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

CHRISTIAN HUMBERTO CAICEDO FLAKER

Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina

Pirassununga

2018

CHRISTIAN HUMBERTO CAICEDO FLAKER

Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina

(Versão corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências do programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

Pirassununga

2018

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

C576p	<p>Caicedo Flaker, Christian Humberto</p> <p>Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina / Christian Humberto Caicedo Flaker; orientador Paulo José do Amaral Sobral. -- Pirassununga, 2018.</p> <p>129 f.</p> <p>Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.</p> <p>1. Indicadores de qualidade. 2. Relaxação. 3. Nanocompósitos. 4. Mobilidade molecular. I. do Amaral Sobral, Paulo José, orient. II. Título.</p>
-------	--

CHRISTIAN HUMBERTO CAICEDO FLAKER

Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências do programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Data de aprovação: 07/agosto/2018

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP

Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Gustavo Cesar Dacanal

Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP

Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas de Moraes

Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP

Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut

Escola Politécnica - USP

Prof. Dr. Douglas Fernandes Barbin

Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Dedicado à memória do professor Alberto Sereno, idealizador do desenvolvimento da linha de pesquisa em propriedades dielétricas do nosso laboratório.

Com todo o meu amor dedico esse trabalho aos meus pais e minha esposa Adriana, que me brindaram o seu apoio incondicional ao longo desta travessia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Sobral pela orientação, dedicação, paciência, compreensão e apoio constante durante cada etapa deste trabalho.

Ao Prof. Alberto Sereno (*in memoriam*) pelos valiosos aportes.

Ao Prof. Yrjö Roos pela orientação e confiança durante o estágio sanduiche na Universidade de Cork.

Aos amigos do LTA, pelo carinho e apoio durante todos estes anos.

À minha família e amigos pelo apoio incondicional.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao FoRC e à FAPESP (projeto CEPID 2013/07914-8) pelo apoio financeiro para realizar atividades relacionadas ao projeto.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma à realização deste trabalho, muito obrigado.

“A ciência é composta de erros, mas são erros que é útil cometer, porque levam pouco a pouco à verdade.”

Julio Verne

RESUMO

FLAKER, C. H. C. **Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina**. 2018. 129 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

As propriedades dielétricas dos materiais têm ganhado importância na aplicação industrial nas últimas décadas, estas propriedades fornecem informações úteis para melhorar o controle de processamento e qualidade dos produtos alimentícios e outros materiais. A espectroscopia dielétrica é amplamente utilizada para estudar a dinâmica molecular em diversos sistemas, nos quais é comum observar o fenômeno de relaxação dielétrica que tem sido associado por vários pesquisadores ao fenômeno de transição vítrea, importante na estabilidade e propriedades dos materiais. O objetivo da tese foi analisar as propriedades dielétricas de produtos alimentícios e filmes biopoliméricos, dando ênfase ao estudo da mobilidade molecular nos filmes; e ao estudo da dinâmica estrutural de alimentos e sua correlação com fatores de qualidade. O estudo foi dividido em várias etapas com objetivos específicos: A primeira consistiu na montagem e *startup* do equipamento adquirido para medida das propriedades dielétricas (E4980A com 16451B; E5061B com 85070E, Keysight Technologies); A segunda etapa foi dedicada à análise das propriedades dielétricas de goiabada em pasta e suco de laranja na faixa de frequência de 500-3000 MHz, em função do teor de sólidos solúveis e da temperatura visando a geração de correlações que permitiriam fazer um monitoramento durante o processo de produção; Na última etapa foi estudada a mobilidade molecular de filmes de gelatina e nanocompósitos através da análise dielétrica em função da umidade, temperatura, e teor de plastificante ou nanopartícula, na faixa de frequência de 20 Hz - 2 MHz. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e dinâmica mecânica (DMA) foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea e de relaxação mecânica nos filmes produzidos. A constante dielétrica e o fator de perda dielétrica de suco de laranja e de goiabada em pasta foram

dependentes da temperatura e concentração de sólidos solúveis. A temperatura de transição vítrea (T_g) e os tempos de relaxação dielétrica de filmes de gelatina diminuíram com o aumento da concentração de glicerol e com o aumento da umidade relativa de condicionamento. A temperatura de transição vítrea nos filmes nanocompósitos diminuiu com o aumento da umidade relativa de condicionamento. Filmes com 6% de laponita e sem adição de glicerol apresentaram os maiores valores de T_g . Os tempos de relaxação aumentaram ligeiramente com o aumento na concentração de laponita. Foram gerados dados úteis para estimar as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta nas principais frequências de uso comercial, 915 e 2450 MHz, através de equações matemáticas em função da temperatura e concentração de sólidos solúveis. O glicerol e especialmente a água afetaram as propriedades dielétricas dos filmes de gelatina refletidas em menores tempos de relaxação, enquanto que as interações da laponita com a gelatina reduziram ligeiramente a mobilidade molecular nos filmes nanocompósitos proporcionando tempos de relaxação maiores. Este tema fez parte do Pilar 4 do projeto CEPID (2013/07914-8) “Food Research Center” (FoRC).

Palavras-chave: Indicadores de qualidade. Relaxação. Nanocompósitos. Mobilidade molecular.

ABSTRACT

FLAKER, C. H. C. Dielectric properties of orange juice, guava paste and gelatin films.

2018. 129 p. Ph.D. Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

The dielectric properties of materials have gained importance in industrial application over the last decades; these properties provide useful information to improve processing and quality control of food products and related materials. The dielectric spectroscopy is widely used to study molecular dynamics in several systems, where it is common to observe the dielectric relaxation phenomenon that has been associated by many researchers to the glass transition phenomenon, important in stability and material properties. The objective of the thesis was to analyze the dielectric properties of food products and biopolymer films, emphasizing the study of molecular mobility in films; and the study of the structural dynamics of food and its correlation with quality factors. The study was divided into several stages with specific goals: The first was the installation and startup of the equipment for measurement of dielectric properties (E4980A with 16451B; E5061B with 85070E, Keysight Technologies); The subsequent step was dedicated to the analysis of the dielectric properties of guava paste and orange juice in frequencies between 500-3000 MHz, as a function of soluble solids content and temperature in order to generate correlations which allow to make a monitoring during the production process; In the last stage, the molecular mobility of gelatin biodegradable films and nanocomposites was studied through dielectric analysis as a function of moisture content, plasticizer or nanoparticle concentration and as a function of temperature, in frequencies between 20 Hz – 2 MHz. Differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) were performed to determine the glass transition and mechanical relaxation temperatures of the films. The dielectric constant and the dielectric loss factor of orange juice and paste guava were dependent on the temperature and soluble solids concentration. The glass

transition temperature (T_g) and the dielectric relaxation times of gelatin films decreased with increasing glycerol concentration and with increasing relative humidity of conditioning. The glass transition temperature of the nanocomposite films decreased with the increase of the relative humidity of conditioning. Films with 6% of laponite and without addition of glycerol had the highest values of T_g. Relaxation times increased slightly with increasing laponite concentration. Useful data were generated to estimate the dielectric properties of orange juice and guava paste in the main commercial frequencies, 915 e 2450 MHz, through mathematical equations as a function of temperature and soluble solids content. Glycerol and especially water affected the dielectric properties of gelatin films reflected in lower relaxation times, whereas laponite and gelatin interactions reduced slightly the molecular mobility of the nanocomposite films by providing longer relaxation times. This topic was part of the Pillar 4 of CEPID project (2013 / 07914-8) "Food Research Center" (FoRC).

Keywords: Quality Indicators. Relaxation. Nanocomposites. Molecular mobility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de polarização de materiais dielétricos em função da frequência do campo elétrico oscilante.	28
Figura 2. Espalhador automático de filmes.	41
Figura 3. Analisador de redes acoplado com módulo de calibração (esquerda) e o módulo de calibração acoplado com a sonda coaxial performance (direita).....	43
Figura 4. Montagem do sistema para análises de suco de laranja (esquerda) e goiabada em pasta (direita).	44
Figura 5. Medidor LCR com sonda de placas paralelas.	47
Figura 6. Analisador dinâmico-mecânico (DMA).....	49
Figura 7. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') dielétrica de água destilada em função da frequência e em diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.....	53
Figura 8. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de suco de laranja (50 °Brix) em função da frequência a diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.....	55
Figura 9. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta (60 °Brix) em função da frequência a diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.....	56
Figura 10. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de suco de laranja a 25 °C, em função da frequência nas diferentes concentrações de sólidos solúveis.....	58
Figura 11. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta a 25°C, em função da frequência nas diferentes concentrações de SS.	59
Figura 12. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') do suco de laranja com diferentes concentrações de sólidos solúveis em função da temperatura, a 915 MHz.....	61
Figura 13. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta com diferentes concentrações de sólidos solúveis em função da temperatura, a 915 MHz.....	62
Figura 14. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da concentração de sólidos solúveis no Suco de laranja nas temperaturas selecionadas, avaliado a 915 MHz.	67
Figura 15. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da concentração de sólidos solúveis na Goiabada em pasta nas temperaturas selecionadas, avaliado a 915MHz..	68
Figura 16. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura e teor de sólidos solúveis no suco de laranja, avaliado à frequência de 915 MHz.	72
Figura 17. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura e teor de sólidos solúveis na goiabada em pasta, avaliado à frequência de 915 MHz.	73

Figura 18. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes de gelatina sem (acima) e com (abaixo) 25% de glicerol, após acondicionamento em diferentes umidades relativa.	77
Figura 19. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol, após condicionamento a 44 % (UR).	79
Figura 20. Espectro de raio-X de filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol e condicionados em duas soluções salinas saturadas com umidades relativas de 11% (LiCl) e 75% (NaCl).	80
Figura 21. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C de filmes de gelatina condicionados sob 11 % (UR), contendo diferentes concentrações de glicerol.	82
Figura 22. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') dielétrica a 0 °C de filmes de gelatina sem adição de glicerol condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas variando entre 11% (LiCl) e 75% (NaCl).	84
Figura 23. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de filmes de gelatina plastificados com 25% de glicerol a diferentes temperaturas, após condicionamento em 11 % UR.	85
Figura 24. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 50 °C de filmes de gelatina com 25% de glicerol, após condicionamento em 33 % UR (MgCl ₂).	86
Figura 25. Componentes real (M') e imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes de gelatina com 25% de glicerol a 50 °C, condicionados em 33 % UR (MgCl ₂).	88
Figura 26. Componente imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes de gelatina com 25% de glicerol a 50 °C, condicionados em 33 % UR (MgCl ₂) e ajuste do modelo da Equação 9.	88
Figura 27. Módulo de armazenamento (E', - - -) e Módulo de perda (E'', - - -) em função da temperatura para filmes de gelatina sem glicerol (acima) e com 25 % de glicerol (abaixo) em diferentes frequências, após condicionamento em 44% UR (K ₂ CO ₃).	92
Figura 28. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em K ₂ CO ₃ (44 % UR).	93
Figura 29. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de gelatina sem adição de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em ambientes com diferentes umidades relativas LiCl (11%), K ₂ CO ₃ (44 %) e NaCl (75%).	94

Figura 30. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita com 25% de glicerol (acima) e sem glicerol (abaixo), após acondicionamento em diferentes umidades relativas.	99
Figura 31. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita, após condicionamento a 44 % (UR).	100
Figura 32. Espectro de raio-X de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita e condicionados em duas umidades relativas de 11% (LiCl) e 75% (NaCl).	102
Figura 33. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C, em função da frequência e concentração de laponita de filmes nanocompósitos de gelatina plastificados com 25% de glicerol condicionados em umidade relativa de 11% (LiCl).	103
Figura 34. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C, em função da frequência de filmes de gelatina plastificados (0) ou não (X0) e nanocompósitos com 6 % de laponita com (6,0) e sem adição de glicerol (X6,0), condicionados em 75 % UR (NaCl).	105
Figura 35. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') à 0 °C de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol 6% de laponita condicionados em diferentes umidades relativas variando entre 11% (LiCl) e 75% (NaCl).	106
Figura 36. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência e temperatura de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita a diferentes temperaturas, após condicionados em LiCl (11 % UR).	108
Figura 37. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 50 °C de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita, após condicionamento em NaBr (75 % UR).	109
Figura 38. Componentes real (M') e imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita a 50 °C, condicionados em NaBr (75 % UR).	109
Figura 39. Componente imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita a 50 °C, condicionados em NaCl (75 % UR) e ajuste do modelo da Equação 9.	111
Figura 40. Módulo de armazenamento (E' , - - -) e Módulo de perda (E'' , - - -) de filmes de nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita plastificados (acima) ou não (abaixo) em diferentes frequências, após condicionamento em NaBr (75 % UR).	115

Figura 41. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita a 1 Hz, após condicionamento em K_2CO_3 (44 % UR).....	117
Figura 42. Módulo de armazenamento (E' , acima) e Módulo de perda (E'' , abaixo) em função da temperatura para filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em ambientes com diferentes umidades relativas 11% (LiCl), 44 % (K_2CO_3) e 75% (NaCl).....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades* do suco de laranja estudado.	51
Tabela 2. Propriedades* da goiabada estudada.	51
Tabela 3. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz em função da temperatura (T).	64
Tabela 4. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 2450 MHz em função da temperatura (T).	65
Tabela 5. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz em função da Concentração de sólidos solúveis (C).	70
Tabela 6. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 2450 MHz em função da Concentração de sólidos solúveis (C).	71
Tabela 7. Modelos polinomiais multivariáveis de segundo grau de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz e 2450 MHz em função da temperatura (T) e concentração de sólidos solúveis (C).	74
Tabela 8. Espessura e umidade dos filmes de gelatina plastificados com diferentes concentrações de glicerol.	75
Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T_g , °C) e de fusão (T_m , °C), obtidos na primeira varredura, de filmes de gelatina condicionados em diferentes ambientes.	78
Tabela 10. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes de gelatina condicionados em diferentes umidades relativas, em função da temperatura e concentração de glicerol, e obtidos a partir do ajuste do modelo da Equação 9. (Continua)	89
Tabela 11. Temperatura de relaxação mecânica (T_α , °C) de filmes de gelatina condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas.	95
Tabela 12. Espessura e umidade de filmes nanocompósitos de gelatina e adicionados com diferentes concentrações de laponita.	97
Tabela 13. Temperatura de transição vítrea (T_g , °C) e de fusão (T_m , °C) de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita condicionados em diferentes ambientes. (Calculadas na primeira varredura)	100
Tabela 14. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes nanocompósitos de gelatina, obtidos a partir do ajuste do modelo da equação 9. (Continua).	112
Tabela 15. Temperatura de relaxação mecânica (T_α , °C) em função da frequência e concentração de laponita para filmes nanocompósitos de gelatina condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas.	119

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Alimentos de interesse.	20
1.2. Filmes biodegradáveis.....	21
2. HIPÓTESE	24
3. OBJETIVOS	25
4. REVISÃO DE LITERATURA	26
4.1. Princípios básicos de propriedades dielétricas	26
4.1.1. Permeabilidade e permissividade	26
4.1.2. Polarização	27
4.1.3. Relaxação dielétrica	28
4.1.4. Condutividade elétrica.....	29
4.1.5. Tangente de perda (fator de dissipação).....	29
4.1.6. Profundidade de penetração da onda no material.....	30
4.1.7. Medida das propriedades dielétricas	30
4.1.8. Fatores que influenciam as propriedades dielétricas	30
4.1.9. Propriedades dielétricas em alimentos	30
4.1.10. Desenvolvimento de filmes a base de gelatina e nanocompósitos	34
4.1.11. Propriedades dielétricas em filmes a base de biopolímeros naturais.....	36
4.1.12. Propriedades dielétricas em filmes nanocompósitos	37
5. MATERIAL E MÉTODOS	39
5.1. Material	39
5.1.1. Alimentos Selecionados	39
5.1.2. Filmes de gelatina e nanocompósitos.....	40
5.1.2.1. Preparo dos filmes de gelatina.....	40
5.1.2.2. Preparo dos filmes nanocompósitos	41
5.2. Métodos.....	42
5.2.1. Caracterização dos Alimentos Selecionados	42
5.2.1.1. Caracterização físico-química	42
5.2.1.2. Análise Dielétrica	42
5.2.2. Caracterização dos Filmes.....	45
5.2.2.1. Determinação de espessura e umidade	45
5.2.2.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	45

5.2.2.3.	Análise de difração de raios X (DRX)	46
5.2.2.4.	Análise dielétrica.....	46
5.2.2.5.	Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	48
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1.	Propriedades dos alimentos estudados: suco de laranja e goiabada em pasta	50
6.1.1.	Propriedades físico-químicas	50
6.1.2.	Propriedades dielétricas.....	52
6.1.2.2.1.	Efeito da frequência sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos	57
6.1.2.2.2.	Efeito da Temperatura sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos	60
6.1.2.2.3.	Efeito da Concentração sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos	66
6.2.	Propriedades de filmes de gelatina.....	75
6.2.1.	Espessura e umidade	75
6.2.2.	Propriedades térmicas	76
6.2.3.	Difração de raios-X	79
6.2.4.	Propriedades dielétricas.....	81
6.2.5.	Propriedades Termomecânicas.....	91
6.3.	Propriedades de filmes nanocompósitos	96
6.3.1.	Espessura e umidade	96
6.3.2.	Propriedades térmicas	98
6.3.3.	Difração de raios-X	101
6.3.4.	Propriedades dielétricas.....	102
6.3.5.	Propriedades Termomecânicas.....	114
7.	CONCLUSÕES.....	120
8.	REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

Existem muitas técnicas de caracterização de materiais e são diversas as informações que podem ser obtidas a partir delas: composição elementar, informações de estado químico, identificação de fase, determinação de estrutura, entre outras. Na maioria dos casos, o objetivo é determinar como essas propriedades variam em função de diversos parâmetros. O estudo das propriedades elétricas de materiais constitui uma área de conhecimento que serve como fonte de novas metodologias de elevado interesse e potencial para ser utilizadas em técnicas não destrutivas tanto para a avaliação da qualidade e monitoramento do processamento, quanto para a caracterização de materiais.

A maioria dos materiais, incluindo organismos vivos e a maioria dos produtos agrícolas, pode conduzir correntes elétricas em algum grau e são classificados como dielétricos. As propriedades dielétricas dos materiais têm ganhado importância na aplicação industrial nas últimas décadas. Estas propriedades fornecem informações úteis para melhorar o controle do processamento e da qualidade dos produtos alimentícios. Existem sempre incertezas nas medidas dielétricas durante a caracterização dos materiais. Alguns fatores significativos que afetam a medida são a frequência, temperatura, natureza do material, composição, entre outros (JILANI et al., 2012).

Entre as propriedades elétricas relevantes destaca-se a permissividade dielétrica (ϵ^*), grandeza que é função da frequência do campo elétrico aplicado. A medida da permissividade dielétrica em função da frequência produz um espectro cujo estudo e análises são designadas por espectroscopia dielétrica. As propriedades dielétricas de alimentos e outros produtos biológicos têm sido estudadas numa larga banda de frequências, tipicamente de 1 Hz a 30 GHz,

com algumas sub-faixas específicas (baixa-frequência 1 Hz a 1 MHz, rádio frequência 1 a 300 MHz e microondas 0,3 a 30 GHz), dependente do tipo de utilização desejada (JHA et al., 2011).

O conhecimento das propriedades dielétricas é indispensável para o desenho de equipamentos e de metodologias de processamento e caracterização de alimentos e outros materiais por baixas frequências, rádio frequência (RF) e micro-ondas (MW). Seu uso exige o desenvolvimento de modelos matemáticos confiáveis que descrevam corretamente a interação desses campos eletromagnéticos com os materiais que são analisados/processados e capazes de prever as características/perfis do material ao longo do tempo de processamento (VENKATESH; RAGHAVAN, 2005).

Este projeto foi justificado considerando-se que a pesquisa na área de métodos não convencionais para processamento de alimentos e na área de desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem crescido bastante nas últimas três décadas, e as propriedades dielétricas desses materiais apresentam grande potencial para o desenvolvimento de novas metodologias de processamento e caracterização. No contexto local, o Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP tem experimentado um desenvolvimento programado nos últimos anos com grande influência tanto em termos acadêmicos como científicos. Além disso, este tema faz parte do Pilar 4 do projeto CEPID (2013/07914-8) “Food Research Center” (FoRC). Com este projeto pretendeu-se adotar a capacidade de estudo e desenvolvimento de novas aplicações das propriedades dielétricas na caracterização, processamento e monitoramento da qualidade de alimentos e de filmes biodegradáveis.

