

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

**Título del Trabajo: SÍNTESIS ESTRUCTURAL DE SÍLICES HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS
PARA SU USO EN EMPAQUETAMIENTO DE ALIMENTOS**

Autor/es: Romina Arreche

Directores: Mirta Blanco y Patricia Vázquez

Nivel de formación del investigador principal: Graduado

Núcleo Disciplinario/Comité Académico/Otros Temas: Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Correo electrónico del autor principal: arrecheromina@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Clave: técnica sol-gel, SEM, TEM

RESUMEN:

Las frutas y los vegetales son ingredientes clave en muchos alimentos procesados. Los consumidores exigen cada vez más productos alimenticios que conserven su valor nutritivo. El aroma y la textura deben ser mantenidos como si el producto fuese fresco, y deben además contener menos aditivos, tales como conservantes. Estos requisitos plantean nuevos retos para el procesamiento y empaquetamiento de frutas y vegetales. Este trabajo tiene como objetivo el desarrollo de materiales híbridos, basados en sílice, con diferentes propiedades superficiales modificadas por técnicas como la de funcionalización/modificación, para lo cual se utilizaron los reactivos 3-aminopropiltriethoxisilano (APS) y 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS); con vistas a su empleo futuro como cargas en películas que recubrirán frutas, específicamente en este estudio, manzanas. En relación a la obtención de sílice mediante la técnica de sol-gel, se seleccionó en busca de una técnica sencilla y de bajo costo.

Las técnicas de caracterización usadas fueron: titulación potenciométrica con *n*-butilamina, difracción de rayos X, TEM, SEM, propiedades texturales, mojabilidad y para evaluar la pulpa de las manzanas luego de su cortado y contacto con las diferentes sílices sintetizadas se utilizó la técnica de colorimetría.

La síntesis de estas sílices modificadas busca una alternativa a las comerciales, tanto desde el punto de vista de su síntesis amigable con el ambiente como en el intento de no alterar las características de las frutas con las cuales entrarían en contacto.

INTRODUCCIÓN

Las frutas y los vegetales son ingredientes clave en muchos alimentos procesados. Los consumidores exigen cada vez más productos alimenticios que conserven su valor nutritivo. El aroma y la textura deben ser mantenidos como si el producto fuese fresco, y deben además contener menos aditivos, tales como conservantes. Estos requisitos plantean nuevos retos para el procesamiento y empaquetamiento de frutas y vegetales [1].

Este estudio está centrado en los aditivos o cargas, materiales sólidos o de estructura fibrosa, en general, químicamente inertes que se incorporan en la formulación de películas, plásticos y/o adhesivos para modificar sus propiedades mecánicas y reducir el costo de fabricación. Las cargas inorgánicas minerales son generalmente usadas para modificar las propiedades reológicas, específicamente, sílices obtenidas mediante pirólisis se utilizan como un componente en la formulación de polímeros; no obstante, su precio relativamente elevado hace que se busquen alternativas a las mismas. En el mismo sentido, cabe destacar que se trabaja con nanomateriales, ya que éstos han atraído un creciente interés debido a sus nuevas estructuras y propiedades físicas y químicas únicas. Es bien sabido que las propiedades intrínsecas de las nanopartículas asociadas con su composición, tamaño y forma, de uno o más componentes, como funcionalizante o dopante, amplifica las propiedades de los demás componentes e incluso genera nuevas propiedades [2]. En relación a la obtención de sílice mediante la técnica de sol-gel, se seleccionó en busca de una técnica sencilla y de bajo costo.

Es importante puntualizar que la síntesis de estas sílices modificadas busca una alternativa a las comerciales, tanto desde el punto de vista de su síntesis amigable con el ambiente como en el intento de no alterar las características de las frutas con las cuales entrarán en contacto. Esta línea de investigación resulta incipiente en su aplicación a frutas, por lo que los resultados obtenidos en este trabajo son el punto de partida para la selección de las condiciones óptimas de obtención de materiales posibles de utilizar como carga en films y hacia la síntesis de nuevos compuestos en base silícea para su uso en películas con valor en el área de la alimentación.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de materiales híbridos preparados por el método sol-gel basados en sílice, empleando tetraetil ortosilicato como precursor y ácido acético como catalizador de hidrólisis del alcóxido, modificada con 3-aminopropiltriétoxosilano (APS) y 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS), con el propósito de desarrollar sólidos que puedan utilizarse como carga en películas para recubrir frutas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de sílices modificadas. Las sílices modificadas se sintetizaron a través del método de sol-gel bajo atmósfera de N₂. La cantidad de modificante se varió con el objeto de obtener distintas estructuras de gel síliceo. Dichos valores se presentan en la Tabla 1. Como modificadores se utilizaron los reactivos 3-aminopropiltriethoxisilano (APS) y 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS). La relación volumétrica que se utilizó para la síntesis de estas sílices fue de 3,4:1,35:1:0,5-2 de alcóxido:etanol:ácido acético:modificantes, respectivamente.

