (4) osciloscópio; (5) analisador Dynamic Signal Analyser.	61
Figura 12 – Difratoograma utilizado para o cálculo da cristalinidade.	67
Figura 13 - Permissividade relativa (ϵ') versus frequência de oscilação do circuito de filmes de gelatina sem plastificante (♦) plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de 0:100 (○) 30:70 (*) 50:50 (+) 70:30 (●) 100:0 (□), acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3$ °C, no início.	72
Figura 14 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina sem plastificante acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3$ °C, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (x) 4 semanas.	74
Figura 15 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 0:100 acondicionados em (a) solução saturada de	

NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (✕) 4 semanas.	75
Figura 16 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 30:70 acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (✕) 4 semanas.	76
Figura 17 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 50:50 acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (✕) 4 semanas.	77
Figura 18 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 70:30 acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (✕) 4 semanas.	78
Figura 19 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 100:0 acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (✕) 4 semanas.	79
Figura 20 - Efeito da adição de plastificantes (glicerol e sorbitol) em diferentes proporções na permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, nas frequências (♦) 5 kHz (■) 25 kHz e (▲) 50 kHz.	81
Figura 21 - Efeito da umidade na permissividade relativa (ϵ') dos filmes de gelatina sem plastificante (0:0) (a) e plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de (b) 0:100 (c) 30:70 (d) 50:50 (e) 70:30 e (f) 100:0, acondicionados em (♦) NaBr (■) sílica gel.	82
Figura 22 - Difrátogramas de filmes de gelatina (1) sem plastificante e plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de (2) 0:100, (3) 30:70, (4) 50:50, (5) 70:30 e (6) 100:0, para (a) UR $\approx 60\%$ e (b) UR $\approx 13\%$	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frequência de oscilação do circuito para os filmes de gelatina acondicionados em solução saturada de NaBr (UR~60%).	70
Tabela 2 - Frequência de oscilação do circuito para os filmes de gelatina acondicionados em sílica gel.	70
Tabela 3 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em solução saturada de NaBr (UR~60%), em função da composição e frequência de oscilação do circuito.	71
Tabela 4 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em sílica gel, em função da composição e frequência de oscilação do circuito.	71
Tabela 5 - Equações e coeficientes de determinação (R^2) de filmes de gelatina para todas as composições estudadas acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (NaBr e sílica gel), $T = 24 \pm 3$ °C.	73
Tabela 6 - Efeito da adição de plastificantes na umidade dos filmes de gelatina acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (solução saturada de NaBr e sílica gel).	83
Tabela 7 - Dados de difração de raios-X (DRX) para filmes de gelatina com diferente proporção de plastificantes, acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (solução saturada de NaBr e sílica gel).	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G	Glicerol
LTP	Ponto de comutação inferior (<i>Lower trip point</i>)
N	Número de medidas
RLC	Circuito elétrico com resistência, indutância e capacitância
S	Sorbitol
SF	Solução filmogênica
UR	Umidade relativa
UTP	Ponto de comutação superior (<i>Upper trip point</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área das placas do capacitor (m^2)
C	Capacitância (F)
D	Densidade de carga superficial (C/m^2)
D_0	Densidade de carga superficial no vácuo (C/m^2)
d	Distância entre as placas do capacitor (m)
E	Campo elétrico (C/m^2)
E_t	Erro total (-)
F	Força (N)
f	Frequência de oscilação do campo elétrico (Hz)
f_R	Frequência linear de ressonância (Hz)
h	Passo de integração (-)
H	Henry
I_u	Integral da linha de base (-)
I_x	Integral do difratograma (-)
j	Número imaginário ($j = \sqrt{-1}$)
L	Indutância (H)
m_f	Massa final da amostra (g)
m_i	Massa inicial da amostra (g)
P	Polarização (C/m^2)
Q	Carga (C)
Q_d	Carga entre as placas do capacitor devido à presença do dielétrico (C)
Q_0	Carga entre as placas do capacitor separadas pelo vácuo (C)
Q'	Carga induzida pelo material dielétrico (C)

R	Resistência elétrica (Ω)
R^2	Coeficientes de determinação
T	Período (s)
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
V	Voltagem (V)
V_R	Voltagem no resistor (V)
X	Umidade (%)

Símbolos gregos

ε	Permissividade do material dielétrico ou permissividade complexa (-)
ε'	Permissividade relativa (-)
ε''	Fator de perda (-)
ε_e	Permissividade relativa estática (-)
ε_0	Permissividade do vácuo (F/m)
ε_{∞}	Permissividade relativa em frequências altas (-)
ε_d'	Permissividade relativa dipolar (-)
ε_i'	Permissividade relativa iônica (-)
ε_d''	Fator de perda dipolar (-)
ε_i''	Fator de perda iônico (-)
τ	Tempo de relaxação (s)
ρ	Densidade (kg/m^3)
ω	Frequência angular de oscilação do campo elétrico (rad/s)
ω_R	Frequência angular de ressonância (rad/s)
δ_c	Erro relativo na cristalinidade (-)

- δI_u Incerteza (erro) relacionada à integral da linha de base (-)
- δI_x Incerteza (erro) relacionada à integral do difratograma (-)
- ξ Ponto aleatório no intervalo de difração angular (2θ)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Material dielétrico	21
2.2. Capacitância	22
2.3. Polarização.....	25
2.4. Relaxação dielétrica.....	32
2.5. Propriedades dielétricas.....	34
2.6. Fatores que afetam as propriedades dielétricas	37
2.6.1. Influência da frequência	38
2.6.2. Influência da temperatura	40
2.6.3. Influência da umidade	43
2.6.4. Influência da composição	44
2.6.5. Influência da densidade	45
2.7. Métodos de determinação de propriedades dielétricas	45
2.7.1. Cabo coaxial de ponta aberta	46
2.7.2. Linha de transmissão	47
2.7.3. Espaço livre.....	48
2.7.4. Perturbação em cavidade de ressonância.....	48
2.8. Circuitos elétricos	50
2.8.1. Circuitos ressonantes	51
2.8.2. Circuitos oscilantes astáveis	53
2.9. Filmes biodegradáveis.....	56
2.9.1. Filmes de gelatina	57
2.9.2. Plastificantes	58
3. MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1. Material	60

3.1.1. Equipamentos e instrumentação	60
3.1.2. Amostras	60
3.2. Métodos	60
3.2.1. Desenvolvimento da instrumentação	60
3.2.2. Validação do método de determinação da permissividade relativa	63
3.2.3. Produção dos filmes biodegradáveis	63
3.2.4. Caracterização dielétrica dos filmes	64
3.2.5. Variação do tempo	65
3.2.6. Variação da frequência	65
3.2.7. Variação da umidade	65
3.2.8. Variação da composição	65
3.2.9. Umidade dos filmes	66
3.2.10. Análise difração de raios-X (DRX) e determinação do grau de cristalinidade	66
4. RESULTADOS	68
4.1. Validação do método de determinação da permissividade relativa	68
4.2. Caracterização dielétrica dos filmes	69
4.2.1. Efeito do tempo e da frequência na permissividade relativa	73
4.2.2. Efeito da variação da composição dos filmes na permissividade relativa	80
4.2.3. Efeito da variação do teor de umidade na permissividade relativa	82
4.2.5. Cristalinidade dos filmes de gelatina	85
5. CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1. INTRODUÇÃO

As propriedades dielétricas representam parâmetros físicos importantes e que podem ser úteis para entender o comportamento dos materiais, mais especificamente de materiais dielétricos. Estas características são necessárias para obter informações e compreender melhor o material com que se está trabalhando visando assim, desenvolver projetos ou melhorar processos para vários tipos de indústrias.

As propriedades dielétricas são descritas por diferentes grandezas, tais como permissividade (ϵ), permissividade relativa ou constante dielétrica (ϵ') e fator de perda (ϵ''). A permissividade (ϵ) é uma função elétrica complexa, composta por uma componente real e uma componente imaginária e, descreve a habilidade do material dielétrico absorver, transmitir ou refletir energia (RYYNÄNEM, 1995; SOSA - MORALES et al., 2010; FRANCO et al., 2015). A parte real da permissividade complexa (ϵ), conhecida como permissividade relativa ou constante dielétrica (ϵ') indica a da polarização das moléculas e está relacionada com a capacidade do material para armazenar energia em resposta à aplicação de um campo elétrico (WANG et al., 2003).

As propriedades dielétricas de materiais, incluindo os polímeros, podem ser influenciadas por diversos fatores. Alguns fatores estão relacionados com a natureza do material (composição química, estrutura, tipo de ligação, constituição das fases), enquanto outros fatores que afetam a resposta dos dipolos induzidos ou permanentes estão associados à temperatura, à frequência do campo elétrico aplicado e o tempo em que a tensão é aplicada (SOSA - MORALES et al., 2010).

A escolha do método mais apropriado para determinar as propriedades dielétricas depende do material de teste, da frequência de interesse, da propriedade dielétrica a ser medida, da necessidade do método ser destrutivo ou não destrutivo, do grau de precisão requerido e do equipamento disponível (NELSON, 2006; IÇIER; BAYSAL, 2004b). Na a determinação das propriedades dielétricas de filmes flexíveis que são materiais sólidos, muito finos (menos de 10 mm de espessura) e planos, o método de placas paralelas é o mais adequado (AGILENT, 2014a).

Tem-se notado um interesse crescente em pesquisas voltadas para o desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis, mais particularmente em filmes comestíveis, os quais podem ser utilizados como embalagens para alimentos com o intuito de aumentar sua vida útil, protegê-los da deterioração física e biológica e da perda de qualidade.

A crescente demanda por produtos de alta qualidade e ambientalmente corretos, devido à necessidade da substituição (parcial ou total) de polímeros sintéticos habitualmente usados em embalagens que causam um grande impacto ambiental, despertou o interesse e aumentou substancialmente a quantidade de pesquisas voltadas para o desenvolvimento e caracterização de filmes biologicamente degradáveis (TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

Existem várias técnicas clássicas e muito utilizadas para a caracterização de filmes biodegradáveis a base gelatina, dentre elas análise mecânica, análise gravimétrica (isotérmicas de sorção), microscopia eletrônica, entre outras. No entanto, existem técnicas complementares como a FTIR (apropriada para o estudo de interações moleculares, para identificação de grupos funcionais e estruturas moleculares) e, a impedanciometria (capacitância) que relaciona as propriedades dielétricas com os efeitos de umidade e interações de água em filmes biodegradáveis (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012b).

O interesse na caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis e no desenvolvimento de novas técnicas de caracterização desses materiais surgiu devido à relevância do estudo sobre filmes biodegradáveis, à escassez de estudos e dados de caracterização dielétrica para este tipo de material, sendo observado apenas em Bergo; Moraes e Sobral (2012a, 2013b) e ainda, porque nenhum estudo sobre a influência da adição de plastificantes na permissividade relativa de filmes biodegradáveis havia sido observado na literatura.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e construir uma instrumentação relativamente simples, precisa, de baixo custo relativo para a caracterização dielétrica de materiais, como alternativa a equipamentos mais caros e sofisticados disponíveis no mercado e utilizá-la para a caracterização dielétrica de filmes biodegradáveis à base de gelatina. E também estudar os efeitos da variação da frequência, umidade relativa do ambiente, tempo de armazenamento e composição (diferentes tipos e misturas de plastificantes) na permissividade relativa desses filmes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Material dielétrico

Um material dielétrico é caracterizado como um material isolante elétrico, uma vez que oferece elevada resistência à passagem de cargas elétricas e não permite a livre movimentação de portadores de carga elétrica em sua estrutura. Materiais não condutores de eletricidade com a capacidade de sofrer relaxação dielétrica são denotados como materiais dielétricos. As propriedades de um material dielétrico estão relacionadas com sua constante dielétrica ou permissividade relativa, rigidez dielétrica, absorção dielétrica e fator de perda (SERWAY; BEICHNER, 2000; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008; SCHNABEL, 2014).

Os materiais dielétricos podem ser líquidos (óleos minerais, óleo de silicone, resinas), sólidos (papel, mica, cerâmicas) ou gasosos (hexafluoreto de enxofre, hidrogênio, ar) e possuem comportamentos diferentes sob efeito de um campo elétrico. Vários materiais cerâmicos (porcelana, vidro), poliméricos (papel, polietileno, poliestireno etc) e resinas são usados como isolantes e/ou em capacitores comerciais (CALLISTER, 2007).

No caso de polímeros, eles são considerados maus condutores elétricos, ou seja, não possuem elétrons livres para participar do processo de condução elétrica, uma vez que estes estão fortemente ligados às moléculas podendo ser considerados como isolantes e também como materiais dielétricos. Além disso, tem a habilidade de serem polarizados sob a influência de um campo elétrico (HALLIDAY; RESNICK, 1973; LEWIS, 1996; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; CALLISTER, 2007).

Na sequência serão apresentados conceitos relativos capacitância e capacitor, necessários para compreender o mecanismo de interação de um material dielétrico com o campo elétrico oscilante.

2.2. Capacitância

Um capacitor é um dispositivo de circuitos elétricos, composto por dois condutores (geralmente placas planas ou superfícies paralelas) que separados por um material dielétrico podem armazenar cargas de mesma intensidade e de polaridades opostas.

Quando se aplica uma voltagem a um par de placas paralelas, ou seja, ao conectar o capacitor a uma fonte elétrica, uma de suas placas carrega-se positivamente, enquanto a outra se carrega negativamente, originando uma diferença de potencial entre elas. A capacitância C (Faraday) é a medida da habilidade desse dispositivo de armazenar cargas entre as placas condutoras e pode ser determinada pela Equação (1) (HALLIDAY; RESNICK, 1973; CALLISTER, 2007).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Em que:

Q = Carga (C)

V = Voltagem (V)

Se entre as placas do capacitor não houver nenhum material dielétrico presente, ou seja, quando há apenas vácuo na região entre as placas, a capacitância é dada pela Equação (2) (LEWIS, 1996; REITZ; MILFORD, 1960; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005; CALLISTER, 2007).

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

Em que:

ϵ_0 = Permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m)

A = Área da superfície da placa (m^2)

d = Distância entre as placas do capacitor (m)

Por sua vez, se inserido um material dielétrico na região entre as placas, a carga entre as placas do capacitor para certo valor de tensão aplicada irá aumentar ($Q = Q_0 + Q_d$), em que Q_0 é a carga entre as placas separadas pelo vácuo e Q_d é a carga entre as placas devido à presença do dielétrico. Assim, há um aumento na capacitância expressa pela Equação (3).

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (3)$$

Em que ε é a permissividade do material que, em meios diferentes do vácuo, é geralmente expressa com relação ao valor no vácuo como permissividade relativa do material (ε') dada pela Equação (4) (NYFORS; VAINIKAINEN, 1989; RYYNÄNEN, 1995; LEWIS, 1996).

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (4)$$

Em que:

ε' = Permissividade relativa do material (-)

A capacitância de um capacitor de placas paralelas aumenta de um fator definido (permissividade relativa) se este for preenchido por um material dielétrico. Portanto, a partir da capacitância é possível calcular a permissividade relativa, a qual é uma propriedade intrínseca do material e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas devido à inserção do dielétrico na região entre as placas do capacitor (CALLISTER, 2007; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

O princípio da metodologia para determinação da permissividade relativa está ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas (b) material dielétrico entre as placas.

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007).

Em que:

d = Distância entre as placas do capacitor (m)

D_0 = Densidade de carga superficial no vácuo (C/m^2)

ϵ_0 = Permissividade do vácuo (F/m)

E = Campo elétrico (C/m^2)

P = Polarização

V = Voltagem (V)

2.3. Polarização

Para determinar as propriedades dielétricas de um material é muito importante conhecer como se dá a polarização desse material.

Um material é constituído por átomos e moléculas, as moléculas por sua vez podem ser polares e apolares. Moléculas polares possuem um arranjo assimétrico de átomos que originam um momento de dipolo permanente. Os momentos de dipolo se orientam aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo, mas na sua presença tendem a polarizar-se devido ao alinhamento desses momentos dipolares das moléculas. Muitas moléculas possuem momento de dipolo permanente, como por exemplo, a água, componente majoritário dos materiais biológicos e alimentos (RYYNÄNEM, 1995; SERWAY; BEICHNER, 2000).