1.1. Alimentos de interesse.

Uma das principais variáveis no controle do processo de concentração de sucos de frutas é o conteúdo de sólidos solúveis totais, sendo conveniente um sistema de monitoramento online, rápido e sensível: nesse sentido, as técnicas dielétricas oferecem um método útil e sensível para essa medida (KENT, 2000). Existem diversos métodos para monitorar o conteúdo de sólidos solúveis durante o processamento. Técnicas não destrutivas são as tendências recentes na avaliação da qualidade de frutas, legumes e alimentos processados; e sendo que a espectroscopia dielétrica é uma dessas técnicas. As informações sobre variações pós-colheita e de processo em propriedades dielétricas são necessárias para desenvolver novos instrumentos para este fim (JHA et al., 2011).

A goiaba (*Psidium guajava* L.) é um dos frutos de maior importância nas regiões subtropicais e tropicais, devido tanto ao seu valor nutritivo, quanto pela excelente aceitação do consumo na forma "in natura", pela utilização industrial, como também pela sua aptidão em desenvolver-se em condições adversas de clima (SIQUEIRA, 2006). O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de goiaba (*Psidium guajava* L.) com uma área de cultivo de cerca de 18.000 ha, e produção em torno de 300.000 toneladas por ano. Esta produção está concentrada nos estados de Bahia, Minas Gerais, Pernambuco e São Paulo, que juntos totalizam mais de 80% do volume produzido no país (FRUTAL, 2007).

Em termos de mercado brasileiro, a goiabada, ou doce de corte de goiaba, é um dos produtos industrializados de fruta mais consumidos (MENEZES et al. 2009). A legislação brasileira estabelece a determinação do teor de sólidos solúveis como único parâmetro de qualidade exigido para doces de corte, sendo valor mínimo de 65% (BRASIL, 1978).

Por outro lado, a laranja está entre as frutas mais produzidas e consumidas no mundo, sendo que sua produção ultrapassa 80 milhões de toneladas/ano. Em média, 34% da produção

é transformada em suco, mas em grandes países produtores (Brasil e Estados Unidos), esta percentagem chega a mais de 90% (PETRY; RICHARDS; PENNA, 2012).

O suco de laranja é definido como a bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da laranja (*Citrus sinensis*) através de processo tecnológico adequado. Dentre outras características, esse suco deve apresentar teores mínimos de ácido ascórbico (25mg/100mg) e de sólidos solúveis totais (10,5°Brix), além de uma relação de sólidos solúveis totais/acidez total titulável, mínima de 7 g/100g de ácido cítrico anidro (BRASIL, 2000).

A produção da fruta e do suco de laranja concentra-se significativamente no Estado de São Paulo, sendo que 80% da fruta cultivada no estado destina-se ao processamento, principalmente de suco concentrado, para diminuir custos de transporte e aumentar a vida de prateleira, através de processos como a evaporação, crioconcentração e osmose inversa (SILVA; JARDINE; MATTA, 2001).

1.2. Filmes biodegradáveis.

As recentes inovações na elaboração de filmes a partir de polímeros biodegradáveis têm trazido grandes avanços na área de embalagens para alimentos (GURGEL et al., 2011), sendo as proteínas e os polissacarídeos as principais fontes para a elaboração desses filmes (ANDREUCCETTI; CARVALHO; GROSSO, 2010).

As transições mais importantes que ocorrem em proteínas são a desnaturação e a transição vítrea. As proteínas nativas desnaturam quando são aquecidas na presença de água e esse fenômeno pode ser considerado como uma transição de fase irreversível (ROOS, 1995). Devido à grande importância das transições de fase que ocorrem em filmes baseados em biopolímeros, diferentes técnicas de análises que permitem estudar essas transições têm sido usadas para analisar filmes de diversas origens, sendo que a calorimetria diferencial de

varredura (DSC), é a técnica mais comumente usada (GONTARD; RING, 1996; SOBRAL; HABITANTE, 2001), e recentemente a espectroscopia dielétrica tem retomado força neste campo (JANSSON; SWENSON, 2010; LAREDO et al., 2009).

A espectroscopia dielétrica é amplamente utilizada para estudar a dinâmica molecular em sistemas dispersos. Com o aumento da frequência, a permissividade (ϵ') diminui e a perda dielétrica (ϵ'') mostra um pico devido ao atraso no momento de dipolo, fenômeno chamado relaxação dielétrica (IWAMOTO et al., 1999). Ou seja, a relaxação dielétrica é a diminuição da constante dielétrica (ϵ'), e o valor máximo do fator de perda dielétrica (ϵ''). Esse fenômeno de relaxação dielétrico, analisado em diferentes temperaturas, tem sido associado por vários pesquisadores ao fenômeno de transição vítrea observada por técnicas térmicas como por DSC (BHATT; NAGARAJU, 2009; JANSSON; SWENSON, 2010).

Aa espectroscopias dielétrica, de infravermelho, de micro-ondas e os métodos gravimétricos fornecem informações valiosas sobre as propriedades estruturais dos materiais. Estes métodos são úteis para estudar as interações que ocorrem na estrutura do filme, com base na sua composição e temperatura (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012). A espectroscopia dielétrica, em especial a energia de ativação da relaxação β , permite investigar a penetração de água (HENRY et al., 2005), e outras substâncias como glicerol e 2-mercaptoetanol (GILLGREN et al., 2009), através de filmes poliméricos e o seu papel de agente plastificante.

A caracterização das propriedades dielétricas de filmes nanocompósitos tem suas aplicações significativas em circuitos integrados, microeletrônica e dispositivos isolantes, e tecnologia de membrana e de embalagens. Os resultados das análises dielétrica reportados na literatura indicam a sua contribuição para o desenvolvimento de métodos práticos de avaliação confiável da dinâmica das ligações e interações entre os componentes do material, e da intercalação e esfoliação das partículas de reforço (SENGWA; CHOUDHARY; SANKHLA,

2009). Diferentes tipos e concentração de nanopartículas implicarão em diferentes valores nas propriedades dielétricas dos filmes (JAMAIL et al., 2013).

2. HIPÓTESE

Uma hipótese levantada nesta tese é que as propriedades dielétricas medidas com um equipamento montado no próprio laboratório, diferentemente do DEA (Dielectric Analyzer) do tipo *plug-and-play*, pode dar informações sobre a mobilidade molecular em filmes a base de gelatina.

Outra hipótese, em relação às aplicações em alimentos, é que as propriedades dielétricas podem ser utilizadas como indicadores de qualidade durante o processamento de sucos de frutas, e, portanto, adaptadas ao controle de processos *on-line*.

3. OBJETIVOS

O Objetivo principal desta tese foi medir e analisar as propriedades dielétricas de produtos alimentícios (suco de laranja e goiabada em pasta) e filmes a base de gelatina numa ampla faixa de frequências, entre 20 Hz e 3 GHz.

Os objetivos específicos desta tese foram:

1. Estudar a dinâmica estrutural de goiabada em pasta e suco de laranja, através da análise dielétrica e sua correlação com fatores de qualidade.
2. Examinar a mobilidade molecular em filmes de biopolímeros biodegradáveis, relacionando os resultados da análise dielétrica com a análise térmica.

Para se atingir esses objetivos, foi montado um equipamento específico como parte da tese e realização de um estágio no exterior.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1. Princípios básicos de propriedades dielétricas

4.1.1. *Permeabilidade e permissividade*

As propriedades dielétricas de materiais alimentícios, bem como de outros materiais, são basicamente duas: a permeabilidade magnética (μ) e a permissividade dielétrica (ϵ^*). A permeabilidade magnética traduz a interação de um material com campos magnéticos e, no caso dos alimentos, é idêntica à do vácuo e como tal não é relevante no aquecimento ou fenômenos observados no material (ZHANG; DATTA, 2001). A permissividade (ϵ) por seu lado, está associada à interação do material com campos elétricos alternados. É uma grandeza complexa com duas componentes (**Equação 1**), uma componente real, a constante dielétrica (ϵ'), e uma componente imaginária, o fator de perda dielétrica (ϵ''), conhecido habitualmente por fator de perda.

$$\epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (1)$$

A permeabilidade (μ_0) e a permissividade absolutas (ϵ_0) do vácuo estão relacionadas pela velocidade da luz (c), pela **Equação 2**.

$$c^2 \mu_0 \epsilon_0 = 1 \quad (2)$$

É habitual utilizar a permissibilidade relativa ao vácuo (ϵ_r) (**Equação 3**):

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (3)$$

Estas duas grandezas, permeabilidade magnética e permissividade dielétrica, são essenciais para estudar o aquecimento de materiais colocados em campos elétricos alternados e a sua variação ao longo do espectro de frequência pode fornecer indicações importantes sobre alterações estruturais ocorridas nos materiais quando submetidos a variações ambientais, nomeadamente a temperatura e a umidade relativa (UR). A constante dielétrica (ϵ'), característica de qualquer material, é uma medida da capacidade desse material para armazenar, transmitir e refletir a energia elétrica do campo elétrico existente, a uma dada frequência e sob condições constantes (ENGELDER; BUFFLER, 1991). A constante dielétrica é uma medida do efeito de polarização elétrica produzido pelo campo (ou seja, a facilidade com que o meio é polarizado).

O fator de perda dielétrica (ϵ'') é uma medida da quantidade de energia do campo elétrico que é perdida e depende da forma como a energia gerada acumulada é absorvida e convertida em calor por dado material (ENGELDER; BUFFLER, 1991). Um material com um baixo ϵ'' vai absorver menos energia e em consequência não aquecerá de forma eficiente num campo elétrico (de rádio frequência ou micro-ondas) devido à sua maior “transparência” à radiação eletromagnética (DECAREAU, 1985).

É importante enfatizar que as propriedades dielétricas são apenas parte de uma faixa de propriedades influenciando o aquecimento; outras propriedades (p.ex. a capacidade calorífica, a condutividade e difusividade térmicas) têm também uma influência significativa sobre o nível de variação de temperatura do material sujeito a um campo elétrico.

4.1.2. Polarização

Em polímeros, quando um campo elétrico é aplicado, a nuvem de elétrons é deslocada dos núcleos na direção oposta ao campo aplicado. Isso resulta na separação de cargas positivas e negativas e as moléculas se comportam como um dipolo elétrico. Existem três modos de

polarização: polarização eletrônica, polarização atômica e polarização orientacional ou dipolar; na última, para as moléculas polares, há uma tendência de alinhamento do dipolo permanente pelo campo elétrico para fornecer uma polarização de rede nessa direção. Quando um campo elétrico estático é aplicado a polímeros, os dipolos tornam-se permanentemente polarizados, porém, quando a corrente elétrica alternada é aplicada, o campo elétrico muda e a polarização também irá oscilar acompanhando essa mudança. Os três modos de polarização (**Figura 1**) que contribuem para a constante dielétrica e fator de perda dielétrica geral, dependem da frequência do campo elétrico oscilante (AHMAD, 2012).

Figura 1. Mecanismos de polarização de materiais dielétricos em função da frequência do campo elétrico oscilante.

Fonte: Adaptado de Ahmad, 2012.

4.1.3. Relaxação dielétrica

Quando uma corrente elétrica alternada é aplicada a um capacitor contendo um material dielétrico surge um campo elétrico oscilante que induz a reorientação dos dipolos polarizados

para cada mudança de sentido do campo. Essa polarização não acompanha de forma imediata a oscilação do campo elétrico, mas com um atraso ou defasagem que é denominado como relaxação dielétrica. A **Figura 1** mostra a variação na constante dielétrica (ϵ') e no fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência. Graficamente, a relaxação dielétrica é representada como a queda repentina da constante dielétrica acompanhada de um valor máximo de fator de perda dielétrica na região de polarização dipolar ($<10^{12}$ Hz). O período de tempo necessário para que os dipolos atinjam uma nova posição de equilíbrio está relacionado à estrutura molecular, sendo denominado tempo de relaxação (τ) e é uma medida da mobilidade molecular no material (AHMAD, 2012).

4.1.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (σ) mede a capacidade de um material para conduzir a corrente elétrica. Num material alimentício dielétrico, σ está relacionada com a despolarização iônica e é função da ϵ'' e da frequência (f) na faixa de radiofrequência (RF) (**Equação 4**) (PIYASENA; DUSSAULT, 2003.):

$$\sigma = 2 \pi f \epsilon'' \quad (4)$$

4.1.5. Tangente de perda (fator de dissipação)

A tangente do ângulo de perda dielétrica ($\tan \delta$) é frequentemente chamada de tangente de perda ou fator de dissipação do material. Para um dado material, ela é equivalente à razão entre ϵ'' e ϵ' (**Equação 5**):

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (5)$$

4.1.6. *Profundidade de penetração da onda no material*

Bengtsson e Risman (1971) definem a profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas no material (d_p), como a profundidade do material à qual a energia de uma onda plana perpendicular à superfície diminuiu para $1/e$ (ou para 37%) do valor na superfície. Aqueles autores observaram que d_p aumenta com a redução de ε' e de ε'' .

4.1.7. *Medida das propriedades dielétricas*

Na zona de baixas frequências, importante para o estudo de relaxações associadas a transições de fase (e.g. transição vítrea) em filmes, a técnica mais utilizada é a sonda de placas paralelas (NANDAN; KANDPAL; MATHUR, 2003; IWAMOTO et al., 1999; LIEVONEN; ROOS, 2003; BERGO; MORAES; SOBRAL, 2013), entretanto, em produtos de panificação e biscoitos (BUTLER; CAMERON, 2000; LIU, TANG, MAO, 2009), em carne (CASTRO-GIRÁLDEZ et al., 2010) e outros materiais alimentícios, a sonda coaxial aberta resulta mais indicada.

4.1.8. *Fatores que influenciam as propriedades dielétricas*

A umidade é geralmente um fator crítico (TANG, 2005; BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012), mas a temperatura do material e a sua densidade, a composição química e a própria estrutura do material têm influência significativa (PIYASENA; DUSSAULT, 2003).

4.1.9. *Propriedades dielétricas em alimentos*

A espectroscopia dielétrica é o estudo de parâmetros dielétricos dependentes da frequência, que são afetados pela resposta de polarização de átomos e moléculas, e que fornece informação sobre a mobilidade e hidratação das moléculas dos alimentos. A constante dielétrica descreve a capacidade do material em estudo para absorver, transmitir e refletir a energia

elétrica. Os materiais podem perder a energia que eles têm absorvido a partir de campos elétricos, sob a forma de calor. Isto é descrito como o fator de perda dielétrica e é fortemente influenciado pela condução iônica (condutividade elétrica), que se refere à capacidade de materiais iônicos para conduzir a energia elétrica e, conseqüentemente dissipá-la (SCOTTER, 1997).

Como reportado na literatura, o comportamento dielétrico de materiais alimentícios é altamente influenciado pelo seu conteúdo de água (NELSON; TRABELSI, 2009). O aumento da plastificação gerado pela água pode induzir uma transição vítrea, mesmo quando a temperatura é mantida constante, e quando um material tem uma transição a partir do estado vítreo, experimenta um aumento da constante dielétrica, devido a mudanças na mobilidade molecular (CARTER; SCHMIDT, 2012).

Alguns pesquisadores têm realizado o estudo das propriedades elétricas de frutas e legumes para gerar equações e modelos matemáticos para fins de otimização de processos, aplicações de modelagem de simulação (processo) e estimativa de propriedades de alimentos como uma função da temperatura e umidade. A constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura, e aumenta com o aumento da umidade (SIPAHIOGLU; BARRINGER, 2003). Alguns desses estudos incluem produtos como abacaxi (BARBA; LAMBERTI, 2013), melancia (NELSON et al., 2007) e uvas (TULASIDAS et al., 1995).

O controle de qualidade é essencial na indústria de alimentos, tanto para manter a segurança dos alimentos, quanto para manter ao mínimo as variações entre os lotes de produto. Os avanços na microeletrônica fizeram possível o rápido processamento de dados e têm melhorado a eficiência no controle de processos. O monitoramento durante o processo de produção ajuda prevenir operações de reprocesso ou descarte de produtos fora das especificações, e no caso de inspeção, esse monitoramento permite a detecção e quantificação

de elementos que deveriam estar presentes ou não nesses produtos (KRESS-ROGERS; ALSTOM, 2001).

A espectroscopia dielétrica é uma técnica que favorece o desenvolvimento de sensores rápidos e sensíveis que podem ser acoplados na linha de processo e fornecer informações sobre um conjunto de parâmetros a ser monitorados: por exemplo, a água deliberadamente adicionada em suco de frutas pode ser determinada com excelente precisão usando espectros dielétricos nas frequências de micro-ondas, o procedimento de medida é rápido e pode ser aplicado no local (DASCHNER; KNOECHEL; KENT, 2000; BIBI et al., 2016).

Estudos realizados em alimentos sólidos e líquidos sugerem que a espectroscopia dielétrica pode ser amplamente utilizada para identificar a qualidade dos alimentos, monitorar o frescor, e controlar o processamento (MIURA; YAGIHARA; MASHIMO, 2003). Estudos em pasta de tomate confirmaram a viabilidade da espectroscopia de micro-ondas guiado para determinação *in-line* de sólidos solúveis, acidez titulável e outros parâmetros de qualidade (ZHANG et al., 2014). Para alimentos com alto teor de água, a influência de água líquida livre é dominante, por outro lado, para produtos alimentícios de baixa umidade a influência de água ligada é importante. A composição dos materiais e os íons em solução têm um papel importante na determinação do comportamento dielétrico de produtos alimentícios, particularmente a frequências mais baixas (NELSON; TRABELSI, 2009).

A espectroscopia dielétrica também tem sido usada para monitorar, de forma não destrutiva, o efeito da estocagem e processo de amadurecimento de frutas nos índices de qualidade. Esses estudos visavam correlacionar as propriedades dielétricas com as mudanças em termos da atividade fisiológica, composição química e conteúdo de sólidos solúveis totais em banana (SOLTANI; ALIMARDANI; OMID, 2011), maçã (GUO et al., 2011), romãs (CASTRO-GIRÁLDEZ et al., 2013), pera (GUO et al., 2015) e laranja (GHAZALI; ROSMAN; SHARIF, 2017). Também, tem-se estudado a viabilidade do uso de medidas de propriedades

dielétricas em frequências de micro-ondas para analisar as mudanças físicas, químicas e estruturais durante o processo de desidratação osmótica de kiwi (CASTRO-GIRÁLDEZ et al., 2011) e mangostão (THERDTHAI; VISALRAKKIJ, 2012). Além disso, a medida das propriedades dielétricas tem se mostrado eficiente para acompanhar as mudanças ocorridas em batata durante processos tecnológicos como congelamento (CUIBOS et al., 2014) e secagem (ANDO; MIZUTANI; WAKATSUKI, 2014)

Na área dos processados, um problema encontrado pela indústria da confeitaria foi em medir a concentração de soluções de açúcar em temperaturas elevadas. As técnicas dielétricas oferecem um método útil e sensível para essa medida (KENT, 2000). Exemplos dessa aplicação estão nos trabalhos de Bohigas, Amigó e Tejada (2008) e Guo et al. (2010) que caracterizaram soluções de açúcar no iogurte e no mel, respectivamente. Nesses estudos, foram usados os espectros de permissividade complexa na faixa de frequência de micro-ondas para estabelecer a relação entre as propriedades dielétricas e os conteúdos de água e de açúcar. Um resultado característico dessa análise é que a relaxação dielétrica dos produtos alimentícios foi evidenciada nos espectros do fator de perda dielétrica; enquanto que a constante dielétrica diminuiu com o aumento da frequência, e aumenta com o teor de água. Esse comportamento apresenta fortes correlações lineares entre a constante dielétrica e teor de sólidos solúveis e o teor de água, pelo que pode ser considerada a possibilidade de desenvolver sensores rápidos e simples para detecção de açúcar ou conteúdo de água no processamento ou no mercado.

