

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**MODELAMENTO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE
ESTERILIZAÇÃO DE ALIMENTOS CONDUTIVOS
EM EMBALAGEM DE VIDRO**

Claudia Regina Gonçalves Pinho
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Marcelo Cristianini
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Campinas, SP

2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

P655m Pinho, Claudia Regina Gonçalves
Modelamento matemático do processo de esterilização
de alimentos condutivos em embalagem de vidro / Claudia
Regina Gonçalves Pinho. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Marcelo Cristianini
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Modelos matemáticos. 2.Esterilização. 3.Método de
elementos finitos. 4.Alimentos infantis. 5.Autoclaves.
I.Cristianini, Marcelo. II.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Cristianini
Orientador
FEA – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Pilar Rodriguez de Massaguer
FEA – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Fernanda Elizabeth Xidieh Murr
FEA – UNICAMP

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
FEA – UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcelo Cristianini pela orientação, incentivo, paciência e disponibilidade sempre que necessário.

À minha família pelo incentivo e apoio.

À professora Dr^a. Pilar Rodriguez de Massaguer pela valiosa colaboração.

Ao professor Dr. Satoshi Tobinaga pela orientação, receptividade e prontidão em ajudar.

À professora Dr^a. Fernanda Murr pelas sugestões à redação final da tese.

Ao aluno de Iniciação Científica Cezar Shin pelo interesse, comprometimento, paciência e inestimável ajuda em todas as fases do trabalho.

Aos técnicos, especialmente Ana Lourdes e José Roberto, pela colaboração.

À Andrea e ao Mark pela paciência, bom humor e auxílio sempre que necessário.

À Nestlé de São José do Rio Preto pela doação das amostras de alimento infantil.

Ao CENAPAD e ao pessoal do Centro de Informática da FEA pela ajuda com o ANSYS.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foi elaborado um modelo matemático do processo de transferência de calor durante a esterilização de um alimento condutivo infantil embalado em recipiente de vidro. O modelo tridimensional construído utilizando-se a técnica de elementos finitos para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor considerou as propriedades térmicas do alimento, do vidro, do *head space* e da tampa metálica separadamente e a temperatura inicial da amostra e o perfil real de temperatura da autoclave utilizada para o processo de esterilização foram as condições de contorno aplicadas. As propriedades térmicas do alimento, condutividade térmica, calor específico, densidade e difusividade térmica, foram determinadas experimentalmente. Os valores obtidos foram: 0,59 W/m°C, 3776 J/kg°C, 1024 kg/m³ e 1,54 x 10⁻⁷ m²/s, respectivamente. O valor do coeficiente convectivo de transferência de calor (h) foi calculado a partir de perfis tempo x Temperatura obtidos experimentalmente. O processamento térmico foi dividido em quatro partes: *come up*, aquecimento, início de resfriamento (10 primeiros minutos de resfriamento) e final de resfriamento, sendo calculado um valor de h para cada trecho. Uma vez calculados os valores de h, o modelo de distribuição de temperatura no interior da embalagem foi validado experimentalmente através da realização de ensaios a 121°C. Ao se realizar uma regressão linear entre os valores de temperatura fornecidos pelo modelo e aqueles obtidos experimentalmente os parâmetros estatísticos obtidos foram R² = 0,9925 e Inclinação = 1,0053, indicando que o mesmo foi capaz de prever de maneira satisfatória a distribuição de temperaturas no interior da amostra durante o processamento. Foram determinados os parâmetros D e z do *Bacillus stearothermophilus* em alimento infantil. Os resultados obtidos para o parâmetro D a 110, 115 e 121°C foram 32,67, 9,31 e 1,57 minutos, respectivamente. O valor de z encontrado foi de 8,32°C. A partir da distribuição de temperaturas no interior da embalagem fornecida pelo modelo, foi estimada a destruição térmica de microrganismos e de nutrientes do processo. O cálculo da destruição térmica de microrganismos foi feito através da determinação da Esterilização Média da

