

ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA: APLICAÇÕES EM FILMES COMESTÍVEIS

Oscar Mendieta-Taboada*

Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional de San Martín, Jr. Amorarca s/n, Tarapoto – Perú

Rosemary A. de Carvalho e Paulo José do A. Sobral

Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Av. Duque de Caxias Norte, 225, 13635-900 Pirassununga – SP, Brasil

Recebido em 29/1/07; aceito em 14/6/07; publicado na web em 26/2/08

DYNAMIC-MECHANICAL ANALYSIS: APPLICATIONS IN EDIBLE FILM TECHNOLOGY. Edible films are thin materials based on biopolymers and food additives. The aim of this work is a review on the application of dynamic mechanical analysis in edible film technology. After a brief review of the linear visco-elasticity theory, a description of some practical aspects related to dynamic mechanical analysis, such as sample fixation and sample dehydration during analysis and types and modes of tests are presented. Thus, the use of temperature scanning analysis for glass transition and for plasticizer-biopolymer compatibility studies and frequency scanning tests, less common in edible film technology, are critically reviewed.

Keywords: biopolymers; glass transition; master curve.

INTRODUÇÃO

Filmes comestíveis são utilizados há muito tempo para proteger produtos alimentícios perecíveis da deterioração e da perda de qualidade¹. Nas últimas duas décadas, a quantidade de pesquisas com enfoque no desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis e, particularmente, filmes comestíveis, têm aumentado substancialmente, devido às questões de impacto ambiental envolvendo as embalagens sintéticas². Um outro argumento que justifica esse incremento nas pesquisas é o uso de polímeros de fontes renováveis³.

Segundo Gontard e Guilbert⁴, a utilização de biopolímeros, isto é, polímeros de origem biológica, na produção de embalagens biodegradáveis, pode ser feita de três maneiras: através de mistura de biopolímeros com polímeros sintéticos, o que provoca um aumento da biofragmentação da embalagem e, conseqüentemente, seu desaparecimento da natureza; uso de produtos ou subprodutos agropecuários como substratos na produção de biopolímeros via fermentação (ex. produção de PHB) e, o uso de biopolímeros diretamente na produção de filmes. Neste último caso se encontram os filmes comestíveis. Portanto, filmes comestíveis são materiais finos e flexíveis elaborados com macromoléculas biológicas capazes de formar uma matriz contínua, contendo aditivos de grau alimentício.

Vários tipos de filmes comestíveis têm sido desenvolvidos, em escala de laboratório, utilizando-se polissacarídeos⁵ e proteínas^{6,7} como biopolímeros. De maneira geral, esses filmes têm sido caracterizados para estudo das suas propriedades funcionais e/ou físicas, com destaque para as propriedades mecânicas, propriedades de barreira (vapor de água, O₂, CO₂ e etileno), solubilidade em água, cor, opacidade, entre outras. Um número considerável de trabalhos de revisão sobre propriedades físicas e/ou funcionais de filmes comestíveis encontra-se disponível na literatura especializada⁸⁻¹³.

De maneira geral, o comportamento das principais propriedades desses filmes comestíveis tem sido explicado, por exemplo,

em termos micro-estruturais, de composição da sua matéria seca e da transição vítrea do material¹⁴. Nesse particular, sabe-se que a compatibilidade dos componentes é de grande importância para a característica dos filmes, pois pode afetar de maneira drástica as propriedades dos filmes obtidos.

Muitos equipamentos e métodos físico-químicos têm sido empregados nesses estudos, dentre os quais se pode destacar a análise dinâmico-mecânica (DMA), também denominada análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), usada para relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares da estrutura dos materiais, normalmente associadas às propriedades visco-elásticas do material, permitindo inclusive, a determinação da temperatura de transição vítrea, em virtude de alguma alteração mais drástica na evolução das propriedades visco-elásticas em função da temperatura. Mais detalhes sobre essa determinação serão discutidos no item “varredura de temperatura”.

Considerando-se o destaque e a importância do tema filmes comestíveis nos últimos anos e, sobretudo, que não se encontram revisões sobre aplicações da análise dinâmico-mecânica em estudos com esse tipo de biomaterial, o objetivo deste trabalho foi fazer uma revisão sobre o emprego da análise dinâmico-mecânica na tecnologia de filmes comestíveis, com ênfase em estudos cujos autores empregaram varreduras de frequência e varredura de temperatura.

VISCO-ELASTICIDADE LINEAR

Fundamentos sobre a teoria da visco-elasticidade linear

Praticamente, existem dois tipos de testes para se determinar as propriedades visco-elásticas de materiais: estáticos e dinâmicos¹⁵⁻¹⁷. Nos testes estáticos, uma deformação, ou uma tensão, é imposta e mantida constante durante o teste, sendo que a variação da tensão, ou da deformação, é observada, respectivamente, como resposta durante a evolução do tempo. O primeiro teste é chamado relaxamento de tensão, e o segundo, de teste de fluência. Nesses

*e-mail: oscar_men_98@yahoo.com

casos, o modelo utilizado no tratamento dos dados estabelece as propriedades visco-elásticas, que podem ser: módulo de elasticidade e módulo de viscosidade, nos testes de relaxamento de tensão, ou módulo de fluência, no segundo teste¹⁸. Mais detalhes sobre essas propriedades podem ser encontrados na literatura especializada¹⁵⁻¹⁷.

Nos testes dinâmicos, por sua vez, uma variação senoidal da deformação, ou da tensão, é imposta ao material, e uma variação da tensão necessária à imposição da deformação, ou no segundo caso, a deformação conseqüente da tensão aplicada, é observada como resposta. Em ambos os casos, a tensão e a deformação devem oscilar de acordo com uma curva do seno, entretanto, com um deslocamento da fase entre 0 e $\pi/2$. Se o material for puramente elástico (Hookeano), o deslocamento da fase será 0, mas se esse for líquido (Newtoniano), o deslocamento será de $\pi/2$ ^{16,17}. Dentre as propriedades visco-elásticas determinadas nestes testes, estão o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e o ângulo de fase, normalmente calculado como $\tan\delta$.

Normalmente, os modelos usados nesses testes são baseados na teoria da visco-elasticidade linear¹⁶. Do ponto de vista prático, a visco-elasticidade linear é observada apenas quando a deformação é suficientemente pequena, de modo que as moléculas do polímero sejam "perturbadas" de maneira reversível. Nessa situação, os módulos de tensão de relaxamento, $E(t, \epsilon_0) = \sigma_E(t)/\epsilon_0$, e de cisalhamento, $G(t, \gamma_0) = \sigma(t)/\gamma_0$, são independentes da tensão ou deformação aplicada¹⁹.

Propriedades visco-elásticas: medidas dinâmicas

Quando um material visco-elástico linear é submetido a uma deformação de forma (ϵ), oscilando de acordo com a Equação 1:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a amplitude máxima da tensão, ω é a frequência e t é o tempo; a resposta será a tensão, que também variará (Equação 2), porém defasada da deformação, com um certo ângulo δ , como indicado na Figura 1.

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2)$$

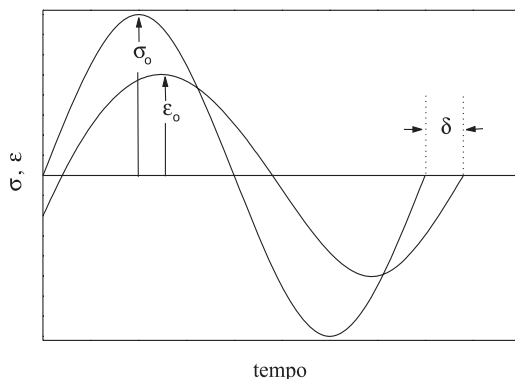


Figura 1. Variação da tensão e da deformação com o tempo em amostra submetida a um sinal oscilatório

A Equação 2 pode ser desenvolvida, obtendo-se:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \cos(\omega t) - \sigma_0 \sin \delta \sin(\omega t) \quad (3)$$

Com esta última equação, pode-se demonstrar que a tensão pode ser resolvida em duas componentes: $\sigma_0 \cos \delta$, que é a componente

em fase com a deformação e está relacionada com a energia elástica armazenada (resposta do sólido), e $\sigma_0 \sin \delta$, que é a componente defasada 90° com a deformação e está relacionada com a energia viscosa dissipada (resposta do líquido).