Moléculas apolares não possuem momento de dipolo, entretanto podem adquiri-lo quando submetidas a um campo elétrico externo. Isso se dá, pois o campo provoca um deslocamento na distribuição de elétrons em relação ao centro de cargas positivas do núcleo atômico fazendo com que o um momento de dipolo induzido seja produzido existindo apenas enquanto o campo estiver presente (RYYNÄNEM, 1995; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008). Se as moléculas do material dielétrico forem polares, a polarização ocorre com o alinhamento do momento de dipolo permanente com o campo elétrico, por sua vez, se o material for constituído por moléculas apolares um momento de dipolo induzido é formado e tender a se alinhar com o campo elétrico e se polarizar. Ou seja, um material dielétrico independentemente de suas moléculas serem polares ou apolares pode se polarizar na presença de um campo elétrico externo (SERWAY; BEICHNER, 2000; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A presença de um campo elétrico externo provoca nos materiais dielétricos (isolantes elétricos) alterações nas distribuições de suas cargas sem que estas sejam liberadas dos átomos ou moléculas. Como a movimentação de portadores de carga elétrica não ocorre livremente, ao contrário dos materiais condutores, a redistribuição das cargas nos dielétricos em resposta a um campo elétrico não cancela o campo elétrico no seu interior. Nesse caso, a ação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de

dipolos elétricos permanentes (RYYNÄNEM, 1995; CALLISTER, 2007; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

Um dipolo elétrico é constituído a nível molecular ou atômico por duas cargas elétricas de polaridade opostas ($+q$ e $-q$) separadas por uma determinada distância. Cada dipolo está associado a um momento de dipolo elétrico, o qual é um vetor direcionado da carga negativa para a carga positiva (RYYNÄNEM, 1995; CALLISTER, 2007).

Na presença deste campo elétrico (grandeza vetorial), forças atuam sobre o dipolo elétrico fazendo com que a carga positiva se mova na direção ao campo aplicado e a carga negativa na direção oposta ao campo (SERWAY; BEICHNER, 2000; CALLISTER, 2007), conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2- Rotação e alinhamento dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico.

Fonte: CALLISTER (2007).

Em que:

F_1 = Força atuante sobre a carga positiva do dipolo elétrico (N)

F_2 = Força atuante sobre a carga negativa do dipolo elétrico (N)

$+q$ = Carga elétrica positiva do dipolo elétrico (C)

$-q$ = Carga elétrica negativa do dipolo elétrico (C)

E = Campo elétrico (C/m^2)

P = Polarização

θ = ângulo entre o momento de dipolo e o campo elétrico, no qual o dipolo experimenta um momento de torção ($^\circ$)

A interação do campo elétrico oscilatório com o material dielétrico ocasiona a polarização do material que é a orientação e alinhamento induzido ou permanente dos momentos de dipolo com o campo elétrico externo aplicado (LEWIS, 1996; SERWAY; BEICHNER, 2000; CALLISTER, 2007).

Ao se aplicar uma tensão elétrica entre as placas de um capacitor de placas paralelas quando apenas vácuo está presente há o surgimento de um campo elétrico; na placa superior há o armazenamento de uma carga $+Q_0$ e na placa inferior de uma carga $-Q_0$ (Figura 3a).

A quantidade de carga por unidade de área existente na superfície das placas do capacitor (C/m^2) e, responsáveis pelo estabelecimento do campo elétrico entre os eletrodos é representada pelo chamado deslocamento dielétrico ou densidade de carga superficial (D) (CALLISTER, 2007). Quando existe apenas vácuo entre as placas tem-se a relação dada pela Equação (5).

$$D_o = \varepsilon_o E \quad (5)$$

Em que:

D_o = Densidade de carga superficial no vácuo (C/m^2)

ε_o = Permissividade do vácuo (F/m)

E = Campo elétrico (C/m^2)

Para o caso de um material dielétrico a expressão análoga é dada pela Equação (6).

$$D = \varepsilon E \quad (6)$$

Em que:

D = Densidade de carga superficial (C/m^2)

ε = Permissividade do material dielétrico (-)

E = Campo elétrico (C/m^2)

Quando um dielétrico é introduzido entre as placas do capacitor que está sob a ação de um campo elétrico, a interação do material com o campo origina a polarização do dielétrico (Figura 3b).

Figura 3- Armazenamento de cargas em resposta à aplicação de um campo elétrico (a) no vácuo (b) após introdução de um material dielétrico.

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007).

Em que:

A = Área de uma placa (m)

$+Q_0$ = Carga existente na placa carregada positivamente no vácuo (C)

$-Q_0$ = Carga existente na placa carregada negativamente no vácuo (C)

$+Q'$ = Carga positiva induzida pelo material dielétrico (C)

$-Q'$ = Carga negativa induzida pelo material dielétrico (C)

V = Tensão (V)

P = Polarização

Devido à polarização há um acúmulo de cargas positivas na superfície do dielétrico próximo à placa carregada negativamente e da mesma forma ocorre com as cargas negativas, que se acumulam na superfície do dielétrico nas proximidades da placa carregada positivamente. Os efeitos da polarização são desprezíveis na região central do dielétrico distante destas superfícies (CALLISTER, 2007).

Considerando as placas e suas superfícies dielétricas adjacentes como uma entidade única, pode-se dizer que as cargas induzidas pelo material dielétrico (+Q' ou -Q') anulam parte das cargas existentes na placa com vácuo (+Q₀ ou -Q₀). Para que a voltagem entre as placas seja reestabelecida, obrigatoriamente os elétrons tem que fluir pela fonte de tensão externa, da placa negativa para a placa positiva, ficando assim cada placa com carga (Q₀+ Q').

A densidade de carga superficial nas placas do capacitor na presença do dielétrico é então maior do que aquela produzida no vácuo (incremento de Q') para a mesma intensidade de campo elétrico devido à polarização e pode ser representada pela Equação (7) (CALLISTER, 2007).

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (7)$$

Para campos elétricos uniformes a polarização é proporcional ao campo elétrico, através da Equação (8).

$$P = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E \quad (8)$$

Em que:

P = Polarização

($\varepsilon - 1$) = Susceptibilidade dielétrica

ε_0 = Permissividade do vácuo (F/m)

E = Campo elétrico (C/m²)

Através dessa relação (Equação 8) nota-se uma correspondência entre a polarização e a permissividade relativa do material. A permissividade relativa do material é uma medida da polarizabilidade do meio através do campo elétrico

aplicado. O aumento da capacidade de armazenamento de cargas (permissividade relativa) é resultante da polarização de um material dielétrico, ou seja, quanto maior a permissividade do material maior a polarização devido ao campo elétrico externo e maior o número de espécies dieletricamente ativas no material (RYYNÄNEM, 1995).

Existem vários tipos de polarização, os quais dependem do material, da forma de aplicação do campo elétrico externo e da natureza atômica ou molecular da polarização. Os materiais dielétricos exibem pelo menos um tipo de polarização e a polarização total é uma somatória dos diversos tipos que podem ser: eletrônica, atômica, iônica e de orientação dipolar (Figura 4) (RYYNÄNEM, 1995; CALLISTER, 2007; AGILENT, 2014b).

Figura 4- Mecanismos de polarização dos materiais dielétricos em diferentes frequências do espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de AGILENT (2014b).

A polarização atômica, assim como a polarização eletrônica é um tipo de polarização induzida e ocorre em moléculas compostas por átomos diferentes, cuja distribuição eletrônica é assimétrica em relação aos seus núcleos atômicos (CALLISTER, 2007).

A polarização eletrônica ocorre em átomos neutros, devido ao deslocamento de elétrons dos seus respectivos núcleos que induz um momento de dipolo no interior do próprio átomo quando colocado em um campo elétrico oscilante (RYYNÄNEM, 1995; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008; AGILENT, 2014b).

A polarização eletrônica e atômica são mecanismos de polarização rápida que ocorre quase instantaneamente, ou seja, a reorientação responde rapidamente às mudanças no campo elétrico e, com a remoção do campo elétrico o centro das cargas do átomo volta à sua posição original (CALLISTER, 2007; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

A polarização iônica, como o próprio nome sugere, ocorre apenas nos sólidos iônicos, não está presente nos materiais que apresentam ligações covalentes, visto que não há íons presentes. Devido à aplicação do campo elétrico ocorre o deslocamento de cátions e ânions em direções opostas, os cátions se deslocam no sentido do campo enquanto os ânions em sentido contrário ao campo, resultando no aparecimento de um momento dipolar (CALLISTER, 2007).

A polarização dipolar também chamada de orientacional se dá em materiais que possuem momento de dipolo permanente devido à rotação dos momentos dipolares das moléculas na direção do campo elétrico aplicado. A rotação do momento de dipolo provoca a variação das propriedades dielétricas (ϵ' e ϵ'') na frequência de relaxação, que se dá geralmente na região das micro-ondas do espectro eletromagnético (CALLISTER, 2007; AGILENT, 2014b).

Outro tipo de polarização denominada polarização interfacial ou Maxwell-Wagner pode ocorrer em dielétricos heterogêneos, que possuem frações condutoras de eletricidade devido ao acúmulo de carga nas interfaces entre os componentes quimicamente diferentes do material. Como as diferentes fases do material possuem resistividade, condutividade e permissividades diferentes surgem momentos de dipolos e ocorre a polarização interfacial (SOSA - MORALES et al., 2010; SCHNABEL, 2014).

Conhecendo o mecanismo de polarização elétrica é possível relacioná-lo às propriedades dielétricas dos polímeros na presença de campo elétrico.

2.4. Relaxação dielétrica

Sabe-se que os materiais dielétricos se polarizam quando submetidos à ação de um campo elétrico e que a polarização pode ser resultante de processos eletrônicos e atômicos ou de orientação dos dipolos elétricos (SERWAY; BEICHNER, 2000; ROBERT, 2004; CALLISTER, 2007).

Quando uma corrente alternada chega a um capacitor contendo um material dielétrico é gerado um potencial elétrico alternado entre as placas do capacitor surgindo um campo elétrico oscilante que induz a reorientação dos dipolos polarizados a cada mudança de sentido do campo. A polarização dos materiais dielétricos não acompanha de forma instantânea o campo elétrico, ou seja, os mecanismos de orientação molecular não ocorrem ao mesmo tempo com que o campo elétrico muda de direção, mas com certo atraso ou defasagem. Esse atraso da resposta do dielétrico devido à variação do sentido do campo sob qual o material está sujeito é chamado de relaxação dielétrica (MATSUOKA, 1986; ROBERT, 2004).

Um período de tempo é necessário para que os dipolos atinjam uma nova posição de equilíbrio, que pode ser curto ou longo, mas finito e tem relação com a estrutura molecular (IÇIER; BAYSAL, 2004a; TANG, 2005; AGILENT, 2014b). Esse tempo, que é uma medida da mobilidade das moléculas (dipolos) existentes no material é denominado tempo de relaxação e é dado por:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (9)$$

Em que:

τ = Tempo de relaxação (segundos)

f_c = Frequência crítica ou frequência de relaxação (Hz)

Conforme Kaatze (1989) para a água pura a 20 °C o tempo de relaxação é igual a 7,28 ps e a frequência de relaxação é igual a 17,004 GHz.

A frequência de relaxação tem papel importante na contribuição da polarização para a permissividade relativa. Ou seja, quando o campo elétrico aplicado ultrapassa a frequência de relaxação, o dipolo não é capaz de manter

sua mudança de orientação e cessa sua contribuição para a permissividade relativa (AGILENT, 2014b).

Conforme descrito no item 2.3, pode-se observar na Figura 4 que as polarizações atômica e eletrônica são processos de polarização quase instantâneos, ou seja, o tempo de relaxação é muito pequeno e as frequências de relaxação são observadas a partir de 10^{12} Hz. A polarização eletrônica é o único mecanismo suficientemente rápido capaz de responder às rápidas variações no campo elétrico alternado, isto porque só há variação da estrutura eletrônica. A polarização eletrônica ocorre na região do visível (banda óptica) enquanto a polarização atômica é encontrada na banda do infravermelho (RYYNÄNEM, 1995).

Por outro lado, na polarização dipolar e iônica, a relaxação dielétrica é um processo mais longo, uma vez que a nova posição de equilíbrio é atrasada devido às moléculas serem mais complexas, maiores e menos móveis. Polarizações dipolares e iônicas são encontradas na região das micro-ondas, sendo a primeira observada em frequências intermediárias e a segunda em frequências baixas, iguais ou inferiores a 10^4 Hz, pois em altas frequências não há tempo suficiente para que ocorra reorientação das moléculas a cada inversão de sentido do campo (MATSUOKA, 1986).

Os polímeros apresentam vários tempos de relaxação sendo que cada tempo está relacionado com a natureza das moléculas poliméricas (as quais podem ou não conter dipolos permanentes na cadeia polimérica), com a mobilidade da cadeia, com a temperatura e com o tempo de cura (tendo como referência a temperatura de transição vítrea - T_g). Acima da T_g o material está no estado borrachoso, apresentando uma estrutura com alta mobilidade que permite que os dipolos se alinhem com o campo elétrico; abaixo da T_g o material está no estado vítreo e os radicais não apresentam mobilidade não permitindo o alinhamento dos momentos dipolares com o campo e a polarização (KARASZ, 1972; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005). Esses fatores resultam em diferentes tempos de relaxação que consequentemente influenciam e contribuem para os valores de permissividade relativa dos polímeros.

2.5. Propriedades dielétricas

O conhecimento e entendimento das propriedades dielétricas de alimentos e de outros materiais biológicos são de suma importância para a pesquisa e desenvolvimento de novos métodos para caracterização, avaliação e monitoramento da qualidade utilizando técnicas não destrutivas.

As propriedades dielétricas são os principais parâmetros que fornecem informações sobre a interação dos materiais isolantes (dielétricos) com o campo elétrico, por isso a permissividade complexa tem sido muito utilizada para descrever as propriedades de um grande número desses materiais (DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005; RYNNÄNEN, 1995; TOYODA, 2003; CATALDO et al., 2010).

A medida das propriedades dielétricas pode fornecer informações úteis para pesquisadores e engenheiros que visem desenvolver ou melhorar projetos e, para vários tipos de indústria (eletrônica, aeroespacial, automotiva, materiais industriais, alimentícias, agricultura, mineração, médica e farmacêutica) que precisam compreender melhor o material com que estão trabalhando para reduzir ciclos de projeto, controlar processos e garantir a qualidade dos produtos (NELSON, 2006; JHA et al., 2011; AGILENT, 2014a).

Para a indústria alimentícia, por exemplo, as propriedades dielétricas são importantes durante o processamento de alimentos para detectar as condições de processamento e para a determinação e garantia da qualidade dos produtos em processos de cozimento, resfriamento e congelamento. Processos de refrigeração e de cozimento ocorrem principalmente por fenômenos de condução e convecção que dependem principalmente da condutividade, mas também da emissão e da absorção de radiação, portanto as características dielétricas são parâmetros importantes a serem considerados (ZHANG, 2002).

As propriedades dielétricas podem ser utilizadas para a avaliação da qualidade do óleo fritura que afeta a qualidade de alimentos fritos. Os resultados reportados por Yang; Zhao; He (2016) mostraram que medidas dielétricas podem ser úteis para avaliação da qualidade e da degradação óleo de fritura com o tempo.

Cataldo et al. (2010) estudou a utilização das propriedades dielétricas para o controle de qualidade de óleos vegetais, visando evitar adulterações e fraudes

nesses produtos e também como um método alternativo a métodos altamente sofisticados e caros (tais como cromatografia gasosa, cromatografia líquida, ressonância nuclear magnética) comumente empregados para o controle de qualidade. Também foi estudada por LIZHI; TOYODA; IHARA (2010) a adulteração de azeite com diferentes tipos de óleos vegetais por meio da caracterização dielétrica.

Em seu trabalho Khaled et al. (2015) faz uma revisão relatando a importância e o potencial das propriedades dielétricas para a avaliação da qualidade de frutas e vegetais, observando uma forte correlação entre as propriedades dielétricas e os fatores de qualidade.