Tabla 1. Relaciones de síntesis de las sílices modificadas.

Nombre	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
TEOS (ml)	34	24	19	14	9	19	14	9
APS (ml)	-	5	5	5	5	10	15	20
HMDS (ml)	-	5	10	15	20	5	5	5
Total (ml)	34	34	34	34	34	34	34	34
EtOH total (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5
AcH (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10

Para la obtención de cada una de las sílices, primero se colocó en un recipiente 13,5 ml de etanol con 10 ml de ácido acético y por último se agregó TEOS. En segundo lugar se agregaron los modificantes y finalmente se adicionaron 30 ml de etanol y 10 ml de agua. Transcurrido un tiempo de reposo, se obtuvo un cristal de sílice de un tamaño considerable, al cual se le realizaron sucesivos lavados con etanol absoluto. En todos los casos, el producto final se obtuvo por secado a temperatura ambiente.

Tratamiento de las manzanas. Las mismas fueron lavadas con agua destilada fría, tratadas con agua fría clorada (0,3 g/l), durante 1 min y enjuagadas por inmersión en agua destilada por 1 min más. Luego fueron peladas con un cuchillo afilado [3], y cortadas en trozos de 2 x 2 x 1 cm, los cuales fueron colocados en contacto con 0,2 grs. de las sílices sintetizadas y se dejaron durante 1 h a temperatura ambiente para luego realizar las medidas de color superficial.

Técnicas de caracterización.

-Titulación potenciométrica con n-butilamina. Se llevó a cabo mediante el agregado de 0,025 ml/min de una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N) a una cantidad

conocida (0,05 g) del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (90 ml) y agitado por un período de 3 h. Se utilizó un medidor de pH/mV/°C basado en un microprocesador Hanna Instruments pH 211, mediante un electrodo de pH combinado, el cual se calibró con soluciones tampones de pH 7,01 y 4,01.

-Propiedades texturales. Se evaluaron con un equipo Micromeritics Accusorb 2100. Se determinó el área superficial de los sólidos (SBET).

-Difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de difracción de las muestras sólidas fueron obtenidos para valores de 2θ entre 5° y 60° con un equipo Philips PW-1390 (control del canal), PW-1394 (control de motor) con registrador gráfico de barrido incorporado. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. Las condiciones de operación utilizadas fueron: 20 mA en la fuente de corriente, 40 kV en la fuente de alta tensión, velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ y amplitud de la escala vertical 2000 cuentas por segundo.

-Microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la obtención de micrográficas de los sólidos se empleó un equipo Philips Modelo 505, a un potencial de trabajo de 15 kV, soportando las muestras sobre grafito y metalizándolas con oro. Las imágenes se obtuvieron con un adquisidor ADDAII, con Soft Imaging System.

-Microscopía electrónica de transmisión (TEM). El equipo utilizado en este estudio fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM-2010. Sobre el portamuestra de rejilla se colocó una película de acetato butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros se colocaron gotas de glicerina. Finalmente se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.

-Mojabilidad. Las muestras síliceas obtenidas se estudiaron mediante ensayos de mojado con diferentes solventes para poder caracterizar su comportamiento hidrofóbico o hidrofílico. Se utilizó agua bidestilada y etanol, los cuales difieren en el grado de polaridad. Se pesó 0,2500 g de sílice seca en una cápsula de Petri y se añadió gota a gota 2,5 ml del solvente correspondiente.