A Equação 3 pode ser ainda rearranjada na forma da Equação 4 definindo-se, assim, as propriedades visco-elásticas, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').

$$\sigma = \epsilon_0 G' \cos(\omega t) - \epsilon_0 G'' \sin(\omega t) \quad (4)$$

Comparando-se as Equações 3 e 4, pode-se observar que os módulos estão dados por:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (5)$$

O módulo de armazenamento representa a energia mecânica armazenada no sistema (porque a resposta do sólido é elástica) por ciclo, enquanto que o módulo de perda representa a energia dissipada por ciclo, que pode ser atribuída ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações.

Uma outra propriedade, o ângulo de fase, também conhecida como $\tan\delta$, fator de perda, fricção interna, ou amortecimento, pode ser calculado como a razão entre os valores de G'' e de G' (Equação 6). O ângulo de fase expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em calor, e é considerado muito útil na caracterização de sistemas poliméricos^{20,21}.

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

A propriedade visco-elástica de biomateriais também pode ser representada na forma complexa, conforme Equação 7:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (7)$$

onde G^* representa o módulo complexo a uma frequência ω e i representa a componente imaginária do número complexo.

Inúmeras outras propriedades visco-elásticas podem ser calculadas a partir de G' , G'' , conhecendo-se a frequência (ω) com a qual essas propriedades foram determinadas. Essas propriedades podem ser facilmente encontradas em obras clássicas sobre a visco-elasticidade¹⁵⁻¹⁷.

As propriedades visco-elásticas são determinadas com equipamentos específicos. No caso de sistemas diluídos, como líquidos visco-elásticos, essas propriedades são determinadas com o auxílio de reômetros, que permitem tanto o controle da tensão, quanto da deformação aplicadas. Vários trabalhos sobre visco-elasticidade de dispersões de biopolímeros²²⁻²⁴ e de géis²⁵⁻³⁵ podem ser encontrados na literatura.

Quando o material é sólido e, mais particularmente, quando se trata de filmes flexíveis, o equipamento mais usual para se determinar as propriedades visco-elásticas é o analisador dinâmico-mecânico.

ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A operação e o funcionamento do analisador dinâmico-mecânico (DMA) são relativamente simples de compreender e estão descritos com detalhes em diversos trabalhos^{20,21,36}. Uma das aplicações mais comuns da técnica de DMA é na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de materiais permitindo, ain-

da, a determinação de transições secundárias, que estão relacionadas à relaxação de grupos, ou parte de grupos, laterais da cadeia polimérica e, também, da temperatura de fusão de cristais (T_m) de polímeros parcialmente cristalinos²¹.

O principal inconveniente na utilização do DMA está relacionado com a fixação da amostra na célula de medida e com a interpretação dos resultados. A fixação da amostra na célula de medida do equipamento, assim como as condições experimentais a serem utilizadas, deve ser criteriosa para se obter resultados confiáveis e repetitivos. Além disso, os biopolímeros e alguns biomateriais são produzidos utilizando-se água como solvente, sendo, portanto, muito sensíveis às condições ambientais, notadamente, temperatura e umidade relativa. Considerando-se que a amostra não é protegida por uma cápsula, por exemplo, e que o ambiente na célula de medida é extremamente seco devido ao aquecimento e ao fluxo de gases isento de umidade (nitrogênio e/ou ar), a amostra pode sofrer desidratação, afetando de maneira importante os resultados, uma vez que a água tem um forte efeito plastificante nesses materiais³⁷⁻³⁹. Por causa disso, alguns autores preconizam o uso de graxa de silicone aplicada na superfície da amostra, para proteger o material da desidratação⁴⁰⁻⁴⁴.

Por outro lado, a interpretação dos resultados pode ser difícil em algumas situações, como por exemplo, no caso de sistemas multicomponentes, onde nem sempre é óbvio se confirmar se o fenômeno observado é uma transição vítrea da cadeia principal, uma transição do grupo lateral ou um evento térmico associado com as regiões cristalinas da amostra, entre outras possibilidades⁴⁵, sendo necessárias análises complementares.

Tipos e modos dos testes

As propriedades visco-elásticas de materiais poliméricos podem ser determinadas por diferentes testes. As diferenças entre esses testes estão justamente nos modos de aplicação da tensão (ou deformação) na amostra, que depende fundamentalmente do sistema de fixação da amostra. A escolha do modo mais adequado deve se respaldar, primeiramente, na tentativa de se reproduzir em laboratório a mesma forma de sollicitação presente na situação real. Em alguns casos, devido à dificuldade de se produzir corpos de prova com a forma e o tamanho apropriados para o ensaio, pode-se alterar o modo de sollicitação. Considerando-se que essas alterações podem afetar as propriedades visco-elásticas, elas devem ser sempre indicadas com os resultados²¹.

No caso particular de filmes comestíveis, os modos de sollicitação mais usados em DMA são: cantilever simples, flexão dupla, flexão em três pontos e tração uniaxial. Normalmente, na aplicação dos modos de cantilever simples, flexão dupla e flexão em três pontos, têm-se trabalhado com filmes comestíveis com espessuras de 1 a 2 mm^{2,46-48}, enquanto que no caso da tração, pode-se trabalhar com espessuras inferiores, menores que 0,4 mm^{41,43,49-55} (Figura 2).

No caso dos testes de Tração uniaxial, as amostras sofrem uma deformação volumétrica, isto é, as dimensões laterais da amostra sofrem alterações. Como nem sempre é possível se medir essas variações, é praticamente impossível proceder às devidas alterações nos cálculos dos módulos de armazenamento e de perda. Por essa razão, diversos autores representam esses módulos como E' e E'' , respectivamente^{41,42,56,57}. Mudanças análogas ocorrem nas amostras no caso dos testes cantilever simples^{47,48,58,59}, flexão dupla⁶⁰ e flexão três pontos^{61,62}.

Na realização de análises com DMA, alguns parâmetros devem ser levados em consideração, como temperatura, frequência e amplitude máxima da deformação (ou da tensão). Normalmente,

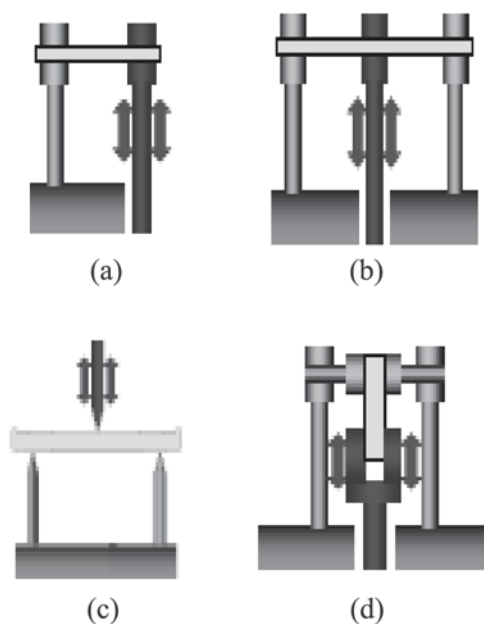


Figura 2. Tipo de sollicitações mais usuais em testes de filmes com DMA: (a) Cantilever simples, (b) Flexão dupla, (c) Flexão três pontos, (d) Tração uniaxial

dois desses parâmetros são mantidos fixos, enquanto que o terceiro pode ser variado em uma determinada faixa, de acordo com o interesse do estudo. Os principais testes são realizados com varredura de temperatura, o que permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem alguns fenômenos de relaxação associados a alterações drásticas nas propriedades visco-elásticas; ou com varredura de frequência, podendo-se obter o espectro de relaxação do material, a partir do qual se determinam todas as funções visco-elásticas, sem a necessidade de experimentos adicionais⁶³.