O conhecimento das propriedades dielétricas como função do teor de umidade e da temperatura é essencial para o processo e controle da secagem de alimentos (JHA et al., 2011).

As propriedades dielétricas também podem ser úteis para monitorar processos fisiológicos, podendo ser aplicada à área de avaliação da qualidade como uma alternativa promissora em análises sensoriais de avaliação do frescor de peixes e carnes (DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005).

O interesse nas propriedades elétricas dos materiais vem sendo historicamente associado ao desenvolvimento de equipamentos elétricos. O desenvolvimento de um dispositivo de medida de propriedades dielétricas pode ser conveniente, por exemplo, para o estudo de transições de fase de materiais, para o estudo da influência do teor de umidade em alimentos, para análise e monitoramento da qualidade em materiais biológicos (NELSON, 2006; JHA et al., 2011).

Meyer e Schilz (1980) desenvolveram uma metodologia a partir da medição de parâmetros dielétricos em uma única frequência, no intervalo de frequência das micro-ondas com o objetivo de estimar o teor de umidade de produtos granulares. Berbet e Stenning (1998) também desenvolveram uma metodologia de determinação do teor de umidade de sementes de trigo no intervalo de radiofrequências.

O conhecimento das propriedades dielétricas também é essencial para a utilização de tratamentos térmicos alternativos aos tratamentos térmicos convencionais, que utilizam a radiação com ondas eletromagnéticas como fonte de energia necessária para o aquecimento (radio frequência – RF e micro-ondas

– MW) (SOSA - MORALES et al., 2010; WANG et al.; 2003; FRANCO et al., 2015). Várias pesquisas e publicações têm sido feitas nessa área recentemente (SOSA - MORALES et al., 2010; ALFAIFI et al., 2013; PENG et al., 2013; JIAO et al., 2014; FRANCO et al., 2015; LUAN et al.; 2015; TRIPATHI et al., 2015).

As propriedades dielétricas podem ser descritas por diferentes grandezas tais como: permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ''). A permissividade é uma função elétrica complexa, ou seja, composta por uma componente real e uma componente imaginária geralmente usada para descrever a habilidade de o material dielétrico absorver, transmitir ou refletir a energia eletromagnética (NELSON, 1973; RYNNÄNEM, 1995; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005; SOSA - MORALES et al., 2010). A Equação (10) é uma definição para permissividade complexa.

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (10)$$

Sendo que ϵ' é a componente real da permissividade, conhecida como constante dielétrica ou permissividade relativa, ϵ'' é a componente imaginária, conhecida como fator de perda e $j = \sqrt{-1}$. Através da parte real da permissividade complexa tem-se uma indicação da polarizabilidade do material dielétrico e uma medida da capacidade desse material para armazenar energia em resposta à aplicação de um campo elétrico, ou seja, a permissividade relativa (ϵ') está relacionada com o armazenamento dielétrico. Já a parte imaginária (ϵ'') da permissividade complexa é uma medida da energia dissipada pelo movimento molecular, em resposta à aplicação de um campo elétrico e que descreve a habilidade do material converter energia elétrica em energia térmica, ou seja, o fator de perda está relacionado com a dissipação da energia elétrica no material na forma de calor (WANG et al., 2003; AGILENT, 2008; GUO et al., 2010; FRANCO et al., 2015).

Tanto a permissividade relativa (ϵ') quanto o fator de perda (ϵ''), podem ter contribuições dipolares e iônicas nas suas medidas, conforme se observa nas Equações (11) e (12).

$$\varepsilon' = \varepsilon'_d + \varepsilon'_i \quad (11)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_d + \varepsilon''_i \quad (12)$$

Em que:

ε'_d = Permissividade relativa dipolar (-)

ε'_i = Permissividade relativa iônica (-)

ε''_d = Fator de perda dipolar (-)

ε''_i = Fator de perda iônico (-)

As contribuições dipolar e iônica para a medida da permissividade relativa dependem da quantidade de espécies presentes no material e da capacidade dos dipolos e íons orientarem-se com o campo elétrico aplicado, ou seja, está relacionada com a polarização do material.

Já as contribuições dipolar e iônica, para a medida do fator de perda, dependem se a dissipação de energia ocorre devido à rotação de dipolos moleculares (contribuição dipolar) ou devido ao deslocamento de espécies iônicas (contribuição iônica).

2.6. Fatores que afetam as propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas de materiais, incluindo polímeros, podem ser influenciadas por diversos fatores. Alguns destes fatores estão relacionados com a natureza do material (composição, estrutura, tipo de ligação, constituição das fases), enquanto outros fatores que afetam a resposta dos dipolos induzidos ou permanentes estão associados à temperatura, frequência do campo elétrico aplicado e tempo em que a tensão é aplicada (SOSA - MORALES et al., 2010).

Os fatores que podem influenciar as propriedades dielétricas da maioria dos materiais são a frequência do campo elétrico alternado aplicado, temperatura, densidade, teor de umidade, composição química e a estrutura do material (VENKATESH, 1996; IÇIER; BAYSAL, 2004a; LIZHI; TOYODA; IHARA, 2010; JHA et al., 2011; JIAO et al., 2014). O estágio de maturação dos alimentos também foi um fator relatado por Sosa - Morales et al. (2010); Guo et al. (2007) e Guo et al. (2011b).

Na literatura há vários trabalhos que relatam a influência e a dependência desses fatores nas propriedades dielétricas de alimentos e serão citados na sequência.

2.6.1. Influência da frequência

As propriedades dielétricas da maioria dos materiais variam notadamente com a frequência do campo elétrico aplicado, com a exceção de alguns materiais que não absorvem energia na região do campo das altas micro-ondas e de radiofrequência e apresentam fator de perda extremamente baixo (SOSA - MORALES et al., 2010).

Esta dependência tem relação direta com o fenômeno de polarização e da relaxação dielétrica resultante do alinhamento dos momentos de dipolo com o campo elétrico imposto, conforme discutido nos itens 2.3 e 2.4 deste trabalho.

A permissividade relativa, segundo modelo de Debye para moléculas polares com tempo de relaxação único para todas as moléculas, diminui com o aumento da frequência (Figura 5), enquanto o fator de perda atinge um valor máximo na frequência de relaxação.

Figura 5- Permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ'') versus frequência, para moléculas polares com tempo único de relaxação.

Fonte: AGILENT (2014b).

A permissividade relativa (ϵ') de um polímero amorfo polar a uma temperatura constante é caracterizada por uma sucessão de passos descendentes enquanto

o fator de perda (ϵ'') é caracterizado por uma série de picos (Figura 6). É evidente na Figura 6 a multiplicidade de relaxações dielétricas resultantes dos diferentes tipos de polarização que ocorrem em frequências diferentes (SCHNABEL, 2014).

Figura 6- Dependência da permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ'') com a frequência, para polímeros amorfos polares, a temperatura constante.

Fonte: SCHNABEL (2014).

Como pode ser visto na Figura 6 em α a relaxação dielétrica que ocorre em baixas frequências, com tempos de relaxação mais longos está associada com a transição vítrea do material - ou seja, movimentos das principais cadeias de polímero devido os movimentos cooperativos dos principais segmentos da cadeia polimérica. Já em β e γ , a relaxação dielétrica que ocorre em frequências altas, com tempos de relaxação menores, tem relação com movimentos dos componentes estruturais individuais, bem como rotações e/ ou mudanças de conformação de grupos laterais (SCHNABEL, 2014).

Em seu estudo sobre as propriedades dielétricas de filmes de gelatina no estado vítreo e elástico, Iwamoto et al.(1999) observaram uma rápida diminuição da permissividade relativa (ϵ') dos filmes a 30 °C com o aumento da frequência (no intervalo de 10^1 a 10^7 Hz). O decréscimo do fator de perda também foi observado aumentando-se a frequência, porém não foi notado por Iwamoto et al.(1999) nenhum pico em todas as frequências do mesmo intervalo, o qual pode ter sido mascarado pela grande diferença de condutividade da água e dos eletrólitos presentes no filme de gelatina.

Alfaifi et al. (2013) observaram uma diminuição tanto de ϵ' quanto de ϵ'' com o aumento da frequência, para cinco tipos diferentes de frutas secas. Wang et al. (2013) obtiveram resultados semelhantes para a influência da frequência na permissividade relativa de nozes em cinco diferentes temperaturas e teor de umidade das amostras. No estudo da dependência das propriedades dielétricas de mel com a frequência, temperatura e teor de água, realizado por Guo et al. (2011a) também foi constatado que a permissividade relativa diminuiu com o aumento da frequência em todas as temperaturas testadas.

Para descrever o comportamento das propriedades dielétricas de substâncias puras polares em função da frequência e para descrever processos de relaxação em polímeros, pode ser usado o modelo de Debye (IWAMOTO et al., 1999; FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008; SOSA - MORALES et al., 2010; SCHNABEL, 2014), mostrado na Equação (13) para a permissividade relativa e na Equação (14) para o fator de perda.

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_e - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \epsilon_\infty \quad (13)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_e - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

Sendo ϵ_∞ a permissividade relativa em frequências altas o bastante para que não haja contribuição da orientação molecular na polarização (não relaxada), ϵ_e a permissividade relativa estática, na frequência zero (relaxada, correspondente ao maior nível de orientação de cargas de um polímero), ω a frequência angular do campo elétrico alternado (rad/s) e τ o tempo de relaxação (s).

2.6.2. Influência da temperatura

As propriedades dielétricas dos materiais também são dependentes da temperatura, porém essa dependência é bastante complexa.

Dependendo do material e das condições impostas a ele, como por exemplo, a frequência à qual está submetido e/ou seu conteúdo de umidade e de sais, as

propriedades dielétricas podem aumentar ou diminuir com a variação da temperatura (IÇIER; BAYSAL, 2004a; SOSA - MORALES et al., 2010).

Com o aumento da temperatura, a frequência de relaxação aumenta e o tempo de relaxação diminui em uma região de dispersão. Nessa região então a permissividade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto fora dessa região ocorre o contrário, a permissividade diminui com o aumento da temperatura. Já o fator de perda pode aumentar ou diminuir, dependendo do valor da frequência aplicada ser maior ou menor que o valor da frequência de relaxação (IÇIER; BAYSAL, 2004a).

Geralmente o aumento da temperatura provoca o aumento do fator de perda em baixas frequências devido à condutividade iônica. Enquanto em altas frequências o aumento da temperatura provoca o decréscimo do fator de perda devido à dispersão da água livre (WANG et al., 2003; SOSA - MORALES et al., 2010).

Wang et al. (2003) observaram que o fator de perda de produtos de proteína de soro de leite, macarrão e queijo aumentou bruscamente com o aumento da temperatura no intervalo de frequências de 27 e 40 MHz, enquanto teve um pequeno aumento ao invés de diminuir, como era esperado, devido aos efeitos opostos de condutividade iônica e rotação de dipolo da água livre nas frequências de micro-ondas (915 e 1800 MHz).

Nelson (2008) notou que à medida que se aumenta a temperatura (5 a 95 °C) em faixas de frequências baixas, a permissividade relativa de abacate e laranja aumenta de forma regular, ao passo que, a permissividade relativa da cenoura aumenta de forma regular até 65 °C diminuindo ligeiramente ao aumentar a temperatura até 95 °C. Foi observado que a dependência da permissividade relativa com a temperatura para os três materiais desaparece a partir de uma dada frequência, a qual varia para cada material, sendo de 100 MHz para abacate e cenoura e, de 40 MHz para laranja. Também foi verificado em frequências baixas, um aumento regular do fator de perda com temperatura para os três alimentos estudados.

Com o aumento da temperatura (20 – 90 °C), Guo et al. (2010) observaram um aumento tanto da permissividade relativa quanto do fator de perda de farinhas de leguminosas, principalmente na faixa de radio frequência – RF. O mesmo comportamento foi encontrado no estudo da dependência das

propriedades dielétricas de palha de trigo com a temperatura, tanto ϵ' quanto ϵ'' aumentou quase linearmente com o aumento da temperatura (5 a 40 °C).

Para a maioria dos alimentos e materiais biológicos ricos em água livre, em geral, a permissividade relativa (ϵ') diminui com a temperatura, uma vez que a permissividade relativa da água livre diminui com a temperatura (SIPAHIOGLU; BARRINGER; BIRCAN, 2003). A partir dos resultados de trabalhos encontrados na literatura verificou-se que para umidade baixa, a relação entre propriedades dielétricas e temperatura é diretamente proporcional e, inversamente proporcional para umidade alta.

Tulasidas et al. (1995) observaram dois tipos de comportamento para ϵ' e ϵ'' com o aumento da temperatura, que variaram conforme o teor de umidade de uvas (2,45 GHz). Para amostras com elevada umidade (80 a 60%), a permissividade relativa diminui com o aumento da temperatura ao passo que, para amostras com umidade intermediária e baixa (40 e 15%) aconteceu o oposto, a permissividade relativa aumentou com o aumento da temperatura. O fator de perda diminui com o aumento da temperatura para amostras com umidade elevada e intermediária (80, 60 e 40%) enquanto que, para amostras com baixa umidade (15%) o fator de perda aumentou com o aumento da temperatura. Para um determinado teor de umidade, a variação em ϵ' e ϵ'' com o incremento da temperatura foi linear e significativa ao nível 1%.

As propriedades dielétricas de todas as frutas secas estudadas por Alfaifi et al. (2013) também apresentaram um incremento com o aumento da temperatura na faixa de 20 a 60 °C (variações de 10 °C) em todas as frequências testadas (27, 40, 915 e 1800 MHz). Como as frutas secas apresentam baixo teor de água e a maior parte da água presente se encontra quimicamente ligada a outras moléculas, a resposta apresentada por esse tipo de alimento ao campo eletromagnético alternado é reduzida em relação à água como solvente. Com o aumento da temperatura da amostra para 60 °C, reduz-se a viscosidade e aumenta-se a mobilidade das moléculas de água presente, por isso observa-se o aumento do fator de perda (ALFAIFI et al., 2013).

Observando o comportamento das propriedades dielétricas de manteiga de amendoim com 22% de umidade com a variação da temperatura, Jiao et al. (2014) verificaram que o fator de perda aumentou mais rapidamente que a permissividade relativa com o aumento da temperatura.

2.6.3. Influência da umidade

A quantidade de água presente no material é geralmente o fator que mais influencia a permissividade relativa ou constante dielétrica, principalmente nos materiais higroscópicos que absorvem água com facilidade do ambiente, como é o caso dos materiais poliméricos (IÇIER; BAYSAL, 2004a).

A forma como a água está mantida na estrutura dos materiais vai resultar numa maior ou menor dependência de suas propriedades elétricas com o teor de umidade, isto é, depende da atividade de água do material. A influência do teor de água nas propriedades dielétricas quando a água está quimicamente ligada é menor do que aquela exercida pela água livre em que a orientação das moléculas polares ocorre livremente na presença de um campo elétrico aplicado (IÇIER; BAYSAL, 2004a).

Wang et al., (2013) concluíram que nozes com baixo teor de umidade apresentavam permissividade relativa e fator de perda muito baixos devido às moléculas de água estarem ligadas às proteínas, ou ao amido presentes nas nozes.

Sendo a água geralmente o componente predominante dos alimentos e da maioria dos materiais biológicos, e a sua presença um dos fatores fundamentais para o entendimento de processamentos térmicos por aquecimento dielétrico, vários pesquisadores estudaram e relataram a influência do teor de umidade nas propriedades dielétricas de alimentos. Conforme observado nesses trabalhos, quanto maior o teor de umidade, maior a permissividade relativa e o fator de perda (SIPAHIOGLU et al., 2003; GUO et al., 2010; SOSA - MORALES et al., 2010; GUO et al. 2011a; BERGO et al., 2012b; ALFAIFI et al., 2013; WANG et al., 2013).

Estudando o efeito da umidade na permissividade relativa de filmes de amido de mandioca, Bergo; Moraes; Sobral (2012b) observaram o aumento da propriedade dielétrica com o acréscimo do conteúdo de água das amostras de filmes, na frequência de 800 Hz e temperatura ambiente.