As soluções de açúcar mostram dois processos de relaxação a temperaturas abaixo de -30 °C: uma mais rápida, com uma maior contribuição da água, e uma mais lenta, devido à relaxação alfa das moléculas de açúcar; sendo que o tempo de relaxação do processo alfa está diretamente relacionado com a Tg calorimétrica obtida da medida de DSC (JANSSON; BERGMAN; SWENSON, 2005). Então, a medida e análise de propriedades dielétricas de produtos alimentícios on-line tendem a ser rápidos, portáteis e baratos, pelo que a pesquisa

contínua nessa área fornece informações sobre as características de diversos materiais o que permitiria o desenvolvimento de ferramentas para uma melhor gestão dos fatores de qualidade dos materiais alimentares tanto no processamento quanto no produto final (JHA et al., 2011).

As fortes correlações lineares entre a constante dielétrica e teor de sólidos solúveis e o teor de água indicam que a espectroscopia dielétrica tem se mostrado sensível o suficiente para detectar diferentes quantidades de açúcar diluído em água e em iogurte na faixa de micro-ondas (BOHIGAS; AMIGÓ; TEJADA, 2008) e em mel na faixa de radiofrequências (GUO et al., 2010). No entanto, essas correlações na faixa de frequências de 10 MHz a 1,8 GHz foram baixas quando medidas em melancia *in natura* (NELSON et al., 2007).

4.1.10. Desenvolvimento de filmes a base de gelatina e nanocompósitos

Nos últimos anos, tem havido um aumento significativo do interesse em materiais poliméricos biodegradáveis para uso em embalagens, agricultura, e em outras áreas; sendo que polímeros sintéticos tem sido misturados com polímeros naturais para aumentar a sua taxa de biodegradabilidade (SUNILKUMAR et al., 2012). Os biopolímeros têm sido considerados como os materiais mais promissores para substituir os materiais sintéticos. No entanto, eles geralmente apresentam propriedades mecânicas pobres, e fragilidade que pode limitar a sua aplicação; sendo necessário o uso de plastificantes, que adicionados ao biopolímero fornecem maior flexibilidade (GURGEL et al., 2011).

Em comparação com a maioria dos filmes de polímeros sintéticos, os filmes de proteína têm excelentes propriedades de barreira aos gases, tendem a ter maior permeabilidade ao vapor de água, são mecanicamente mais fracos, e têm menor alongamento (WIHODO; MORARU, 2012). São diversos os fatores que podem afetar a estrutura e propriedades dos filmes a base de polímeros naturais, entre elas, a composição, a umidade, o teor de plastificante, o método de

fabricação, as condições de secagem, o grau de cristalinidade, entre outras (BERGO; SOBRAL, 2007; DENAVI et al., 2009; BERGO; MORAES; SOBRAL, 2013, VANIN et al., 2014).

A gelatina é uma proteína capaz de formar uma rede tridimensional e com excelente propriedade filmogênica, devido a isso, tem sido amplamente utilizada em estudos sobre filmes comestíveis e/ou biodegradáveis. Denavi et al. (2009), Jongjareonrak et al. (2006), Sobral et al. (2001), Thomazine, Carvalho e Sobral (2005) e Vanin et al. (2005), entre outros, estudaram as propriedades físicas e funcionais de filmes a base de gelatina, em função da origem da gelatina, do tipo e concentração de plastificantes, das condições de secagem ou da espessura dos filmes. De maneira geral, esses filmes apresentam características típicas de filmes a base de biopolímeros com plastificantes higroscópicos, com sensibilidade às condições ambientais, notadamente à umidade relativa, e de boa resistência mecânica, e com alta elasticidade.

A presença da água tem efeito na reorganização estrutural e propriedades de filmes de biopolímeros, sendo que as propriedades elásticas dos filmes de gelatina e amido de mandioca diminuem com o aparecimento de água multicamada (YAKIMETS et al., 2007). Além disso, a água no filme está bem correlacionada com a transição vítrea em filmes de glúten de trigo, sendo o seu efeito a depressão da temperatura de transição vítrea (GONTARD; RING, 1996).

Uma alternativa explorada para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira, e, sobretudo a questão da sensibilidade à umidade relativa ambiente, tem sido o emprego de cargas de nanopartículas. Um tipo de nanopartículas bastante usado é as nanoargilas, e as mais comuns são os filosilicatos ou esmectitas (WEISS; TAKHISTOV; MCCLEMENTS, 2006). A principal característica desse tipo de material é possuir uma estrutura cristalina em folhas de espessura nanométrica, conferindo uma grande superfície específica. Vários estudos têm sido realizados privilegiando-se a montmorilonita, entretanto, outras nanopartículas similares têm ganhado atenção na tecnologia de filmes a base de biopolímeros, como é o caso da laponita.

É possível encontrar na literatura diversos estudos sobre a melhora nas propriedades de filmes a base de biopolímeros devido à inclusão de nanopartículas como reforço. Zheng et al. (2002) e Cyras et al. (2008) prepararam filmes de gelatina e amido de batata, respectivamente, incorporados com montmorilonita e concluíram que a dispersão da argila na matriz do biopolímero melhorou as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes. Rao (2007) e Bae et al. (2009), trabalhando com filmes biopoliméricos reforçados com montmorilonita, manifestaram que o estado de esfoliação e o teor de carga das partículas, entre outros parâmetros, tiveram grande influência sobre as propriedades dos filmes. Igualmente, a permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas melhoradas tem sido reportado para filmes reforçados com laponita (CHUNG et al., 2010; TANG; ALAVI; HERALD, 2008).

4.1.11. Propriedades dielétricas em filmes a base de biopolímeros naturais

O comportamento de relaxação dielétrica das cadeias do polímero reflete o movimento da cadeia global e permite investigar a dinâmica da cadeia sob do campo elétrico em um espaço estreito molecularmente. Em particular, o atraso na relaxação dielétrica indica efeitos importantes das restrições espaciais e termodinâmicas sobre o movimento global da cadeia (WATANABE, 2001). As propriedades dielétricas e os tempos de relaxação de gelatina (LANDI; NEITZERT; SORRENTINO, 2016) e de misturas de gelatina-água (SASAKI et al., 2014) são dependentes da temperatura.

As propriedades dielétricas são especialmente sensíveis à umidade nos filmes, devido à natureza hidrofílica do glicerol tanto em filmes de amido de mandioca (BERGO; SOBRAL; PRISON, 2010; BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012b), quanto em filmes de gelatina (BERGO et al., 2013; BASU; TARAFDAR, 2014), e em filmes de gelatina com poli(vinil álcool) (BERGO et al., 2006), fenômeno que pode ser explicado baseado na maneira como a água penetra na matriz do filme (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012a). A condutividade

elétrica (σ) aumentou com a concentração de glicerol em filmes de amido de batata, principalmente devido ao movimento de íons que ocorre em uma segunda fase separada composta principalmente por água e glicerol (AYALA-VALENCIA; HENAO; ZAPATA, 2014).

A rotação e/ou polarização de grupos submoleculares da gelatina em solução, contribui grandemente para a relaxação dielétrica; e, a formação de junções de reticulação nas estruturas de hélice afeta a relaxação dielétrica, e são fenômenos dependentes da temperatura (IWAMOTO; KUMAGAI, 1998). Entretanto, o tempo de relaxação (τ), e a energia de ativação (E_a), são considerados os parâmetros apropriados para a caracterização do efeito plastificante da água em um material vítreo (KUMAGAI; SUGIYAMA; IWAMOTO, 2000). O tempo de relaxação (τ) é dependente da temperatura e geralmente o seu comportamento descrito por uma equação do tipo Arrhenius, sendo possível calcular a energia de ativação (E_a) a partir da inclinação de um gráfico semilogarítmico de $1/\tau$ (s^{-1}) versus $1/T$ (K^{-1}). No estado vítreo, os movimentos dos segmentos locais das principais cadeias refletem a relaxação dielétrica. No estado gomoso, a relaxação alfa primária é observada e atribuída aos movimentos micro brownianos das principais cadeias, assim o valor de E_a para o estado vítreo é maior do que para o estado gomoso (IWAMOTO et al., 1999).

4.1.12. *Propriedades dielétricas em filmes nanocompósitos*

A medida dielétrica é considerada uma ferramenta poderosa para o estudo do comportamento molecular dos materiais poliméricos, o que é muito importante na indústria de embalagens. As propriedades dielétricas de filmes poliméricos dependem da sua estrutura, a cristalinidade, morfologia e da presença de cargas ou outros aditivos (SUNILKUMAR et al., 2012) e do tipo de nanopartícula usada (CHOUDHARY, 2017). A espectroscopia dielétrica têm sido uma técnica eficaz para caracterizar o comportamento de relaxação de polímeros. Estes

estudos são importantes para sintonizar as propriedades físicas dos polímeros que se alteram com o aumento da temperatura através da transição vítrea. A utilização de métodos como DSC e espectroscopia dielétrica permite determinar os eventos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo. A transição vítrea dinâmica é também estudada através da medida da capacidade de calor complexo por variação da frequência de medida. A dependência da transição vítrea com a frequência também pode ser verificada por medida dielétrica (GOSWAMI; UMARJI; MADRAS, 2013). Em filmes de carragenina a adição de nanopartículas resultou em um relaxamento mais lento, o que pode ser atribuído a uma redução na mobilidade das cadeias, e uma distribuição mais ampla dos tempos de relaxação (SANCHIS et al., 2017).

As análises dielétricas podem ser aplicadas para o desenvolvimento de técnicas de monitoramento na formação de nanocompósitos, sendo que a variação nos valores da constante dielétrica com o aumento na concentração das partículas de reforço nos nanocompósitos tem boa semelhança com a variação da sua temperatura de transição vítrea (SENGWA; CHOUDHARY, 2010). Também permite reconhecer, em baixas concentrações do reforço, tanto a formação de interações entre os constituintes do filme, que aumentam o tempo de relaxação do movimento da cadeia de polímero; quanto o estado de dispersão das partículas de reforço, já que o elevado grau de esfoliação na matriz de polímero reduz significativamente a constante dielétrica (SENGWA; CHOUDHARY; SANKHLA, 2009).

5. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em quatro etapas: a) Montagem dos equipamentos LCR e Analisador de redes, e testes preliminares; b) Medida das propriedades dielétricas de suco de laranja concentrado e goiabada em pasta; c) Determinação das propriedades dielétricas de filmes de gelatina; d) Avaliação das propriedades dielétricas de filmes nanocompósitos de gelatina. As atividades foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, campus de Pirassununga. Adicionalmente, foram avaliadas as propriedades térmicas e dinâmica-mecânicas na Universidade de Cork, durante um estágio sanduiche.

5.1. Material

5.1.1. Alimentos Selecionados

Os alimentos analisados no presente estudo foram uma goiabada em pasta (≈ 70 °Brix, $<1\%$ acidez, $<30\%$ umidade) e um suco de laranja concentrado congelado (≈ 55 °Brix), que foram adquiridos no comércio local, em Pirassununga, estado de São Paulo. A goiabada foi mantida sob refrigeração a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o suco de laranja foi conservado congelado a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o uso. Em ambos os casos, água destilada foi usada para fazer as diluições nas concentrações de sólidos solúveis totais desejadas.

Foram preparadas amostras de suco de laranja e goiabada com diferentes teores de sólidos solúveis totais ($10\text{--}50$ °Brix para o suco de laranja e $10\text{--}60$ °Brix) à temperatura ambiente. As quantidades de água destilada e suco de laranja concentrado ou goiabada foram

determinados com balança semi-analítica (BL320H, Marte) com precisão de 0,0001 g. As amostras foram misturadas com um agitador vortex.

5.1.2. Filmes de gelatina e nanocompósitos

Gelatina de pele suína tipo A, bloom 245, massa molecular de $5,2 \times 10^4$ Da, umidade inicial de 9,98% (GELNEX, Itá, Santa Catarina) foi usada como biopolímero. Glicerina bidestilada (Synth, Brasil) foi usada como plastificante. Uma nanoargila foi usada nos filmes nanocompósitos: Laponita RD (Southern Clay Products Inc. número de referência 23224), e água destilada foi usada como solvente no preparo dos filmes.

5.1.2.1. Preparo dos filmes de gelatina

Foram preparados filmes com soluções filmogênicas contendo 4 g de gelatina/100 g de solução, e plastificados com diferentes concentrações de glicerol, 5, 10, 15, 20 e 25 g glicerol/100 g de gelatina.

Os filmes foram produzidos pela técnica de *spread-casting*. A gelatina foi hidratada em água destilada a 25 °C durante 30 minutos e solubilizada em banho termostático a 70 °C por 30 minutos. Na sequência, água destilada e glicerol foram adicionados nas concentrações indicadas anteriormente. A solução foi submetida a agitação e posteriormente mantida por 10 minutos em banho ultrassônico a 60 °C.

A solução foi resfriada até 23 °C em banho termostático, e espalhada em placas de acrílico (26cm x 30cm x 0,5cm) com um aplicador automático de filmes (TKB Erichesen, Speed II - **Figura 2**), acoplado a um banho ultratermostatizado (Marconi, MA 184/20) para controle da temperatura da superfície de espalhamento, que foi mantida a 20 °C (CORONADO JORGE, 2012). Os filmes foram obtidos após secagem em estufa com circulação de ar forçado (Marconi, MA 035), a 30 °C por 24 horas.

Figura 2. Espalhador automático de filmes.

Fonte: Própria autoria.

5.1.2.2. Preparo dos filmes nanocompósitos

Os filmes nanocompósitos foram produzidos com gelatina de pele suína (4 g de gelatina/100 g de solução), plastificados com glicerol na concentração de 25 g glicerol/100 g de gelatina e reforçados com laponita em concentrações de 1,5, 3,0, 4,5 e 6,0 g laponita/100 g de gelatina.

Previamente, as nanopartículas foram dispersas em água usando um homogeneizador mecânico (Ultraturrax) a 20000 RPM por 30 min, e deixadas em repouso por 18 h (FLAKER, 2014). Os filmes foram produzidos pela técnica de *spread-casting*, conforme descrito na seção (preparação de filmes biodegradáveis). Após 30 minutos de solubilização da gelatina em banho termostático a 70 °C, foram adicionados glicerol, água destilada e a dispersão aquosa de nanopartícula nas concentrações indicadas. O preparo dos filmes prosseguiu normalmente conforme descrito na seção 5.1.2.1.

5.2. Métodos

5.2.1. Caracterização dos Alimentos Selecionados

5.2.1.1. Caracterização físico-química

O açúcar é o principal componente de sólidos solúveis em frutas, então, a maneira mais simples de medir o teor de sólidos solúveis no suco extraído é com um refratômetro. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado usando um refratômetro de bancada (2WAJ, ABBE) a 25 °C (GUO et al., 2010). Atividade de água das amostras foi medida com um higrômetro Aqualab (Decagon Devices). A acidez titulável, expressa como porcentagem de ácido cítrico, foi determinada por titulação de acordo com o método da AOAC (2005). Também foi determinado o pH usando um potenciômetro de bancada (PG 2000, GEHAKA) e a relação °Brix / acidez (AVALO; PÉREZ; TOVAR, 2009). Todas as análises foram realizadas em triplicata e os dados foram submetidos a análise de variância ao nível de 5% de significância (Statistica 8.0, statsoft) para detectar diferenças em função do teor de sólidos solúveis.

5.2.1.2. Análise Dielétrica

A espectroscopia dielétrica dos alimentos foi realizada usando o método da linha coaxial aberta, com um analisador de redes (E5061B, Keysight Technologies) que trabalha na faixa de frequências de 100 kHz-3 GHz (**Figura 3**). Esse analisador estava equipado com uma sonda coaxial denominada *performance*, que cobre a faixa de frequências entre 500 MHz e 50 GHz e temperaturas entre -40 e 200 °C (85070E, Keysight Technologies). Além disso, o instrumento conta com um módulo de calibração (*ECal* 85093C, Keysight Technologies) com padrões de transferência, que fornecem calibrações consistentes e elimina erros do operador, de acordo com as especificações dadas pelo fornecedor (Keysight Technologies). Um computador e o *software* do *kit* da sonda dielétrica (85070E software, Keysight Technologies) foram usados para controlar a fonte de sinal e para adquirir os dados do analisador de rede.

Figura 3. Analisador de redes acoplado com módulo de calibração (esquerda) e o módulo de calibração acoplado com a sonda coaxial *performance* (direita).

Fonte: própria autoria.

Previamente ao uso, o equipamento foi ligado por pelo menos 30 minutos para estabilização. Posteriormente foi calibrado seguindo as recomendações do fabricante: a sonda coaxial foi usada para medir a propriedade do ar (denominado circuito aberto), o bloco de calibração fornecido (denominado curto-circuito), e água destilada a 25 °C. Após essa calibração, medidas foram feitas em água destilada a 25 °C para verificar se valores de permissividade adequados estavam sendo obtidos.

Os alimentos foram submetidos à espectroscopia dielétrica na faixa de frequências de 500-3000 MHz. Para isso, o sistema foi configurado para fornecer 201 medições numa escala logarítmica (BARBA; LAMBERTI, 2013; BOHIGAS; AMIGÓ; TEJEDA, 2008; GUO et al., 2010). Foi evitada qualquer manipulação do sensor ou do seu cabo após o processo de calibração devido à alta sensibilidade do equipamento.

Figura 4. Montagem do sistema para análises de suco de laranja (esquerda) e goiabada em pasta (direita).

Fonte: Própria autoria.

A medida das propriedades dielétricas foi realizada nas amostras de suco de laranja e de goiabada em pasta usando o método de cabo coaxial aberto, descrito anteriormente. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio de 10 mL e levadas até o eletrodo, que foi inserido na solução a uma profundidade de no mínimo 2 cm, evitando a presença de bolhas de ar na ponta do sensor. O espaço entre a boca do tubo e a sonda foi fechado com plástico filme para evitar a evaporação de água. A temperatura de análise variou de 5 a 100 °C usando um sistema de banho maria com uma placa de aquecimento com agitação (**Figura 4**). A análise foi realizada pelo menos em triplicata para cada concentração de sólidos solúveis na faixa de temperatura com intervalos de 5 °C. A constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') foram calculados com o *software* próprio do *kit* sonda dielétrica de acordo com o coeficiente de reflexão do material em contato com a ponta ativa da sonda. Os valores dos componentes da permissividade dielétrica complexa (ϵ' , ϵ''), obtidos em determinadas frequências, foram submetidos à regressão em função do teor de sólidos solúveis para estabelecer possíveis correlações usando o *software* OriginPro (v. b9.2.214, OriginLab).

5.2.2. *Caracterização dos Filmes*

Previamente às análises de caracterização, os filmes foram condicionados em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais que proporcionaram diferentes umidades relativas (UR): LiCl (11,0 %UR), MgCl₂ (33,0 %UR), K₂CO₃ (44,0 %UR), NaBr (58,0 %UR) e NaCl (75,0 %UR) durante 5 dias. A atividade de água das soluções de sais para condicionamento foi verificada utilizando um higrômetro Decagon CX-2T (Aqualab - Decagon Devices Inc., Pullman, WA, EUA) a 25 °C (HOFSETZ et al., 2006).

5.2.2.1. *Determinação de espessura e umidade*

A espessura dos filmes foi determinada com micrômetro digital (Mitutoyo) com sensor de ponta ($\pm 0,001$ mm), analisando 10 pontos em cada filme. A espessura foi expressa em mm, calculada como a média de 10 medições (SOBRAL, 2000).

A umidade do material foi determinada gravimetricamente por secagem em estufa durante 24 horas (SOBRAL et al., 2001), a 105 °C, e calculada com a **Equação 6**.

$$Umidade (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Em que m_i é o peso inicial, m_f , o peso final do filme, em gramas.

5.2.2.2. *Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC (Mettler Toledo Schwerzenbach, Switzerland). As amostras, condicionadas previamente em dessecadores contendo soluções salinas saturadas de LiCl (11,0 %UR), K₂CO₃ (44,0 %UR) e NaCl (75,0 %UR), foram transferidas para células de medida DSC pesadas previamente (40 μ L, Mettler Toledo Schwerzenbach, Switzerland), seladas hermeticamente e pesadas novamente. Uma

célula vazia foi usada como referência. As amostras foram analisadas de -10 °C a 110 °C com taxa de 5 °C/min no aquecimento e de 10 °C/min no resfriamento (MAIDANNYK; ROOS, 2016). Foram realizadas duas varreduras. O *software* STARE v8.10 (Mettler Toledo Schwerzenbach, Switzerland) foi usado para calcular os valores de temperatura de transição vítrea no ponto médio $T_{g \text{ middle point}}$ e de fusão T_m .