-Color superficial. La medida de color superficial de las manzanas se realizó con un colorímetro Minolta (modelo CR-300, Osaka, Japón) determinándose los parámetros L^* y Hue. El valor del ángulo Hue (h^*) fue calculado como $h^* = \tan^{-1}(b/a)$ cuando $a > 0$ y $b > 0$ o como $h^* = 180^\circ + \tan^{-1}(b/a)$ cuando $a < 0$ y $b > 0$. Se realizaron medidas a tiempo cero y luego de 1 hora de contacto con las sílices seleccionadas. Los resultados se expresan como un promedio de dos replicados de cada variable medida. Las medidas fueron realizadas siempre sobre la parte superior de cada trocito, la cual estuvo en contacto con la respectiva sílice.

RESULTADOS y DISCUSION

En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de las diferentes muestras sintetizadas.

Tabla 2. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Vol de poros (cm^3/g)	Vol de microporos (cm^3/g)	Tamaño medio de poro (Å)
S1	517,4	0,24	0,17	18,5
S2	133,7	0,11	0,02	32,5
S3	69,3	0,13	0,004	75,6
S4	2,5	0,002	-	42,1
S5	3,1	0,01	-	88,9

Respecto de la caracterización textural de la muestra S1 puede decirse que, dentro de la clasificación propuesta por Brunauer y col. [4] de las isothermas de adsorción de gases, ésta corresponde al Tipo I, característica de sólidos microporosos. La S_{BET} es de $517,4 m^2/g$, y como se observa en la Figura 1a, la isoterma presenta una histéresis característica denominada de Tipo A, que puede asociarse a poros cilíndricos de diámetro promedio muy semejante.

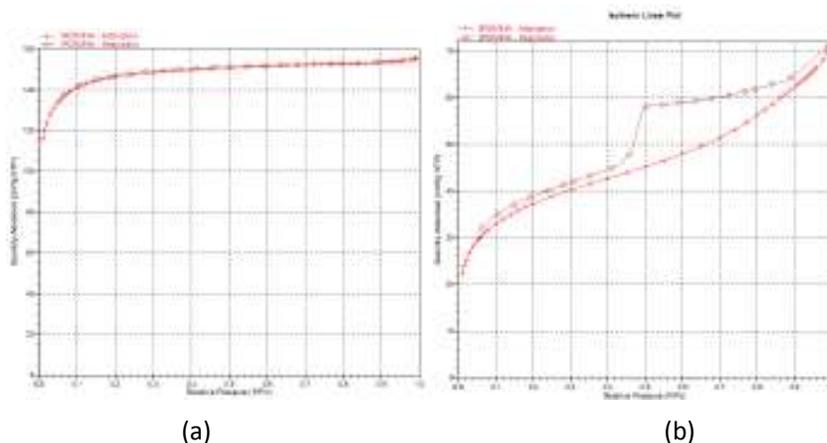


Figura 1. Cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa de la muestra S1 (a) y S2 (b).

Respecto de la muestra S2, su S_{BET} es de $133,1 m^2/g$, notándose una gran disminución del área cuando se incorpora a la síntesis APS y HMDS en la misma cantidad, disminuyendo el volumen de TEOS. La histéresis de la isoterma (Figura 1b) indica que presenta poros con una forma de *slit*, y tiene las características de una sílice mesoporosa, ya que la isoterma corresponde al tipo IV. Cuando se considera la muestra S3, en la cual la cantidad de HMDS aumenta, APS se mantiene constante respecto de S2 pero TEOS

disminuye, la S_{BET} baja a un valor de $69,3 \text{ m}^2/\text{g}$; y los valores de diámetro de poros indican la presencia de mesoporos, aunque podrían estar presentes macroporos en la estructura. A partir de esta muestra, S4 y S5 presentan valores de S_{BET} muy bajos, $2,5$ y $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$, los que pueden considerarse dentro del error experimental de la técnica usada. A su vez, las histéresis de las isothermas son muy difíciles de analizar por su comportamiento inusual. Las muestras S6 y S7, donde se mantiene constante la cantidad de HMDS, aumenta la de APS y la de TEOS disminuye, no pueden medirse por su estructura tendiente a ser una goma elástica, como lo es realmente la muestra S8 donde se utilizó la mayor cantidad de APS.