Guo et al. (2010) observaram um aumento tanto da permissividade relativa quanto do fator de perda com o aumento do teor de água em farinhas de quatro leguminosas (grão de bico, ervilha verde, lentilha e soja).

Os resultados apresentados por Magee et al. (2013), no estudo da dependência das propriedades dielétricas de produtos (pós) farmacêuticos (paracetamol, aspirina, lactose, amido de milho, ácido adípico) com o conteúdo de umidade, também mostraram o aumento de ϵ' e ϵ'' com o aumento do conteúdo de água.

No estudo das propriedades dielétricas de frutas secas foi observado que tanto a permissividade relativa como o fator de perda dielétrica aumentou linearmente com o aumento da água presente nas frutas; e que, ameixas secas com maior teor de água apresentam maiores valores de propriedades dielétricas se comparados aos valores de uva passa, com menor teor de umidade. Pode-se observar também nesse trabalho, realizado por Alfaifi et al. (2013), que apesar das frutas desidratadas apresentarem baixa umidade, uma pequena variação na quantidade de água dessas frutas era suficiente para causar um efeito na variação de suas propriedades dielétricas.

2.6.4. Influência da composição

Além da água, componente predominante na composição da maioria dos alimentos e materiais biológicos, outros componentes químicos tais como, sais, cinzas, outros minerais, gordura, carboidratos e proteínas podem influenciar nas propriedades dielétricas desses materiais.

A maneira com que os sais e outros minerais estão ligados a outros componentes ou restritos a se moverem na estrutura do material vai impactar em uma maior ou menor influência do conteúdo desses nas propriedades dielétricas. Por isso, é muito difícil prever as propriedades dielétricas de uma mistura baseando-se em dados de seus componentes individuais (RYYNÄNEM, 1995; SOSA - MORALES et al., 2010).

Os estudos de Guan et al. (2004) mostraram como resultado do aumento do conteúdo de sal de purê de batata, um aumento do fator de perda e nenhuma alteração significativa da permissividade relativa. Estudando-se o efeito da adição de dois tipos de sais, NaCl (0,2 g / 100 g) e CaCl₂ (0,055 g / 100 g) nas propriedades dielétricas de três tipos de tecidos de tomates (pericarpo, locular e placentário), Peng et al. (2013) não observaram diferença significativa na permissividade relativa dos três tipos de tecido. Já para o fator de perda notou-

se diferença significativa nas medidas para cada amostra dos diferentes tecidos com e sem adição dos sais. Porém, os efeitos da adição foram os mesmos tanto para NaCl quanto para CaCl_2 , a adição de ambos os sais aumentou o fator de perda dielétrica dos três diferentes tecidos de tomate estudados.

2.6.5. Influência da densidade

As propriedades dielétricas dos materiais também variam com a densidade, ou seja, a quantidade de massa por unidade de volume (densidade) influencia as propriedades dielétricas uma vez que essas variam dependendo da quantidade de massa que interage com o campo eletromagnético. Em materiais particulados a interação da quantidade de massa por unidade de volume com o campo elétrico aplicado é mais perceptível do que nos materiais não particulados (IÇIER; BAYSAL, 2004b; SOSA - MORALES et al., 2010).

A densidade apresenta uma relação linear com a permissividade $\rho = f(\epsilon', \epsilon'')$. Guo et al. (2010) comprovaram que em altas frequências existia uma boa relação linear entre a permissividade e a densidade de farinha de grão de bico, ervilha verde, lentilha e soja.

Guo et al. (2013) estudando a dependência das propriedades dielétricas da palha de trigo com a frequência (1 a 1000 kHz), umidade (10% a 20% bu), temperatura (5 a 40 °C) e densidade, constataram que ambas as propriedades (ϵ' e ϵ'') são dependentes da densidade. Tanto a permissividade relativa quanto o fator de perda aumentaram com o aumento da densidade da palha de trigo.

2.7. Métodos de determinação de propriedades dielétricas

São vários os métodos disponíveis para a determinação das propriedades dielétricas, porém é importante verificar qual é mais apropriado para o material em estudo. A escolha do método mais apropriado vai depender do material em teste, das suas características (homogêneo, isotrópico), do tamanho e formato da amostra (líquido, pó, sólidos, folha), da propriedade dielétrica que se deseja medir e do valor esperado, da faixa de frequência de interesse, da temperatura, da necessidade de se manter a integridade da amostra (destrutivo ou não

destrutivo), da possibilidade ou não de contato com a amostra (contaminação), do grau de precisão necessário e dos equipamentos e recursos disponíveis para a pesquisa (custo) (IÇIER; BAYSAL, 2004b; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005; SOSA - MORALES et al., 2010).

Os métodos mais utilizados para a medição das propriedades dielétricas são: cabo coaxial de ponta aberta, linha de transmissão, espaço livre, perturbação em cavidade de ressonância, placas paralelas (capacitor) e medida de indutância (Figura 7) além de métodos menos utilizados como circuitos aglomerados e espectroscopia no domínio do tempo (reflectometria) (IÇIER; BAYSAL, 2004b; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005).

Figura 7. Métodos de medição de propriedades dielétricas dos materiais.

Fonte: Adaptado de AGILENT (2014a).

2.7.1. Cabo coaxial de ponta aberta

Esse método permite calcular as propriedades dielétricas dos materiais a partir da medida do sinal refletido na ponta aberta de um cabo coaxial de superfície plana em contato com a amostra (SOSA - MORALES et al., 2010).

É um método de fácil utilização, simples, conveniente, não destrutivo para a maioria dos materiais, rápido na realização das medidas, não exige o preparo das amostras e permite realizar medições em uma extensa faixa de frequência

(0,2 a 20 GHz). Porém como desvantagem, sua precisão é limitada ($\pm 5\%$) e assim como em outros métodos, a validação dos dados experimentais através de medidas de permissividade de amostras com valores conhecidos é necessária (NELSON, 2010; AGILENT, 2014a).

O método é recomendado para materiais líquidos e semi-sólidos, sendo geralmente o mais empregado na área de alimentos. Vários trabalhos encontrados na literatura utilizaram esse método para determinação das propriedades de diversos tipos de alimentos, tais como água de coco (FRANCO et al., 2015); nozes (WANG et al., 2013); frutas secas (ALFAIFI et al., 2013); tomates (PENG et al., 2013); mel (GUO et al., 2011a); farinhas de leguminosas (GUO et al., 2010) e carnes (SIPAHIOGLU; BARRINGER; BIRCAN, 2003).

2.7.2. Linha de transmissão

Nesse método a amostra é inserida no equipamento de forma a preencher completamente a secção transversal de uma linha de transmissão fechada, a qual geralmente é um guia de onda coaxial ou retangular. Como resultado da inserção da amostra na linha de transmissão ocorre uma mudança da impedância em função da frequência e das características de propagação de onda. O coeficiente de reflexão e/ou transmissão da amostra inserida na linha de transmissão é medido por um analisador de rede, o qual é conectado a um computador e um *software* permitindo a conversão dos dados de permissividade relativa e fator de perda das amostras (RYYNÄNEM, 1995; IÇIER; BAYSAL, 2004b; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005).

Podem ser analisados por esse método tanto materiais sólidos quanto líquidos, numa faixa de frequências inferiores a 100 MHz. A desvantagem do método é a necessidade de preparo de amostra (SOSA - MORALES et al., 2010). Tulasidas et al. (1995) mediram as propriedades dielétricas de uvas e soluções de açúcar a 2,45 GHz utilizando uma linha de transmissão.

2.7.3. Espaço livre

No método do espaço livre são utilizadas duas antenas em lados opostos da amostra para direcionar um feixe de micro-ondas através do ar no material em teste. Os coeficientes de reflexão e de transmissão são medidos por um analisador de rede e através da interface com um computador são obtidos os valores de permissividade relativa (ϵ') e fator de perda (ϵ'') da amostra (IÇIER; BAYSAL, 2004b).

Trata-se de um método não destrutivo, no qual a amostra não entra em contato com a antena, podendo ser aplicado para medidas em altas temperaturas. É utilizado para medições de propriedades dielétricas de materiais sólidos, na faixa de frequência das micro-ondas. A desvantagem do método é a necessidade do preparo da amostra (SOSA - MORALES et al., 2010; DATTA; SUMNU; RAGHAVAN, 2005).

No trabalho realizado por Trabelsi; Nelson (2003) foi utilizado o método de medição do espaço livre para determinação das propriedades dielétricas de grãos de cereais e de sementes de oleaginosas (trigo, milho e soja) em frequências de micro-ondas. Após o preparo das amostras, os grãos de cereais e as sementes de oleaginosas foram colocados em um suporte de amostras (caixa de seção retangular feita de folha de isopor de 2,5 cm espessura), o qual foi colocado entre duas antenas para determinação das propriedades dielétricas.

2.7.4. Perturbação em cavidade de ressonância

Nessa técnica a amostra é introduzida no centro da cavidade, uma por vez, perturbando, assim, o campo elétrico no interior da cavidade e fornecendo informações para o cálculo da permissividade relativa (FUNEBÓ; OHLSSON, 1999).

É uma técnica adequada para análises de materiais sólidos pequenos, com pouca perda, é adaptável para uma ampla faixa de temperatura, a preparação de amostra é simples e gera medidas bastante precisas. Como permite apenas a determinação da permissividade relativa (ϵ') em uma única frequência o

tamanho da cavidade deve ser projetado de acordo com a frequência de interesse (SOSA - MORALES et al., 2010).

No estudo das propriedades dielétricas em função da temperatura, frequência, teor de sal e outros parâmetros relevantes de produtos agroalimentares e materiais biológicos Venkatesh (1996) utilizou a técnica de perturbação em cavidade. Funebo; Ohlsson (1999) realizaram medidas das propriedades dielétricas (ϵ' e ϵ'') de frutas e vegetais na frequência de 2.800 MHz, utilizando uma cavidade ressonante cilíndrica.

2.7.5. Placas paralelas (capacitor)

O método de placas paralelas consiste na inserção de um material plano e fino entre dois eletrodos de modo a formar um capacitor. O material é estimulado por uma fonte de alimentação e a mudança da capacitância do sistema como resultado da inserção da amostra entre as placas, é medida por um medidor LRC, em que L é a indutância, R é a resistência e C é a capacitância ou um analisador de impedância. Conhecendo-se as dimensões físicas do material e o valor da capacitância, a permissividade relativa (ϵ') é calculada (IÇIER; BAYSAL, 2004b).

É um método barato, simples, de alta precisão, recomendado para materiais sólidos, porém muito finos (<10 mm espessura) e planos, como por exemplo, filmes. A faixa de frequência desse método é limitada (<100 MHz), porém dependendo do tipo de material em teste a faixa de frequência pode chegar até 1 GHz (AGILENT, 2014a).

Esse método foi utilizado por Guo et al. (2013) para determinação das propriedades dielétricas da palha de trigo com conteúdo de umidade variando de 10,4% a 20,3% (base úmida), em uma faixa de frequência de 1 a 1000 kHz, temperatura entre 5 °C e 40 °C e na faixa de densidade de 47,3 a 108,1 kg m⁻³.

Bergo; Moraes; Sobral (2012a) utilizou um capacitor de placas paralelas para estudar o efeito de diferentes teores de umidade em filmes de PVA e gelatina. O método de placas paralelas também foi utilizado pelos mesmos pesquisadores em outro trabalho sobre os efeitos do teor de umidade em propriedades estruturais e dielétricas de filmes de amido de mandioca (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012b).

Para o estudo das propriedades dielétricas de filmes de gelatina este método foi escolhido, pois é o mais indicado para amostras de filmes finos e flexíveis.

2.8. Circuitos elétricos

No desenvolvimento da instrumentação proposta foi utilizado um circuito elétrico. Os circuitos elétricos podem ser divididos em termos bem amplos, em dois tipos principais: circuitos analógicos e circuitos digitais (TOOLEY, 2007).

Os circuitos analógicos são construídos com dispositivos elementares (condutores e semicondutores) relativamente simples e discretos, como resistores, capacitores, indutores, diodos, transistores, LEDS, chaveadores, sensores ópticos e térmicos, sendo descritos pelas leis básicas do eletromagnetismo (Lei de Ohm, Kirchhoff, lei de Joule etc, mas também a mecânica quântica). Através destes dispositivos e utilizando as leis básicas do eletromagnetismo, é possível manipular adequadamente os campos elétricos e magnéticos, o calor e as radiações geradas pelas correntes quando atravessam os dispositivos (SZE, 1981; HOLLER et al., 1982; POWELL, 1995).

As características (elétricas, magnéticas ou resistivas) dos dispositivos alteram significativamente a maneira como esses dispositivos interagem ou respondem às correntes e tensões aplicadas. Essa reação corresponde ao que chamamos habitualmente de impedância do dispositivo (POWELL, 1995).

Um resistor é dito passivo à passagem da corrente, pois sua presença num circuito altera apenas a amplitude do sinal, sem interferir diferencialmente em função da frequência. A resistência de um resistor é sempre constante para todas as frequências. Já os capacitores e indutores são ditos dispositivos ativos, uma vez que a impedância dos capacitores e indutores varia conforme a frequência. Essas características são utilizadas para a construção de circuitos ativos, ou seja, que modificam o aspecto espectral dos sinais. Filtros passa baixa, passa alta e muitos outros são construídos baseados nesse comportamento (SZE, 1981; HOLLER et al., 1982, TOOLEY, 2007).

Desse modo, a medida da impedância de um circuito pode dar informações sobre as características elétricas ou magnéticas dos capacitores ou indutores. Este princípio foi utilizado neste trabalho, a partir das medidas da

impedância/capacitância de um capacitor, em várias frequências, as características dielétricas de filmes de gelatina podem ser determinadas.

Com esses dispositivos, passivos e ativos são construídos os principais circuitos analógicos usados na instrumentação científica tais como: amplificadores, osciladores, filtros de frequência e outros (HOLLER et al., 1982).

Os circuitos digitais, por outro lado, trabalham com informação de caráter binário, nos quais os sinais são trabalhados numericamente. Em geral, esses circuitos são mais complexos (muitas vezes composto por milhares de dispositivos elementares) e são construídos em plataformas miniaturizadas (chamadas genericamente pela palavra "*chip*"). Com esses "*chips*" são construídos circuitos lógicos digitais que são usados nos equipamentos de uso cotidiano como relógios digitais, comparadores, microprocessadores, celulares, equipamento de fotografia e vídeo, etc (HOLLER et al., 1982; TOOLEY, 2007).

Há ainda dispositivos híbridos, que pertencem simultaneamente às duas classes. Amplificadores operacionais, como o utilizado neste trabalho, podem ser considerados analógicos pelo seu funcionamento que amplifica um sinal de entrada e trata-o espectralmente, como também podem ser considerados como dispositivos digitais, uma vez que podem ser usados para operar matematicamente sobre os sinais de entrada e ainda porque são construídos sobre "*chips*" miniaturizados (SZE, 1981; HOLLER et al., 1982, TOOLEY, 2007).

2.8.1. Circuitos ressonantes

A frequência de ressonância, parâmetro fundamental para descrição do comportamento dos circuitos RLC, composto por resistor (R), indutor (L) e capacitor (C) é a tendência de um sistema oscilar em máxima amplitude em certas frequências, conhecida como frequências ressonantes (HALLIDAY; RESNICK, 1973). As frequências angular (ω_R) e linear (f_R) de ressonância são apresentadas, respectivamente, nas Equações (15) e (16).

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (15)$$

$$f_R = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (16)$$

Em que:

ω_R = Frequência de ressonância (rad/s)

L = Indutância (H)

C = Capacitância do módulo capacitivo que conterá a amostra (F)

Na sua ressonância o circuito apresenta um comportamento puramente resistivo, sua impedância é mínima e a corrente que passa no circuito, máxima (SERWAY; BEICHNER, 2000). A Figura 8 mostra o comportamento esperado para a amplitude da voltagem no resistor (V_R , medida em volts) em função da frequência angular do sinal do gerador (ω , medida em rad/s), para um circuito com $R = 1 \text{ k}\Omega$, $L = 10 \text{ mH}$, $C = 10 \text{ nF}$ e a voltagem de pico do gerador $V_0 = 5 \text{ V}$. Para este caso $\omega_R = 10^5 \text{ rad/s}$ e $f_R = 15,9 \text{ kHz}$ (HALLIDAY; RESNICK, 1973).