5.2.2.3. *Análise de difração de raios X (DRX)*

A difração de raios X foi usada para obter os espectros dos filmes (3x3 cm) que foram condicionados em LiCl e NaCl, usando um difratômetro de raios-X (Rigaku miniflex, Japão), operando a 40 kV e 15 mA ($\text{CuK}\alpha \text{ } 1 \text{ } \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) de acordo com Angellier et al. (2006). Foi feita uma varredura a 25 °C entre $2\theta = 2^\circ - 70^\circ$, com aumentos de 2 °/min.

5.2.2.4. *Análise dielétrica*

As propriedades dielétricas dos filmes foram medidas usando o medidor LCR de precisão (E4980A, Keysight Technologies), operando na faixa de frequências entre 20 Hz e 2 MHz. O sistema estava acoplado a uma sonda para teste de materiais dielétricos (16451B, Keysight Technologies) que funciona em frequências de até 30 MHz e temperatura de até 55 °C; sendo que as amostras devem apresentar espessura menor a 10 mm e diâmetro variando entre 40-56 mm (**Figura 5**). Este sistema de medida usa o método de condensador de placas paralelas e consiste no intercalamento de uma lâmina de material entre dois eletrodos de modo a formar um capacitor.

As medidas foram realizadas na faixa de frequências de 20 Hz a 2 MHz, variando a temperatura da amostra entre 0 a 55 °C em intervalos de 5 °C usando uma estufa BOD, a medida dielétrica foi realizada após estabilização de cada ponto de temperatura (IWAMOTO et al., 1999). As análises foram realizadas em triplicata.

Figura 5. Medidor LCR com sonda de placas paralelas.

Fonte: Própria autoria.

Os espectros da constante dielétrica (ϵ') e do fator de perda dielétrica (ϵ'') foram transformados ao formalismo de módulo elétrico (inverso da permissividade complexa) usando o procedimento descrito por Iwamoto et al. (1999). Gráficamente, usando as **Equações 7 e 8**, isso permite observar um pico na relação de M'' versus frequência, denominado relaxação de condutividade.

$$M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2) \quad (7)$$

$$M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2) \quad (8)$$

Posteriormente, o modelo matemático do módulo elétrico (**Equação 9**) foi ajustado aos dados de M'' , derivado da teoria de Havriliak/Negami, que é uma das teorias mais utilizadas e com melhores resultados, por regressão não linear multiparamétrica e minimização dos desvios quadráticos usando o *software* Microsoft Excel 2016.

$$M^* = M' + M'' = M_\infty \left[1 - r^{-\gamma/2} \cos(\gamma\theta) + ir^{-\gamma/2} \sin(\gamma\theta) \right] \quad (9)$$

Em que M^* é o módulo elétrico complexo e inverso da permissividade complexa, M' e M'' são as partes real e imaginária do módulo elétrico complexo, respectivamente. M_∞ é o módulo elétrico quando a frequência tende ao infinito. r foi calculado com a **Equação 10**, e θ com a **Equação 11**.

$$r = [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)]^2 + [(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)]^2 \quad (10)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)} \right] \quad (11)$$

Em que $\omega = 2\pi f$ representa a frequência angular; τ é um tempo de relaxação característico; e α, γ fatores de forma são os parâmetros ajustáveis do modelo que caracterizam a distribuição dos tempos de relaxação. Finalmente, os valores de τ dependente da temperatura, umidade (para os filmes de gelatina) e concentração de laponita (para os nanocompósitos) foram apresentados (IWAMOTO et al., 1999).

5.2.2.5. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

As propriedades mecânicas (E' – módulo de armazenamento, E'' – módulo de perda e $\tan \delta_{\text{mec}} = E''/E'$) foram determinadas utilizando um analisador dinâmico mecânico (Tritec 2000 DMA, Triton Technology, UK) operando no modo de tração (**Figura 6**). As amostras cortadas em tiras 10 mm x 75 mm foram condicionadas em dessecadores contendo soluções salinas saturadas de LiCl (11,0 %UR), K_2CO_3 (44,0 %UR) e NaCl (75,0 %UR) durante 5 dias. Em seguida, cada amostra condicionada foi dobrada em 3 partes, colocada no suporte metálico (*pocket*) e fixada entre os grampos estacionários e do eixo de transmissão dentro da célula de medida do DMA. O comprimento, largura e espessura foram medidos para cada amostra. Todos os resultados foram obtidos usando a versão do *software* 1.43.00 DMA.

Para controlar a temperatura, o DMA foi conectado a um tanque de nitrogênio líquido (1 l, Cryogun, Brymill Cryogenic Systems, Labquip Ltd., Dublin, Irlanda). As amostras foram analisadas entre -50 e 150 °C com taxas de resfriamento e aquecimento de 5 °C/min e 3 °C/min, respectivamente. Uma deformação dinâmica foi aplicada a frequências de 0,1, 0,5, 1, 2, 5 e 10 Hz usando o modo de flexão de cantilever único. A temperatura da relaxação α (T_α), determinada a partir da temperatura no pico do módulo de perda foi utilizada para determinar o tempo de relaxação de acordo com Silalai e Roos (2011).

Figura 6. Analisador dinâmico-mecânico (DMA).

Fonte: própria autoria.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Propriedades dos alimentos estudados: suco de laranja e goiabada em pasta

6.1.1. *Propriedades físico-químicas*

Os valores médios das propriedades físico-químicas do suco de laranja concentrado (55 °Brix) e da goiabada em pasta (60°Brix), e suas diluições, estão apresentados na **Tabela 1** e na **Tabela 2**, respectivamente. Os valores de sólidos solúveis foram corrigidos pela temperatura e pelo índice de acidez. De forma geral, o valor de atividade de água aumentou com a redução da concentração de sólidos solúveis, esse comportamento era esperado de acordo com as propriedades coligativas da água, já que a maior concentração de solutos reduziu a pressão de vapor, assim, os sistemas mais diluídos apresentam valores próximos aos da água pura.

Por outro lado, os valores de índice de acidez foram reduzidos com a redução do teor de sólidos solúveis, ou em outras palavras, com o aumento do teor de água. Esse comportamento também era esperado pois o índice de acidez é uma medida da concentração de ácido característico na amostra, assim as amostras mais diluídas apresentaram valores de índice de acidez mais baixos. Consequentemente, dada a relação existente entre acidez e pH, os valores de pH apresentaram a mesma tendência de redução em função do aumento do teor de água. Já os valores de *ratio*, relação entre o teor de sólidos solúveis e acidez, permaneceram constantes em todas as diluições; esse resultado faz todo sentido pois as quantidades de sólidos solúveis e de ácido não foram alteradas, só a proporção em relação à água.

O índice de acidez obtido para suco de laranja na concentração de 10 °Brix foi de 0,58%, valor que coincide com o índice de acidez de 0,5-1,5% reportado na literatura para suco de laranja com concentração de sólidos solúveis entre 9-15 °Brix (AVALO, PEREZ, TOVAR; 2009). Entretanto, os valores de índice de acidez obtidos para as amostras com concentrações mais elevadas de sólidos solúveis de 50 e 55 °Brix foram muito próximos dos resultados obtidos

por Tavares et al. (2007), que estudaram as propriedades reológicas de suco de laranja concentrado congelado em função da concentração.

Tabela 1. Propriedades* do suco de laranja estudado.

	SS (°Brix)	Atividade de água	pH	Acidez (%)	°Brix/acidez
10°Brix	9,54±0,07 ^a	0,99±0,00 ^a	4,36±0,04 ^a	0,58±0,01 ^a	16,36±0,45 ^a
20°Brix	19,83±0,14 ^b	0,98±0,00 ^b	4,31±0,01 ^b	1,18±0,02 ^b	16,86±0,35 ^a
30°Brix	29,88±0,13 ^c	0,96±0,00 ^c	4,24±0,04 ^c	1,79±0,01 ^c	16,66±0,12 ^a
40°Brix	39,75±0,25 ^d	0,94±0,00 ^d	4,18±0,02 ^d	2,35±0,01 ^d	16,89±0,11 ^a
50°Brix	48,42±3,05 ^e	0,92±0,01 ^e	4,05±0,01 ^e	2,97±0,01 ^e	16,32±1,09 ^a
55°Brix	55,21±0,75 ^f	0,89±0,00 ^f	3,94±0,03 ^f	3,24±0,01 ^f	17,02±0,24 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indica diferenças significativas. * SS: Sólidos solúveis. Fonte: própria autoria.

Tabela 2. Propriedades* da goiabada estudada.

	SS (°Brix)	Atividade de água	pH	Acidez (%)	°Brix/acidez
10°Brix	9,87±0,33 ^a	0,99±0,00 ^a	4,52±0,00 ^a	0,10±0,01 ^a	95,67±4,04 ^a
20°Brix	19,50±0,43 ^b	0,98±0,00 ^b	4,46±0,01 ^b	0,20±0,01 ^b	95,93±2,49 ^a
30°Brix	30,08±0,38 ^c	0,97±0,00 ^c	4,42±0,00 ^c	0,31±0,01 ^c	98,11±1,22 ^a
40°Brix	37,92±2,53 ^d	0,95±0,00 ^d	4,37±0,01 ^d	0,39±0,01 ^d	96,47±7,78 ^a
50°Brix	45,83±3,01 ^e	0,93±0,01 ^e	4,34±0,01 ^e	0,49±0,00 ^e	93,54±6,15 ^a
60°Brix	58,00±1,15 ^f	0,88±0,01 ^f	4,30±0,01 ^f	0,59±0,01 ^f	97,75±1,37 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indica diferenças significativas. * SS: Sólidos solúveis. Fonte: própria autoria.

6.1.2. *Propriedades dielétricas*

6.1.2.1. *Do suco de laranja concentrado, da goiabada em pasta e da água*

As curvas de constante dielétrica e fator de perda dielétrica de água destilada na faixa de frequências de 500-3000 MHz estão apresentadas na **Figura 7**. Foi observado nessa figura que o valor da constante dielétrica decaiu com o aumento da frequência, esse comportamento está relacionado com a dificuldade dos dipolos para acompanhar as rápidas mudanças de polaridade do campo elétrico na medida em que a frequência de oscilação deste aumenta (IÇIER; BAYSAL, 2004). A água apresentou uma alta constante dielétrica na temperatura ambiente (80 a 20 °C e 915 MHz) que pode ser explicada pelas suas características intrínsecas: possui um momento de dipolo alto, grande número de dipolos por unidade de volume que são facilmente reorientados e as ligações de hidrogênio permitem que a resposta de polarização seja cooperativa (SHARP, 2001). Além disso, os valores da constante dielétrica (ϵ') da água diminuíram em função do aumento da temperatura, como resultado do aumento de flutuações térmicas aleatórias que se opõem ao alinhamento do dipolo por um campo elétrico, de acordo com Sharp, 2001. O aumento da temperatura não afetou o comportamento da constante dielétrica em função da frequência, embora foi observado que nas temperaturas mais baixas a taxa de queda foi maior.

Entretanto, na mesma **Figura 7** foi observado que o fator de perda dielétrica da água destilada aumentou com o aumento da frequência. É sabido da literatura que o fator de perda dielétrica da água a 25°C aumenta até uma frequência crítica em torno de 20 GHz, fora da faixa de estudo desta tese, na qual atinge o ponto máximo e acontece o fenômeno de relaxação dielétrica (KAATZE, 1989). Adicionalmente, esse comportamento do fator de perda dielétrica em função da frequência foi afetado pelo aumento da temperatura; assim, nas temperaturas mais baixas se apresentaram as maiores taxas de aumento, que foram caindo gradativamente com o aumento da temperatura até ficar negativa a 100 °C. As oscilações das curvas de constante

dielétrica e fator de perda dielétrica observadas nas temperaturas mais elevadas são devidas provavelmente ao aumento da pressão de vapor da água.

Figura 7. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') dielétrica de água destilada em função da frequência e em diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.

Fonte: própria autoria.

As curvas de constante dielétrica e fator de perda dielétrica obtidas para o suco de laranja na concentração de 50 °Brix (**Figura 8**) e goiabada em pasta na concentração de 60 °Brix (**Figura 9**) apresentaram comportamento diferente ao observado para água destilada. Foi possível observar que houve uma redução nos valores de constante dielétrica (ϵ') decorrente do aumento da frequência e da temperatura, um comportamento similar foi observado no estudo de Zhu, Guo e Wu (2012), trabalhando com diferentes sucos de frutas em faixas de frequência e temperatura similares aos desta tese.

Foi observado que o comportamento da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência foi alterado pelo aumento da temperatura, assim, a taxa de redução de ϵ' foi maior nas temperaturas menores e essa taxa decaiu gradualmente com o aumento da temperatura. No suco de laranja na concentração de 50 °Brix a taxa de redução da constante dielétrica (ϵ') foi de 9 unidades/GHz para a temperatura de 5 °C e, 3 unidades/GHz para a temperatura de 100 °C. Enquanto que, na goiabada em pasta na concentração de 60 °Brix a taxa de redução de ϵ' foi de 8 unidades/GHz para a temperatura de 5 °C e, 2 unidades/GHz para a temperatura de 100 °C.

As curvas de fator de perda dielétrica (ϵ'') do suco de laranja na concentração de 50 °Brix apresentaram comportamento diferente ao observado para a água destilada, houve variação em função da frequência e essa variação foi muito dependente da temperatura. Nas temperaturas mais baixas as curvas apresentaram um leve aumento em função do aumento da frequência, e nas temperaturas mais altas as curvas apresentaram uma redução em função do aumento da frequência, sendo que a taxa de redução foi aumentando gradualmente com o aumento da temperatura (**Figura 8**). Resultados similares foram obtidos por Wang et al. (2003) para suco de laranja na faixa de temperatura de 20-60 °C e frequência de 1-1800 MHz.

Figura 8. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de suco de laranja (50 °Brix) em função da frequência a diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.

Fonte: própria autoria.

Figura 9. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta (60 °Brix) em função da frequência a diferentes temperaturas: de 5 a 100 °C, e de 5 em 5 °C.

Fonte: própria autoria.

No caso da goiabada em pasta, as curvas de ϵ'' em função da frequência apresentam um comportamento típico de relaxação (**Figura 9**), isto é, os valores de fator de perda dielétrica aumentaram com o aumento da frequência até uma frequência determinada e depois decaiu apresentando um pico. Esse comportamento foi dependente da temperatura, sendo que o pico foi deslocado à direita na faixa de frequência de acordo com o aumento da temperatura, até o ponto que não foi mais observado, e nas temperaturas mais elevadas as curvas decaíram. Nelson (2005) descreveu esse comportamento para diferentes frutas e vegetais e atribuiu esse deslocamento ao efeito da água não ligada.

6.1.2.2. Do suco de laranja e da goiabada em pasta diluídos

6.1.2.2.1. Efeito da frequência sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos

Para todas as concentrações de sólidos solúveis analisadas houve redução no valor da constante dielétrica (ϵ') em função do aumento da frequência, sendo que esse efeito se tornou mais importante com o aumento da concentração em sólidos solúveis. Assim, quanto mais concentrado estava o sistema, menor o valor inicial de ϵ' e maior a taxa de queda do mesmo. Resultados análogos foram obtidos por Guo et al. (2011) estudando o efeito do teor de água no mel. As curvas de constante dielétrica em função da frequência do suco de laranja diluído apresentaram comportamento similar ao observado nas curvas obtidas para a goiabada em pasta diluída. No cenário de frequências baixas, a constante dielétrica apresentou valores maiores que podem ser atribuídos à contribuição da condução iônica (Nelson, 2005). O efeito da frequência sobre as propriedades dielétricas ϵ' e ϵ'' a 25 °C de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos pode ser observado na **Figura 10** e na **Figura 11**, respectivamente.

Figura 10. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de suco de laranja a 25 °C, em função da frequência nas diferentes concentrações de sólidos solúveis.

Fonte: própria autoria.

Figura 11. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta a 25°C, em função da frequência nas diferentes concentrações de SS.

Fonte: própria autoria.

No suco de laranja diluído as curvas diminuíram em função do aumento da frequência até uma frequência determinada em torno de 1000 MHz e posteriormente aumentaram apresentando um valor mínimo de ϵ'' . Esse valor mínimo na curva foi deslocado à direita com o aumento da concentração. Na goiabada em pasta diluída, os valores de fator de perda dielétrica aumentaram em função do aumento da frequência, esse comportamento foi dependente da concentração de sólidos solúveis. Nas concentrações mais elevadas as curvas de fator de perda dielétrica aumentaram em função do aumento da frequência, contudo, foi observado um ponto de inflexão numa frequência determinada a partir da qual a taxa de aumento foi mais baixa.

6.1.2.2.2. Efeito da Temperatura sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos

A constante dielétrica (ϵ') do suco de laranja diluído diminuiu em função do aumento da frequência e esse comportamento foi dependente da concentração de sólidos solúveis na amostra (**Figura 12**). Dois tipos de comportamento foram observados nessa figura: primeiro, quando a concentração de sólidos solúveis foi menor (10-30 °Brix) a constante dielétrica diminuiu linearmente com o aumento da temperatura, similar ao comportamento da constante dielétrica da água destilada representada como 0 °Brix. Segundo, para concentrações maiores (40 e 50 °Brix) os valores de ϵ' aumentaram até uma temperatura específica (≈ 15 e 40 °C, respectivamente) e depois diminuíram nas temperaturas mais elevadas, ou seja, apresentando um máximo. A constante dielétrica da goiabada em pasta diluída (**Figura 13**) apresentou comportamento similar ao observado no suco de laranja diluído, especialmente nas menores concentrações de sólidos solúveis (10-30 °Brix), nas quais a constante dielétrica também diminuiu linearmente. Nas concentrações maiores (40, 50 e 60 °Brix) foi observado um valor máximo de constante dielétrica para cada curva em temperaturas específicas (15, 30 e 45 °C, respectivamente).

Figura 12. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') do suco de laranja com diferentes concentrações de sólidos solúveis em função da temperatura, a 915 MHz.

Fonte: própria autoria.

Figura 13. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') de goiabada em pasta com diferentes concentrações de sólidos solúveis em função da temperatura, a 915 MHz.

Fonte: própria autoria.

O fator de perda dielétrica (ϵ'') do suco de laranja diluído aumentou com o aumento da temperatura, comportamento diferente do observado para a água destilada (representada como 0 °Brix na **Figura 12**). A forma em que as propriedades dielétricas dependem da temperatura é bastante complexa e dependendo do material pode aumentar ou diminuir com a temperatura (FRANCO, 2015). Assim, as curvas de fator de perda dielétrica (ϵ'') da goiabada em pasta diluída apresentaram um comportamento diferente ao observado para o suco de laranja, sendo que as mesmas diminuíram até uma temperatura determinada e em seguida aumentaram.

O valor mínimo observado no fator de perda dielétrica da goiabada em pasta ocorreu devido aos efeitos opostos da perda iônica e de dipolo (SIPAHIOGLU, BARRINGER, 2003), ou seja, a perda de dipolo diminuiu e a perda iônica aumentou em função do aumento da temperatura. A influência da temperatura nas propriedades dielétricas dos alimentos dependeu de muitos fatores, incluindo a composição e especialmente a umidade, assim como as frequências usadas (SOSA-MORALES et al., 2010).

Modelos polinomiais de segundo grau foram ajustados aos resultados das propriedades constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') tanto do suco de laranja, quanto da goiabada em pasta para correlacionar a sua dependência da temperatura nas frequências selecionadas de 915 MHz e 2450 MHz, por serem as principais frequências de uso comercial. As equações obtidas, válidas para a faixa de temperatura de 5-100 °C, e os coeficientes de determinação R^2 , estão apresentados na **Tabela 3** para a frequência de 915 MHz e na **Tabela 4** para 2450 MHz.

Tabela 3. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz em função da temperatura (T).