Massa. Foram realizados ensaios de validação do modelo de destruição microbiológica submetendo-se amostras inoculadas com *Bacillus stearothermophilus* a processamentos subletais a 110 e 115°C. O número de reduções decimais obtido em cada um dos processos foi confrontado com a destruição prevista pelo modelo, sendo que o modelo considerou os valores de D e z determinados experimentalmente. Nos processos a 115°C o desvio entre valores previstos e valores obtidos experimentalmente foi sempre inferior a 27% e naqueles realizados a 110°C este desvio foi sempre inferior a 12%. Foram realizadas ainda simulações de processos a 115 e 121°C variando-se a taxa de aquecimento da autoclave de 5 a 20°C/min e também de processos onde parte do valor de F_p foi obtida a 115 e parte a 121°C. Nestes processos o critério de parada foi o valor de F_p equivalente a uma redução de 6 ciclos do *Bacillus stearothermophilus* ter sido atingido. Verificou-se que quanto maior a porcentagem de F_p obtida a 121°C maior é a retenção de tiamina. Nas simulações de processos realizadas a 121°C a retenção média de tiamina foi de 48,71% e naquelas realizadas a 115°C esta retenção foi de 55,90%. Não foram observadas diferenças significativas na retenção de tiamina entre processos realizados a uma mesma temperatura porém com diferentes taxas de aquecimento da autoclave.

ABSTRACT

The aim of this work was to build a mathematical model of the heat transfer during the sterilization process of a conductive baby food packed in glass container. The 3dimensional model was built using the finite element technique. The model considered the thermal properties of food, glass, headspace and metal cap individually. The sample initial temperature and the retort real temperature profile were the boundary conditions applied. Thermal properties of food, thermal conductivity, specific heat, density and thermal diffusivity, were experimentally determined. The obtained values were: 0.59 W/m°C, 3776 J/kg°C, 1024 kg/m³ e 1.54 x 10⁻⁷ m²/s, respectively. The value of the heat transfer coefficient (h) was calculated from time-Temperature profiles obtained experimentally. The thermal process was divided into 4 parts: come up, heating, early cooling (10 first minutes) and final cooling and different values of h were calculated for each part. The heat transfer model of the sterilization process was experimentally validated through processes carried out in water at 121°C. The linear regression between temperature profiles generated by the model and the ones experimentally obtained showed that they were in good agreement ($R^2=0.9925$ and slope=1.0053), showing that the model was able to predict satisfactorily temperature distribution into the sample during sterilization process. Thermal death parameters, D and z, of *Bacillus stearothermophilus* in baby food were determined. The results obtained for D value were 32.67, 9.31 and 1.57 minutes at 110, 115 and 121°C, respectively. The z value obtained was 8.32°C. The mass average value was estimated and experimental processes were carried out at 110 and 115°C in order to validate the microbiological destruction model. At these processes, inoculated samples of baby food were submitted to sub lethal processes and the experimental microbiological destruction was determined and compared with the values estimated by the model. The results showed that for processes at 110°C the differences between experimental and predicted results were less than 12% and for those processes at 115°C this differences were less than 27%. Finally, two types of simulations set to achieve a F_p value of 9.42 minutes were done. The first group considering different

retort heating rates (5 to 20°C/min) at 115 and 121°C and the latter obtaining part of F_p value at 115°C and part at 121°C. The thiamine retention of each process was estimated and the results showed that the higher F_p percentage is obtained at 121°C, the better the process is. No significant differences were observed in thiamine retention in equivalent process considering different retort heating rates at the same temperature.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Processamento Térmico	6
3.2 Modelamento Matemático em Processos de Esterilização de Alimentos	7
3.3 Propriedades Térmicas	13
3.3.1 Condutividade Térmica	13
3.3.2 Calor Específico	14
3.3.3 Difusividade Térmica	15
3.4 Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor	15
3.5 O Método de Elementos Finitos	17
3.5.1 A Aplicação do Método de Elementos Finitos no Processamento Térmico de Alimentos	22
3.6 Utilização de Esporos Bacterianos no Monitoramento do Processamento Térmico de Alimentos	24
3.6.1 O <i>Bacillus stearothermophilus</i>	27
3.7 O Emprego de Perfis Variáveis de Temperatura no Processamento em Autoclaves	29
3.7.1 A Tiamina	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Fluxograma do trabalho realizado	35