Figura 8- Comportamento de um circuito RLC ressonante.

Fonte: HALLIDAY et al. (2003).

Esse tipo de circuito foi utilizado para a determinação da permissividade relativa de alimentos sólidos por Neves; Velloso (2010). A frequência de

ressonância pode ser determinada experimentalmente alimentando-se o circuito com um gerador de sinais de frequência variável e medindo-se a resposta sobre o resistor do circuito. A medida da frequência de ressonância deste circuito permite calcular a capacitância do módulo de teste capacitivo e assim obter uma estimativa para a permissividade relativa (ϵ').

A partir da frequência de ressonância determinada experimentalmente e calculando a capacitância através da Equação (15) ou (16), a permissividade relativa (ϵ') pode ser obtida pela Equação (17).

$$\epsilon' = \frac{d}{AL\omega_R^2} \quad (17)$$

Em que:

A = Área da superfície de cada placa (m^2)

d = Distância entre as placas do capacitor (m)

L = Indutância (H)

Como o valor do resistor não interfere na determinação da frequência de um circuito RLC, conseqüentemente no cálculo da capacitância do material podem ser considerados apenas quais devem ser os valores do capacitor e indutor para o circuito.

2.8.2. Circuitos oscilantes astáveis

Os osciladores astáveis são classificados como osciladores de relaxação que produzem sinais não lineares (a relação entre a entrada e a saída não é linear). Osciladores astáveis podem gerar ondas quadradas ou retangulares, utilizadas para produção de pulsos a partir de um sinal de entrada. Caso o sinal de entrada seja proporcional ao comportamento elétrico de certo dispositivo (como por exemplo, um material dielétrico) a onda gerada fornecerá informações sobre as características do material em análise (TOOLEY, 2007).

O amplificador operacional 741 é um dispositivo ativo com alto ganho, formado por diversos componentes eletrônicos integrados (transistores, resistências e capacitores), que foi projetado para ser utilizado com outros

elementos de circuito com a função de processamento de sinal (GLUITER, 1988; PERTENCE, 1996; TOOLEY, 2007).

Diferentemente dos circuitos ressonantes, os osciladores astáveis não se baseiam numa ressonância, mas sim no chaveamento entre dois estados semi estáveis de um circuito digital. Esses dois estados semi estáveis podem ser trocados de um para outro, sob comando de um dispositivo externo (SZE, 1981; HOLLER et al., 1982; TOOLEY, 2007).

No caso deste trabalho, o amplificador operacional 741 foi utilizado para tratar o sinal analógico correspondente à carga de um capacitor e tratar esse sinal digitalmente, usando-o como sinal chaveador que serve para alternar entre dois estados semi-estáveis de um circuito puramente digital. Um circuito oscilador astável foi usado na instrumentação proposta para gerar o sinal de frequência variável utilizado nas medidas de permissividade relativa dos filmes de gelatina.

Considerando que o circuito astável esteja inicialmente no estado “UM”, quando a carga no capacitor atinge uma proporção estabelecida da sua carga máxima, a tensão resultante é capaz de fazer trocar o estado do circuito astável para “ZERO”. Em função deste novo estado, o capacitor começa a descarregar e quando sua carga atinge um nível estabelecido, a tensão resultante é capaz de fazer trocar novamente o estado do circuito astável para “UM”, retornando assim ao estágio inicial e o processo então se repete continuamente (TOOLEY, 2007). Devido ao processo de carga e descarga do capacitor a onda quadrada gerada pelo circuito tem frequência dependente do tempo de carga do capacitor e dos resistores utilizados no circuito (Figura 9).

Figura 9 - (a) Oscilador astável de onda quadrada (ou retangular); (b) carga e descarga do capacitor e sinal de saída do circuito oscilante astável.

Fonte: TOOLEY, 2007.

A vantagem de se utilizar um circuito oscilador astável ao invés de um circuito RLC é que ficando livre do indutor, a análise é simplificada e as fontes de erro são reduzidas (pois o indutor também tem uma imprecisão intrínseca). Também, pois no circuito oscilador astável não há risco de ter o sinal de saída comprometido, como pode ocorrer no circuito ressonante, uma vez que nos circuitos ressonantes a impedância é mínima e a corrente que passa no circuito tem seu valor máximo.

2.9. Filmes biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis, produzidos a partir de polímeros de origem biológica são uma alternativa aos materiais plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos.

Os filmes, elaborados a partir de macromoléculas biológicas são caracterizados por serem finos e flexíveis, podem ou não conter aditivos. Agem como barreira a elementos externos podendo assim, proteger o produto/alimento de danos físicos e biológicos e aumentar sua vida útil (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Os polissacarídeos e as proteínas, capazes de formar uma matriz contínua, são as principais macromoléculas biológicas utilizadas para elaboração de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis. Esses materiais podem ser produzidos por via úmida, ou seja, pela técnica do tipo “*casting*” (MORAES et al., 2008).

Essa técnica consiste na solubilização de uma macromolécula em um solvente, aplicação da solução filmogênica contendo também o plastificante em placas e, secagem da solução para evaporação do solvente (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008; SOBRAL; JORGE, 2012).

Em geral, os polímeros são semicristalinos (amorfo / vítreos) e nunca se cristalizam totalmente, mas alguns podem apresentar pequenas regiões cristalinas formadas durante a solidificação. Na produção de filmes, durante o resfriamento há uma diminuição no movimento de grandes segmentos das cadeias poliméricas e ocorre então a transição vítrea, ou seja, ocorre a transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e por fim em um sólido rígido (REUTNER; LUFT; BORCHARD, 1985; CALLISTER, 2007).

A temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura na qual o polímero amorfo passa do estado vítreo para o estado líquido “termoplástico” (CALLISTER, 2007). Em temperaturas abaixo da T_g (estado vítreo), o filme se comporta como um vidro frágil, e em temperaturas acima de T_g (estado borrachoso), o filme é mais mole, flexível e possui características plásticas, pois as cadeias poliméricas começam a apresentar movimentos de rotação e de translação (CALLISTER, 2007; TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008). Um material é geralmente mais estável no estado vítreo (abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g) do que no estado borrachoso (IWAMOTO et al., 1999).

As propriedades físicas e dielétricas de filmes são dependentes de sua temperatura de transição vítrea (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967; DORFMÜLLER; WILLIAMS, 1987; SCHNABEL, 2014).

No estado vítreo, a relaxação dielétrica é resultante do movimento dos segmentos da cadeia polimérica, uma vez que os movimentos micro-Brownianos das principais cadeias estão imobilizados. No estado borrachoso (temperaturas acima da T_g) observa-se a α relaxação, a qual é atribuída ao movimento micro-Browniano das cadeias principais do polímero. Também é observada a β relaxação no estado vítreo (temperaturas abaixo da T_g), em frequências maiores do que da α relaxação; a qual é resultante do movimento/rotação dos dipolos presentes nos grupos laterais do polímero (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967; DORFMÜLLER; WILLIAMS, 1987; IWAMOTO et al., 1999; SCHNABEL, 2014).

Iwamoto et al.(1999) determinaram a permissividade relativa (ϵ') e o fator de perda (ϵ'') de filmes de gelatina no estado vítreo e borrachoso para estudar a dinâmica molecular dos filmes.

2.9.1. Filmes de gelatina

Dentre as proteínas, podem ser usadas para obtenção de filmes biodegradáveis as de origem animal ou vegetal. A gelatina, proteína de origem animal, se destaca por ser uma matéria-prima abundante, produzida praticamente em todo o mundo, de custo relativamente baixo e por ter excelentes propriedades funcionais e filmogênicas (SOBRAL; JORGE, 2012).

Trata-se de um biopolímero importante com uma ampla aplicação em diversas áreas, especialmente para as indústrias de alimentos, fotografia, plásticos, metalurgia, agricultura e de produtos farmacêuticos, devido às suas características, tais como a atividade de superfície, a capacidade de formar géis e filmes e a capacidade para controlar a viscosidade (BADII et al., 2014) .

Sua obtenção pode ser a partir de tecido cutâneo e ósseo de animais (como por exemplo, bois, bezerro, porco) pela hidrólise parcial ácida ou alcalina da macromolécula de colágeno (sendo denominadas comercialmente tipo A e B, respectivamente) (SOBRAL et al., 2011). As propriedades químicas e físicas das gelatinas comerciais podem variar em virtude das diversas fontes de colágeno e dos diferentes métodos para sua obtenção (ROMAN; SGARBIERI, 2007).

A gelatina é uma proteína composta por uma quantidade variável de 18 aminoácidos unidos por ligações peptídicas, sendo glicina (Gly), prolina (Pro) e hidroxiprolina (Hyp) os aminoácidos presentes em maior quantidade. Porém, a molécula de gelatina é deficiente em todos os aminoácidos essenciais principalmente em triptofano (Trp) e cisteína (Cys) (ROMAN; SGARBIERI, 2007).

A gelatina possui a capacidade de formar géis não permanentes a temperatura ambiente e de modo geral, os filmes a base de gelatina apresentam boa resistência mecânica, porém reduzida barreira ao vapor de água. O mecanismo envolvido na formação dos géis de gelatina está relacionado com as interações iônicas entre os grupos amino e carboxila de seus aminoácidos juntamente com as ligações de hidrogênio (FAKHOURY et al., 2012).

2.9.2. Plastificantes

Na produção de filmes é comum e faz-se necessário adicionar ao polímero um plastificante, uma vez que a desidratação de polímeros naturais produz filmes frágeis, quebradiços, pouco flexíveis e sem manuseabilidade (SHIMAZU et al., 2007; SOBRAL; JORGE, 2012).

A principal função dos plastificantes é melhorar as características mecânicas dos filmes, aumentar a flexibilidade e melhorar seu manuseio. Essas alterações ocorrem, pois quando adicionados aos filmes o plastificante se posiciona entre as moléculas do polímero, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas (SOBRAL; JORGE, 2012).

O plastificante deve apresentar compatibilidade com o biopolímero e, geralmente, é adicionado na proporção de 10 a 60 g / 100 g polímero, conforme o grau de rigidez do material. Sua adição à matriz polimérica, porém, dependendo da concentração empregada, pode causar efeito antiplastificante. Geralmente quando empregado em baixa concentração, o plastificante ao invés de aumentar a mobilidade molecular, a flexibilidade e a hidrofiliidade podem ter efeito contrário (SHIMAZU et al., 2007).

A adição do plastificante pode também alterar as propriedades de barreira dos filmes. Foi observado por Thomazine; Carvalho; Sobral (2005) que o aumento da concentração de plastificante (glicerol e sorbitol), em filmes de gelatina, causa um aumento da permeabilidade ao vapor d'água do filme.

Os diferentes tipos de plastificantes são oligossacarídeos, lipídios e polióis, sendo os polióis, como o glicerol e o sorbitol os mais utilizados (MALI et al., 2010; PINHEIRO et al., 2010; SOBRAL; JORGE, 2012).

O grau de plasticidade dos filmes pode ser alterado pela estrutura, composição, massa molar e grupos funcionais dos plastificantes (CAO et al., 2009).

O glicerol apresenta menor massa molar (92 g/mol) com 3 (três) carbonos ligados a 3 (três) hidroxilas, é mais hidrofílico do que o sorbitol, o qual possui massa molar maior (182,14 g/mol) com 6 (seis) carbonos ligados a 6 (seis) hidroxilas (Figura 10).

Figura 10 - Molécula (a) sorbitol e (b) glicerol.

Fonte: Própria autoria.

Devido a suas características o glicerol é tido com um plastificante mais efetivo, com maior grau de plasticidade, do que o sorbitol (BERGO et. al., 2013a). Segundo Sobral; Jorge (2012) e Moraes et al. (2008) filmes a base de gelatina e produzidos com glicerol, devido às características hidrofílicas da gelatina, apresentam alta sensibilidade às condições ambientais, principalmente à umidade relativa; são susceptíveis ao rasgamento mesmo sendo bastante resistentes mecanicamente e altamente elásticos.

Fakhoury et al. (2012) relataram que filmes plastificados com sorbitol apresentaram tanto resistência à tração quanto alongamento à ruptura superiores àqueles plastificados com glicerol.

No entanto, nenhum estudo da influência da adição de plastificantes na permissividade relativa de filmes biodegradáveis foi observado na literatura.

Esse presente trabalho representa, portanto, um estudo inovador também nesse aspecto.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Equipamentos e instrumentação

Para o desenvolvimento da instrumentação foram utilizados os equipamentos: osciloscópio marca Minipa e modelo MO-1231 (30 MHz); fonte (simétrica +/- 10 V) marca Minipa e modelo MPL-3303M; gerador de sinais marca Minipa e modelo MGF4220; analisador *Dynamic Signal Analyser* marca Agilent e modelo 35670A, placa para montagem de circuitos (*protoboard*); resistores e capacitores comerciais, amplificador operacional (LM741, *Texas Instruments*), módulo capacitivo de placas paralelas (Agilent, USA) e demais equipamentos auxiliares.

3.1.2. Amostras

O biopolímero utilizado para a produção dos filmes foi gelatina bovina comercial do tipo A (240 *Bloom*/40 *MESH* / Lote: LF 22755 11) fornecida pela indústria Gelita do Brasil Ltda (São Paulo, Brasil), como solvente foi usado água destilada e os plastificantes utilizados foram o glicerol de grau analítico (Synth, São Paulo, Brasil) e o sorbitol (Vetec, São Paulo, Brasil).

3.2. Métodos

3.2.1. Desenvolvimento da instrumentação

O desenvolvimento da instrumentação foi realizado no Laboratório de Simulação e Física Aplicada a Alimentos e Biomateriais (SIMFAB - FZEA/USP)

e teve início com a montagem do circuito elétrico, no qual foi utilizado um módulo capacitivo de placas paralelas. A Figura 11(a) ilustra o esquema da instrumentação desenvolvida e a Figura 11(b) a instrumentação montada no laboratório.

O módulo de teste capacitivo, indicado na Figura 11 como (1) é um módulo mecânico que permite posicionar a amostra de filme entre duas placas metálicas formando assim um capacitor circular de placas paralelas com 36,1 mm de diâmetro ($\text{Área}_{\text{circular}} = 1,02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) e espessura variável de acordo com a espessura dos filmes.

Figura 11 - (a) Esquema da instrumentação; (b) Fotografia da instrumentação utilizada no trabalho de pesquisa, sendo: (1) módulo de teste capacitivo (capacitor de placas paralelas); (2) circuito elétrico; (3) fonte; (4) osciloscópio; (5) analisador *Dynamic Signal Analyser*.

Fonte: Própria autoria.

O circuito utilizado para a instrumentação, indicado na Figura 11 como (2), foi um oscilador astável que tem seu funcionamento baseado no amplificador operacional (741) chaveado pela carga do capacitor, conforme descrito no item 2.8.2. Nesse circuito, a saída (pino 6 do amplificador) é “chaveada” entre duas tensões (+V e -V) sob controle das entradas inversora (pino 2) e não-inversora (pino 3). O módulo de teste capacitivo (capacitor de placas paralelas) contendo como amostra o filme biodegradável de gelatina é conectado a estas entradas e carrega-se através de um resistor apropriado. É justamente a tensão entre as placas do capacitor aplicada à entrada inversora (pino 2) que produz as mudanças entre os dois estados semi-estáveis do circuito, gerando a onda quadrada cujo período (definido pelo tempo de carga mais um tempo de descarga do capacitor, daí o fator 2) é dado pela Equação (18) (TOOLEY, 2007).

$$T = 2R_F C \ln \left(1 + \frac{2R_2}{R_1} \right) \quad (18)$$

Em que:

T = Período (s)

C = Capacitância (F)

R_F , R_1 , R_2 = Resistores (Ω)

As dimensões do capacitor de teste e dos demais componentes do circuito RLC foram escolhidas de modo a resultar em uma frequência de ressonância na faixa de 1 a 100 kHz. Usando resistores $R_1 = R_2 = 1 \text{ k}\Omega$ e variando $R_F = 5, 10, 50$ e $100 \text{ k}\Omega$ foi possível determinar a frequência de oscilação para cada amostra de filme analisada. Como consequência, uma vez estabelecidos os valores dos resistores e medida a frequência de oscilação, pode-se calcular a capacitância do capacitor de teste contendo cada uma das amostras em teste. Como as dimensões do capacitor são conhecidas, fica trivial calcular o valor da permissividade relativa (ϵ') pelas Equações (3) e (4).