Em ambos os casos, é aconselhável, inicialmente, um estudo para a escolha da amplitude da deformação (ou da tensão). Um valor muito baixo da deformação, por exemplo, pode tornar difícil a quantificação da resposta da amostra, aumentando muito a relação ruído/sinal. Por outro lado, uma grande deformação pode provocar deslocamento na amostra que ultrapasse sua região de visco-elasticidade linear, deformando-a plasticamente, o que deve ser obrigatoriamente evitado²¹.

Varredura de temperatura

Segundo Canevarolo²¹, para se conhecer as características termo-dinâmico-mecânicas de uma amostra, é necessário varrer uma faixa de temperatura na qual se espera encontrar um fenômeno. Normalmente, na tecnologia de filmes comestíveis, o fenômeno de interesse é a transição vítrea. A fusão de cristais em filmes comestíveis nem sempre é possível de ser estudada com DMA, por causa de rompimento do material na faixa de temperatura onde ocorreria essa transição.

Geralmente, a desidratação de biopolímeros produz material quebradiço^{52,64}. O emprego de agentes plastificantes é necessário para se evitar o caráter quebradiço do filme comestível. Além disso, esse componente, normalmente um poliálcool, reduz a temperatura de transição de vítrea (T_g) do sistema. Em temperaturas abaixo da T_g , o filme se comportará como um vidro frágil, mas em temperaturas acima de T_g , o material existirá em um estado borrachento,

mais macio^{65,66}. As propriedades físicas de filmes são fortemente dependentes da sua temperatura de transição vítrea e, por isso, esse fenômeno tem despertado muito interesse na tecnologia de filmes comestíveis (Tabela 1).

Como no caso das curvas de DSC³⁷⁻³⁹ (calorimetria diferencial de varredura), também é possível se determinar o valor da T_g nas curvas de DMA. Normalmente, a transição vítrea é associada a uma inflexão na curva do módulo de armazenamento e/ou a um pico na curva de $\tan\delta$ (Figura 3). Na prática, segundo Cuq *et al.*⁴², a T_g pode ser calculada como sendo a temperatura onde se inicia a inflexão em E' , normalmente chamada de temperatura de "onset" (T_1); como o ponto onde ocorre a inflexão em E' , conhecida como "mid-point" (T_2); e mesmo como a temperatura onde termina essa inflexão, ou seja, o "end-point" (T_3), podendo também ser calculada como a temperatura onde ocorre o pico de $\tan\delta$ (T_4) ou o pico na curva do módulo de perda (T_5). A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser calculada ainda como sendo a temperatura de início da inflexão da curva do comprimento da amostra (T_6) ou seu ponto de inflexão (T_7). Mas, segundo Champion *et al.*⁶⁷, fisicamente, a temperatura da transição vítrea seria a T_4 (Figura 3). Por outro lado, vários autores, especialistas em tecnologia de filmes comestíveis, preferem calcular T_g como sendo uma média entre T_2 e T_4 (Figura 3), além de considerarem que a diferença entre essas temperaturas dá uma medida da amplitude da região de transição vítrea^{41,58,59,68-70}. Polêmicas a parte, na maioria dos trabalhos sobre filmes comestíveis, os autores calculam T_g como o valor da temperatura onde ocorre o pico da curva da $\tan\delta$ (Tabela 1).

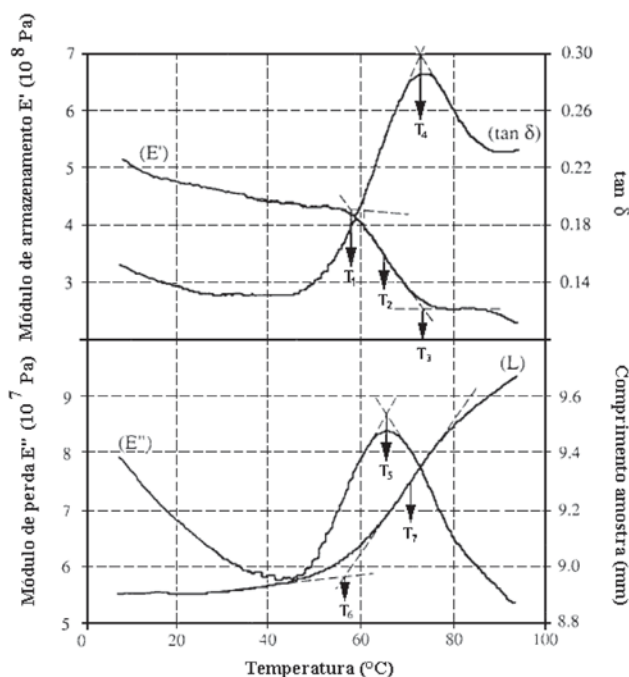


Figura 3. Curvas obtidas na análise dinâmico-mecânica (DMA) com varredura de temperatura, indicando as diferentes maneiras de se determinar o valor da T_g . Adaptada da ref. 42

Teoricamente, considera-se que em um polímero amorfo, a temperatura onde ocorre o pico na curva de $\tan\delta$ está associada ao fenômeno da α -relaxação, normalmente visível em testes de varredura de temperatura em DMA (Figura 4), e que corresponde efetivamente à transição vítrea. No resfriamento da amostra, isto é, na transição do estado borrachento para o estado vítreo, o movimento de contorção das cadeias longas é reduzido drasticamente, ficando

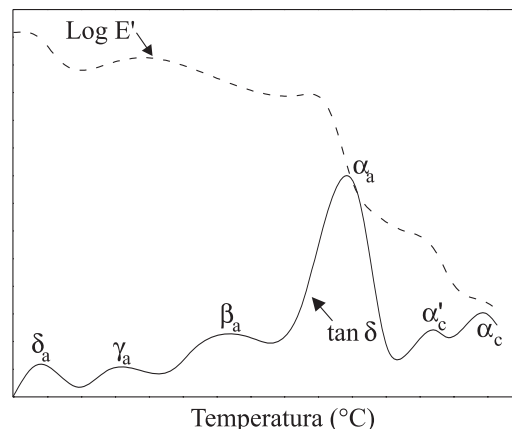


Figura 4. Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico-mecânico com as curvas de E' e $\tan\delta$, incluindo-se as relaxações primárias (α , α') e secundárias (α , β , γ , δ). Adaptada da ref. 21

as cadeias poliméricas fechadas numa estrutura com capacidade limitada de reorganização.

Comparando-se as curvas de DMA (Figura 5) com as curvas de DSC (Figura 6), de filmes à base de gelatina de peixe (Gel1= gelatina de Fletan, Gel2= gelatina de Atum) plastificados com glicerol, pode-se observar que, efetivamente, a temperatura de transição vítrea, calculada como a inflexão na curva de DSC, é muito similar à temperatura onde ocorre o primeiro pico em $\tan\delta$, em torno de 65 °C. Essa similaridade também foi observada por outros autores^{40,42,58,60,71}. Entretanto, é possível que essa similaridade não seja observada, uma vez que ambas as técnicas são sensíveis a diferentes graus de mobilidade molecular, sendo a T_g medida por DMA dependente da frequência e a T_g determinada por DSC dependente da taxa de aquecimento utilizada⁴⁰.