4.2	Caracterização da Amostra.....	36
4.2.1	Análises de Composição Centesimal do Produto.....	36
4.2.2	Determinação da Carga Microbiana Inicial.....	37
4.2.3	Determinação das Propriedades Térmicas	37
4.2.3.1	Condutividade Térmica (k)	37
4.2.3.2	Calor Específico (c_p).....	39
4.2.3.3	Densidade (ρ)	40
4.2.3.4	Difusividade (α)	40
4.3	Equipamentos, Determinação de Parâmetros e Processos Realizados	42
4.3.1	Autoclave	42
4.3.2	Preparo das Amostras para o Processamento	43
4.3.3	Calibração dos Termopares	44
4.3.4	Estudo da Distribuição de Temperaturas na região da autoclave utilizada nos ensaios	44
4.3.5	Ensaio de Penetração de Calor nos Potes	46
4.3.6	Determinação do Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor	46
4.3.6.1	O método <i>sub problem approximation</i>	48
4.3.7	Determinação da Temperatura no Interior da Embalagem.....	50
4.3.8	Determinação dos Parâmetros D e z	51
4.3.9	Ensaio de Validação Microbiológica.....	53
4.4	Modelamento Matemático do Perfil de Temperatura no Interior da Embalagem.....	55
4.5	Cálculo da Esterilização Média da Massa.....	59
4.6	Otimização	60
4.6.1	Comparação de diferentes taxas de aquecimento da autoclave	61
4.6.2	Comparação de diferentes perfis de temperatura da autoclave	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	Caracterização da Amostra.....	64
5.1.1	Composição Centesimal	64
5.1.2	Carga Microbiana Inicial	64

5.1.3	Propriedades Térmicas	65
5.1.3.1	Condutividade Térmica (k)	65
5.1.3.2	Calor Específico (c_p).....	66
5.1.3.3	Densidade (ρ)	68
5.1.3.4	Difusividade (α)	68
5.2	Equipamentos, Determinação de Parâmetros e Processos Realizados	70
5.2.1	Estudo da Distribuição de Temperaturas na região da autoclave utilizada nos ensaios	70
5.2.2	Determinação dos Parâmetros de Penetração de Calor.....	73
5.2.3	Determinação do Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor ..	74
5.3	Determinação dos Parâmetros D e z	76
5.4	Modelamento Matemático do Perfil de Temperatura no Interior da Embalagem.....	81
5.4.1	Determinação da Malha de Elementos a ser utilizada	81
5.4.2	Comparação entre valores de h	82
5.4.3	Validação do Modelo de Temperatura	83
5.4.4	Validação do Modelo de Destruição Microbiológica.....	88
5.5	Otimização	93
5.5.1	Comparação de diferentes taxas de aquecimento da autoclave	93
5.5.2	Comparação de diferentes perfis de temperatura da autoclave	95
5.5.3	Avaliação da retenção de nutrientes por elemento	96
6	CONCLUSÃO	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	ANEXOS.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios de penetração de calor	46
Tabela 2 – Parâmetros empregados na realização do teste TDT	52
Tabela 3 – Malhas de Elementos utilizadas para comparação.....	58
Tabela 4 – Composição Centesimal de Alimento Infantil	64
Tabela 5 – Calor Específico da amostra.....	67
Tabela 6 – Difusividade Térmica de Alimento Infantil	69
Tabela 7 – Resultados da distribuição de temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave.....	71
Tabela 8 – Resultados obtidos na determinação dos parâmetros de penetração de calor.....	73
Tabela 9 – Difusividade em uma suspensão de bentonita 10%	75
Tabela 10 – Valores de h obtidos nas diferentes fases de processo.....	76
Tabela 11 – Resultados obtidos no teste TDT.....	77
Tabela 12 – Comparação entre parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelos modelos considerando-se diferentes malhas de elementos	82
Tabela 13 – Comparação entre parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelos modelos considerando 2h's e 4h's	83
Tabela 14 – Parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelo modelo.....	84
Tabela 15 – Resultados obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 110°C.....	90
Tabela 16 – Resultados obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 115°C.....	91
Tabela 17 – Comparação entre valores de F_p obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 110°C	92
Tabela 18 – Resultados obtidos nas simulações de diferentes taxas de aquecimento da autoclave (F_p constante de 9,42 minutos).....	93