3.2.2. Validação do método de determinação da permissividade relativa

Para a validação do método, após a construção do módulo de teste capacitivo e do circuito, a instrumentação proposta foi testada com material padrão, como o ar cuja permissividade é conhecida ($\epsilon' = 1,00$) (CALLISTER, 2007). Além disso, foram utilizados capacitores comerciais cujos valores eram conhecidos $C = 2,20 \mu\text{F}$; $C = 1800 \text{ pF}$ (National).

3.2.3. Produção dos filmes biodegradáveis

Validando-se o método e a instrumentação proposta, seguiu-se para a etapa de preparação dos filmes biodegradáveis no Laboratório Multiusuário de Análise de Alimentos (ZEA/FZEA/USP).

Os filmes foram preparados conforme metodologia utilizada por Sobral; Jorge (2012) e Moraes et al. (2008), os quais foram produzidos por via úmida, utilizando a técnica “*casting*”. Para isso, foram preparadas soluções filmogênicas (SF) com 4 g de gelatina/100 g de SF e 25 g de plastificante/100 g de gelatina. Inicialmente, a gelatina foi hidratada em água destilada à temperatura ambiente por 30 minutos, em seguida solubilizada a 60 °C em banho termostático (Marconi) por 30 minutos. Após 15 minutos do início da solubilização, o plastificante previamente solubilizado em água, foi adicionado à solução sob agitação magnética, a qual foi mantida a 60 °C por mais 15 minutos para a completa solubilização. Após essa etapa, a solução foi mantida em banho ultrassom (*UltraCleane 1400^a, Unique*) por 2 minutos e em seguida foi feita a dispersão da SF em placas de pexiglass. Os filmes foram produzidos de forma se obter espessura constante ($0,173 \pm 0,019 \text{ mm}$) através do controle da massa (60 g) / área placas. As placas foram submetidas à secagem em estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA037) a 30 °C e umidade relativa ambiente (55-65%) por 24 horas. Foram produzidos filmes de gelatina sem plastificantes e com mistura dos plastificantes sorbitol e glicerol na proporção 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 e 100:0

Antes de serem submetidos às análises de caracterização dielétrica, os filmes foram acondicionados em dessecadores contendo solução saturada de NaBr ou sílica gel a 24 ± 3 °C por 7 dias.

3.2.4. Caracterização dielétrica dos filmes

Neste trabalho foi determinada apenas a permissividade relativa dos filmes, não foi possível realizar a medida do fator de perda. As medidas da permissividade relativa foram realizadas, assim como o desenvolvimento da instrumentação proposta, no Laboratório de Simulação e Física Aplicada a Alimentos e Biomateriais (SIMFAB - FZEA/USP). Tomou-se o cuidado de realizar o transporte dos filmes de um laboratório para o outro utilizando dessecadores contendo solução saturada de NaBr ou sílica gel, mesmas condições em que os filmes foram mantidos durante 7 dias para estabilização da umidade.

Os filmes foram produzidos de forma que sua espessura fosse muito menor que suas dimensões de área, com objetivo de desprezar os efeitos de bordas. A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo – Japão) com precisão de $\pm 0,001$ mm, em doze pontos diferentes, considerando-se a espessura a média entre as leituras.

A permissividade relativa foi determinada através da obtenção da frequência de oscilação do circuito utilizando-se a instrumentação proposta e descrita anteriormente. As amostras dos filmes (placas de 5,0 cm x 5,0 cm) foram inseridas entre as placas paralelas do capacitor circular e os valores de frequência foram obtidos no analisador *Dynamic Signal Analyser*. A partir dos valores da frequência obtiveram-se o período, a capacitância e finalmente a permissividade relativa das amostras. As medidas foram realizadas em ambiente controlado (Figura 11b), com temperatura de aproximadamente 24 ± 3 °C e umidade relativa variável de acordo com a condição de armazenamento (solução saturada de NaBr ou sílica gel).

3.2.5. Variação do tempo

A permissividade relativa foi avaliada em função do tempo de armazenamento dos filmes de gelatina acondicionados em duas umidades relativas diferentes (NaBr e sílica gel) a 24 ± 3 °C. As medidas de permissividade relativa foram realizadas no início, após uma semana, duas semanas e quatro semanas.

3.2.6. Variação da frequência

A variação da frequência numa faixa de 5 a 50 kHz foi possível substituindo-se no circuito oscilador os resistores de diferentes valores (5, 10, 50 e 100 k Ω), sendo este procedimento de troca do resistor simples e rápido. Para avaliar os efeitos da variação da frequência na permissividade relativa dos filmes, as medidas dielétricas foram realizadas de 10 em 10 minutos com três repetições, nas quatro frequências estudadas. Sendo que para cada repetição o equipamento era programado para realizar 50 medidas de frequência, cuja média representava o resultado esperado. Isso corrobora a precisão das medidas experimentais obtidas.

3.2.7. Variação da umidade

O efeito da umidade na permissividade relativa dos filmes de gelatina foi analisado acondicionando os filmes em dessecadores com umidade relativa diferentes (solução saturada de NaBr ou sílica gel), a temperatura ambiente, por 7 dias.

3.2.8. Variação da composição

A influência da adição de plastificantes na permissividade relativa dos filmes de gelatina foi estudada produzindo filmes de gelatina sem plastificantes (filme controle) e com mistura de sorbitol (S) e glicerol (G), na proporção (S:G) 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 e 100:0. As concentrações de gelatina e de plastificante na

obtenção dos filmes foram mantidas constantes em 4 g/100 g de solução filmogênica e 25 g / 100 g de gelatina, respectivamente.

3.2.9. Umidade dos filmes

O conteúdo de umidade dos filmes foi determinado gravimetricamente segundo a norma da AOAC (2005). Amostras dos filmes foram pesadas em pesa filtros, previamente secos e pesados; o sistema (pesa filtro e amostra) foi mantido em estufa (105 °C) até peso constante e as medidas foram feitas em triplicata. A umidade foi determinada conforme Equação (19):

$$X = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (19)$$

Em que:

X = Umidade dos filmes (%)

m_i = Massa inicial da amostra (g)

m_f = Massa final da amostra (g)

3.2.10. Análise difração de raios-X (DRX) e determinação do grau de cristalinidade

As variações microestruturais dos filmes de gelatina com e sem adição de plastificantes foram investigadas utilizando-se o difratômetro de raios-X (marca Rigaku, modelo *MiniFlex600*). As amostras foram expostas a feixes de raios-X com o gerador funcionando na tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. Os dados foram registrados ao longo do intervalo de difração angular de 5° a 70° (2θ), sendo a taxa de varredura de 2°/min.

O percentual de cristalinidade dos filmes foi estimado quantitativamente seguindo o método de Nara & Komiya (1983), também utilizado por Cheetham

et al. (1998). Foi traçado no difratograma (Figura 12) obtido da análise DRX uma curva ligando as linhas de base de pico.

Figura 12 – Difratograma utilizado para o cálculo da cristalinidade.

Fonte: Própria autoria.

A área acima da curva de base foi tomada como a parte cristalina e a área abaixo da curva como a parte amorfa. A área do pico de difração superior foi obtida através da diferença entre a área total de difração sobre o ângulo 5-70° 2θ e a área abaixo da curva, as quais foram integradas por integração numérica utilizando-se a regra Simpson de 1/3 dada pela Equação (20) (CHAPRA; CANALE, 2008; BURDEN; FAIRES, 2003).

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x)dx \cong h \left[\frac{1}{3} f(x_0) + \frac{4}{3} f(x_1) + \frac{1}{3} f(x_2) \right] \quad (20)$$

A razão entre a área superior e a área total do difratograma é associada ao grau de cristalinidade da amostra. Como cada valor da medida de DRX corresponde a um número muito grande de medidas (N), de modo que esses valores são estatisticamente significativos com erro estatístico (E) proporcional a Equação (21), a análise não foi realizada em triplicata.

$$E = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (21)$$

Supondo que I_x (integral do difratograma) e I_u (integral da linha de base) (Figura 14) possuam incerteza δI_x e δI_u independentes e casuais e, que essas incertezas são provenientes do erro de truncamento da regra 1/3 de Simpson dados pela Equação (22) (CHAPRA; CANALE, 2008).

$$E_t \approx \left[\frac{1}{90} f^4(\xi) h^5 \right] \quad (22)$$

Em que:

E_t = Erro de truncamento da regra 1/3 de Simpson

ξ = Ponto aleatório no intervalo de difração angular de 5° a 70° (2 θ)

h = Passo de integração

Atribuímos então um erro experimental relativo à determinação da cristalinidade (δ_c), que conforme descrito por Taylor (1986) é a soma quadrática do seu erro relativo original, conforme Equação (23).

$$\delta_c = \sqrt{(\delta I_x)^2 + (\delta I_u)^2} \quad (23)$$

4. RESULTADOS

4.1. Validação do método de determinação da permissividade relativa

A instrumentação proposta e desenvolvida foi testada com materiais padrão para fins de validação do método e efetiva utilização para a determinação da permissividade relativa dos filmes. Para os testes de validação utilizou-se o circuito aberto e a permissividade relativa obtida para o ar como dielétrico foi de $\epsilon' = 1,24$. O resultado obtido foi consistente com o valor encontrado na literatura, $\epsilon' = 1,00$ (CALLISTER, 2007). Essa diferença de 24% pode ser explicada pelo fato de que a medida de permissividade relativa com o circuito aberto sofreu influência das condições externas, como temperatura e umidade relativa.

Na validação da instrumentação, também foram substituídos no circuito capacitores comerciais eletrolíticos ($C = 2,20 \mu F$) e de cerâmica ($C = 1800 pF$),

sendo os valores de capacitâncias confirmados em $2,27 \pm 0,1 \mu\text{F}$ e $1805 \pm 0,1 \text{ pF}$ respectivamente. Nesse caso, os desvios relativos foram muito baixos ($\sim 10\%$), uma vez que os capacitores comerciais não sofrem influência das condições externas.

Após a construção e validação da instrumentação desenvolvida, deu-se início à determinação da permissividade relativa (ϵ') dos filmes, sendo este um método relativamente simples, preciso e, uma alternativa para a pesquisa de caracterização dielétrica quando não há disponibilidade de investimento em equipamentos mais caros e sofisticados como, por exemplo, analisadores de rede e de impedância.

Pode ser considerada uma ferramenta educacional interessante para demonstração das propriedades dielétricas de materiais, bem como para estudos de transição de fase de materiais, para verificar a influência da umidade relativa de um ambiente na composição de materiais, para estudar e entender a correlação das propriedades dielétricas com a composição e a estrutura dos materiais, podendo também ser útil para o controle de qualidade como uma técnica não destrutiva.

4.2. Caracterização dielétrica dos filmes

Neste trabalho determinou-se apenas a parte real da permissividade, conhecida como permissividade relativa (ϵ'), não sendo possível medir o fator de perda dos filmes de gelatina.

Uma vez que a instrumentação proposta não permite realizar uma varredura de frequência, a permissividade relativa dos filmes foi obtida a partir da frequência de oscilação do circuito medida no analisador Dynamic Signal Analyser conforme descrito no item 3.2.6. A média das frequências obtidas a partir das quais foi calculada capacitância (Equação 18) e a permissividade relativa (ϵ') (Equações 3 e 4) para todos os filmes acondicionados em solução saturada de NaBr e em sílica gel são mostradas nas Tabelas 1 e 2 respectivamente. Essas medidas foram realizadas no início, após uma semana, duas semanas e quatro semanas.

Tabela 1 - Frequência de oscilação do circuito para os filmes de gelatina acondicionados em solução saturada de NaBr (UR~60%).

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)				
	f(kHz) I	f(kHz) II	f(kHz) III	f(kHz) IV
0:0	6,02±0,06	9,06±0,00	23,42±0,00	43,78±0,00
0:100	5,38±0,06	9,34±0,00	21,76±0,09	41,22±0,20
30:70	5,25±0,06	9,09±0,00	20,86±0,07	39,04±0,25
50:50	4,35±0,06	8,06±0,16	18,82±0,35	35,07±1,57
70:30	4,86±0,06	8,83±0,04	20,22±0,15	38,27±0,50
100:0	5,65±0,20	9,95±0,10	24,45±0,24	46,21±0,37

Nota: G = glicerol; S = sorbitol

* valor médio ± desvio padrão das triplicatas;

** valores de frequência obtidos a partir da substituição de diferentes resistores no circuito (I = 5, II = 10, III = 50 e IV = 100 kΩ).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 2 - Frequência de oscilação do circuito para os filmes de gelatina acondicionados em sílica gel.

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)				
	f(kHz) I	f(kHz) II	f(kHz) III	f(kHz) IV
0:0	5,63±0,00	9,47±0,00	21,90±0,11	40,45±0,04
0:100	6,14±0,06	9,98±0,06	23,94±0,06	44,54±0,09
30:70	5,63±0,00	9,47±0,00	21,63±0,06	40,32±0,04
50:50	6,02±0,00	9,98±0,06	23,68±0,07	44,03±0,15
70:30	5,89±0,00	9,86±0,00	23,17±0,09	43,14±0,19
100:0	5,50±0,16	9,34±0,18	21,38±0,05	39,94±0,10

Nota: G = glicerol; S = sorbitol

* valor médio ± desvio padrão das triplicatas;

** valores de frequência obtidos a partir da substituição de diferentes resistores no circuito (I = 5, II = 10, III = 50 e IV = 100 kΩ).

Fonte: Própria autoria.

Como foi substituído no circuito resistores de diferentes valores (5, 10, 50 e 100 kΩ) para ter frequência variável, foram obtidos 4 valores de permissividade relativa (ϵ') para cada uma das seis composições estudadas dos filmes de gelatina acondicionados em diferente umidade relativa (solução saturada de NaBr e sílica gel), mostrado nas Tabelas 3 e 4 respectivamente.

Tabela 3 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em solução saturada de NaBr (UR~60%), em função da composição e frequência de oscilação do circuito.

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)	ϵ' I	ϵ' II	ϵ' III	ϵ' IV
0:0	10,63±0,16	4,93±0,00	3,67±0,00	1,96±0,00
0:100	11,22±0,17	5,03±0,00	3,66±0,01	1,94±0,01
30:70	11,92±0,18	5,37±0,00	3,90±0,01	2,08±0,01
50:50	17,99±0,32	7,75±0,24	5,15±0,10	2,76±0,12
70:30	16,73±0,29	7,05±0,06	5,18±0,04	2,74±0,04
100:0	10,68±0,55	4,55±0,09	3,27±0,04	1,74±0,02

Nota: G = glicerol; S = sorbitol

* valor médio $\pm$ desvio padrão das triplicatas;

** valores de ϵ' calculados a partir da substituição de diferentes resistores no circuito (I = 5, II = 10, III = 50 e IV = 100 k Ω).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 4 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em sílica gel, em função da composição e frequência de oscilação do circuito.

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)	ϵ' I	ϵ' II	ϵ' III	ϵ' IV
0:0	11,53±0,00	5,32±0,00	3,95±0,02	2,14±0,00
0:100	11,68±0,17	5,52±0,06	4,11±0,01	2,21±0,00
30:70	9,85±0,00	4,46±0,00	3,46±0,01	1,86±0,00
50:50	10,36±0,00	4,85±0,06	3,52±0,01	1,89±0,01
70:30	11,00±0,00	4,93±0,00	3,84±0,01	2,06±0,01
100:0	11,75±0,49	5,38±0,20	3,99±0,01	2,14±0,01

Nota: G = glicerol; S = sorbitol

* valor médio $\pm$ desvio padrão das triplicatas;

** valores de ϵ' calculados a partir da substituição de diferentes resistores no circuito (I = 5, II = 10, III = 50 e IV = 100 k Ω).