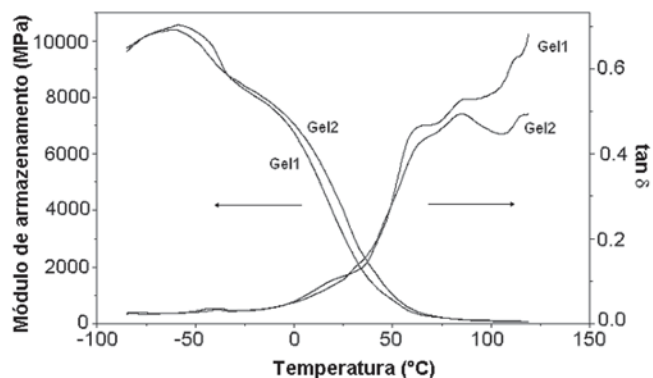


Figura 5. Curvas de módulo de armazenamento e $\tan\delta$ de filmes à base de gelatina de peixe (Gel1 e Gel2) utilizando DMA. Reproduzida da ref. 72, com permissão do Instituto Politécnico Nacional

Normalmente, os especialistas em tecnologia de filmes comestíveis estão interessados no efeito da composição da matéria seca do filme e, principalmente, na concentração do(s) plastificante(s), incluindo-se o efeito da umidade do material, sobre a transição vítrea dos respectivos filmes (Tabela 1). Na Figura 7 são apresentadas curvas de $\log E'$ e $\tan\delta$ para filmes comestíveis feitos com blendas de amido, quitosano e sorbitol a diferentes teores de umidade⁷³, nas quais pode-se notar que o aumento da umidade dos filmes provocou um deslocamento da T_g para valores menores. O efeito do teor de água sobre o valor da T_g tem sido observado por vários pesquisadores sobre filmes comestíveis à base de diferentes

Tabela 1. Determinação de propriedades termomecânicas de filmes comestíveis no modo varredura de temperatura utilizando DMA

Biopolímeros	Plastificantes	Equipamento	Condições de operação				Ref.
			Modo do ensaio	Frequência (Hz)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	
Amido de arroz, amido de batata	Frutose, glicose, sacarose	DMTA MkI, Polymer Labs.	Simples cantilever	1	-.-	2	68
Amido de batata	Glicerol	DMTA MkIII, Rheometric Scientific	Tração	1	-100 – 80	3	41
Amido de cevada	Glicerol	DMTA MkII, Rheometric Sci.	Tração	10	-100 – 60	1	43
Amido de feijão	Sorbitol, glicerol, glicose, manose, frutose	DMA Q800, TA Instruments	Tração	1, 5, 10	-100 – 80	2	55
Amido de mandioca	Glicerol	DMTA IV, Rheometric Sci.	Tração	1	-90 – 20	2	54
Amido de trigo	Sorbitol	DMTA IV, Rheometric Sci.	Flexão 3 pontos	1	-100 – 100	3	62
		Mark III, Rheometric Sci.	Tração	1	-80 – 80	3	70
Amido mandioca + Albumina ovo	Óleo girassol	DMA Model 110, Seiko Instruments	Flexão 3 pontos	1	25 – 130	2.5	91
Amilopectina	Sacarose	Mark III, Rheometric Sci.	Flexão	1, 5	-50 – 50	2	44
Amilose (de amido de feijão)	Glicerol	MkII, Rheometric Sci.	Tração	10	-100 – 150	1	51
Amilose, amilopectina		RSA II, Rheometric Sci.	Tração	-.-	-80 – 60	1	52
Caseinato de sódio	Glicerol	DMA-7, Perkin Elmer	Tração	1	-30 – 260	3	92
Caseinato de sódio + amido (milho e trigo)	Sacarose, glicose, xilose, glicerol	Mark II, Rheometric Sci.	Simples cantilever	1	-40 – 160	2	58
Hidroxipropilmetil-celulose	PEG (300, 600, 1500, 4000)	DMTA, Polymer Labs.	Tração	1	80 – 200	3	53
Celulose microcristalina, metilcelulose, amido de milho	Glicerol, sorbitol, glicose, sacarose	Mark II, Polymer Labs.	Simples cantilever	1	-.-	2	59
Gelatina	Ácidos graxos + resina de “elemi”, triacetina	DMA TA2980	Tração	1	-100 – 150	2	86
Gelatina + amido solúvel	Glicerol, sorbitol, sacarose	DMTA Mark II, Polymer Labs.	Simples cantilever	1	-.-	2	69
Glúten de trigo	Glicerol	DMA 242 Netzsch Gerätebau	Flexão 2 pontos	1, 2.5, 5, 10, 20	-150 – 50	2	60
Glúten de trigo	Glicerol	DMTA Mark I, Polymer Labs.		1	-20 – 160	2	40
Glúten de trigo	Sacarose, glicerina, sorbitol	DMA Seiko modelo 110	Flexão 3 pontos	1	-120 – 200	2	61
Hidroxipropil amido, gelatina	Glicerol	DMTA Mark II, Polymer Labs.	Simples cantilever	1	-.-	2	93
Kafirina de sorgo	Glicerol, PEG 400, ácido láctico	RSA-II, Rheometric Sci.	Tração	-.-	-10 – 60	5	94,95
Pectina + amido	Glicerol	RSA II, Rheometric Sci.	-.-	-.-	-100 – 200	-.-	57,96
Pectina + amido milho	Glicerol	RSA II, Rheometric Sci.	-.-	1.59 (10 rad/s)	25 – 210	-.-	53,77
Proteína de músculo de sardinha	Sorbitol + sacarose	DMA-7 Perkin Elmer	Tração	1	-20 – 200	5	42
Proteína de soja (isolado)	Glicerol	DMS 210-SII, Seiko Instruments	Tração	1	-100 – 180	2	84
Proteína soro de leite	Glicerol, sorbitol	RSA-II, Rheometric Sci.	Tração	1	-65 – 100	5	50

Tabela 1. continuação

Biopolímeros	Plastificantes	Equipamento	Condições de operação				Ref.
			Modo do ensaio	Frequência (Hz)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	
Proteína soro de leite	Sorbitol	RSA-II, Rheometric Sci.	Tração	1	-60 – 100	5	97
Pululano	Sorbitol	Mark III, Polymer Labs.	Simple cantilever	1, 3, 10	0 – 150	2	47
Pululano	Sorbitol, sorbitol + sacarose	Mark III, Polymer Labs.	Simple cantilever	1, 3, 10	-70 – 150	2	2
Pululano + amido de milho	Sorbitol, xilose	Mark III Polymers Labs.	Simple cantilever	1,3, 10	-60 – 140	2	46
Pululano + caseinato de sódio	Sorbitol	Mark III Polymers Labs.	Simple cantilever	3	-50 – 110	2	48
Quitosano, gelatina	Glicerol	DMTA Mark II, Polymer Labs.	Simple cantilever	1	-60 – 160	2	74
Quitosano, quitosano + amido, quitosano + pululano	Glicerol	DMTA Mark II, Polymer Labs.	Simple cantilever	1, 3, 10	-80 – 100	2	73
Quitosano + pectina	Glicerol, ácido láctico	RSA II, Rheometric Sci.		1.59	-100 – 200 (10 rad/s)	--	49

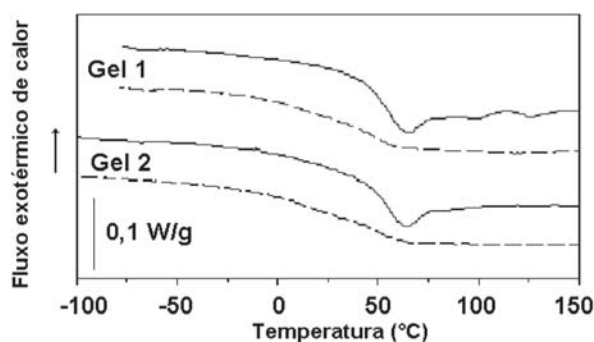


Figura 6. Curvas de DSC de filmes à base de gelatina de peixe (Gel1 e Gel2). Reproduzida da ref. 72, com permissão do Instituto Politécnico Nacional

macromoléculas, como pululano e caseinato de sódio⁴⁸, pululano^{2,47}, quitosano-amido e quitosano-pululano⁷³, pululano-amido⁴⁶, quitosano e gelatina⁷⁴, dentre outros, e pode ser explicado pelo efeito plastificante da água, que incrementa o volume livre, diminui a força das interações intermoleculares e incrementa a mobilidade das cadeias poliméricas. Explicações mais detalhadas sobre esse efeito plastificante da umidade podem ser encontradas nos trabalhos de Slade e Levine⁶⁵, Roos e Karel⁷⁵ e Kalichevsky *et al.*⁷⁶, dentre outros.