En relación a la mojabilidad, es sabido que el mojado de la superficie sólida por un líquido está gobernado por las propiedades químicas del sólido y su morfología superficial [5]. Las fotografías de las sílices modificadas muestran la pérdida de hidrofiliidad a medida que aumenta el HMDS (Figura 2a-2d). Este compuesto reacciona con los grupos silanoles de las partículas de sílice, reemplazándolos fácilmente y rodeando las partículas [6], de modo que puede considerarse que su interacción es de tipo *paraguas* sobre los silanoles de la sílice pura. Xu y col. [6] encontraron que el enriquecimiento de grupos metilo en la superficie de las partículas determina la hidrofobicidad. En algunos casos, como el de las muestras S6 y S7, se midió la hidrofobicidad con etanol y puede observarse la formación de emulsiones por la mezcla de APS y HMDS en la estructura de la sílice.

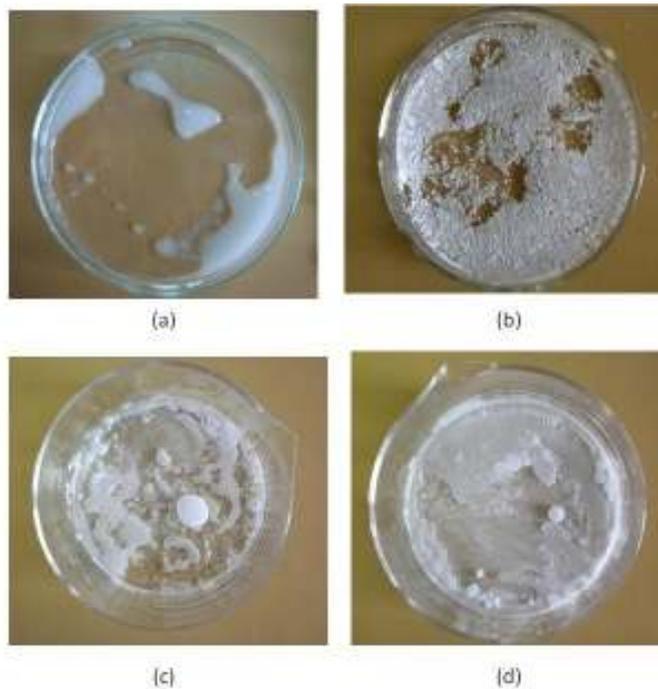


Figura 2. Hidrofobicidad en agua de la muestra S1 (a), S2 (b), S4 (c) y S5 (d).

La titulación de los sitios ácidos de las diferentes sílices no sigue un patrón único. La muestra S1 posee una fuerza ácida inicial muy fuerte (potencial de electrodo inicial es de 540 mV), en tanto que para la muestra S2 baja abruptamente a 40 mV. Aquí la disminución puede deberse a la presencia de APS y HMDS en la superficie de la sílice, influyendo en la titulación por contener sitios cubiertos con compuestos hidrófobos como el HMDS. Esto se corrobora en la muestra S3, que presentó un potencial inicial de 10 mV cuando la cantidad de HMDS aumentó, manteniéndose igual la cantidad de APS. En la figura 3 se observan las curvas potenciométricas de las muestras S1 y S3. La muestra S4 tiene un comportamiento anómalo respecto de las dos sílices anteriores, ya que presenta un potencial inicial de 60 mV, pero su curva de titulación cae mucho más abruptamente que la de la muestra S3. El mismo comportamiento lo presenta la muestra S5 para una cantidad de HMDS mayor. Para el caso de las muestras S6 y S7, donde aumenta el APS y se mantiene constante el HMDS, los valores de fuerza ácida inicial incrementan de 32 a 62 mV, que puede deberse a la presencia de algunos sitios hidrofílicos en la superficie que aumentan la interacción.