Fonte: Própria autoria.

Foi construído um gráfico da permissividade relativa (ϵ') dos filmes de gelatina em função da frequência de oscilação do circuito (Figura 13). Curvas do tipo potência foram ajustadas aos valores experimentais de ϵ' em função da frequência de oscilação do circuito cujas equações e coeficientes de determinação (R^2) estão mostradas na Tabela 5.

Figura 13 - Permissividade relativa (ϵ') versus frequência de oscilação do circuito de filmes de gelatina sem plastificante (♦) plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de 0:100 (○) 30:70 (*) 50:50 (+) 70:30 (●) 100:0 (□), acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, no início.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5 - Equações e coeficientes de determinação (R^2) de filmes de gelatina para todas as composições estudadas acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (NaBr e sílica gel), $T = 24 \pm 3$ °C.

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)	NaBr		Sílica gel	
	Equação	R^2	Equação	R^2
Sem plastificante	$\epsilon' = 33,7 f^{0,744}$	0,91	$\epsilon' = 38,5 f^{0,776}$	0,94
0:100	$\epsilon' = 37,0 f^{0,788}$	0,95	$\epsilon' = 39,9 f^{0,755}$	0,93
30:70	$\epsilon' = 39,2 f^{0,797}$	0,95	$\epsilon' = 31,9 f^{0,763}$	0,93
50:50	$\epsilon' = 55,0 f^{0,839}$	0,96	$\epsilon' = 36,4 f^{0,775}$	0,94
70:30	$\epsilon' = 52,1 f^{0,806}$	0,95	$\epsilon' = 35,9 f^{0,753}$	0,92
100:0	$\epsilon' = 35,7 f^{0,785}$	0,94	$\epsilon' = 39,1 f^{0,783}$	0,94

Fonte: Própria autoria.

As equações da Tabela 5 foram utilizadas para avaliar a influência da frequência, do tempo de armazenamento, da umidade e dos tipos de plastificantes na permissividade relativa dos filmes de gelatina.

4.2.1. Efeito do tempo e da frequência na permissividade relativa

Para verificar a influência da variação da frequência na permissividade relativa dos filmes foram substituídas nas equações mostradas na Tabela 5 valores de frequência de 5 a 50 kHz, uma vez que a frequência obtida experimentalmente é característica da oscilação do circuito.

Levando em consideração a hipótese de que poderia ocorrer rearranjo molecular em função do tempo, alterando as ligações moleculares entre o polímero e os plastificantes e que talvez essas mudanças influenciassem a propriedade dielétrica dos filmes, o efeito do tempo de armazenamento sobre a permissividade relativa dos filmes foi analisado durante o período de um mês.

Os resultados relacionados à caracterização dielétrica dos filmes de gelatina nas seis diferentes composições estudadas, numa faixa de frequência de 5 a 50 kHz mostraram que não houve variação da permissividade relativa (ϵ') com o tempo de armazenamento a temperatura ambiente (Figuras 14 a 19).

Figura 14 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **sem plastificante** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês (♦) início (■) 1 semana (▲) 2 semanas e (x) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

Figura 15 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 0:100** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês ($\diamond$) início ($\blacksquare$) 1 semana ($\blacktriangle$) 2 semanas e ($\times$) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

Figura 16 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 30:70** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês ($\diamond$) início ($\blacksquare$) 1 semana ($\blacktriangle$) 2 semanas e ($\times$) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

Figura 17 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 50:50** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês ($\diamond$) início ($\blacksquare$) 1 semana ($\blacktriangle$) 2 semanas e ($\times$) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

Figura 18 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 70:30** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês ($\diamond$) início ($\blacksquare$) 1 semana ($\blacktriangle$) 2 semanas e ($\times$) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

Figura 19 - Permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina **plastificados com glicerol:sorbitol na proporção 100:0** acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3^\circ\text{C}$, durante o período de 1 (um) mês ($\blacklozenge$) início ($\blacksquare$) 1 semana ($\blacktriangle$) 2 semanas e ($\times$) 4 semanas.

Fonte: Própria autoria.

A permissividade relativa diminuiu com o incremento da frequência para todas as amostras de filmes analisadas, isso ocorre devido à relaxação dielétrica. Uma vez estabelecido o campo elétrico externo numa certa direção em relação ao material dielétrico, os dipolos tendem a se alinhar com o campo. Esse alinhamento demanda certo tempo (tempo de relaxação), que para os polímeros é longo, uma vez que a nova posição de equilíbrio é atrasada devido às moléculas serem complexas, relativamente grandes e com menor mobilidade das cadeias poliméricas em um meio viscoso. Além disso, como os íons apresentam dificuldades em acompanhar o campo elétrico oscilante externo, com o incremento da frequência a permissividade relativa diminui.

Esse resultado é compatível com os resultados reportados por Iwamoto et al.(1999) no estudo das propriedades dielétricas de filmes de gelatina no estado vítreo e elástico, onde encontraram a 30 °C e frequências em torno de 10^3 Hz, valores de permissividade relativa (ϵ') bem próximos aos obtidos neste trabalho.

4.2.2. Efeito da variação da composição dos filmes na permissividade relativa

A permissividade relativa dos filmes foi avaliada em função do tipo e da proporção dos plastificantes (glicerol e sorbitol) adicionados ao filme. Na Figura 20 pode-se observar a variação da permissividade relativa dos filmes de gelatina em função da proporção de glicerol. A permissividade relativa dos filmes sem adição de plastificantes em diferentes frequências (5, 25 e 50 kHz) é mostrada para fins de comparação no quadro da Figura 20.

A presença de componentes químicos como os plastificantes podem influenciar na permissividade relativa dos filmes (Figura 20). As propriedades dielétricas dependem da composição do material (tipo e concentração de plastificante) da forma como o plastificante está ligado às moléculas de polímero e de água presentes na matriz filmogênica (YAKIMETS et al., 2005). Porém, não é simples de encontrar uma relação entre o tipo de plastificante e as propriedades dielétricas de uma mistura.

Figura 20 - Efeito da adição de plastificantes (glicerol e sorbitol) em diferentes proporções na permissividade relativa (ϵ') de filmes de gelatina acondicionados em (a) solução saturada de NaBr e (b) sílica gel, $T = 24 \pm 3$ °C, nas frequências (♦) 5 kHz (■) 25 kHz e (▲) 50 kHz.

Fonte: Própria autoria.

Notou-se que a permissividade relativa varia mais significativamente em baixas frequências, ou seja, em frequências menores (5 kHz) o efeito da composição dos filmes na permissividade relativa foi maior do que em frequências maiores (25 e 50 kHz). Isso ocorre, pois em baixas frequências as moléculas poliméricas se alinham com o campo elétrico externo e movimentam-se mais facilmente.

Peng et al. (2013) não observaram alteração significativa na permissividade relativa na faixa de frequência das micro-ondas (915 and 2.450 MHz) com a adição de diferentes tipos de sais (NaCl ou CaCl_2) em tomate. Guan et al. (2004) também não observaram alteração significativa na permissividade relativa com a adição de diferentes tipos de sais em purê de batata.

4.2.3. Efeito da variação do teor de umidade na permissividade relativa

Os resultados obtidos para os filmes acondicionados em umidades relativas diferentes durante o período de um mês podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 - Efeito da umidade na permissividade relativa (ϵ') dos filmes de gelatina sem plastificante (0:0) (a) e plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de (b) 0:100 (c) 30:70 (d) 50:50 (e) 70:30 e (f) 100:0, acondicionados em (♦) NaBr (■) sílica gel.

Fonte: Própria autoria.

Nessa figura observou-se que os filmes acondicionados em ambiente com maior umidade relativa (NaBr) apresentaram maior permissividade relativa, em frequências menores que 25 kHz. Isso pode ser explicado pelo fato de que em baixas frequências, filmes com maior teor de umidade apresentam maior mobilidade molecular, resultando assim em maiores valores de permissividade relativa.

Notou-se que, esse efeito foi desprezível para os filmes sem adição de plastificantes e plastificados com 100% de glicerol.

Nos filmes sem adição de plastificantes e plastificados com 100% de glicerol não foi verificado diferença nos valores de permissividade relativa para o intervalo de frequência analisado (Figura 21). Esses resultados podem ser justificados pelo teor de umidade dos filmes de gelatina apresentados na Tabela 6, onde não foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) no teor de umidade para os filmes de gelatina sem plastificante e filmes com glicerol (100:0), quando os filmes foram acondicionados em solução saturada de NaBr.

Tabela 6 - Efeito da adição de plastificantes na umidade dos filmes de gelatina acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (solução saturada de NaBr e sílica gel).

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)	Umidade dos filmes (%)	
	NaBr	Sílica gel
0:0	16,1 $\pm$ 0,2 ^a	9,4 $\pm$ 0,6 ^a
0:100	14,4 $\pm$ 0,1 ^d	6,7 $\pm$ 0,1 ^b
30:70	14,9 $\pm$ 0,1 ^c	6,6 $\pm$ 0,2 ^b
50:50	15,2 $\pm$ 0,2 ^{b,c}	6,8 $\pm$ 0,1 ^b
70:30	15,7 $\pm$ 0,1 ^b	6,7 $\pm$ 0,4 ^b
100:0	16,5 $\pm$ 0,2 ^a	7,5 $\pm$ 0,6 ^b

Nota: G = glicerol; S = sorbitol. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as diferentes composições. Diferença entre médias obtidas através do teste de Tukey, utilizando-se o programa computacional SAS.

Fonte: Própria autoria.

Observou-se na Tabela 6 que quanto maior a porcentagem de glicerol nos filmes maior sua umidade, o que também foi observado por Thomazine; Carvalho; Sobral (2005).

A umidade do filme de gelatina com sorbitol (0:100) diferiu significativamente ($p > 0,05$) da demais amostras (Tabela 6).

Galdeano et al. (2014) observaram que os biomateriais (amido de aveia) plastificados com glicerol apresentaram maior capacidade de sorção de água, o que pode ter relação com seu menor tamanho de molécula, facilitando sua

incorporação na matriz polimérica comparado aos demais plastificantes. Os filmes com sorbitol apresentaram menor capacidade de sorção de água em toda faixa de umidade relativa estudada (11% a 90%).

Filmes de gelatina plastificados com sorbitol apresentaram maior permissividade relativa em comparação aos filmes com glicerol na frequência de 5 kHz (Figura 22), o que pode ser atribuído à maior natureza hidrofílica do glicerol (BERGO et al., 2013a) e também pode ser explicado pela diferença nas moléculas dos plastificantes, o sorbitol apresenta maior massa molar, maior estrutura molecular, maior quantidade de grupos hidroxila (-OH) interagindo mais fortemente com a molécula de gelatina.

Conforme visto nas isotermas de sorção de filmes de gelatina com 25% de glicerol ou sorbitol (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012) para conteúdo de umidade fixo (constante), filmes plastificados com sorbitol apresentaram atividade de água maior do que os filmes com glicerol. Este fator pode explicar a maior permissividade relativa de filmes contendo sorbitol, uma vez que o sorbitol tem menor capacidade de sorção de água (maior atividade de água) então a quantidade de água livre na matriz filmogênica é maior, aumentando a mobilidade e, conseqüentemente, a permissividade relativa.

A forma como as moléculas de água estão incorporadas na estrutura do biopolímero resulta numa maior ou menor dependência das suas propriedades dielétricas com a umidade. A influência da umidade nas propriedades dielétricas, quando a água está quimicamente ligada é menor do que a exercida pela água livre em que a orientação das moléculas polares ocorre livremente na presença de um campo elétrico aplicado (IÇIER; BAYSAL, 2004a; BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012b).

Em baixa umidade relativa (sílica gel) observou-se na Tabela 6 que os filmes plastificados não apresentaram umidade significativamente diferente entre si ($p < 0,05$). Porém, a umidade dos filmes com plastificantes foi significativamente inferior ($p > 0,05$) à umidade do filme sem plastificante, o que pode ser explicado pela facilidade de ligação entre glicerol e/ou sorbitol e os grupos ativos dos resíduos de aminoácidos da proteína por ligações de hidrogênio, reduzindo as interações proteína-proteína e proteína-água. No caso dos filmes só com gelatina, a água atuou como plastificante no filme de gelatina.

4.2.5. Cristalinidade dos filmes de gelatina

A fim de compreender melhor a relação entre a estrutura molecular dos filmes e a variação da propriedade dielétrica determinou-se a cristalinidade das amostras. Os difratogramas de raios-X dos filmes de gelatina para as diferentes composições, para ambas as umidades estudadas estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Difratogramas de filmes de gelatina (1) sem plastificante e plastificados com glicerol/sorbitol na proporção de (2) 0:100, (3) 30:70, (4) 50:50, (5) 70:30 e (6) 100:0, para (a) UR $\approx$ 60% e (b) UR $\approx$ 13%.

Fonte: Própria autoria.

O padrão de raios-X dos filmes de gelatina mostra um pico em torno de $2\theta=8^\circ$, um segundo pico em $2\theta=20^\circ$ e, ainda pode ser observado um pico bem pequeno em $2\theta=40^\circ$. Difrátogramas de raios-X para filmes de gelatina produzidos com 4% de gelatina e com diferentes temperaturas de secagem foram apresentados por Badii et al. (2014). Este também observou picos em $2\theta=7^\circ$, característico de materiais obtidos a partir do colágeno; $2\theta=20^\circ$, relatado como a distância entre resíduos de aminoácidos ao longo da tripla hélice e, $2\theta=31^\circ$, também observado por Bigi et al. (2000) e Itoh et al. (1994).

O grau de cristalinidade e o erro calculado conforme discutido no item 3.2.10 para cada uma das amostras analisadas está detalhado na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados de difração de raios-X (DRX) para filmes de gelatina com diferente proporção de plastificantes, acondicionados em ambientes com diferentes umidades relativas (solução saturada de NaBr e sílica gel).

Composição filmes de gelatina com misturas de plastificantes (G:S)	Cristalinidade (%)	
	NaBr	Sílica gel
0:0	$37 \pm 0,4$	$40 \pm 0,4$
0:100	$38 \pm 0,4$	$41 \pm 0,4$
30:70	$38 \pm 0,4$	$41 \pm 0,4$
50:50	$39 \pm 0,4$	$44 \pm 0,4$
70:30	$39 \pm 0,4$	$43 \pm 0,4$
100:0	$38 \pm 0,4$	$41 \pm 0,4$

Fonte: Própria autoria.

Observou-se nessa tabela que há uma pequena oscilação da cristalinidade com a variação da composição dos filmes, não sendo possível correlacionar a cristalinidade com as propriedades dielétricas dos filmes. No entanto os filmes de gelatina acondicionados em ambiente com maior umidade relativa (NaBr) apresentaram menor cristalinidade, aumentando a mobilidade molecular e consequentemente a permissividade relativa é maior para esses filmes (Figura 20).

5. CONCLUSÕES

Através da instrumentação proposta foi possível determinar a permissividade relativa de filmes de gelatina em baixas frequências (de 5 a 50 kHz) utilizando o método de placas paralelas (capacitor), sendo este o mais indicado para amostras estudadas de filmes finos e flexíveis.

A resposta das amostras ao campo elétrico oscilatório forneceu informações sobre a capacitância e assim foi possível quantificar a permissividade relativa dos filmes em análise.

O método proposto e testado é um método relativamente simples e uma alternativa para a pesquisa e determinação das propriedades dielétricas quando não há disponibilidade de investimento em equipamentos mais caros e sofisticados como, por exemplo, analisadores de rede e de impedância. Pode ser considerada uma ferramenta educacional interessante para demonstração das propriedades dielétricas de materiais.

Porém, como todo método possui suas limitações, neste caso, a instrumentação proposta e desenvolvida não permitiu realizar medidas do fator de perda das amostras, propriedade muito importante para a caracterização dielétrica dos materiais.

Analisando os resultados foi possível identificar e compreender melhor os mecanismos que regem a dependência das propriedades dielétricas com a frequência, teor de umidade e composição (diferentes tipos e proporções de plastificantes).