Diversos plastificantes estão sendo utilizados na elaboração de filmes e coberturas comestíveis, como indicado na Tabela 1. Entre esses, podem-se destacar mono, di e oligossacarídeos (ex: glicose, frutose, manose, xilose, sacarose), polióis (ex: glicerol, sorbitol, etilenoglicol, di-etilenoglicol, propilenoglicol), lipídios (ex: ácidos graxos saturados, monoglicerídeos, fosfolipídios) e triacetina. Na determinação das propriedades visco-elásticas dos filmes utilizando DMA, tem-se observado que os valores do módulo de armazenamento (E') diminuem e do pico de $\tan\delta$ aumentam, com o incremento do teor desses componentes^{55,74,77-79}, e isso também pode ser explicado pelo efeito que essas moléculas têm sobre a mobilidade das cadeias poliméricas, de maneira similar ao efeito da molécula de água.

A escolha do tipo de plastificante é um processo complexo,

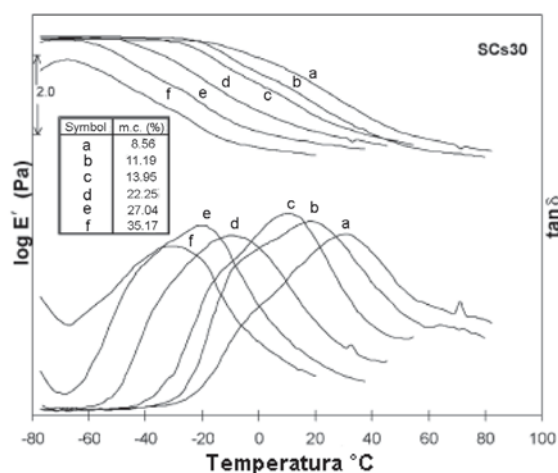


Figura 7. Curvas $\log E'$ e $\tan\delta$ para filmes à base de blendas de amido/quitosano/sorbitol (SCs30) com diferentes teores de umidade. Adaptada da ref. 73

pois o mesmo interfere diretamente nas características do filme a ser obtido, já que com o aumento da mobilidade da cadeia polimérica, os coeficientes de difusão também aumentam, resultando em maior permeabilidade aos gases e ao vapor de água⁸⁰. Um efeito importante do uso de plastificantes na produção de filmes é a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica, fenômeno muito bem documentado na literatura especializada, como comentado anteriormente.

Além disso, a compatibilidade entre o plastificante e a macromolécula pode ser estudada por DMA. A presença de apenas um pico em $\tan\delta$ significa que o filme forma um sistema físico-químico homogêneo, isto é, que do ponto de vista físico-químico, o biopolímero misturado com o plastificante constitui uma única fase. Entretanto, a observação de um aumento na abertura da base do pico de $\tan\delta$ pode indicar pouca miscibilidade entre o plastificante e o biopolímero, ou mesmo, a presença de micro-heterogeneidades^{40,46,55,59,73,81}. A presença de mais de um pico na curva de $\tan\delta$, e em consequência mais de uma T_g , pode indicar separação

de fases^{43,44,48,53,58,82-86}. Assim, pode-se considerar que os fenômenos de relaxações β , γ , δ ocorrendo a baixas temperaturas (Figura 4), geralmente associados a movimentos locais da cadeia principal do polímero, ou a rotações e vibrações de grupos terminais ou ao movimento de um grupo lateral (movimentos de curta escala)^{21,67}, podem na prática, ser associados a fenômenos de separação de fases entre uma fração rica no biopolímero e outra fração rica no plastificante⁸⁷.

Considera-se que esses fenômenos ocorrem em regiões do material onde o movimento é mais fácil, e são chamadas “ilhas de mobilidade”^{88,89}. A ordem de grandeza dessas transições é muito menor que a α -relaxação principal⁹⁰. Esses fenômenos secundários também têm sido observados em filmes comestíveis à base de amido de batata⁴¹, pululano^{2,47}, amilopectina de milho⁴⁴, caseinato de sódio-pululano⁴⁸, quitosana-amido e quitosana-pululano⁷³ e quitosana e gelatina⁷⁴. Deve-se salientar que uma quantidade enorme de autores não constatou esses fenômenos, pelo simples fato de terem trabalhado em temperaturas superiores ao domínio onde esses fenômenos ocorrem^{39,87}.

Finalmente, deve-se observar que, em termos práticos, a taxa de aquecimento recomendável para os testes de DMA é de 5 °C/min ou menor, uma vez que utilizar taxas maiores pode criar gradientes térmicos dentro das amostras. Usar uma taxa de 3 °C/min é um bom compromisso entre o tempo de duração dos testes e a precisão da temperatura da amostra, uma vez que se minimiza o gradiente térmico nessas. Taxas menores são necessárias para ensaios em baixa frequência ou multi-frequência.

Varredura de frequência

Para se obter informações sobre as propriedades visco-elásticas de alguns materiais submetidos a relaxamento de tensão, seria necessário acompanhar por um longo tempo a evolução da tensão, o que, na maioria das vezes, inviabilizaria o teste. Frequentemente, ensaios com duração da ordem de dias, podem não ser ainda suficientes para fornecer o espectro de relaxação de tensões necessário ao estudo de propriedades visco-elásticas do material em questão. Por esta razão, é importante o uso de um método de extrapolação que torne possível determinar as constantes visco-elásticas de um material num ensaio de curta duração¹⁹.

Em baixas temperaturas, os processos de relaxação de tensão em um polímero ocorrem em tempo muito maior que em temperaturas mais elevadas⁹⁸. As cadeias poliméricas estão imobilizadas em temperaturas muito abaixo da T_g do material, e as grandes variações de propriedades visco-elásticas, características dos polímeros, não são observadas. Nas proximidades da transição vítrea, as propriedades visco-elásticas dependentes da frequência e, portanto, do tempo mudam acentuadamente com a temperatura¹⁶. O aumento da temperatura facilita a mobilidade molecular, fazendo com que o polímero alcance mais rapidamente o equilíbrio em termos de rearranjo molecular⁹⁹.

O comportamento dos polímeros em temperaturas mais baixas pode ser previsto utilizando-se o conceito de superposição tempo-temperatura, que permite estabelecer uma relação a_T , denominada fator de transposição, que pode ser calculada pela Equação 8^{100,101}, na qual $t(T)$ e $t(T_0)$ são tempos e $\omega(T)$ e $\omega(T_0)$ frequências, a temperaturas diferentes, sendo T_0 a temperatura de referência:

$$a_T = \frac{t(T)}{t(T_0)} = \frac{\omega(T_0)}{\omega(T)} \quad (8)$$

Num polímero amorfo próximo da T_g , todos os processos mecânicos de relaxação ocorrem num tempo curto e muito dependen-

te da temperatura.

Para um material visco-elástico submetido a ensaios curtos e isocronos, o efeito da tensão na deformação e a resposta de relaxação a temperaturas mais altas podem ser usados para prever o efeito isotérmico a longo prazo, da mesma tensão a uma temperatura mais baixa. Tomando-se como referência uma curva obtida numa temperatura desejada, e transportando-se os dados obtidos em outras temperaturas para a temperatura selecionada como referência (mediante transformações horizontais apropriadas do eixo da frequência ou do tempo) é possível gerar uma curva mestra (“master curve”), que abranja várias ordens de grandeza de tempo, ou grandes variações de frequência. Essas curvas são muito úteis para se prever uma grande faixa de efeitos da aplicação de tensões ou deformações sobre propriedades, tais como relaxação de tensões, módulos de armazenamento ou de perda, e $\tan\delta$, dentre outras^{20,73,98}.