Conc. (°Brix)	ϵ'	R^2	ϵ''	R^2
Suco de laranja				
0	$1,94 - 1,88 \times 10^{-3}T + 2,21 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$0,91 - 1,92 \times 10^{-2}T + 1,19 \times 10^{-4}T^2$	0,966
10	$1,92 - 1,44 \times 10^{-3}T - 1,05 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$1,09 - 4,94 \times 10^{-4}T + 2,78 \times 10^{-5}T^2$	0,976
20	$1,89 - 1,17 \times 10^{-3}T - 1,55 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$1,21 + 6,92 \times 10^{-4}T + 2,10 \times 10^{-5}T^2$	0,987
30	$1,85 - 7,27 \times 10^{-4}T - 3,38 \times 10^{-6}T^2$	0,998	$1,27 + 5,36 \times 10^{-4}T + 2,36 \times 10^{-5}T^2$	0,990
40	$1,78 + 3,37 \times 10^{-4}T - 8,98 \times 10^{-6}T^2$	0,982	$1,28 + 4,83 \times 10^{-4}T + 2,36 \times 10^{-5}T^2$	0,990
50	$1,74 + 1,04 \times 10^{-3}T - 1,25 \times 10^{-5}T^2$	0,939	$1,30 - 2,74 \times 10^{-4}T + 2,82 \times 10^{-5}T^2$	0,991
Goiabada				
0	$1,94 - 1,88 \times 10^{-3}T + 2,21 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$0,91 - 1,92 \times 10^{-2}T + 1,19 \times 10^{-4}T^2$	0,966
10	$1,92 - 1,78 \times 10^{-3}T + 1,57 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$1,01 - 9,77 \times 10^{-3}T + 7,82 \times 10^{-5}T^2$	0,984
20	$1,89 - 1,33 \times 10^{-3}T - 1,88 \times 10^{-6}T^2$	0,999	$1,08 - 7,12 \times 10^{-3}T + 6,20 \times 10^{-5}T^2$	0,939
30	$1,85 - 9,75 \times 10^{-4}T - 2,80 \times 10^{-6}T^2$	0,995	$1,19 - 7,17 \times 10^{-3}T + 6,08 \times 10^{-5}T^2$	0,964
40	$1,80 - 3,50 \times 10^{-4}T - 6,72 \times 10^{-6}T^2$	0,997	$1,25 - 7,75 \times 10^{-3}T + 6,19 \times 10^{-5}T^2$	0,986
50	$1,73 + 8,01 \times 10^{-4}T - 1,33 \times 10^{-5}T^2$	0,971	$1,31 - 8,66 \times 10^{-3}T + 6,17 \times 10^{-5}T^2$	0,995
60	$1,59 + 2,96 \times 10^{-3}T - 2,51 \times 10^{-5}T^2$	0,949	$1,25 - 5,52 \times 10^{-3}T + 2,77 \times 10^{-5}T^2$	0,918

Fonte: própria autoria.

Tabela 4. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 2450 MHz em função da temperatura (T).

Conc. (°Brix)	ϵ'	R^2	ϵ''	R^2
Suco de laranja				
0	$1,92 - 1,46x10^{-3}T - 9,88x10^{-7}T^2$	0,999	$1,28 - 1,57x10^{-2}T + 5,12x10^{-5}T^2$	0,996
10	$1,89 - 8,60x10^{-4}T - 4,05x10^{-6}T^2$	0,996	$1,35 - 8,73x10^{-3}T + 5,60x10^{-5}T^2$	0,998
20	$1,84 - 2,85x10^{-4}T - 6,74x10^{-6}T^2$	0,992	$1,38 - 6,74x10^{-3}T + 4,73x10^{-5}T^2$	0,993
30	$1,78 + 5,65x10^{-4}T - 1,10x10^{-5}T^2$	0,971	$1,40 - 5,78x10^{-3}T + 4,32x10^{-5}T^2$	0,995
40	$1,67 + 2,00x10^{-3}T - 1,84x10^{-5}T^2$	0,909	$1,37 - 4,21x10^{-3}T + 3,15x10^{-5}T^2$	0,991
50	$1,60 + 3,10x10^{-3}T - 2,39x10^{-5}T^2$	0,941	$1,37 - 3,30x10^{-3}T + 2,48x10^{-5}T^2$	0,978
Goiabada				
0	$1,92 - 1,46x10^{-3}T - 9,88x10^{-7}T^2$	0,999	$1,28 - 1,57x10^{-2}T + 5,12x10^{-5}T^2$	0,996
10	$1,89 - 9,83x10^{-4}T - 3,73x10^{-6}T^2$	0,997	$1,35 - 1,29x10^{-2}T + 5,75x10^{-5}T^2$	0,999
20	$1,84 - 1,90x10^{-4}T - 9,06x10^{-6}T^2$	0,996	$1,36 - 1,07x10^{-2}T + 4,58x10^{-5}T^2$	0,999
30	$1,77 + 7,39x10^{-4}T - 1,32x10^{-5}T^2$	0,982	$1,40 - 9,00x10^{-3}T + 3,69x10^{-5}T^2$	0,999
40	$1,69 + 1,79x10^{-3}T - 1,88x10^{-5}T^2$	0,959	$1,40 - 7,10x10^{-3}T + 2,20x10^{-5}T^2$	0,995
50	$1,58 + 3,55x10^{-3}T - 2,80x10^{-5}T^2$	0,970	$1,36 - 0,00479x10^{-3}T + 3,97x10^{-6}T^2$	0,993
60	$1,40 + 5,80x10^{-3}T - 3,79x10^{-5}T^2$	0,994	$1,19 + 5,39x10^{-4}T - 3,23x10^{-5}T^2$	0,947

Fonte: própria autoria.

6.1.2.2.3. *Efeito da Concentração sobre as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta diluídos*

O efeito da concentração de sólidos solúveis no suco de laranja e na goiabada em pasta está apresentado na **Figura 14** e na **Figura 15**, respectivamente. A constante dielétrica (ϵ') diminuiu com o aumento da concentração de sólidos solúveis (ou redução do teor de água em ambos os alimentos, e a taxa de redução da constante dielétrica foi mais acentuada nas temperaturas mais baixas; este comportamento pode ser atribuído à redução da quantidade de água não ligada pela estabilização de ligações de hidrogênio com os açúcares (TULASIDAS ET AL., 1995).

Entretanto os valores de fator de perda dielétrica (ϵ'') do suco de laranja e da goiabada em pasta aumentaram com o aumento da concentração de sólidos solúveis. No suco de laranja foi observado o aumento de fator de perda dielétrica (ϵ'') até uma concentração de sólidos solúveis de ≈ 40 °Brix, e posteriormente houve uma redução acentuada com o aumento da temperatura (**Figura 14**). Este comportamento também foi observado por Guo et al. (2010) que avaliaram o efeito do teor de água e açúcar no mel através das propriedades dielétricas. Entretanto, o fator de perda dielétrica (ϵ'') da goiabada em pasta apresentou comportamento similar ao observado para suco de laranja, sendo que o valor máximo de ϵ'' foi deslocado para concentrações mais baixa nas temperaturas mais elevadas (**Figura 15**).

Figura 14. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da concentração de sólidos solúveis no Suco de laranja nas temperaturas seleccionadas, avaliado a 915 MHz.

Fonte: própria autoria.

Figura 15. Constante (ϵ') e Fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da concentração de sólidos solúveis na Goiabada em pasta nas temperaturas seleccionadas, avaliado a 915MHz.

Fonte: própria autoria.

Considerando que a água é o principal componente da maioria dos alimentos, a quantidade de água em um alimento afeta muito a medida das suas propriedades dielétricas (VENKATESH, RAGHAVAN;2004). Modelos polinomiais de segundo grau foram ajustados aos resultados de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') tanto do suco de laranja e da goiabada em pasta para correlacionar a sua dependência da concentração de sólidos solúveis nas frequências selecionadas de 915 MHz e 2450 MHz. As equações obtidas, válidas para a faixa de concentração de 0-60 °Brix, e os coeficientes de determinação R^2 , estão apresentados na **Tabela 5** para 915 MHz e na **Tabela 6** para 2450 MHz.

Adicionalmente, para um melhor entendimento da relação entre propriedades dielétricas, temperatura e concentração de açúcar, as curvas de ϵ' e ϵ'' foram traçadas em função da temperatura e da concentração de sólidos solúveis simultaneamente, nas frequências de 915 MHz e 2450 MHz (**Figura 16** e **Figura 17**, respectivamente). Modelos polinomiais multivariáveis de segundo grau foram ajustados aos dados, permitindo a obtenção de equações que podem prever o comportamento das propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada na faixa de temperaturas e concentração estudadas com um elevado coeficiente de determinação R^2 , como apresentado na **Tabela 7**.

Tabela 5. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz em função da Concentração de sólidos solúveis (C).

Temperatura (°C)	ϵ'	R^2	ϵ''	R^2
Suco de laranja				
5	$85,09 - 0,36C - 5,51 \times 10^{-3}C^2$	0,983	$6,42 + 0,70C - 8,57 \times 10^{-3}C^2$	0,987
20	$79,77 - 0,23C - 4,86 \times 10^{-3}C^2$	0,981	$4,29 + 0,81C - 1,02 \times 10^{-2}C^2$	0,984
40	$73,74 - 0,17C - 3,36 \times 10^{-3}C^2$	0,966	$2,93 + 1,03C - 1,35 \times 10^{-2}C^2$	0,982
60	$68,43 - 0,13C - 2,36 \times 10^{-3}C^2$	0,976	$2,42 + 1,28C - 1,72 \times 10^{-2}C^2$	0,982
80	$63,21 - 7,40 \times 10^{-2}C - 2,24 \times 10^{-3}C^2$	0,942	$2,21 + 1,56C - 2,09 \times 10^{-2}C^2$	0,980
100	$59,37 - 7,80 \times 10^{-2}C - 1,25 \times 10^{-3}C^2$	0,960	$2,92 + 1,80C - 2,38 \times 10^{-2}C^2$	0,989
Goiabada				
5	$84,20 - 0,22C - 8,59 \times 10^{-3}C^2$	0,995	$5,57 + 0,44C - 4,55 \times 10^{-3}C^2$	0,913
20	$78,95 - 0,15C - 7,05 \times 10^{-3}C^2$	0,995	$3,74 + 0,33C - 2,32 \times 10^{-3}C^2$	0,997
40	$72,91 - 0,15C - 4,55 \times 10^{-3}C^2$	0,991	$2,39 + 0,31C - 2,57 \times 10^{-3}C^2$	0,996
60	$67,86 - 0,14C - 3,39 \times 10^{-3}C^2$	0,995	$1,68 + 0,38C - 3,99 \times 10^{-3}C^2$	0,993
80	$62,60 - 0,11C - 2,74 \times 10^{-3}C^2$	0,997	$1,32 + 0,45C - 5,38 \times 10^{-3}C^2$	0,994
100	$59,21 - 0,18C - 1,26 \times 10^{-3}C^2$	0,987	$1,94 + 0,49C - 5,96 \times 10^{-3}C^2$	0,997

Fonte: própria autoria.

Tabela 6. Modelos quadráticos de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 2450 MHz em função da Concentração de sólidos solúveis (C).

Temperatura (°C)	ϵ'	R^2	ϵ''	R^2
Suco de laranja				
5	$81,98 - 0,67C - 3,71 \times 10^{-3}C^2$	0,992	$16,32 + 0,43C - 6,50 \times 10^{-3}C^2$	0,932
20	$78,51 - 0,47C - 4,15 \times 10^{-3}C^2$	0,990	$10,24 + 0,53C - 6,58 \times 10^{-3}C^2$	0,970
40	$73,24 - 0,33C - 3,24 \times 10^{-3}C^2$	0,982	$6,117 + 0,57C - 6,52 \times 10^{-3}C^2$	0,972
60	$68,09 - 0,24C - 2,74 \times 10^{-3}C^2$	0,988	$4,033 + 0,64C - 7,34 \times 10^{-3}C^2$	0,978
80	$62,85 - 0,15C - 2,59 \times 10^{-3}C^2$	0,971	$2,795 + 0,72C - 8,47 \times 10^{-3}C^2$	0,974
100	$59,18 - 0,13C - 1,85 \times 10^{-3}C^2$	0,972	$2,565 + 0,79C - 9,38 \times 10^{-3}C^2$	0,980
Goiabada				
5	$81,59 - 0,59C - 5,42 \times 10^{-3}C^2$	0,999	$15,36 + 0,44C - 7,50 \times 10^{-3}C^2$	0,780
20	$78,05 - 0,38C - 6,29 \times 10^{-3}C^2$	0,999	$09,44 + 0,41C - 4,78 \times 10^{-3}C^2$	0,947
40	$72,49 - 0,24C - 5,56 \times 10^{-3}C^2$	0,997	$05,38 + 0,31C - 2,49 \times 10^{-3}C^2$	0,988
60	$67,50 - 0,17C - 4,47 \times 10^{-3}C^2$	0,997	$03,48 + 0,26C - 1,75 \times 10^{-3}C^2$	0,995
80	$62,23 - 0,13C - 3,47 \times 10^{-3}C^2$	0,997	$02,22 + 0,25C - 1,97 \times 10^{-3}C^2$	0,996
100	$58,78 - 0,18C - 1,81 \times 10^{-3}C^2$	0,991	$01,97 + 0,24C - 1,99 \times 10^{-3}C^2$	0,988

Fonte: própria autoria.

Figura 16. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura e teor de sólidos solúveis no suco de laranja, avaliado à frequência de 915 MHz.

*SS: sólidos solúveis. Fonte: própria autoria.

Figura 17. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura e teor de sólidos solúveis na goiabada em pasta, avaliado à frequência de 915 MHz.

*SS: sólidos solúveis. Fonte: própria autoria

Tabela 7. Modelos polinomiais multivariáveis de segundo grau de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 915 MHz e 2450 MHz em função da temperatura (T) e concentração de sólidos solúveis (C)

Frequência		Modelo	R ²
Suco de laranja	915 MHz	$\epsilon' = 89,24 - 0,30T - 3,53C - 3,10 \times 10^{-4}T^2 - 0,31C^2 + 4,89 \times 10^{-2}T.C$	0,973
		$\epsilon'' = -6,91 - 0,17T + 13,41C + 1,55 \times 10^{-3}T^2 - 1,60C^2 + 3,7 \times 10^{-2}T.C$	0,970
	2450 MHz	$\epsilon' = 87,65 - 0,20T - 5,82C - 1,18 \times 10^{-3}T^2 - 0,31C^2 + 6,40 \times 10^{-2}T.C$	0,984
		$\epsilon'' = 9,60 - 0,32T + 6,77C + 1,74 \times 10^{-3}T^2 - 0,75C^2 + 1,87 \times 10^{-2}T.C$	0,981
Goiabada em pasta	915 MHz	$\epsilon' = 88,92 - 0,30T - 3,19C - 4,68 \times 10^{-4}T^2 - 0,44C^2 + 4,84 \times 10^{-2}T.C$	0,983
		$\epsilon'' = 1,38 - 0,15T + 5,06C + 1,36 \times 10^{-3}T^2 - 0,39C^2 - 7,16 \times 10^{-3}T.C$	0,982
	2450 MHz	$\epsilon' = 87,23 - 0,19T - 5,52C - 1,32 \times 10^{-3}T^2 - 0,36C^2 + 6,27 \times 10^{-2}T.C$	0,988
		$\epsilon'' = 12,71 - 0,29T + 3,44C + 1,34 \times 10^{-3}T^2 - 0,30C^2 + 4,96 \times 10^{-3}T.C$	0,955

Fonte: própria autoria.

6.2. Propriedades de filmes de gelatina

6.2.1. Espessura e umidade

Foram produzidos filmes à base de gelatina de pele suína, plastificados com diferentes concentrações de glicerol, que se mostraram transparentes, brilhantes e com superfície uniforme. Foi possível observar que não houve efeito da concentração de glicerol sobre a espessura dos filmes, sendo que a média global dos mesmos foi de 61,1 μm (**Tabela 8**). Entretanto, a concentração de glicerol afetou a umidade dos filmes, como era de se esperar devido ao seu caráter altamente higroscópico, sendo que filmes com maior teor de glicerol e condicionados nas maiores umidades relativas apresentaram umidade ligeiramente mais elevadas.

Tabela 8. Espessura e umidade dos filmes de gelatina plastificados com diferentes concentrações de glicerol.

Glicerol*	Umidades de condicionamento				
	11 %(UR)	33 %(UR)	44 %(UR)	58 %(UR)	75 %(UR)
Espessura (μm)					
0	58,3 $\pm$ 7,6	56,7 $\pm$ 2,9	56,7 $\pm$ 5,8	60,0 $\pm$ 5,0	63,3 $\pm$ 2,9
5	58,3 $\pm$ 2,9	56,7 $\pm$ 2,9	56,7 $\pm$ 5,8	60,0 $\pm$ 5,0	63,3 $\pm$ 2,9
10	61,7 $\pm$ 2,9	61,7 $\pm$ 2,9	61,7 $\pm$ 2,9	58,3 $\pm$ 2,9	60,0 $\pm$ 5,0
15	60,0 $\pm$ 5,0	61,7 $\pm$ 5,8	60,0 $\pm$ 5,0	63,3 $\pm$ 5,8	65,0 $\pm$ 5,0
20	61,7 $\pm$ 2,9	61,7 $\pm$ 2,9	63,3 $\pm$ 5,8	58,3 $\pm$ 2,9	65,0 $\pm$ 5,0
25	60,0 $\pm$ 5,0	65,0 $\pm$ 5,0	63,3 $\pm$ 2,9	65,0 $\pm$ 8,7	66,7 $\pm$ 5,8
Umidade (%)					
0	12,7 $\pm$ 0,4	13,5 $\pm$ 0,4	13,8 $\pm$ 1,0	14,8 $\pm$ 0,1	17,8 $\pm$ 0,8
5	10,7 $\pm$ 0,7	13,0 $\pm$ 0,6	13,7 $\pm$ 1,0	14,6 $\pm$ 0,2	16,7 $\pm$ 1,2
10	9,9 $\pm$ 1,2	11,9 $\pm$ 0,7	12,7 $\pm$ 0,6	14,5 $\pm$ 0,3	16,5 $\pm$ 0,7
15	7,2 $\pm$ 2,2	10,6 $\pm$ 1,0	12,1 $\pm$ 0,7	15,0 $\pm$ 0,2	19,6 $\pm$ 0,4
20	10,7 $\pm$ 1,2	13,0 $\pm$ 0,2	13,3 $\pm$ 0,4	15,9 $\pm$ 0,1	20,7 $\pm$ 1,1
25	13,3 $\pm$ 0,4	13,2 $\pm$ 0,6	14,6 $\pm$ 0,2	16,3 $\pm$ 0,3	23,6 $\pm$ 0,6

*A coluna indica a concentração de glicerol no filme em g/100 g de gelatina. Fonte: própria autoria.

6.2.2. *Propriedades térmicas*

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada para estudar os eventos térmicos que ocorreram nos filmes de gelatina e, em especial, para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). De forma geral, nessa temperatura os materiais amorfos ou semicristalinos passam do estado vítreo para o estado de borracha e as moléculas adquirem maior grau de mobilidade (IWAMOTO et al., 1999).

Os termogramas da primeira e segunda varredura dos filmes de gelatina sem adição de glicerol e plastificados com 25% de glicerol apresentaram comportamento típico de materiais parcialmente cristalinos (SOBRAL et al., 2011) e revelaram o efeito da umidade absorvida pelos filmes durante o condicionamento nas propriedades térmicas dos filmes (**Figura 18**). Para todos os filmes foi observada a presença de uma transição vítrea associada à fração rica em gelatina, que foi deslocada para temperaturas menores conforme aumentou a umidade. Na primeira varredura, a T_g oscilou entre 70 e 50 °C; para os filmes sem glicerol e entre 56 e 50 °C para os filmes plastificados com 25% de glicerol. Posteriormente foi observado um pico endotérmico, típico de materiais cristalinos, associado à fusão dos cristais remanescentes da estrutura de tripla hélice da gelatina, que também foi deslocado para temperaturas menores quando a umidade absorvida pelo filme durante o condicionamento foi maior. Assim, no filme com 25% de glicerol a temperatura (T_m) desse pico foi deslocada de 80 °C para 68 °C; e no filme sem glicerol a variação foi de >100 °C para 76 °C.

Figura 18. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes de gelatina sem (acima) e com (abaixo) 25% de glicerol, após acondicionamento em diferentes umidades relativa.

Fonte: própria autoria.

Por outro lado, na segunda varredura foram obtidos termogramas típicos de materiais amorfos, apresentado uma transição vítrea e não sendo mais observado o pico endotérmico (**Figura 18**). A T_g na segunda varredura dos filmes sem glicerol oscilou entre 53 e 23 °C; e nos filmes plastificados com 25% de glicerol a T_g ficou entre 19 e 5 °C. Outros resultados de T_g e T_m obtidos na primeira varredura estão apresentados na **Tabela 9**. Comparando com a primeira varredura, os valores de T_g obtidos na segunda varredura foram menores devido à fusão dos cristais de gelatina durante a primeira varredura (SOBRAL, HABITANTE, 2001).

Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T_g , °C) e de fusão (T_m , °C), obtidos na primeira varredura, de filmes de gelatina condicionados em diferentes ambientes.

Glicerol*	Umidades de condicionamento					
	11 %(UR)		44 %(UR)		75 %(UR)	
	T_g	T_m	T_g	T_m	T_g	T_m
0	70,2	>100	57,1	92,6	50,4	76,8
10	67,3	92,4	54,1	87,6	47,5	72,7
20	57,1	85,1	50,6	82,5	44,9	74,6
25	56,8	80,9	51,8	75,1	50,1	68,7

*A coluna indica a concentração de glicerol no filme em g/100 g de gelatina. Fonte: própria autoria.

O aumento na concentração de glicerol nos filmes de gelatina não modificou o comportamento dos termogramas, apenas alterou a temperatura em que aconteceram os eventos térmicos (**Figura 19**). Para uma mesma umidade de condicionamento, a temperatura de transição vítrea foi reduzida gradualmente com o aumento da concentração de glicerol nos filmes de gelatina; o mesmo comportamento foi observado na ocorrência do pico endotérmico.

Figura 19. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol, após condicionamento a 44 % (UR).

Fonte: própria autoria.

6.2.3. Difração de raios-X

Os filmes de gelatina plastificados com diferentes concentrações de glicerol apresentaram espectros de difração de raios X típicos para esse material (**Figura 20**). Pode se observar que, no geral, os filmes apresentaram um pico bem definido em $2\theta=7^\circ$, atribuído à estrutura de tripla hélice da gelatina, formadas possivelmente durante a secagem dos mesmos (YAKIMETS et al., 2005); e uma banda ou pico mais largo localizado em $2\theta=20^\circ$ característico da fase amorfa (PEREDA et al., 2011). Os filmes de gelatina que foram condicionados em umidade relativa alta (NaCl, 75 %UR) apresentaram picos ligeiramente mais intensos do que aqueles condicionados em umidade relativa baixa (LiCl, 11 %UR). Entretanto, os filmes sem adição de glicerol apresentaram comportamento sutilmente diferente do que o observado para os filmes plastificados, especialmente na região próxima a $2\theta=20^\circ$. Nessa região foi observada

a sobreposição de dois picos que formaram uma banda larga (filmes condicionados em 11 %UR), e também foi observada a formação de um pico e um ombro sobrepostos (filmes condicionados em 75 %UR).

Figura 20. Espectro de raio-X de filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol e condicionados em duas soluções salinas saturadas com umidades relativas de 11% (LiCl) e 75% (NaCl).

Fonte: própria autoria.

6.2.4. *Propriedades dielétricas*

A constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') de filmes de gelatina contendo várias concentrações de glicerol como plastificante e após condicionamento em diferentes umidades relativas, foram medidas usando o método de placas paralelas. Curvas demonstrativas do comportamento dessas propriedades estão apresentadas na **Figura 21**. Foi observado que tanto a constante dielétrica quanto o fator de perda dielétrica variaram em função do aumento dos diversos fatores analisados nesta tese, nomeadamente, frequência, temperatura, umidade de condicionamento e concentração de glicerol.

A constante dielétrica diminuiu com o aumento da frequência, praticamente com a mesma taxa de diminuição, isto é independentemente da concentração de glicerol, mas os filmes com maior concentração de glicerol apresentaram valores mais elevados em todas as frequências estudadas. Entretanto, o fator de perda dielétrica apresentou um mínimo, entre 10^2 e 10^3 Hz (**Figura 21**), comportamento característico que antecede um processo de relaxação dielétrico que ocorre sob a influência de um campo elétrico alternado. Similarmente ao observado para ϵ' , os valores ϵ'' foram maiores em filmes com maiores concentrações de glicerol. No caso de materiais biopoliméricos, como os filmes de gelatina, esse processo de relaxação foi facilitado pelo efeito conjunto do aumento da concentração de plastificante e aumento da umidade do material.

Figura 21. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C de filmes de gelatina condicionados sob 11 %(UR), contendo diferentes concentrações de glicerol.

Fonte: própria autoria.

As curvas de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de filmes de gelatina sem adição de plastificante variaram em função da umidade absorvida pelo filme durante o condicionamento em ambientes com diferentes umidades relativas (**Figura 22**). A constante dielétrica diminuiu em função da frequência e a taxa de redução foi maior nos filmes condicionados em umidades relativas mais elevadas (NaCl 75%UR), especialmente nas frequências baixas. Filmes submetidos a umidades relativas mais elevadas apresentaram valores de constante dielétrica e fator de perda dielétrica mais elevados.

As curvas de ϵ'' evidenciaram a ocorrência do fenômeno de relaxação relacionado ao efeito de orientação dos dipolos e que é representado pelo surgimento de um pico que aparentemente foi deslocado desde frequências baixas para as frequências contempladas nesse estudo, demonstrando-se dessa forma, o efeito plastificante da água (umidade).

Além dos fatores expostos anteriormente, concentração de glicerol e umidade relativa de condicionamento, a temperatura também exerceu um grande efeito nas propriedades dielétricas de filmes de gelatina como apresentado na **Figura 23**. A constante dielétrica diminuiu em função da frequência e esse comportamento foi dependente da temperatura, a taxa de redução foi maior nas temperaturas mais elevadas.

De forma geral, nos filmes de gelatina o aumento da temperatura teve efeito sobre a constante dielétrica principalmente nas frequências mais baixas, assim os valores de ϵ' foram ligeiramente superiores nas temperaturas mais elevadas. Entretanto, o efeito da temperatura foi observado mais claramente no comportamento das curvas de ϵ'' , o fator de perda dielétrica diminuiu em função do aumento da frequência, sendo que a taxa de redução aumentou conforme aumentou a temperatura e foi observado o surgimento do pico característico de relaxação nas temperaturas mais elevadas. No filme sem adição de glicerol o surgimento do pico de relaxação em função da frequência foi observado apenas nas condições de umidade e temperaturas mais elevadas do estudo, e conforme o teor de glicerol no filme aumentou o

fenômeno de relaxação foi mais frequentemente observado. A frequência (Hz) em que ocorreram os processos de relaxação dielétrica foi deslocada para direita acompanhando o aumento a temperatura.

Figura 22. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') dielétrica a 0 °C de filmes de gelatina sem adição de glicerol condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas variando entre 11% (LiCl) e 75% (NaCl).

Fonte: própria autoria.

Figura 23. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de filmes de gelatina plastificados com 25% de glicerol a diferentes temperaturas, após condicionamento em 11 %UR.

Fonte: própria autoria.

Os processos de relaxação dielétrica em filmes de gelatina foram dependentes da frequência, temperatura, umidade e concentração de plastificante (glicerol). Os dados de espectroscopia dielétrica podem ser analisados de diversas formas: em termos da permissividade dielétrica, ou em termos do módulo elétrico, entre outras (IWAMOTO et al., 1999). No formalismo de permissividade dielétrica (ϵ' , ϵ''), problemas como capacitâncias dispersas ou polarização dos eletrodos podem gerar dificuldades para realizar análises precisas, especialmente em baixas frequências e altas temperaturas. Nessas condições os possíveis picos do fator de perda dielétrica ϵ'' ficam mascarados como foi observado na **Figura 24**, possivelmente devido à condutividade elétrica da amostra (IWAMOTO, 1999).

Figura 24. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 50 °C de filmes de gelatina com 25% de glicerol, após condicionamento em 33 %UR (MgCl_2).

Fonte: própria autoria.

Em função dessa dificuldade para observar os picos de relaxação dielétrica, os dados de constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') foram transformados em termos do formalismo de módulo elétrico complexo (inverso da permissividade elétrica), usando as **Equações 7 e 8 (Figura 25)**. Foi possível observar que na curva de ϵ'' o fator de perda dielétrica não apresentou picos, apenas um ombro que indicaria a presença de um processo de relaxação (**Figura 24**), entretanto, nas curvas de M'' esse pico foi observado facilmente e demonstrou de fato a ocorrência da relaxação dielétrica. O modelo da **Equação 9**, derivado da teoria de Havriliak-Negami, foi ajustado aos dados de M'' , e um exemplo do ajuste está apresentado na **Figura 26**. Como foi ressaltado anteriormente, o processo de relaxação em filmes de gelatina depende de diversos fatores que deslocam a frequência (Hz) em que o pico foi observado, além disso, outros processos dielétricos ou dipolares podem acontecer simultaneamente nas frequências em torno do processo de relaxação; por esses motivos o modelo da **Equação 9** não se ajustou totalmente aos dados de M'' em determinadas faixas de frequência. Considerando essa situação, os tempos de relaxação (τ) foram calculados a partir do ajuste dos dados de M'' na faixa de frequência de ocorrência do pico.

A distribuição dos valores do tempo de relaxação calculados a partir do ajuste está apresentada na **Tabela 10**. Considerando que τ foi calculado a partir do valor máximo nas curvas de módulo elétrico M'' e que algumas das curvas não apresentaram picos, certos valores de τ não foram calculados. Foi possível observar que os tempos de relaxação tenderam a diminuir de acordo com o aumento da temperatura, da umidade de condicionamento e do teor de glicerol dos filmes, uma vez que esses fatores facilitaram a mobilidade molecular na estrutura do filme.

Figura 25. Componentes real (M') e imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes de gelatina com 25% de glicerol a 50 °C, condicionados em 33 %UR ($MgCl_2$).

Fonte: própria autoria.

Figura 26. Componente imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes de gelatina com 25% de glicerol a 50 °C, condicionados em 33 %UR ($MgCl_2$) e ajuste do modelo da Equação 9.

Fonte: própria autoria.

Tabela 10. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes de gelatina condicionados em diferentes umidades relativas, em função da temperatura e concentração de glicerol, e obtidos a partir do ajuste do modelo da **Equação 9**. (Continua)

Glicerol*	Umidade Cond.	Temperatura (°C)											
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
0	11 %	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	33 %	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4,6x10 ⁻³	5,0x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³
	44 %	--	--	--	--	--	--	1,6x10 ⁻²	1,1x10 ⁻²	5,2x10 ⁻³	2,6x10 ⁻³	8,6x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻³
	58 %	--	--	--	1,6x10 ⁻²	1,1x10 ⁻²	4,1x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	1,5x10 ⁻³	6,0x10 ⁻⁴	5,9x10 ⁻⁴	3,6x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴
	75 %	2,9x10 ⁻³	3,2x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	7,0x10 ⁻⁴	3,3x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴	6,9x10 ⁻⁵	9,3x10 ⁻⁵	7,0x10 ⁻⁵	2,3x10 ⁻⁴
5	11 %	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,5x10 ⁻²
	33 %	--	--	--	--	--	--	--	1,7x10 ⁻²	9,5x10 ⁻³	8,0x10 ⁻³	5,4x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³
	44 %	--	--	--	--	1,3x10 ⁻²	7,2x10 ⁻³	5,3x10 ⁻³	3,9x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	8,6x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻³
	58 %	--	1,4x10 ⁻²	9,1x10 ⁻³	5,0x10 ⁻³	3,0x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	7,6x10 ⁻⁴	7,0x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	2,9x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴
	75 %	7,0x10 ⁻⁴	6,3x10 ⁻⁴	4,8x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁵	9,8x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	6,8x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁴
10	11 %	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,4x10 ⁻²	1,3x10 ⁻²	8,8x10 ⁻³
	33 %	--	--	--	--	--	9,6x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	5,6x10 ⁻³	3,2x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³	1,5x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³
	44 %	--	--	1,7x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	4,8x10 ⁻³	3,3x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	9,6x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	3,2x10 ⁻⁴
	58 %	5,7x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³	2,4x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	7,7x10 ⁻⁴	4,9x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴
	75 %	1,1x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴	6,3x10 ⁻⁵	9,8x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁵	4,5x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	7,3x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴

* A coluna indica a concentração de glicerol em g/100 g de gelatina. Fonte: própria autoria.

Tabela 10. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes de gelatina condicionados em diferentes umidades relativas, em função da temperatura e concentração de glicerol, e obtidos a partir do ajuste do modelo da **Equação 9**. (Fim)

Glicerol*	Umidade Cond.	Temperatura (°C)											
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
15	11 %	--	--	--	--	--	--	--	--	1,1x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³
	33 %	--	--	--	--	9,8x10 ⁻³	3,8x10 ⁻³	3,8x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³	4,3x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴
	44 %	--	1,4x10 ⁻²	6,2x10 ⁻³	3,5x10 ⁻³	1,7x10 ⁻³	9,9x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻⁴	4,2x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴
	58 %	1,7x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	1,5x10 ⁻³	3,6x10 ⁻⁴	4,6x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	9,3x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴
	75 %	2,8x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	3,5x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁵	6,4x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵
20	11 %	--	--	--	--	--	3,3x10 ⁻³	5,5x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻²	3,7x10 ⁻³	1,5x10 ⁻³	3,4x10 ⁻⁴	7,4x10 ⁻⁴
	33 %	--	--	9,3x10 ⁻³	7,7x10 ⁻³	1,7x10 ⁻³	1,6x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻³	1,0x10 ⁻³	4,2x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴
	44 %	7,9x10 ⁻³	4,6x10 ⁻³	2,3x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³	8,1x10 ⁻⁴	3,4x10 ⁻⁴	2,9x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁻⁴
	58 %	1,5x10 ⁻³	7,1x10 ⁻⁴	7,4x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻⁴	2,3x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	8,2x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻⁵	7,3x10 ⁻⁵
	75 %	1,4x10 ⁻⁴	--	8,3x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁴	6,3x10 ⁻⁵	--	9,0x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵	--	4,6x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁵
25	11 %	--	--	--	--	9,9x10 ⁻³	9,0x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻²	2,3x10 ⁻³	7,6x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻⁴
	33 %	--	1,0x10 ⁻²	2,7x10 ⁻³	3,3x10 ⁻³	9,3x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	3,4x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	7,2x10 ⁻⁵	8,0x10 ⁻⁵
	44 %	3,7x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³	4,9x10 ⁻⁴	3,5x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁵	4,3x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴	7,9x10 ⁻⁵	7,5x10 ⁻⁵	5,4x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁵
	58 %	5,1x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	8,8x10 ⁻⁵	9,4x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵	3,6x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	5,3x10 ⁻⁵	3,9x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁵
	75 %	4,6x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵	2,7x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁵	7,3x10 ⁻⁶	6,8x10 ⁻⁶	3,5x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵

* A coluna indica a concentração de glicerol em g/100 g de gelatina. Fonte: própria autoria.

6.2.5. *Propriedades Termomecânicas*

Inicialmente, estudou-se o efeito da frequência da deformação mecânica sobre as propriedades visco-elásticas dos filmes de gelatina, sem e com 25% de glicerol, após condicionamento em ambientes com 44% de umidade relativa (K_2CO_3), a 25 °C. Observou-se que o módulo de armazenamento (E') decresceu com o aumento da temperatura, e que há uma inflexão em temperaturas diferentes, de acordo com a frequência (**Figura 27**). De modo geral, essa inflexão ocorreu em temperaturas maiores em função do aumento da frequência, nas três umidades relativas estudadas (dados não apresentados). Por outro lado, as curvas de módulo de perda (E'') apresentaram um pico localizado na mesma posição do ponto de inflexão observado nas curvas de E' , comportamento associado ao fenômeno de relaxação mecânica α , que normalmente ocorre em temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea (**Figura 27**). Contrariamente ao observado com E' , o pico em E'' foi mais dependente da frequência nas amostras condicionadas em mais alta umidade relativa (dados não apresentados).

Na sequência, estudou-se o efeito do glicerol nas propriedades termomecânicas dos filmes de gelatina condicionados em K_2CO_3 , determinadas a 1 Hz (**Figura 28**). Observou-se que os comportamentos das curvas mecânicas foram similares às observadas anteriormente (**Figura 27**) e que a inflexão em E' e o pico em E'' foram afetadas pela concentração do glicerol. De maneira geral, o aumento da concentração de glicerol provocou deslocamento desses fenômenos para menores temperaturas, em consequência de seu efeito plastificante, resultando numa maior mobilidade molecular do sistema.

E, finalmente, foram analisadas as propriedades termomecânicas a 1 Hz de filmes de gelatina condicionados em ambientes de diferentes umidades relativas LiCl (11%), $MgCl_2$ (44%) e NaCl (75%). Os módulos E' e E'' também foram dependentes do efeito da umidade (**Figura 29**).

Figura 27. Módulo de armazenamento (E' , - - -) e Módulo de perda (E'' , —) em função da temperatura para filmes de gelatina sem glicerol (acima) e com 25 % de glicerol (abaixo) em diferentes frequências, após condicionamento em 44% UR (K_2CO_3).

Fonte: própria autoria.

Figura 28. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de gelatina com diferentes concentrações de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em K_2CO_3 (44 % UR).

Fonte: própria autoria.

Figura 29. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de gelatina sem adição de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em ambientes com diferentes umidades relativas LiCl (11%), K_2CO_3 (44 %) e NaCl (75%).

Fonte: própria autoria.

No geral, os valores do módulo de armazenamento foram superiores nos filmes condicionados em NaCl, também a magnitude da queda foi superior. Entretanto, foi observado nas curvas de módulo de perda o deslocamento da temperatura de relaxação e o aumento significativo da magnitude do pico de relaxação com o aumento da umidade. Esses fenômenos são provavelmente o resultado do efeito plastificante da água que incrementou a mobilidade molecular. As temperaturas de ocorrência do pico de relaxação α dos filmes de gelatina estão apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11. Temperatura de relaxação mecânica ($T\alpha$, °C) de filmes de gelatina condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas.

Frequency (Hz)	Concentração de glicerol (%)			
	0	10	20	25
11 % Umidade Relativa				
0,1	105,7	93,7	82,5	72,4
0,5	110,4	97,0	83,7	72,0
1	110,8	97,0	81,5	72,0
2	112,4	97,0	87,0	72,7
5	111,8	100,3	89,3	79,0
10	110,1	100,3	90,4	79,0
44 % Umidade Relativa				
0,1	88,0	64,7	60,9	47,7
0,5	88,4	70,8	64,9	51,0
1	85,5	70,8	65,6	49,9
2	86,6	73,3	67,1	53,3
5	89,8	75,7	68,9	55,0
10	89,8	76,4	70,3	55,4
75 % Umidade Relativa				
0,1	65,5	47,6	17,1	7,8
0,5	67,0	49,9	20,8	11,8
1	65,1	52,0	23,1	13,2
2	66,5	53,8	26,2	17,6
5	68,0	58,5	29,9	20,9
10	69,8	57,9	32,9	23,5

Fonte: própria autoria.

6.3. Propriedades de filmes nanocompósitos

6.3.1. *Espessura e umidade*

Foram produzidos filmes nanocompósitos à base de gelatina de pele suína, plastificados com glicerol e reforçados com laponita que se mostraram com superfície uniforme, brilhante e transparentes. Foi possível observar que não houve efeito da concentração de laponita sobre a espessura dos filmes; no entanto, a umidade absorvida pelo filme após o condicionamento alterou a espessura dos filmes, sendo que os valores aumentaram levemente nos filmes que foram condicionados em ambientes com umidade relativa maior (**Tabela 12**). Por outro lado, a umidade dos filmes não apresentou mudanças independente da concentração de laponita, os filmes condicionados nas maiores umidades relativas apresentaram valores de umidade ligeiramente mais elevados, como era esperado uma vez os filmes de gelatina possuem caráter altamente higroscópico. Foi observado também que os filmes sem adição de glicerol apresentaram os maiores valores de umidade em todas os ambientes de condicionamento.

Tabela 12. Espessura e umidade de filmes nanocompósitos de gelatina e adicionados com diferentes concentrações de laponita.