A presença de várias moléculas e compostos com diferentes e valores desconhecidos de permissividade relativa em um mesmo material dificulta a modelagem ou a previsão da permissividade relativa de uma mistura (gelatina-água-plastificante) baseando-se em dados de seus componentes individuais. Entretanto, tal dificuldade não impediu o avanço nos estudos experimentais sobre o comportamento dielétrico dos filmes a partir da análise dessa propriedade dielétrica como um único sistema, como foi feito neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGILENT TECHNOLOGIES. **Basics of measuring the dielectric properties of materials**. Application Note. USA, 2006.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers**. Application Note. USA, 2008.

AGILENT TECHNOLOGIES, 2014a. **Measuring Dielectric Properties using Agilent's Materials Measurement Solutions**. Brochure, Literature number 5991-2171EN. Disponível em: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5991-2171EN.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2014.

AGILENT TECHNOLOGIES, 2014b. **Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials**. Application Note, Literature number 5989-2589EN. Disponível em: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-2589EN.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2014.

ALFAIFI, B.; WANG, S.; TANG, J.; RASCO, B.; SABLANI, S.; JIAO, Y. Radio frequency disinfestation treatments for dried fruit: Dielectric properties. **Food Science and Technology**. v.50, p. 746-754, 2013.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v.26, p.108-117, 2012.

BADII, F.; MACNAUGHTAN, W.; MITCHELL, J. R.; FARHAT, I. A. The Effect of Drying Temperature on Physical Properties of Thin Gelatin Films. **Drying Technology: An International Journal**. v. 32, p. 30-38, 2014.

BERBERT, P. A.; STENNING, B. C. Determinação do teor de umidade de sementes de trigo por meio da medição simultânea de dois parâmetros dielétricos em uma única frequência. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.2, n.3, p.329-334, 1998.

BERGO, P.; MORAES, I.C.F.; SOBRAL, P.J.A. Effects of Different Moisture Contents on Physical Properties of PVA-Gelatin Films. **Food Biophysics**. v. 7, p.354–361, 2012a.

BERGO, P.; MORAES, I.C.F.; SOBRAL, P.J.A. Effects of moisture content on structural and dielectric properties of cassava starch films. **Starch/Stärke**. v.64, p.835–839, 2012b.

BERGO, P.; MORAES, I.C.F.; SOBRAL, P.J.A. Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films. **Food Hydrocolloids**. v.32, p.412-415, 2013a.

BERGO, P.; MORAES, I.C.F.; SOBRAL, P.J.A. Infrared spectroscopy, mechanical analysis, dielectric properties and microwave response of pigskin gelatin films plasticized with glycerol. **Food Bioscience**. v.1, p.10-15, 2013b.

BIGI, A.; BORGHI, M.; COJAZZI, G.; FICHERA, A.M.; PANZAVOLTA, S.; ROVERI, N. Structural and mechanical properties of crosslinked and drawn gelatin films. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.61, p.451-459, 2000.

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. **Análise Numérica**. Pioneira, 2003.

- CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7th ed. New York : John Wiley & Sons, c2007. p. 702-711.
- CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. **Food Hydrocolloids**. v.23, n.3, p.729–735, 2009.
- CATALDO, A.; PIUZZI, E.; Cannazza, G.; BENEDETTO, E. D.; TARRICONE, L. Quality and anti-adulteration control of vegetable oils through microwave dielectric spectroscopy, **Measurement**. v.43, p.1031–1039, 2010.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos numéricos para engenharia**. 5. ed. São Paulo: MacGraw-Hill, 2008.
- CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: na X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**. v.36, p. 277–284, 1998.
- DATTA, A. K.; SUMNU, G.; RAGHAVAN, G. S. V. Dielectric properties of food. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Ed.). **Engineering properties of foods**. 3rd ed. Boca Ratón: CRC Press, 2005. cap. 11, p. 101-147.
- DORFMÜLLER, T; WILLIAMS, G. **Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses**. Berlin: Springer, 1987.
- FAKHOURY, F. M.; MARTELLI, S. M; BERTAN, L. C; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F.P.C. Edible filmes made from blends of manioc starch and gelatina – Influence of different types of plasticizer and diferente levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Tecnology**. v.49, p. 149-154, 2012.
- FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **Lições de Física**. The Feynman lectures on physics.vol.2. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- FRANCO, A.P.; YAMAMOTO, L. Y.; TADINI, C. C.; GUT, J.A.W. Dielectric properties of green coconut water relevant to microwave processing: Effect of temperature and field frequency. **Journal of Food Engineering**. v.155, p.69-78, 2015.
- FUNEBO, T.; OHLSSON. Dielectric Properties of Fruits and Vegetables as a Function of Temperature and Moisture Content. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**. v. 34, n. 1, p. 42-54, 1999.
- GLUITER, A. F. **Amplificadores Operacionais fundamentos e aplicações**. São Paulo: McGraw Hill, 1988.
- GUAN, D.; CHENG, M.; WANG, Y.; TANG, J. Dielectric properties of mashed potatoes relevant to microwave and radio frequency pasteurization and sterilization processes. **Journal of Food Science**. v.69, n.1, p. 30-37, 2004.
- GUO, W.; NELSON, S. O.; TRABELSI, S.; KAYS, S. J. 10–1800-MHz dielectric properties of fresh apples during storage. **Journal of Food Engineering**. v.83, p. 562–569, 2007.
- GUO, W.; TIWARI, G.; TANG, J.; WANG, S. Frequency, moisture and temperature-dependent dielectric properties of chickpea flour. **Biosystems Engineering**. v.101, p. 217 – 224, 2008.

GUO, W.; WANG, S.; TIWARI, G.; JOHNSON, J.A.; TANG, J. Temperature and moisture dependent dielectric properties of legume flour associated with dielectric heating. **Food Science and Technology**. v.43, p. 193-201, 2010.

GUO, W.; LIU, Y.; ZHU, X.; WANG, S. Temperature-dependent dielectric properties of honey associated with dielectric heating. **Journal of Food Engineering**. v.102, p. 209-216, 2011a.

GUO, W.; ZHU, X.; NELSON, S. O.; YUE, R.; LIU, H.; LIU, Y. Maturity effects on dielectric properties of apples from 10 to 4500 MHz. **Food Science and Technology**. v.44, p. 224-230, 2011b.

GUO, W.; YANG, J.; ZHU, X.; WANG, S.; GUO, K. Frequency, Moisture, Temperature and Density Dependent Dielectric Properties of Wheat Straw. **Transactions of the ASABE**. v.56, n. 3, p. 1069-1075, 2013.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física II**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1973. v. 1. 749p.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER. **Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo**. 6. ed. vol. 2. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, p.231-240, 2008.

HOLLER, F. J.; AVERY, J. P.; CROUCH, S. R.; ENKE, C. G. **Experiments in Eletronics, Instrumentation and Microcomputers**. California: Benjamin-Cummings Publishing Co, 1982.

IÇIER, F.; BAYSAL, T. Dielectrical Properties of Food Materials - 1: Factors Affecting and Industrial Uses. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 44, p. 465-471, 2004a.

IÇIER, F.; BAYSAL, T. Dielectrical Properties of Food Materials - 2: Measurement Techniques. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 44, p. 473-478, 2004b.

ITOH, M.; OKAWA, Y.; KOBAYASHI, H.; OHNO, T.; OKAMOTO, Y.; KATOH, T. The effect of the thermal history on the gelation of gelatin solution. **The Journal of Photographic Science**. v.42, p. 14-17, 1994.

IWAMOTO, S.; KUMAGAI, H.; HAYASHI, Y.; MIYAWAKI, O. Conductance and relaxations of gelatin films in glassy and rubbery states. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 26, p. 345-351, 1999.

JHA, S. N.; NARSAIAH, K.; BASEDIYA, A. L.; SHARMA, R.; JAISWAL, P.; KUMAR, R.; BHARDWAJ, R. Measurement techniques and application of electrical properties for nondestructive quality evaluation of foods—a review. **Food Science and Technology**. v.48, n.4, p. 387–411, 2011.

JIAO, Y.; TANG, J.; WANG, S.; KORAL, T. Influence of dielectric properties on the heating rate in free-running oscillator radio frequency systems. **Journal of Food Engineering**. v.120, p. 197-203, 2014.

KAATZE, U. Complex permittivity of water as function of frequency and temperature. **Journal of Chemical Engineering Data**. v. 34, p. 371-374, 1989.

KARASZ, F. E. **Dielectric Properties of Polymers**. Plenum Press: New York. 1 ed. 1972.

KHALED, D. E.; NOVAS, N.; GAZQUEZ, J. A.; GARCIA, R. M.; MANZANO-AGUGLIARO, F. Fruit and Vegetable Quality Assessment via Dielectric Sensing. **Sensors**. v. 15, p.15363-15397, 2015.

LEWIS, M. J. **Physical properties of foods and food processing systems**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1996. 465p.

LIZHI, H.; TOYODA, K.; IHARA, I. Discrimination of olive oil adulterated with vegetable oils using dielectric spectroscopy. **Journal of Food Engineering**. v.96, p.167-171, 2010.

LUAN, D.; TANG, J.; LIU, F.; TANG, Z.; LI, F.; LIN, H.; STEWART, B. Dielectric properties of bentonite water pastes used for stable loads in microwave thermal processing systems. **Journal of Food Engineering**. v.161, p. 40-47, 2015.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

MAGEE, T. R. A.; MCMINN, W. A. M.; FARRELL, G.; TOPLEY, L.; AL-DEGS, Y. S.; WALKER, G. M.; KHRAISHEH, M. Moisture and temperature dependence of the dielectric properties of pharmaceutical powders. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 111, p. 2157-2164, 2013.

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

MATSUOKA, S. **Dielectric Relaxation in Encyclopedia of Polymers Science and Engineering**, John Wiley & Sons. v. 5, n. 23, 1986.

MCCRUM, N. G., READ, B. E., WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**. London: John Wiley and Sons, 1967.

MORAES, I. C. F.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, p.738-745, 2008.

NELSON, S. O. Electrical properties of agricultural products – a critical review. **Transactions of the ASAE**. v.16. n.2, p.384-400, 1973.

NELSON, S. O. Agricultural Applications of Dielectric Measurements. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 13, n. 4, p. 688-702, 2006.

NELSON, S. O. Dielectric properties of agricultural products and some applications. **Research in agricultural engineering**. v. 54, n. 2, p. 104-112, 2008.

NELSON, S. O. Fundamentals of Dielectric Properties Measurements and Agricultural Applications. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**. v. 44, n. 2, p. 98-113, 2010.

NEVES, P. F. M.; VELLOSO, W. F. Jr. **Determinação da constante dielétrica de alimentos utilizando o método modal adaptado e aplicado a um circuito RLC em altas frequências**. 18º SIICUP – XVIII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2010.

NYFORS, E.; VAINIKAINEN, P. **Industrial microwave sensors**. Artech House, Norwood. 1989.

PAWDE, S.M.; DESHMUKH, K.; PARAB, S. Preparation and characterization of Poly(vinyl alcohol) and gelatin blend films. **Journal of Applied Polymer Science**. v.109, p. 1328-1337, 2008.

PENG, J.; TANG, J.; JIAO, Y.; BOHNET, S. G.; BARRETT, D. M. Dielectric properties of tomatoes assisting in the development of microwave pasteurization and sterilization processes. **Food Science and Technology**. v.54, p. 367-376, 2013.

PERTENCE, A. **Amplificadores Operacionais**. 5 ed. São Paulo: Makron Books, 1996.

PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Biotecnologia**. p. 18-28, 2010.

POWELL, R. **Introduction to electric circuits**. Arnold, 1995.

REITZ, J.; MILFORD, F. **Foundations of electromagnetic theory**. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1960. 390p.

REUTNER, P.; LUFT, B.; BORCHARD, W. Compound formation and glassy solidification in the system gelatin-water. **Colloid and Polymer Science**. v.263, p. 519:529, 1985.

ROBERT, R. Teoria fenomenológica do processo de relaxação dielétrica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v.26, n. 3, p. 237-240, 2004.

ROMAN, J. A.; SGARBIERI, V. C. Caracterização Físico-Química do Isolado Protéico de Soro de Leite e Gelatina de Origem Bovina. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 10, n. 2, p. 137-143, 2007.

RYYNÄNEN, S. The Electromagnetic Properties of Food Materials: A Review of the Basics Principles. **Journal of Food Engineering**. v.26, p.409-429, 1995.

SCHNABEL, W. **Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications**, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

SERWAY, R.; BEICHNER, R. **Física para científicos e ingenieros**, tomo II, 5th ed. Mexico: Mc Graw Hill, 2002.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SILVA, F. I.; CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. **Energia na Agricultura**. v. 21, n. 1, p. 50-68, 2006.

SIPAHIOGLU, O.; BARRINGER S. A.; BIRCAN C. The Dielectric Properties of Meats as a Function of Temperature and Composition. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**. v. 38, n. 3, p. 161-169, 2003.

SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A.; MORAES, I. C. F.; BITTANTE, A. M. Q. B.; MONTERREY-QUINTERO, E. S. Phase transitions in biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol). **Food Science and Technology**. v.31, n.2, p. 372-379, 2011.

SOBRAL, P. J. A.; JORGE, M. F. C. **Caracterização de filmes nanocompósitos biodegradáveis a base de gelatina produzidos com um aplicador automático de filmes**. 2012. Dissertação (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SOSA-MORALES, M. E; VALERIO-JUNCO, L.; LÓPEZ-MALO, A.; GARCÍA, H. S. Dielectric properties of foods: Reported data in the 21st Century and their potencial applications. **Food Science and Technology**. v.43, p. 1169-1179, 2010.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

TABOADA, O. M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

TANG, J. **Dielectric properties of foods**. In: SCHUBERT, H; REGIER, M. The microwave processing of foods. Boca Ratón: Woodhead Publishing Limited, 2005. cap 2, p. 22-40.

TAYLOR, J. R. **Introduzione all'analisi degli errori**. 1. ed. Bologna: Zanichelli, 1986.

THOMAZINE, M.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, v.70, p.172-176, 2005.

TOOLEY, M. **Electronic Circuits: Fundamentals and applications**. 4. ed. Routledge: Elsevier, 2007.

TOYODA, K. The utilization of electric properties. In: Sumio K (ed) The handbook of non-destructive detection, **Science Forum**, Tokyo, p.108–126, 2003.

TRABELSI, S.; NELSON, S. O. Free-space measurement of dielectric properties of cereal grain and oilseed at microwave frequencies. **Measurement Science and Technology**. v. 14, n. 5, p.589-600, 2003.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N.; GANESAN, P.; MONASH, P.; DEY, T.K. Effect of microwave frequency on dielectric properties of oil palm shell (OPS) and OPS char

synthesized by microwave pyrolysis of OPS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. n.112, p. 306-312, 2015.

TULASIDAS, T. N.; RAGHAVAN, G. S. V.; VAN DE VOORT, E.; GIRARD, R. Dielectric Properties of Grapes and Sugar Solutions at 2,45 GHz. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**. v. 30, n. 2, p. 117-123, 1995.

VENKATESH, M. **Cavity Perturbation Technique for Measurement of Dielectric Properties of Some Agri-food Materials**. 1996. Thesis (Master's Degree) – Departmente of Agricultural & Biosystems Engineering, McGill University, Montreal, 1996.

WANG, Y.; WIG, T. D.; TANG J.; HALBERG, L. M. Dielectric properties of foods relevant to RF and microwave pasteurization and sterilization. **Journal of Food Engineering**. v.57, p.257-268, 2003.

WANG, Y.; ZHANG L.; GAO M.; TANG J.; WANG S. Temperature- and Moisture-Dependent Dielectric Properties of Macadamia Nut Kernels. **Food Bioprocess Technol**. v.6, p.2165–2176, 2013.

YAKIMETS, I.; WELLNER, N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; FARHAT, I.; MITCHELL, J. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v.46, p.12577-12585, 2005.

YANG, J.; ZHAO, K. S.; HE, Y. J. Quality evaluation of frying oil deterioration by dielectric spectroscopy. **Journal of Food Engineering**. v. 180, p. 69–76, 2016.

ZHANG, H. Electrical properties of foods. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). **Food Engineering**, v.1, 2002.