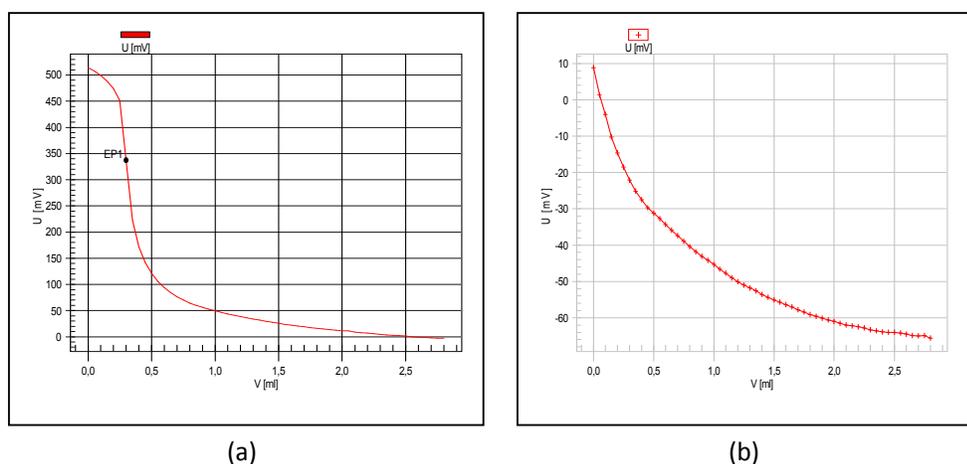


Figura 3. Curvas potenciométricas de las muestras S1(a) y S3 (b).

En relación a las micrografías de SEM, pudo observarse una morfología característica de la sílice másica para la muestra S1. Como se muestra en la figura 4 (a-d), en la muestra S2 comienza a dibujarse una morfología esférica, que se va diluyendo en la muestra S3 cuando aumenta la cantidad de HMDS y disminuye la cantidad de TEOS. Las muestras S4 y S5 presentan similitud en la granulometría superficial, es decir que cuando existe una cantidad muy grande de HMDS respecto de APS la forma que pueden adquirir las partículas es de láminas y tendiente a un resquebrajamiento que no se observa en las otras sílices sintetizadas. La muestra S6 presenta un indicio de formación de partículas esféricas por la presencia de APS, pero cuando éste aumenta y se encuentra en la misma proporción que el TEOS, la forma laminar es la que predomina, tendiendo a una estructura tipo goma

elástica, que se visualiza en forma directa para la muestra S8, motivo por el cual no pudo caracterizarse por los métodos usados en este trabajo.

Por su parte, en la figura 5a se observa la micrografía TEM de la sílice pura (S1), o sea sin la presencia de ninguno de los dos modificadores utilizados en esta sección (APS y HMDS). Dicha sílice presenta un tamaño de partícula no superior a 12 nm y con una forma de huevo o esférica, es decir, se encuentra en la zona de las nano-partículas. Se decidió, entonces, mantener constantes la cantidad de agua, de ácido acético y etanol empleados en esta síntesis para preparar las sílices modificadas.

En la Tabla 1 se puede observar como disminuye la cantidad de TEOS y aumentan las de APS o HMDS y así analizar el efecto de estas variables, en las morfologías de las sílices. La cantidad de APS se mantiene constante en las muestras S2 a S5 y luego crece hasta la S8. Por su parte, a la inversa, la cantidad de HMDS crece desde la muestra S2 a la S5 y se mantiene constante hasta la muestra S8. La muestra S2 tiene la misma cantidad de APS y HMDS, en tanto que las otras sílices tienen una diferencia creciente de uno de los modificantes.

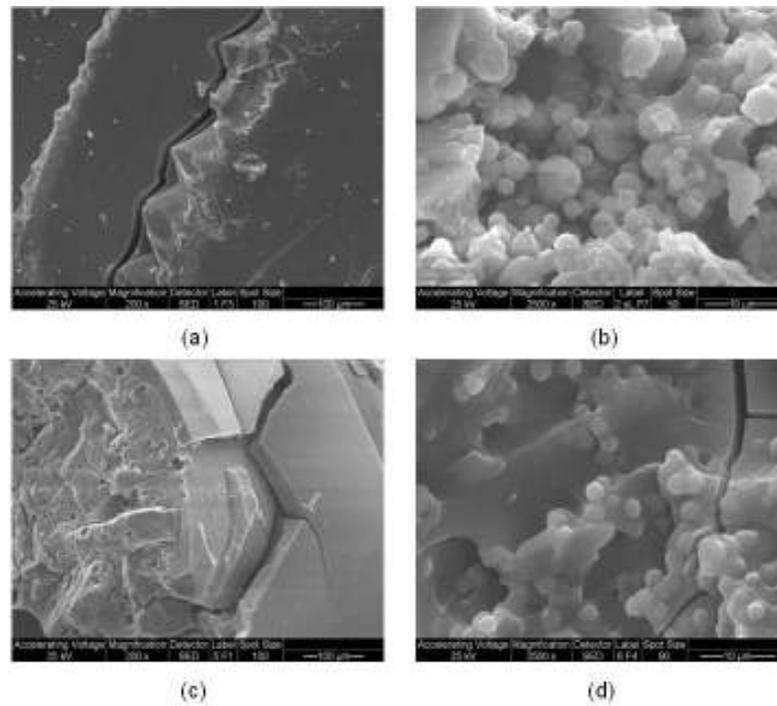


Figura 4. Micrográficas SEM de las muestras S1(a), S2 (b), S5 (c) y S6 (d) con distintas magnificaciones.