Laponita*	Umidades de condicionamento				
	11 %(UR)	33 %(UR)	44 %(UR)	58 %(UR)	75 %(UR)
Espessura (µm)					
0	66,7±5,8	76,7±7,6	78,3±10,4	76,7±5,8	75,0±5,0
1,5	68,3±5,8	65,0±5,0	71,7±5,8	71,7±10,4	75,0±5,0
3,0	73,3±5,8	68,3±2,9	68,3±7,6	75,0±5,0	75,0±5,0
4,5	71,7±2,9	73,3±2,9	71,7±2,9	80,0±0,0	86,7±5,8
6,0	71,7±7,6	73,3±5,8	75,0±0,0	75,0±5,0	80,0±0,0
X6,0	66,7±2,9	65,0±0,0	68,3±2,9	68,3±2,9	70,0±0,0
Umidade (%)					
0	11,3±0,2	13,2±0,1	15,4±0,6	17,2±0,3	22,3±0,1
1,5	10,0±0,4	11,9±0,1	13,2±0,2	14,5±0,1	18,3±0,3
3,0	10,2±0,3	12,8±0,4	11,2±0,1	16,8±0,1	21,4±0,6
4,5	10,3±0,1	12,3±0,1	14,3±0,2	15,7±0,5	19,9±0,6
6,0	10,4±0,7	13,1±0,5	14,6±0,3	16,6±0,3	21,6±0,5
X6,0	23,5±0,7	21,8±1,2	23,2±0,6	22,7±0,9	23,2±0,7

* A coluna indica concentração de laponita em g/100 g de gelatina. X6,0 → sem glicerol. Fonte: própria autoria.

6.3.2. *Propriedades térmicas*

Os termogramas da primeira e segunda varredura de filmes nanocompósitos com 6% de laponita apresentaram o comportamento típico de materiais parcialmente cristalinos (SOBRAL et al., 2011), como pode ser observado nos termogramas apresentados na **Figura 30**. A umidade absorvida pelos filmes durante o condicionamento afetou as suas propriedades térmicas. Foi observada a presença de uma transição vítrea, associada à fração rica em gelatina, que foi deslocada para temperaturas menores conforme aumentou a umidade. Na primeira varredura, a T_g oscilou entre 48 e 37 °C nos filmes com 6% de laponita. Posteriormente foi observado um pico endotérmico típico de materiais cristalinos, associado à fusão dos cristais presentes na gelatina, que também foi deslocado para temperaturas menores quando a umidade absorvida pelo filme foi maior. Assim, no filme com 6% de laponita a temperatura de ocorrência do pico (T_m) foi deslocada de 89 °C para 72 °C; em função da umidade absorvida pelo filme.

Entretanto, na segunda varredura foram obtidos termogramas típicos de materiais amorfos, exibindo uma transição vítrea e com ausência do pico endotérmico (**Figura 30**). A T_g dos filmes com 6% de laponita oscilou entre 35 e 15 °C. Comparando com a primeira varredura, os valores de T_g obtidos na segunda varredura foram menores devido à fusão dos cristais de gelatina durante a primeira varredura (SOBRAL; HABITANTE, 2001). Os resultados obtidos de T_g e T_m para os filmes nanocompósitos estão apresentados na **Tabela 13**. Adicionalmente, o mesmo comportamento foi observado nos filmes nanocompósitos sem adição de plastificante (**Figura 30**), sendo que devido à ausência do glicerol as temperaturas de transição vítrea e do pico endotérmico de fusão foram deslocadas para temperaturas mais elevadas.

Figura 30. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita com 25% de glicerol (acima) e sem glicerol (abaixo), após acondicionamento em diferentes umidades relativas.

Fonte: própria autoria.

Tabela 13. Temperatura de transição vítrea (T_g , °C) e de fusão (T_m , °C) de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita condicionados em diferentes ambientes. (Calculadas na primeira varredura)

Laponita*	Umidades de condicionamento					
	11 %(UR)		44 %(UR)		75 %(UR)	
	T_g	T_m	T_g	T_m	T_g	T_m
0	56,8	80,9	51,8	75,1	50,1	68,7
3,0	57,5	88,7	42,5	78,6	33,7	71,2
6,0	48,7	89,1	40,1	78,6	37,4	72,4
X6,0	67,6	>100	62,3	>100	56,2	83,6

* A coluna indica concentração de laponita em g/100 g de gelatina. X6,0 → sem glicerol. Fonte: própria autoria.

No geral, aumentar a concentração de laponita não modificou o comportamento dos termogramas, apenas alterou a temperatura em que aconteceram os eventos térmicos, (**Figura 31**). A temperatura de transição vítrea foi reduzida gradualmente com o aumento da concentração de laponita nos filmes nanocompósitos de gelatina; um comportamento similar foi observado para a temperatura de ocorrência do pico endotérmico.

Figura 31. Curvas de calorimetria diferencial de varredura de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita, após condicionamento a 44 %(UR).

*LPTX, indica filme sem adição de glicerol. Fonte: própria autoria.

6.3.3. *Difração de raios-X*

Os espectros de difração de raio-X dos filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita apresentaram o comportamento típico de materiais parcialmente cristalinos (**Figura 32**). Pode se observar que os filmes apresentaram um pico localizado em $2\theta=7^\circ$, próprio da estrutura de tripla hélice da gelatina (YAKIMETS et al., 2005); e um pico mais largo localizado em $2\theta= 20^\circ$ característico da fase amorfa (PEREDA et al., 2011). Outros pesquisadores encontraram que a laponita em pó apresenta um pico bem definido localizado entre $2\theta=2^\circ$ e $2\theta=6,5^\circ$ (AYALA, 2017); esse pico característico não foi observado nos espectros obtidos para os filmes nanocompósitos do presente estudo, no entanto, foi observado a aparição de um ombro em ângulos menores a $2\theta=7^\circ$ que indicaria a presença da laponita em estruturas do tipo intercaladas ou aglomerados. A variação da umidade relativa de condicionamento não teve efeito no comportamento dos espectros, apenas sendo observada a alteração da intensidade dos picos. Nos filmes nanocompósitos condicionados em ambientes com umidade relativa baixa (LiCl, 11 %UR) os picos foram menos intensos para o filme sem adição de laponita e houve maior intensidade desses picos nos filmes contendo maior concentração de laponita. Entretanto, esse comportamento foi oposto nos filmes condicionados em ambientes com umidade relativa alta (NaCl, 75 %UR).

Figura 32. Espectro de raio-X de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita e condicionados em duas umidades relativas de 11% (LiCl) e 75% (NaCl).

Fonte: própria autoria.

6.3.4. *Propriedades dielétricas*

Foram medidas as propriedades constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') de filmes nanocompósitos de gelatina plastificados com 25% de glicerol e contendo várias concentrações de laponita usando o método de placas paralelas. As curvas demonstrativas do comportamento dessas propriedades estão apresentadas na **Figura 33**. A constante dielétrica diminuiu com o aumento da frequência, independente da concentração de laponita. Entretanto, o fator de perda dielétrica diminuiu até uma frequência determinada e posteriormente aumentou apresentando um mínimo entre 10^3 e 10^4 Hz, independente também da concentração de laponita, esse comportamento característico é o que antecede o processo de relaxação dielétrica. A não dependência da concentração de laponita sobre as propriedades dielétricas dos filmes

nanocompósitos foi válida especialmente nas condições de menor umidade de condicionamento e nas frequências mais altas acima de 10^3 Hz.

Figura 33. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C, em função da frequência e concentração de laponita de filmes nanocompósitos de gelatina plastificados com 25% de glicerol condicionados em umidade relativa de 11% (LiCl).

Fonte: própria autoria.

Foram analisadas as propriedades dielétricas de filmes nanocompósitos sem adição de glicerol, sendo que o comportamento das mesmas não foi afetado. Na **Figura 34** estão apresentadas as curvas referentes às propriedades dos filmes de gelatina com 25% de glicerol e sem adição de laponita (0); com 25% de glicerol e 6% de laponita (6,0); sem adição de glicerol nem laponita (X0); sem adição de glicerol e com 6% de laponita (X6,0). Os filmes sem adição de glicerol apresentaram valores menores de constante dielétrica e fator de perda dielétrica; a falta da ação plastificante do glicerol reduziu a mobilidade molecular nos filmes nanocompósitos e explica esse comportamento, e a interação das nanopartículas de laponita com as cadeias poliméricas da gelatina formando estruturas intercaladas ou aglomerados reduziram ainda mais a mobilidade molecular do sistema.

O comportamento das curvas de constante dielétrica e fator de perda dielétrica não foi modificado pelo efeito do condicionamento prévio em ambientes com diferentes umidades relativas nos filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita (**Figura 35**). Os filmes nanocompósitos submetidos a umidades relativas mais elevadas apresentaram valores de ϵ' e ϵ'' ligeiramente maiores, os filmes condicionados em 75 %UR (NaCl) apresentaram os maiores valores. Por outro lado, as curvas de ϵ'' evidenciaram a ocorrência do fenômeno de relaxação dielétrica relacionado ao efeito de orientação dos dipolos e que é representado pelo surgimento de um pico. Esse pico de relaxação, que não foi observado em todas as curvas, foi deslocado para as frequências mais altas como consequência da umidade absorvida pelo filme durante o condicionamento, ou seja, esse comportamento das curvas de fator de perda dielétrica nos filmes nanocompósitos pode ser explicado pelo efeito plastificante da água (umidade) que elevou a mobilidade molecular dos filmes. O deslocamento do pico de relaxação foi indicado com uma seta na **Figura 35**.

Figura 34. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 0 °C, em função da frequência de filmes de gelatina plastificados (0) ou não (X0) e nanocompósitos com 6 % de laponita com (6,0) e sem adição de glicerol (X6,0), condicionados em 75 % UR (NaCl).

Fonte: própria autoria.

Figura 35. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') à 0 °C de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol 6% de laponita condicionados em diferentes umidades relativas variando entre 11% (LiCl) e 75% (NaCl).

Fonte: própria autoria.

De forma geral, nos filmes nanocompósitos de gelatina o aumento da temperatura teve como resultado o incremento da constante dielétrica e de fator de perda dielétrica, (**Figura 36**). Esse efeito da temperatura foi maior nas frequências mais baixas. Entretanto, o efeito principal da temperatura foi observado mais claramente nas curvas de fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência. Nessas curvas a frequência (Hz) em que ocorreram os picos de relaxação dielétrica foram deslocados para frequências mais elevadas acompanhando o aumento da temperatura.

Foi dito anteriormente que as mudanças geradas nas curvas de constante dielétrica e fator de perda dielétrica dos filmes nanocompósitos como consequência do incremento da temperatura, da umidade e da concentração de laponita foram observadas principalmente em baixas frequências; nas quais essas propriedades apresentaram os maiores valores, e ainda, problemas como capacitâncias dispersas ou polarização dos eletrodos que geralmente ocorrem nessas frequências podem ter mascarado os possíveis picos de relaxação dos filmes (**Figura 37**). Portanto, seguindo a mesma lógica apresentada na seção 6.2.4., os dados de ϵ' e ϵ'' foram transformados em termos do formalismo de módulo elétrico (inverso da permissividade elétrica) e o resultado está apresentado na **Figura 38**. Foi possível observar que nas curvas de permissividade dielétrica (**Figura 37**) o fator de perda dielétrica não apresentou picos, apenas um ombro que indicaria a presença do processo de relaxação. Por outro lado, nas curvas de módulo elétrico foi observado o surgimento de dois picos relaxação dielétrica. Muito provavelmente o pico de maior magnitude localizado em frequências mais baixas corresponde à relaxação α ; o outro pico de menor magnitude corresponde a relaxação β . Nessa tese, só os dados da relaxação α foram usados para análise.

Figura 36. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência e temperatura de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita a diferentes temperaturas, após condicionados em LiCl (11 %UR).

Fonte: própria autoria.

Figura 37. Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda dielétrica (ϵ'') a 50 °C de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita, após condicionamento em NaBr (75 %UR).

Fonte: própria autoria.

Figura 38. Componentes real (M') e imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes nanocompósitos de gelatina com 25% de glicerol e 6% de laponita a 50 °C, condicionados em NaBr (75 %UR).

Fonte: própria autoria.

O modelo da **Equação 9**, derivado da teoria de Havriliak-Negami, foi ajustado aos dados de M'' dos filmes nanocompósitos (**Figura 39**). Como foi ressaltado anteriormente, a frequência (Hz) de surgimento do pico de relaxação α foi deslocada em função da temperatura, umidade e concentração de laponita, e outros processos dielétricos (relaxação β) ou dipolares podem acontecer simultaneamente nas frequências entorno ao processo de relaxação α ; por esses motivos o modelo da **Equação 9** não se ajustou totalmente aos dados de M'' em determinadas faixas de frequência.

Considerando essa situação, os tempos de relaxação τ foram calculados a partir do ajuste dos dados de M'' na faixa de frequência de ocorrência do pico, apenas para o pico de relaxação α . No exemplo apresentado na **Figura 39**, a aplicação de 2 ajustes explicou o comportamento das curvas em função da frequência. A distribuição dos valores do tempo de relaxação calculados a partir do ajuste está apresentada na **Tabela 14**. Foi observado um aumento do tempo de relaxação com o aumento da concentração de laponita devido a uma maior formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero e as estruturas intercaladas e aglomeradas da laponita que reduzem a mobilidade molecular (SENGWA; CHOUDHARY, 2010).

Figura 39. Componente imaginário (M'') do módulo elétrico complexo de filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita a 50 °C, condicionados em NaCl (75 %UR) e ajuste do modelo da **Equação 9**.

Fonte: própria autoria.

Tabela 14. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes nanocompósitos de gelatina, obtidos a partir do ajuste do modelo da equação 9. (Continua).

Laponita*	Umidade Cond.	Temperatura (°C)											
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
0,0	11 %	-	-	7,9x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³	-	3,2x10 ⁻³	6,8x10 ⁻³	1,9x10 ⁻³	5,1x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴
	33 %	1,2x10 ⁻²	2,7x10 ⁻³	8,4x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁴	3,9x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁵	8,9x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴
	44 %	1,4x10 ⁻³	5,5x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴	8,2x10 ⁻⁵	5,4x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵	4,7x10 ⁻⁵	4,3x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵
	58 %	1,8x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁵	3,4x10 ⁻⁵	3,4x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁵	4,7x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁵	2,3x10 ⁻⁵
	75 %	2,6x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵	3,1x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁵	8,4x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	3,1x10 ⁻⁵	5,1x10 ⁻⁵
1,5	11 %	-	-	-	-	3,2x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁴	7,2x10 ⁻³	1,3x10 ⁻³	5,4x10 ⁻⁴	3,2x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁴	8,3x10 ⁻⁵
	33 %	1,1x10 ⁻²	5,8x10 ⁻³	2,3x10 ⁻³	8,5x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁴	7,6x10 ⁻⁵
	44 %	8,5x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻⁴	5,4x10 ⁻⁵	7,1x10 ⁻⁵	3,7x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	8,0x10 ⁻⁵	8,7x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁵
	58 %	1,7x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	9,8x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁵	3,4x10 ⁻⁵	3,6x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	6,4x10 ⁻⁵
	75 %	8,0x10 ⁻⁵	7,8x10 ⁻⁵	8,0x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁵	-	1,4x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁵
3,0	11 %	-	-	-	6,8x10 ⁻³	9,5x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻³	5,9x10 ⁻⁴	3,4x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴
	33 %	-	8,1x10 ⁻³	2,2x10 ⁻³	1,0x10 ⁻³	3,8x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁴	9,8x10 ⁻⁵	8,3x10 ⁻⁵
	44 %	1,1x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁴	4,9x10 ⁻⁴	9,3x10 ⁻³	1,6x10 ⁻⁴	4,9x10 ⁻⁵	3,9x10 ⁻⁵	4,5x10 ⁻⁵	8,3x10 ⁻⁵	9,6x10 ⁻⁵	9,9x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴
	58 %	1,6x10 ⁻⁴	7,1x10 ⁻⁵	9,2x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁴	5,7x10 ⁻⁵	2,3x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵	3,7x10 ⁻⁵	3,6x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵	4,2x10 ⁻⁵
	75 %	5,4x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁵	4,8x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁵	-	1,1x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁵	4,5x10 ⁻⁵

* A coluna indica concentração de laponita em g/100 g de gelatina. X6,0 → sem glicerol. Fonte: própria autoria.

Tabela 14. Tempos de relaxação (τ , s) dos filmes nanocompósitos de gelatina, obtidos a partir do ajuste do modelo da equação 9. (Fim).

Laponita*	Umidade Cond.	Temperatura (°C)											
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
4,5	11 %	-	-	-	$8,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	33 %	$7,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$
	44 %	$8,2 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$
	58 %	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$
	75 %	$1,9 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
6,0	11 %	-	-	-	$1,7 \times 10^{-2}$	$8,4 \times 10^{-3}$	-	$6,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$
	33 %	$1,1 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$
	44 %	$4,3 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$9,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
	58 %	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$
	75 %	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
X6,0	11 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	33 %	-	-	-	-	-	-	-	-	$1,1 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
	44 %	-	-	-	-	-	$1,1 \times 10^{-2}$	$7,9 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
	58 %	-	-	-	$8,8 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$
	75 %	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$

* A coluna indica concentração de laponita em g/100 g de gelatina. X6,0 → sem glicerol. Fonte: própria autoria.

6.3.5. *Propriedades Termomecânicas*

Foram analisadas as propriedades termomecânicas de filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita (0, 3 e 6%) que foram submetidos a diferentes umidades de condicionamento (11%, 44% e 75%). De forma geral, o módulo de armazenamento (E') decresceu continuamente com o aumento da temperatura apresentando um ponto de inflexão a determinada temperatura. A temperatura de ocorrência desse ponto de inflexão variou dependendo da frequência, assim, com o aumento da frequência aumentou a temperatura de ocorrência do ponto de inflexão (**Figura 40**). O pico de relaxação mecânica observado nas curvas de módulo de perda (E'') coincidiu com a temperatura em que ocorreu o ponto de inflexão de E' (SILALAI; ROOS, 2011). Ainda nessa figura foi possível observar o efeito plastificante do glicerol, sendo que, para uma mesma condição de umidade e concentração de laponita os eventos termomecânicos e a relaxação mecânica ocorreram em temperatura mais elevadas nos filmes sem glicerol; isso sugere que a mobilidade molecular foi favorecida pela plastificação das cadeias poliméricas no filme de gelatina.

Figura 40. Módulo de armazenamento (E' , - - -) e Módulo de perda (E'' , —) de filmes de nanocompósitos de gelatina com 6% de laponita plastificados (acima) ou não (abaixo) em diferentes frequências, após condicionamento em NaBr (75 % UR).

Fonte: própria autoria.

O efeito do incremento da concentração de laponita nas propriedades termomecânicas a 1 Hz dos filmes nanocompósitos de gelatina condicionados em umidade relativa de 44% (K_2CO_3) pode ser observado na **Figura 41**. Os comportamentos das curvas mecânicas foram similares às observados anteriormente, a inflexão em E' e o pico em E'' foram levemente afetadas pela concentração de laponita. A posição do ponto de inflexão de E' foi ligeiramente deslocada em função da concentração de laponita, essa temperatura apresentou valores próximos entre os filmes nanocompósitos plastificados, possivelmente em função da concentração de glicerol que foi igual entre eles.

O pico de relaxação mecânica observado em E'' foi deslocado ligeiramente com o aumento da concentração de laponita; curiosamente, a intensidade do pico dos filmes com 6% de laponita foi similar à intensidade do pico dos filmes sem laponita e foi menor nos filmes com 3% de laponita. Possivelmente, esse efeito foi devido à ação plastificante da laponita, que por ser uma nanopartícula hidrofílica pode ter absorvido umidade do ambiente,

Os módulos E' e E'' também foram dependentes do efeito da umidade (**Figura 42**). No geral, os valores do módulo de armazenamento apresentaram maior variação nos filmes condicionados em NaCl (75 % UR). Conforme a umidade de condicionamento foi mais elevada, menor foi a temperatura de ocorrência do ponto de inflexão em E' e, consequentemente, do pico de relaxação em E'' . Alguns filmes apresentaram dois picos de relaxação, o primeiro de maior magnitude correspondente à relaxação α e o segundo de menor intensidade correspondente à relaxação β . Esses fenômenos são o resultado do efeito plastificante da água que incrementou a mobilidade molecular dos filmes. As temperaturas de ocorrência do pico de relaxação α dos filmes nanocompósitos estão apresentados na **Tabela 15**.

Figura 41. Módulo de armazenamento (E') e Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes nanocompósitos de gelatina com diferentes concentrações de laponita a 1 Hz, após condicionamento em K_2CO_3 (44 % UR).