Além disso, medidas feitas na maioria dos equipamentos comerciais, que operam em uma faixa estreita de frequência, permitem que o espectro de relaxação possa ser obtido em uma ampla faixa de frequência, a partir da aplicação do princípio de superposição tempo-temperatura (TTS). Neste caso, faz-se necessária a realização de medidas isotermas, nas quais se realizam varreduras de frequência, em uma faixa de temperaturas tão ampla quanto possível⁶³. Kristo e Biliaderis⁴⁸, por exemplo, geraram uma curva mestra abrangendo uma ampla faixa de frequências, de 10^{-12} a 10^2 Hz (14 décadas), a partir de isotermas determinadas entre 55 e 130 °C e com frequências de 10^{-1} a 10^2 Hz (3 décadas), aplicando o princípio de superposição tempo-temperatura (Figura 8).

Pode-se notar, na Figura 8a, que os valores do módulo de armazenamento diminuem com a redução das temperaturas dos espectros, o que pode ser explicado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas em temperaturas maiores. Segundo Cassu e Felisberti⁶³, o efeito da variação da frequência e da temperatura, sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma: a baixas temperaturas ou altas frequências, o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento; nessas condições, o módulo de armazenamento é alto, e o de perda é baixo; a altas temperaturas, ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada, assim, tanto os módulos de armazenamento, como de perda, são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso e, quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material, na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento visco-elástico.

Nessas condições, a relação entre tempo e temperatura é dada pela Equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) (Equação 9):

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (9)$$

na qual: $\log a_T$ = fator de transposição; T = Temperatura de medida (K); T_r = Temperatura de referência (K); C_1 , C_2 = Constantes relacionadas ao volume livre do material.

A Equação de Williams-Landel-Ferry tem sido utilizada para descrever o comportamento tempo/temperatura em biopolímeros na região de transição vítrea^{33,102-106} e para gerar curvas mestras de filmes comestíveis^{46-48,73}. Também tem sido aplicada na predição de mudanças induzidas pela temperatura em farinha de soja¹⁰⁷, no

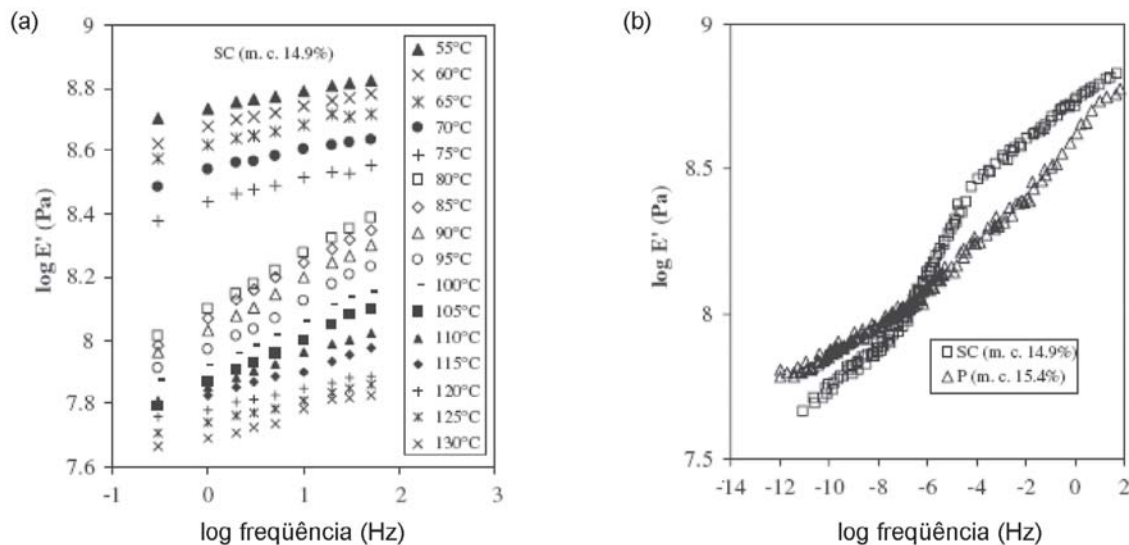


Figura 8. (a) Espectros de DMA de amostras de caseinato de sódio, (b) curvas mestras para filmes de pululano (P) e caseinato de sódio com teores de umidade especificados. Adaptadas da ref. 48

processo de escurecimento não enzimático¹⁰⁸⁻¹¹⁰, cinética enzimática¹¹¹, estabilidade de leite em pó^{112,113}, modelagem da relação viscosidade-temperatura em mel¹¹⁴, estabilidade de soluções congeladas de açúcares¹¹⁵, cinética de perda de qualidade¹¹⁶, viabilidade de sementes¹¹⁷ e crescimento bacteriano¹¹⁸. Segundo Peleg¹¹⁹, o modelo WLF tem-se mostrado válido, principalmente quando a temperatura de referência (T_r), que pode ser arbitrária, é pelo menos 50 °C acima da temperatura de transição vítrea. Mas o uso de T_g como temperatura de referência, com os valores das constantes C_1 e C_2 ('constantes universais') iguais a 17,44 (adimensional) e 51,6 K, respectivamente, pode ser inapropriado¹²⁰. Kasapis *et al.*¹⁰⁴ e Yildiz e Kokini¹²¹ indicaram que a variação dos valores de C_1 e C_2 é bastante pronunciada para o caso de polímeros alimentícios. No caso de filmes comestíveis, tem-se obtido valores de C_1 variando desde 2,86 para blendas de pululano e amido de milho plastificadas

com xilose⁴⁶, até 143,57 para quitosana⁷³; e valores de C_2 variando de 12,3 K para pululano até 626,1 K, em blendas de pululano e caseinato de sódio⁴⁸. Vários trabalhos sobre propriedades termomecânicas de filmes comestíveis, obtidos através de varredura de frequência, podem ser encontrados na literatura especializada (Tabela 2).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dinâmico-mecânica tem se constituído em uma metodologia muito útil na determinação do comportamento viscoelástico de filmes comestíveis, permitindo predizer aspectos relacionados com sua estabilidade (tempo) e processabilidade (temperatura).

Em testes de varredura de temperatura, essa técnica permite

Tabela 2. Determinação de propriedades termomecânicas de filmes comestíveis no modo varredura de frequência utilizando DMA

Biopolímeros	Plastificantes	Equipamento	Condições de operação			Ref.
			Modo do ensaio	Frequência (Hz)	Temperatura (°C)	
Gelatina	--	DMTA IV, Rheo-metric Sci.	Simples cantilever	0.1, 0.2, 0.5, 1, 4, 10	25	122
Gelatina	Glicerol, sorbitol	DMA TA2980	Tração	0.01 – 100	30	72, 123
Pectina	--	DMTA V, Rheometrics	Tração	1.59x10 ⁻³ – 1.59x10 ²	--	124
Proteína músculo de tilapia var. Thai	Glicerina	DMA TA2980	Tração	0.01 – 200	30	79
Proteína músculo de tilapia do Nilo	Glicerina	DMA TA2980	Tração	0.01 – 200	30	78, 125
Pululano	Sorbitol	Mark III, Polymer Labs.	Simples cantilever	0.3, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50	55 – 130	48
Pululano	Sorbitol	Mark III, Polymer Labs.	Simples cantilever	0.3, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50	60 – 105	47
Pululano + amido de milho	Sorbitol, xilose	Mark III, Polymer Labs.	Simples cantilever	0.3, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50	30 – 90	46
Quitosano, quitosano + amido, quitosano + pululano	Sorbitol	Mark III, Polymer Labs.	Simples cantilever	0.3, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50	30 – 80	73

determinar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) desses materiais, que afeta suas propriedades físicas e funcionais. É possível, ainda, estudar separação de fases entre biopolímeros e/ou entre biopolímero/plastificante.