Cuando se analizan las micrografías TEM de las muestras S2 (figura 5b), S3 y S4, las que se obtuvieron con una cantidad constante de APS, variando la del HMDS. Puede observarse que se mantiene la forma de la sílice original, aumentando las aglomeraciones, y puede apreciarse también un tamaño de partícula mayor respecto al de la sílice pura. También se puede vislumbrar la presencia de flóculos en la red cristalina de las muestras. Estas formaciones van derivando en una visible deformación de las partículas como puede observarse en las micrografías de la muestra S5 (figura 5c).

Cuando se comparan las micrografías TEM de las muestras S2 y S6 (figuras 5b y 5d), es visible la deformación que se produce como consecuencia del aumento del contenido de APS, con una cantidad constante de HMDS. Puede suponerse que el modificante no sólo se encuentra en la superficie de la sílice, sino que también forma parte de su red cristalina, los flóculos son excesos acumulados del modificante interaccionando con los grupos silanoles y siloxano en la red del gel. Esta morfología distinta podría asignarse a la presencia de APS, ya que al igual que el HMDS, forma parte también de la red cristalina de la sílice, pero con una interacción mayor debido al grupo amino presente.

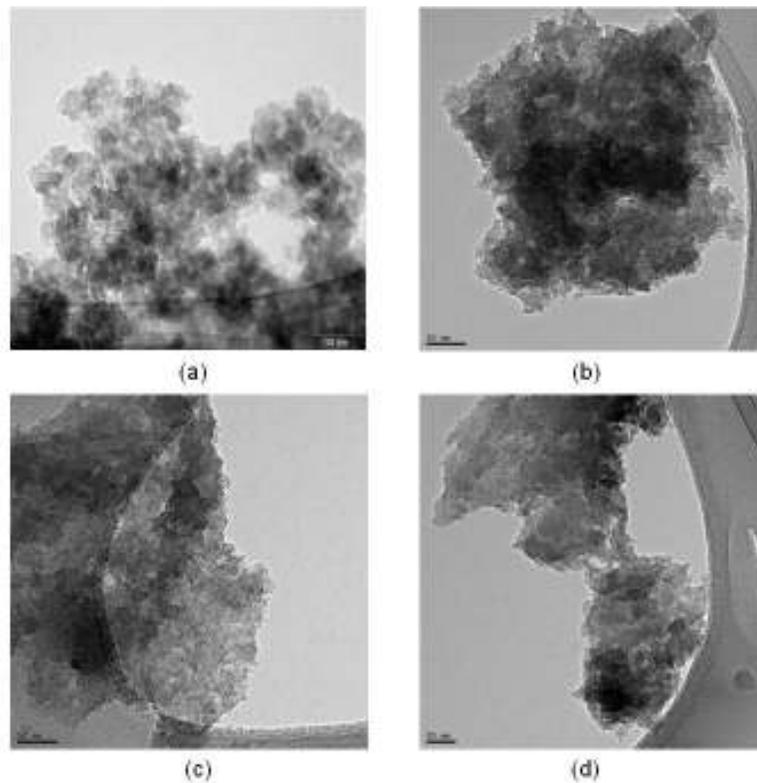


Figura 5. Micrografías TEM de las muestras S1 (a), S2 (b), S5 (c) y S6 (d)

Esta deformación da una contextura “gomosa” al sólido, que se vislumbra en la muestra S7 y, como se indicó previamente, se hace netamente visible en la muestra S8, la cual ya es una goma elástica que no pudo observarse por esta técnica. La micrografía de la muestra S7 indica que se ha perdido la forma oval, para ser laminar la aglomeración de las partículas originales.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras S1, S2, S3, S5 y S6 presentaron una morfología amorfa. Esta característica uniforme es independiente del compuesto usado en su síntesis [7], ya que la sílice S1 posee sólo TEOS mientras que las restantes son modificadas mediante la adición de APS y HMDS.