LPT0X: sem glicerol, sem laponita. LPTX6: Sem glicerol, 6 % de laponita. Fonte: própria autoria.

Figura 42. Módulo de armazenamento (E' , acima) e Módulo de perda (E'' , abaixo) em função da temperatura para filmes nanocompósitos de gelatina com 6% de glicerol a 1 Hz, após condicionamento em ambientes com diferentes umidades relativas 11% (LiCl), 44% (K_2CO_3) e 75% (NaCl).

Fonte: própria autoria.

Tabela 15. Temperatura de relaxação mecânica ($T\alpha$, °C) em função da frequência e concentração de laponita para filmes nanocompósitos de gelatina condicionados em ambientes com diferentes umidades relativas.

Frequency (Hz)	Concentração de laponita (%)			
	0	3,0	6,0	X6,0*
11 % Umidade Relativa				
0,1	72,4	66,4	83,2	112,2
0,5	72,0	70,5	84,3	112,2
1	72,0	72,8	83,2	114,4
2	72,7	73,9	86,6	114,4
5	79,0	77,2	89,8	114,4
10	79,0	79,4	90,9	114,4
44 % Umidade Relativa				
0,1	47,7	42,8	45,1	87,6
0,5	51,0	42,3	48,0	87,3
1	49,9	47,9	49,1	87,3
2	53,3	49,7	49,9	87,6
5	55,0	54,4	52,4	89,1
10	55,4	56,7	54,6	91,2
75 % Umidade Relativa				
0,1	7,8	4,1	9,3	64,4
0,5	11,8	12,8	16,2	65,1
1	13,2	16,0	16,9	65,8
2	17,6	17,8	20,5	66,6
5	20,9	20,4	25,3	68,4
10	23,5	24,0	28,2	71,0

X6,0 → sem glicerol. Fonte: própria autoria.

7. CONCLUSÕES

Foi possível determinar as propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina e nanocompósitos usando um equipamento montado no próprio laboratório, a partir das quais foram estabelecidas correlações com fatores de qualidade nos alimentos e foram determinados parâmetros relacionados diretamente à mobilidade molecular nos filmes de gelatina e nanocompósitos.

A técnica da sonda coaxial aberta foi apropriada para a determinação das propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta em diferentes concentrações de sólidos solúveis em função da frequência e temperatura.

Foram gerados dados úteis para estimar as propriedades dielétricas de suco de laranja e goiabada em pasta nas principais frequências de uso comercial através de equações matemáticas em função da temperatura e concentração de sólidos solúveis; equações que alternativamente permitiriam estimar o teor de água/açúcar calculando-os inversamente a partir dos dados dielétricos obtidos diretamente na linha de processamento.

A forma como a água interage com a estrutura do filme desempenhou um papel dominante na determinação das propriedades dielétricas dos filmes de gelatina. O glicerol e especialmente a água afetaram as propriedades dielétricas dos filmes de gelatina refletidas em menores tempos de relaxação, fato que está relacionado à plastificação das cadeias da macromolécula da gelatina e que diminuiu a formação de estruturas semicristalinas implicando maior mobilidade molecular.

O tempo de relaxação dos filmes nanocompósitos aumentou com o aumento da concentração de laponita devido a uma maior formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero e as estruturas intercaladas e aglomeradas da laponita, essas interações que reduziram a mobilidade molecular.

8. REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. Polymeric Dielectric Materials. In: SILAGHI, M. A. (Ed.). . Dielectric Material. 1. ed. InTech, 2012. p. 312.
- ANDO, Y.; MIZUTANI, K.; WAKATSUKI, N. Electrical impedance analysis of potato tissues during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 24–31, 2014.
- ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizers and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. **Food Research International**, v. 43, n. 6, p. 1710–1718, 2010.
- ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; DOLE, P.; DUFRESNE, A. Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 7, n. 2, p. 531-539, 2006.
- AVALO, B.; PÉREZ, S.; TOVAR, M. Caracterización preliminar del proceso de concentración del jugo natural de naranja en un evaporador de tres efectos. **Interciencia**, v. 34, n. 11, p. 784–790, 2009.
- AYALA VALENCIA, G.; HENAO, A. C. A.; ZAPATA, R. A. V. Influence of glycerol content on the electrical properties of potato starch films. **Starch - Stärke**, v. 66, p. 260–266, 2014.
- BAE, H. J. et al. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1179–1186, 2009.
- BARBA, A. A.; LAMBERTI, G. Dielectric properties of pineapple as function of temperature and water content. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, p. 1334–1338, 2013.
- BASU, T.; TARAFDAR, S. Conductivity and dielectric relaxation of gelatin films with glycerol as plasticizer. **Ionics**, v. 20, n. 10, p. 1445–1454, 2014.
- BENGTSSON, N.E.; RISMAN, P.O. Dielectric properties of foods at 3 GHz as determined by cavity perturbation technique. **Journal of Microwave Power**, v 6, n 2, p. 107–123. 1971.
- BERGO, P. et al. Microwave transmittance in gelatin-based films. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 12, p. 3261–3264, 2006.
- 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, 2013a.
- 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, n. 2, p. 412–415, 2013b.
- BERGO, P.; MORAES, I.; SOBRAL, P. Effects of moisture content on structural and dielectric properties of cassava starch films. **Starch/Stärke**, v. 64, n. 10, p. 835–839, 2012a.

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, n. 4, p. 354–361, 2012b.

BERGO, P.; SOBRAL, P.J.A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.21, n.8, p.1285-1289, 2007.

BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 34, n. 19, p. 401–410, 2010.

BHATT, C. M.; NAGARAJU, J. Studies on glass transition and starch re-crystallization in wheat bread during staling using electrical impedance spectroscopy. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, n. 2, p. 241–245, 2009.

BIBI, F. et al. A Review: Origins of the Dielectric Properties of Proteins and Potential Development as Bio-Sensors. **Sensors**, v. 16, n. 8, p. 1232, 2016.

BOHIGAS, X.; AMIGÓ, R.; TEJADA, J. Characterisation of sugar content in yoghurt by means of microwave spectroscopy. **Food Research International**, v. 41, p. 104–109, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução Normativa nº 9, de 1978 - CNNPA. Define termos sobre doce em pasta. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 dez. 1978.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 01, de 7 de janeiro de 2000. Aprova padrões de identidade e qualidade para polpas de frutas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 10 janeiro de 2000, seção 1, p. 54.

BUTLER, M.F.; CAMERON, R.E. A study of the molecular relaxations in solid starch using dielectric spectroscopy. **Polymer**, 41, 2249–2263. 2000.

CARTER, B. P.; SCHMIDT, S. J. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. **Food Chemistry**, v. 132, n. 4, p. 1693–1698, 2012.

CASTRO-GIRÁLDEZ M. et al. Low-frequency dielectric spectrum to determine pork meat quality. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 376–386. 2010.

CASTRO-GIRÁLDEZ, M. et al. Application of microwaves dielectric spectroscopy for controlling osmotic dehydration of kiwifruit (*Actinidia deliciosa* cv Hayward). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 623–627, 2011.

CASTRO-GIRÁLDEZ, M. et al. Study of pomegranate ripening by dielectric spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, v. 86, p. 346–353, 2013.

CHOUDHARY, S. Dielectric and electrical properties of different inorganic nanoparticles dispersed phase separated polymeric nanocomposite bilayer films. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 24, n. 3, p. 311–318, 2017.

CHUNG, Y. L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 79, n. 2, p. 391-396, 2010.

CORONADO JORGE, M. F. **Caracterização de filmes nanocompósitos biodegradáveis a base de gelatina produzidos com um aplicador automático de filmes**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga. 2012.

CUIBUS, L. et al. Application of infrared thermography and dielectric spectroscopy for controlling freezing process of raw potato. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 24, p. 80–87, 2014.

CYRAS, V. P. et al. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 55–63, 2008.

DASCHNER, F.; KNOECHEL, R.; KENT, M. Rapid monitoring of selected food properties using microwave dielectric spectra. ICMMT 2000. 2000 **2nd International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology Proceedings** (Cat. No.00EX364), p. 670–673, 2000.

DECAREAU, R.V. Food Industry and Trade – Microwave Heating – Industrial Applications. Academic press, INC. Florida, US, Orlando. p. 1–10. 1985.

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

ENGELDER, D.S., BUFFLER, C.R. Measuring dielectric properties of food products at microwave frequencies. **Microwave World**, v. 12, n 2, p. 2–11. 1991.

FLAKER, C.H.C. **Estudo da dispersão da nanopartícula em água e seu efeito nas propriedades de filmes nanocompósitos de gelatina**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

FRANCO, A. P. et al. 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.

FRUTAL. GONZAGA NETO, L. Produção de goiaba. p. 64, 2007.

GHAZALI, H.; ROSMAN, R.; SHARIF, Z. Soluble Solid Content Determination of Limau Madu Using Microwave Sensing Technique at 2.0 -2.6 GHz. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 341, p. 012006, 2018.

GILLGREN, T. et al. Plasticization of zein: a thermomechanical, FTIR, and dielectric study. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 5, p. 1135–9, 2009.

GONTARD, N.; RING, S. Edible Wheat Gluten Film: Influence of Water Content on Glass. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 3474–3478, 1996.

GOSWAMI, A.; UMARJI, A. M.; MADRAS, G. Study of Thermal Relaxation of Poly (HDDA-co-MMA) by Temperature Modulated DSC and Dielectric Spectroscopy. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 5, p. 485–494, 2013.

- GUO, W. et al. Sugar and water contents of honey with dielectric property sensing. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 2, p. 275–281, 2010.
- GUO, W. et al. Dielectric properties of honey adulterated with sucrose syrup. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 1–7, 2011.
- GUO, W. et al. Dielectric properties of fuji apples from 10 to 4500mhz during storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 884–890, 2011.
- GUO, W. et al. Determination of soluble solids content and firmness of pears during ripening by using dielectric spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 117, p. 226–233, 2015.
- GURGEL, M. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.
- HENRY, F. et al. Biodegradable Polymer Studied by Physical Properties Measurements. **Materials Science Forum**, v. 480–481, p. 165–168, 2005.
- HOFSETZ, K. et al. Changes in the physical properties of bananas on applying HTST pulse during air-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 83, n. 4, p. 531–540, 2007.
- İÇİER, F.; BAYSAL, T. Dielectrical Properties of Food Materials—1: Factors Affecting and Industrial Uses. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, n. 6, p. 465–471, 2004.
- IWAMOTO, S. et al. Conductance and relaxations of gelatin films in glassy and rubbery states. **International journal of biological macromolecules**, v. 26, n. 5, p. 345–51, 1999.
- IWAMOTO, S.; KUMAGAI, H. Analysis of the Dielectric Relaxation of a Gelatin Solution. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 62, n. 7, p. 1381–1387, 1998.
- JAMAIL, N. A. M. et al. DC Conductivity of Polymer Nanocomposites for Different Types and Amount of Nanofiller. **International Journal on Electrical Engineering and Informatics**, v. 5, n. 2, p. 217–225, 2013.
- JANSSON, H.; BERGMAN, R.; SWENSON, J. Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 2858–2863, 2005.
- JANSSON, H.; SWENSON, J. The protein glass transition as measured by dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Biochimica et biophysica acta**, v. 1804, n. 1, p. 20–6, 2010.
- JHA, S. N. et al. Measurement techniques and application of electrical properties for nondestructive quality evaluation of foods-a review. **Journal of food science and technology**, v. 48, n. 4, p. 387–411, 2011.
- JILANI, M. T. et al. A Brief Review of Measuring Techniques for Characterization of Dielectric Materials. **International Journal of Information Technology and Electrical Engineering (ITEE)**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2012.

JONGJAREONRAK, A. et al. Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 4, p. 492–501, 2006.

KAATZE, U. Complex Permittivity of Water as a Function of Frequency and Temperature. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 4, p. 371–374, 1989.

KENT, M. Simultaneous Determination of Composition and Other Material Properties by Using **Microwave Sensors**. **Sensors Update**, v. 7, n. 1, p. 3–25, 2000.

KRESS-ROGERS, E. Instrumentation for food quality assurance. In: KRESS-ROGERS, E.; BRIMELOW, C. J. B. (Eds.). . **Instrumentation and Sensors for the Food Industry**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1–30.

KUMAGAI, H.; SUGIYAMA, T.; IWAMOTO, S. Effect of water content on dielectric relaxation of gelatin in a glassy state. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, p. 2260–2265, 2000.

LANDI, G.; NEITZERT, H. C.; SORRENTINO, A. Temperature-dependent dielectric properties of a thermoplastic gelatin. **AIP Conference Proceedings**. Anais.2016. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4949740>>

LAREDO, E. et al. Primary and secondary dielectric relaxations in semi-crystalline and amorphous starch. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 5, p. 1506–1515, 2009.

LIEVONEN S.M.; ROOS Y.H. Comparison of dielectric properties and non-enzymatic browning kinetics around glass transition. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 4, 297– 305, 2003.

LIU Y., TANG J., MAO Z. Analysis of bread loss factor using modified Debye equations. **Journal of Food Engineering** 93, 453–459, 2009.

MAIDANNYK, V. A.; ROOS, Y. H. Modification of the WLF model for characterization of the relaxation time-temperature relationship in trehalose-whey protein isolate systems. **Journal of Food Engineering**, v. 188, p. 21–31, 2016.

MENEZES, C. et al. Caracterização física e físico-química de diferentes formulações de doce de goiaba (*Psidium guajava* L.) da cultivar Pedro Sato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 618–625, 2009.

MIURA, N.; YAGIHARA, S.; MASHIMO, S. Microwave dielectric properties of solid and liquid foods investigated by time-domain reflectometry. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 4, p. 1396–1403, 2003.

NANDAN B., KANDPAL L.D., MATHUR G.N. Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: dynamic mechanical and dielectric relaxation studies. **Polymer**, 44, 1267–1279. 2003.

NELSON, S. O. Dielectric spectroscopy of fresh fruit and vegetable tissues from 10 to 1800 MHz. **The Journal of microwave power and electromagnetic energy** : a publication of the International Microwave Power Institute, v. 40, n. October, p. 31–47, 2005.

NELSON, S. O. et al. Dielectric spectroscopy of watermelons for quality sensing. **Measurement Science and Technology**, v. 18, p. 1887–1892, 2007.

NELSON, S. O.; TRABELSI, S. Influence of water content on RF and microwave dielectric behavior of foods. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 43, p. 13–23, 2009.

PEREDA, M.; PONCE, A.; MARCOVICH, N.; RUSECKATIE, R.; MARTUCCI, J. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.25, n.5, p.1372-1381, 2011.

PETRY, F. T. S.; RICHARDS, N. S. P.; PENNA, N. G. Avaliação da viabilidade de aproveitamento de sub produto da indústria de suco de laranja na produção de geleia light. **Rev. cienc. tecnol.**, v. 18, p. 33–38, 2012.

PIYASENA, P. et al. Radio Frequency Heating of Foods: Principles, Applications and Related Properties—A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 43, n. 6, p. 587–606, 2003.

RAO, Y. Gelatine-clay nanocomposites of improved properties. **Polymer**, Leics, v. 48, p. 5369-5375, 2007.

ROOS, Y.H. **Phase Transitions in Foods**, (1a ed.). Academic Press, San Diego. (1995).

SANCHIS M. J. et al. Molecular dynamics of carrageenan composites reinforced with Cloisite Na+ montmorillonite nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 117–126, 2017.

SASAKI, K. et al. Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 12, p. 1245061–7, 2014.

SCOTTER, C. N. G. Non-destructive spectroscopic techniques for the measurement of food quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, n. September, p. 285–292, 1997.

SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S. Investigation of correlation between dielectric parameters and nanostructures in aqueous solution grown poly(vinyl alcohol)-montmorillonite clay nanocomposites by dielectric relaxation spectroscopy. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 4, n. 9, p. 559–569, 2010.

SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S.; SANKHLA, S. Dielectric spectroscopy of hydrophilic polymers–montmorillonite clay nanocomposite aqueous colloidal suspension. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, n. 1–3, p. 79–87, 2009.

SHARP, K. A. Water: Structure and Properties. In: **Encyclopedia of Life Sciences**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

SILALAI, N.; ROOS, Y. H. Coupling of dielectric and mechanical relaxations with glass transition and stickiness of milk solids. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 3, p. 445–454, 2011.

SILVA, F. T.; JARDINE, J. G.; MATTA, V. M. Concentração de suco de laranja (*Citrus sinensis*) por osmose inversa. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 18, n. 1, p. 99–104, 2001. SIPAHIOGLU; BARRINGER, 2003

SIQUEIRA, Elisa Bald. **Caracterização físico-química e sensorial de doces em massa light de goiaba**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

SOBRAL, P J A; MENEGALLI, F C; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical , water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible Films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 15, p. 423-432, 2001.

SOBRAL, P.J.A. et al. Phase transitions in biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol). **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, Brasil, v. 31, n. 2, p. 372-379. 2011

SOBRAL, P. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251–1259, 2000.

SOBRAL, P.J.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Phase transitions of pigskin gelatine. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 15, n. 4-6, p. 377-382, 2001.

SOLTANI, M.; ALIMARDANI, R.; OMID, M. Evaluating banana ripening status from measuring dielectric properties. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 4, p. 625–631, 2011.

SOSA-MORALES, M. E. et al. Dielectric properties of foods: Reported data in the 21st Century and their potential applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1169–1179, 2010.

SUNILKUMAR, M. et al. Low density polyethylene–chitosan composites: A study based on biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, p. 114–124, 2012.

TANG, J. (2005). Dielectric properties of foods. In H. Schubert, & M. Regier (Eds.), **The microwave processing of foods** (p. 22-38). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 3, p. 552–558, 2008.

TAVARES, D. T. et al. Rheological Properties of Frozen Concentrated Orange Juice (FCOJ) as a Function of Concentration and Subzero Temperatures. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 4, p. 829–839, 2007.

THERDTHAI, N.; VISALRAKKIJ, T. Effect of osmotic dehydration on dielectric properties, microwave vacuum drying kinetics and quality of mangosteen. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 12, p. 2606–2612, 22 2012.

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**, Chicago, v. 70, n. 3, p. 172-176, 2005.

TULASIDAS, T. N. et al. Dielectric properties of grapes and sugar solutions at 2.45 GHz. **The Journal of microwave power and electromagnetic energy**: a publication of the International Microwave Power Institute, 1995.

VANIN, F. M. et al. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 5, p. 899–907, 2005.

VANIN, F. M. et al. Development of active gelatin-based nanocomposite films produced in an automatic spreader. **Food Research International**, v. 63, p. 16–24, 2014.

VENKATESH, M. S.; RAGHAVAN, G. S. V. An overview of microwave processing and dielectric properties of agri-food materials. **Biosystems Engineering**, v. 88, p. 1–18, 2004.

VENKATESH, M.; RAGHAVAN, G. An overview of dielectric properties measuring techniques. **Canadian Biosystems engineering**, v. 47, p. 7.15-7.30, 2005.

WANG, Y. et al. Dielectric properties of foods relevant to RF and microwave pasteurization and sterilization. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 3, p. 257–268, 2003.

WATANABE, H. Dielectric relaxation of type-A polymers in melts and solutions. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 127–175, 2001.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, D. J. Functional Materials in Food Nanotechnology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 9, p. R107- R116, 2006.

WIHODO, M.; MORARU, C. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films. A review. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 292–302, 2012.

VALENCIA, G. A. **Propriedades físicas de filmes à base de biopolímeros reforçados com laponita**. 2017. 125 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

YAKIMETS, I. et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12577–12585, 2005.

YAKIMETS, I. et al. Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 5, p. 1710–22, 2007.

ZHANG, H., DATTA, A.K. Electromagnetics of microwave heating: magnitude and uniformity of energy absorption in an oven. In: Datta, A.K., Anantheswaran, R.C. (Eds.), **Handbook of Microwave Technology for Food Applications**. Marcel Dekker, New York, p. 1–28. 2001.

ZHANG, L. et al. Determination of quality parameters of tomato paste using guided microwave spectroscopy. **Food Control**, v. 40, p. 214–223, 2014.

ZHENG, J. P. et al. Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 5, p. 1189–1194, 2002.

ZHU, X.; GUO, W.; WU, X. Frequency- and temperature-dependent dielectric properties of fruit juices associated with pasteurization by dielectric heating. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 258–266, 2012.