Além disso, realizando-se ensaios em função do tempo, ou da frequência, pode-se gerar curvas mestras, e, portanto, prever o comportamento das propriedades dos filmes em tempos muito prolongados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio e bolsa de O. Mendieta - Taboada (PDJ) e de P. J. A. Sobral (PQI), e à FAPESP, pelos auxílios (04/08771-7, 05/57781-8).

REFERÊNCIAS

- Kester, J. J.; Fennema, O. R.; *Food Technol.* **1986**, *40*, 47.
- Diab, T.; Biliaderis, C.; Gerasopoulos, D.; Sfakiotakis, E.; *J. Sci. Food Agric.* **2001**, *81*, 988.
- Tharanathan, R. N.; *Trends Food Sci. Technol.* **2003**, *14*, 71.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; *Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment.* **1996**, *30*, 3.
- Nisperos-Carriedo, M. O. Em *Edible coatings and films to improve food quality*; Krochta, J. M.; Baldwin, E. A.; Nisperos-Carriedo, M., eds.; Technomic Pub. Co. Inc.: Lancaster, 1994, p. 305.
- Gennadios, A.; McHugh, T. H.; Weller, C. L.; Krochta, J. M. Em ref. 5, p. 210.
- Torres, J. A. Em *Protein functionality in food systems*; Hettiarachchy, N. S.; Ziegler, G. R., eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1994, p. 467.
- Koelsch, C.; *Trends Food Sci. Technol.* **1994**, *5*, 76.
- Baldwin, E. A.; Nisperos-Carriedo, M. O.; Baker, R. A.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1995**, *35*, 509.
- Gennadios, A.; Hanna, M. A.; Kurth, L. B.; *Lebensm. Wiss. Technol.* **1997**, *30*, 337.
- Miller, K. S.; Krochta, J. M.; *Trends Food Sci. Technol.* **1997**, *8*, 228.
- Morillon, V.; Debeaufort, F.; Blond, G.; Capelle, M.; Voilley, A.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2002**, *42*, 67.
- Cagri, A.; Ustunol, Z.; Ryser, E. T.; *J. Food Prot.* **2004**, *67*, 833.
- Debeaufort, F.; Quezada-Gallo, J. A.; Voilley, A.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1998**, *38*, 299.
- Findley, W. N.; Lai, J. S.; Onaran, K.; *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. With an introduction to linear viscoelasticity*, Dover Publications Inc.: New York, 1976.
- Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons: New York, 1980.
- Midoux, N.; *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Ed. Lavoisier: Paris, 1985.
- Chandra, P. K.; Sobral, P. J. A.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2000**, *20*, 250.
- Lázaro, M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C.; *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers Serviços Editoriais Ltda.: Rio de Janeiro, 2001, cap.11.
- Canevarolo, S. V. Em *Técnicas de caracterização de polímeros*; Canevarolo, S. V., ed.; Artliber Ed. Ltda: São Paulo, 2004, p. 263.
- Solorza-Feria, J.; Jimenez-Aparicio, A.; Arenas-Ocampo, M. L.; Bello-Perez, L. A.; *Starch/Stärke* **2002**, *54*, 198.
- Peressini, D.; Bravin, B.; Lapasin, R.; Rizzotti, C.; Sensidoni, A.; *J. Food Eng.* **2003**, *59*, 25.
- Brito, A. C. F.; Sierakowski, M. R.; Reicher, F.; Feitosa, J. P. A.; Paula, R. C. M.; *Food Hydrocolloids* **2005**, *19*, 861.
- Funami, T.; Funami, M.; Yada, H.; Nakao, Y.; *Food Hydrocolloids* **1999**, *13*, 317.
- Rodríguez-Hernández, A. I.; Tecante, A.; *Food Hydrocolloids* **1999**, *13*, 59.
- Won, S. Y.; Choi, W. C.; Lim, H. S.; Cho, K. Y.; Lim, S. T.; *Cereal Chem.* **2000**, *77*, 309.
- Apichartsrangkoon, A.; *J. Food Sci.* **2002**, *67*, 653.
- Gómez-Guillén, M. C.; Turnay, J.; Fernández-Díaz, M. D.; Ulmo, N.; Lizarbe, M. A.; Montero, P.; *Food Hydrocolloids* **2002**, *16*, 25.
- Gudmundsson, M.; *J. Food Sci.* **2002**, *67*, 2172.
- Salazar-Montoya, J. A.; Ramos-Ramírez, E. G.; Delgado-Reyes, V. A.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *49*, 387.
- Simon, A.; Grohens, Y.; Vandanjon, L.; Bourseau, P.; Balnois, E.; Levesque, G.; *Macromol. Symp.* **2003**, *203*, 331.
- Nickerson, M. T.; Paulson, A. T.; Speers, R. A.; *Food Hydrocolloids* **2004**, *18*, 783.
- Cho, S. M.; Gu, Y. S.; Kim, S. B.; *Food Hydrocolloids* **2005**, *19*, 221.
- Norziah, M. H.; Foo, S. L.; Karim, A. Abd.; *Food Hydrocolloids* **2006**, *20*, 204.
- <http://www.triton-technology.co.uk>, acessada em Junho 2006.
- Sobral, P. J. A.; Habitante, A. M. Q. B.; *Food Hydrocolloids* **2001**, *15*, 377.
- Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C.; *Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2002**, *36*, 35.
- Sobral, P. J. A.; Monterrey-Quintero, E. S.; Habitante, A. M. Q. B.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 499.
- Gontard, N.; Ring, S.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 3474.
- Lourdin, D.; Bizot, H.; Colonna, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1047.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S.; *Polymer* **1997**, *38*, 2399.
- Forsell, P. M.; Mikkilä, J. M.; Moates, G. K.; Parker, R.; *Carbohydr. Polym.* **1997**, *34*, 275.
- Farhat, I. A.; Mousia, Z.; Mitchell, J. R.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 29.
- Craig, D. Q. M.; Johnson, F. A.; *Thermochim. Acta* **1995**, *248*, 97.
- Biliaderis, C. G.; Lazaridou, A.; Arvanitoyannis, I.; *Carbohydr. Polym.* **1999**, *40*, 29.
- Lazaridou, A.; Biliaderis, C. G.; Kontogiorgos, V.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 151.
- Kristo, E.; Biliaderis, C. G.; *Food Hydrocolloids* **2006**, *20*, 1057.
- Hoagland, P. D.; Parris, N.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 1915.
- Anker, M.; Stading, M.; Hermansson, A. M.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 989.
- Moates, G. K.; Noel, T. R.; Parker, R.; Ring, S. G.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *44*, 247.
- Stading, M.; Rindlav-Westling, A.; Gatenholm, P.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 209.
- Honary, S.; Orafai, H.; *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2002**, *28*, 711.
- Famá, L.; Flores, S. K.; Gerschenson, L.; Goyanes, S.; *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 8.
- Zhang, Y.; Han, J. H.; *J. Food Sci.* **2006**, *71*, 109.
- Coffin, D. R.; Fishman, M. L.; *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 1192.
- Fishman, M. L.; Coffin, D. R.; Onwulata, C. I.; Konstance, R. P.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 401.
- Arvanitoyannis, I.; Psomiadou, E.; Nakayama, A.; *Carbohydr. Polym.* **1996**, *31*, 179.
- Psomiadou, E.; Arvanitoyannis, I.; Yamamoto, N.; *Carbohydr. Polym.* **1996**, *31*, 193.
- Hochstetter, A.; Talja, R. A.; Helén, H. J.; Hyvönen, L.; Jouppila, K.; *Lebensm. Wiss. Technol.* **2006**, *39*, 893.
- Cherian, G.; Gennadios, A.; Weller, C.; Chinachoti, P.; *Cereal Chem.* **1995**, *72*, 1.
- Gaudin, S.; Lourdin, D.; Forsell, P. M.; Colonna, P.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 33.
- Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 255.
- Rindlav-Westling, A.; Stading, M.; Hermansson, A. M.; Gatenholm, P.; *Carbohydr. Polym.* **1998**, *36*, 217.
- Slade, L.; Levine, H.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1991**, *30*, 115.
- Roos, Y. H.; *Phase Transitions in Foods*, Academic Press Inc.: California, 1995.
- Champion, D.; Le Meste, M.; Simatos, D.; *Trends Food Sci. Technol.* **2000**, *11*, 41.
- Arvanitoyannis, I.; Kalichevsky, M.; Blanshard, J. M. V.; Psomiadou, E.; *Carbohydr. Polym.* **1994**, *24*, 1.
- Arvanitoyannis, I.; Psomiadou, E.; Nakayama, A.; Aiba, S.; Yamamoto, N.; *Food Chem.* **1997**, *60*, 593.
- Gaudin, S.; Lourdin, D.; Le Botlan, D.; Ilari, J. L.; Colonna, P.; *J. Cereal Sci.* **1999**, *29*, 273.
- Jagannath, J. H.; Radhica, M.; Nanjappa, C.; Murali, H. S.; Bawa, A. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3948.
- Thomazine, M.; Carvalho, R. A.; Habitante, A. M.; Sobral, P. J. A.; Montero, P.; Gómez-Guillén, C. Em *Libro de artículos en extenso del V Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos*; Chanona, J.; Ordorica, C.; Mulet, A.; Alamilla, L.; Sosa, M. E.; Parada, E.; Welty, J.; Gutiérrez, G., eds.; Instituto Politécnico Nacional: México, 2006.
- Lazaridou, A.; Biliaderis, C.G.; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *48*, 179.
- Arvanitoyannis, I.; Nakayama, A.; Aiba, S.; *Carbohydr. Polym.* **1998**, *37*, 371.
- Roos, Y.; Karel, M.; *J. Food Sci.* **1991**, *56*, 1676.
- Kalichevsky, M. T.; Jaroszkiewicz, E. M.; Blanshard, J. M. V.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 257.
- Fishman, M. L.; Coffin, D. R.; Unruh, J. J.; Ly, T.; *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*