Por último, se muestran los parámetros obtenidos en la escala CIE (Commission Internationale d’Eclairage) de las muestras a temperatura ambiente (Tabla 3), los cuales permitieron analizar los cambios de color sufridos en el tiempo. Los resultados mostraron claramente una correlación entre los valores de los parámetros y el pardeamiento sufrido por las manzanas.

Tabla 3. Parámetros en la escala CIE de las manzanas luego del contacto con las sílices seleccionadas.

	Control		S1		S2		S5		S6	
	t = 0	t = 1 hora	t = 0	t = 1 hora	t = 0	t = 1 hora	t = 0	t = 1 hora	t = 0	t = 1 hora
L*	77,75	73,51	80,14	79,66	79,66	75,94	81,86	74,24	79,16	75,71
a*	-6,02	-3,07	-6,42	-4,5	-5,96	-2,81	-6,26	-2,18	-6,78	-3,34
b*	22,74	31,71	19,8	21,26	19,95	27,31	18,81	30,56	21,53	29,55
Hue	105,04	96,18	107,97	102,29	106,66	95,87	108,42	94,2	107,42	96,37

L*: indica la luminosidad y puede tomar valores entre 0 y 100

a*: indica el balance de color entre rojo y verde; hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$.

b*: indica el balance de color entre azul y amarillo, el amarillo si $b^* > 0$, hacia el azul si $b^* < 0$

Hue: es el tono o matiz e indica la longitud de onda predominante,

La coordenada de luminosidad L^* está asociada al oscurecimiento global del producto. Se observó que estos valores disminuyen a 1 hora de contacto en todos los casos analizados, y esto es correspondiente con el pardeamiento que sufren las manzanas con el tiempo. El cambio en el valor de L^* durante la hora de ensayo se calculó para cuantificar el nivel de pardeamiento en la superficie de las manzanas. Dicho cálculo se efectuó restando el valor medido luego de una hora al valor medido al tiempo del corte. La pérdida de luminosidad observada en el control es levemente mayor que cuando se ponen en contacto las manzanas con las sílices S2 y S6. Asimismo, el resultado observado para la sílice S1 indica que la pérdida de luminosidad es mucho menor en este caso (Figura 6a).

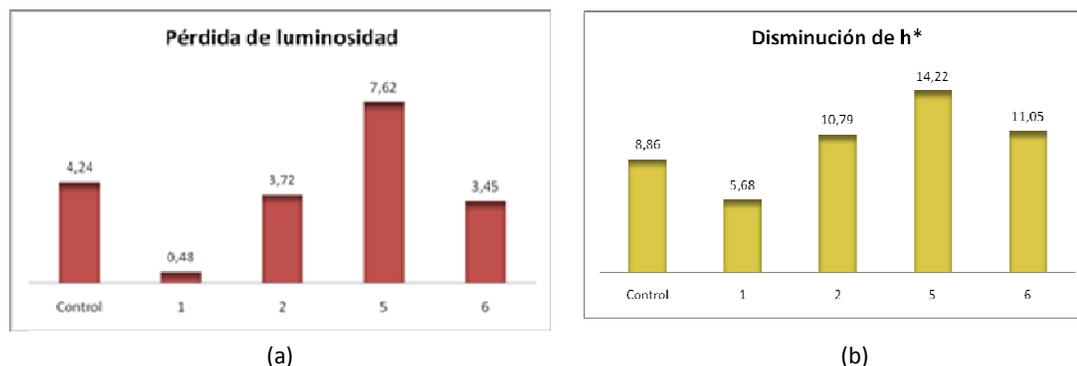


Figura 6. Valores de ΔL^* (a) y ΔHue (b) a tiempo cero y luego de una hora para el trozo de manzana control y los contactados con las sílices S1, S2, S5 y S6.