- 1996, 33, 639.
78. Paschoalik, T. M.; García, F. T.; Sobral, P. J. A.; Habitante, A. M. Q. B.; *Food Hydrocolloids* **2003**, 17, 419.
79. Sobral, P. J. A.; Santos, J. S.; García, F. T.; *J. Food Eng.* **2005**, 70, 93.
80. Fairley, P.; Monahan, F. J.; German, J. B.; Krochta, J. M.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 438.
81. Pouplin, M.; Redl, A.; Gontard, N.; *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 538.
82. Kalichevsky, M. T.; Blanshard, J. M. V.; *Carbohydr. Polym.* **1992**, 19, 271.
83. Kalichevsky, M. T.; Jaroszkiewicz, E. M.; Blanshard, J. M. V.; *Polymer* **1993**, 34, 346.
84. Ogale, A. A.; Cunningham, P.; Dawson, P. L.; Acton, J. C.; *J. Food Sci.* **2000**, 65, 672.
85. Pommet, M.; Redl, A.; Morel, M. H.; Guilbert, S.; *Polymer* **2003**, 44, 115.
86. Bertan, L. C.; Tanada-Palmu, P. S.; Siani, A. C.; Grosso, C. R. F.; *Food Hydrocolloids* **2005**, 19, 73.
87. Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C.; Hubinger, M. D.; Roques, M. A.; *Food Hydrocolloids* **2001**, 15, 423.
88. Simatos, D.; Blond, G.; Perez, J. Em *Food Preservation by Moisture Control*; Barbosa-Cánovas, G.V.; Welti-Chanes, J., eds.; Technomic Publishing: Lancaster, 1995, p. 3.
89. Montés, H.; Mazeau, K.; Cavallé, J. Y.; *Macromolecules* **1997**, 30, 6977.
90. Sperling, L. H.; *Introduction to physical polymer science*, Wiley-Interscience: New York, 1986.
91. Wongsasulak, S.; Yoovidhya, T.; Bhumiratana, S.; Hongsprabhas, P.; McClements, D. J.; Weiss, J.; *Food Res. Int.* **2006**, 39, 277.
92. Khwaldia, K.; Banon, S.; Perez, C.; Desobry, S.; *J. Dairy Sci.* **2004**, 87, 2011.
93. Arvanitoyannis, I.; Nakayama, A.; Aiba, S.; *Carbohydr. Polym.* **1998**, 36, 105.
94. Emmanbux, M. N.; Stading, M.; Taylor, J. R. N.; *J. Cereal Sci.* **2004**, 40, 127.
95. Emmanbux, M. N.; Stading, M.; Taylor, J. R. N.; *Annu. T. Nord. Rheol. Soc.* **2004**, 12, 251.
96. Fishman, M. L.; Coffin, D.R.; Konstance, R. P.; Onwulata, C. I.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, 41, 317.
97. Anker, M.; Stading, M.; Hermansson, A. M.; *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 1878.
98. Vaidyanathan, T. K.; Vaidyanathan, J.; Cherian, Z.; *Dent. Mater.* **2003**, 19, 46.
99. Billmeyer, F. W.; *Textbook of polymers science*, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 1984, cap.11.
100. Kao, N.; Bhattacharya, S. N.; Shanks, R.; Coopes, I. H.; *J. Rheol.* **1998**, 42, 493.
101. Yoo, B.; *J. Food Eng.* **2004**, 65, 459.
102. Kasapis, S.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 2262.
103. Kasapis, S.; Sablani, S. S.; Biliaderis, C. G.; *Carbohydr. Res.* **2000**, 329, 179.
104. Kasapis, S.; Al-Alawi, A.; Guizani, N.; Khan, A. J.; Mitchell, J. R.; *Carbohydr. Res.* **2000**, 329, 399.
105. Papageorgiu, M.; Kasapis, S.; Richardson, R. K.; *Carbohydr. Polym.* **1994**, 25, 101.
106. Sworm, G.; Kasapis, S.; *Carbohydr. Res.* **1998**, 309, 353.
107. Ashokan, B.; Kokini, J. L.; *Rheol. Acta* **2005**, 45, 192.
108. Miao, S.; Roos, Y. H.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 5250.
109. Lievonen, S. M.; Laaksonen, T. J.; Roos, Y. H.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 7034.
110. Sá, M. M.; Sereno, A. M.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **1999**, 34, 343.
111. Terefe, N. S.; van Loey, A.; Hendrickx, M.; *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2004**, 5, 335.
112. Roos, Y. H.; *Le Lait* **2002**, 82, 475.
113. Vuataz, G.; *Le Lait* **2002**, 82, 485.
114. Sopade, P. A.; Halley, P.; Bhandari, B.; D'Arcy, B.; Doebler, C.; Caffin, N.; *J. Food Eng.* **2002**, 56, 67.
115. Cruz, I. B.; Oliveira, J. C.; MacInnes, W. M.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **2001**, 36, 539.
116. Tsimidou, M.; Biliaderis, C. G.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 2890.
117. Sun, W. Q.; *Ann. Bot.* **1997**, 79, 291.
118. Schaffner, D. W.; *Int. J. Food Microbiol.* **1995**, 27, 107.
119. Peleg, M.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1992**, 32, 59.
120. Collares, F. P.; Kieckbusch, T. G.; Finzer, J. R. D.; *Braz. J. Food Technol.* **2002**, 5, 117.
121. Yildiz, M. E.; Kokini, J. L.; *J. Rheol.* **2001**, 45, 903.
122. Badii, F.; Martinet, C.; Mitchell, J. R.; Farhat, I. A.; *Food Hydrocolloids* **2006**, 20, 879.
123. Thomazine, M.; Carvalho, R. A.; Sobral, P. J. A.; *J. Food Sci.* **2005**, 70, 172.
124. Giancone, T.; Di Pierro, P.; Mariniello, L.; Porta, R.; Masi, P.; *Chem. Eng. Trans.* **2005**, 6, 965.
125. Sobral, P. J. A.; García, F. T.; Habitante, A. M. Q. B.; Monterrey-Quintero, E. S.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2004**, 39, 255.