Los cuadrados de manzanas inicialmente tenían un color crema claro, representado por valores de L^* entre 77,75 y 81,86, valores de a^* entre -6,78 y -5,96 y valores de b^* entre 18,81 y 22,74. Se observó que el índice a^* en todos los casos muestra valores negativos (variando entre -6,78 y -2,18) e indicaría el color verde de la pulpa. Estos valores luego de 1 hora de ensayo se hacen menos negativos, por lo tanto, habría una disminución de la coloración verdosa con el tiempo. Muchos autores han reportado que una disminución en el valor de L^* y un aumento en el valor de a^* es indicativo del pardeamiento [8-10]. Por lo tanto, el cambio simultáneo que se obtuvo en ambos valores, L^* y a^* , podría ser un buen indicador del pardeamiento que sufrió la manzana con el tiempo. Según las variaciones de a^* y b^* , hay pequeños cambios en el valor de Hue luego de 1 hora. Los valores de Hue disminuyen a medida que las manzanas se oscurecen. Por ejemplo, en promedio del valor h^* fue inicialmente 107° y disminuyó a 97° luego de 1 hora, indicando que la superficie de las manzanas se volvieron más amarillas. Se observó también que la sílice S1, además de ser la que menor pérdida de luminosidad produjo, fue la que menos afectó el Hue (Figura 6b) y no varió el color de base de la manzana.

El valor de b^* parece no estar relacionado con la extensión del pardeamiento, en acuerdo con lo informado en la literatura [10]. Se debe dejar en claro que éstos sólo serían resultados preliminares, ya que para obtener resultados más significativos habría que realizar un estudio con más repeticiones.

CONCLUSIONES

Las características texturales de las sílices con APS y HMDS en su composición mostraron un marcado efecto de la adición de los mismos. El área superficial específica S_{BET} disminuye a medida que aumenta la cantidad de HMDS respecto a la sílice sin modificar y,

aumenta la mesoporosidad. Al aumentar la cantidad de APS las muestras no tienen S_{BET} medible, por su tendencia a formar una estructura tipo goma. En general, se obtuvieron sílices hidrofóbicas cuando en la síntesis se adiciona APS y HMDS como modificadores.

La titulación de los sitios ácidos de las sílices modificadas mostró una disminución abrupta de la acidez respecto a la sílice sin modificar. Al aumentar la cantidad de HMDS se estimó menor fuerza ácida inicial debido a las características hidrófobas del mismo. Por su parte, el aumento de la cantidad de APS condujo a un leve aumento de la fuerza ácida inicial, por presencia de algunos sitios hidrofílicos que aumentan la interacción. Asimismo, las sílices modificadas mostraron por SEM una morfología que varía respecto a la sílice sin modificar, y también varía con el aumento de la cantidad de los modificantes.

El análisis de las micrografías TEM mostró que el aumento del contenido de HMDS adicionado condujo a mantener la forma esférica de la sílice base, aumentando la formación de aglomeraciones y el tamaño de partícula primaria.

El estudio del color superficial mediante colorimetría, utilizando la escala CIE, mostró una pérdida de luminosidad de los trozos de pulpa de manzana, en contacto con las sílices modificadas, algo mayor que la correspondiente a la sílice base, que no contiene funcionalizantes orgánicos, aunque es del orden de la del control. Similar comportamiento se observó para el matiz, estimado mediante el ángulo Hue. Una adecuada selección del modificante y su concentración permite obtener sílices que podrían emplearse como cargas en films para empaquetamientos refrigerados, por ayudar a mantener la humedad de la pulpa de manzana.

REFERENCIAS

- [1] W.M.F. Jongen, Woodhead Publishing Press, CRC Press LLC, USA (2002).
- [2] C. Ye, Q. Kong, R. Wu, J. Hu, Z. Chen, A. Li, Mater. Lett. 64 (2010) 1720.
- [3] H.R. Bolin, A.E. Stafford, A.D. King Jr., C.C. Huxsoll, J. Food Sci. 42 (1977) 1319.
- [4] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [5] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, Langmuir 5 (1989) 872.
- [6] Y. Xu, D. Wu, Y.H. Sun, Z.H. Li, B.Z. Dong, Z.H. Wu, J. Non-Crystalline Solids 351 (2005) 258.
- [7] M. Jafarzadeh, I.A. Rahman, C.S. Sipaut, Ceramics International 36 (2010) 333
- [8] A. Monsalve-González, G.V. Barbosa-Cánovas, R.P. Cavalieri, A.J. McEvily, R. Iyengar, J. Food Sci. 58 (1993) 797.
- [9] P. Goupy, M.J. Amiot, F. Richard-Forget, F. Duprat, S. Aubert, J. Nicolas, J. Food Sci. 60 (1995) 497.
- [10] G.M. Sapers, F.W. Douglas Jr., J. Food Sci. 52 (1987) 1258.