Tabela 19 – Resultados obtidos nas simulações onde foi variada a % de F_p obtida a 115°C (F_p constante de 9,42 minutos)95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção Brasileira Anual de Alimentos Infantis.....	3
Figura 2 – Fluxograma do trabalho realizado.....	35
Figura 3 – Sonda Linear utilizada na medida da condutividade	38
Figura 4 – Sistema empregado na determinação de k.....	39
Figura 5 – Aparato utilizado na determinação da difusividade.....	41
Figura 6 – Esquema de distribuição dos potes no cesto da autoclave durante os ensaios	43
Figura 7 – Posicionamento dos termopares nos ensaios de distribuição de temperaturas na altura do cesto.....	45
Figura 8 – Esquema de distribuição das amostras nos ensaios durante os ensaios de validação do modelo de temperatura.....	50
Figura 9 – Esquema de distribuição das amostras nos ensaios de validação do modelo de destruição microbiológica	54
Figura 10 – Malha de 1170 elementos utilizada no modelo	56
Figura 11 – Elementos térmicos da biblioteca do software ANSYS	57
Figura 12 – Rampas utilizadas nas simulações	62
Figura 13 – Perfis variáveis de temperatura da autoclave utilizados	63
Figura 14 – Determinação do valor da condutividade térmica da amostra de Alimento Infantil.....	65
Figura 15 – Curva característica do Calor Específico de Alimento Infantil	67
Figura 16 – Curva característica da determinação da difusividade térmica	69
Figura 17 – Médias das Temperaturas por Posições no Ensaio 1 de Distribuição de Temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave	71
Figura 18 – Médias das Temperaturas por Posições no Ensaio 2 de Distribuição de Temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave	72
Figura 19 – Curva característica de ensaio de penetração de calor em Alimento Infantil.....	74

Figura 20 – Curva de sobreviventes do <i>Bacillus stearothermophilus</i> a 110°C.....	78
Figura 21 – Curva de sobreviventes do <i>Bacillus stearothermophilus</i> a 115°C.....	78
Figura 22 – Curva de sobreviventes do <i>Bacillus stearothermophilus</i> a 121°C.....	79
Figura 23 – Curva Fantasma da Destruição Térmica de <i>Bacillus stearothermophilus</i> em alimento infantil.....	79
Figura 24 – Exemplo de perfis de temperaturas (modelo e experimental).....	84
Figura 25 – Perfil de temperatura no interior da embalagem no final do <i>come up</i> (após 10 minutos de processo).....	85
Figura 26 – Perfil de temperatura no interior da embalagem no final do aquecimento (após 67 minutos de processo).....	86
Figura 27 – Perfil de temperatura no interior da embalagem após 10 minutos de resfriamento (77 minutos).....	86
Figura 28 – Perfil de temperatura no interior da embalagem ao final do processo (107 minutos).....	87
Figura 29 – Exemplo de processo de validação microbiológica a 110°C.....	88
Figura 30 – Exemplo de processo de validação microbiológica a 115°C.....	89
Figura 31 – Distribuição do Valor de Esterilização Média da Massa ao longo do processo de validação microbiológica a 110°C.....	89
Figura 32 – Distribuição do Valor de Esterilização Média da Massa ao longo do processo de validação microbiológica a 115°C.....	90
Figura 33 – Simulação de processo a 121°C com taxa de aquecimento da autoclave de 10°C/min.....	94
Figura 34 – Perfil de temperatura obtido na simulação em que 25% do F_p foi obtido a 115°C.....	96
Figura 35 – Distribuição da Porcentagem de Retenção de Tiamina durante o processo a 121°C com 10°C/min de taxa de aquecimento da autoclave.....	97
Figura 36 – Retenção percentual de tiamina por elementos.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS

ρ : densidade (kg / m^3)

α : difusividade térmica (m^2/s)

C: concentração final

C_0 : concentração inicial

c_p : calor específico (kg / m^3)

D: tempo de redução decimal (min), tempo necessário a uma temperatura T capaz de causar uma redução de 90% na população de microrganismos

D_r : tempo de redução decimal à temperatura de referência ($121,1^\circ\text{C}$)

DSC: calorimetria diferencial de varredura

F_p : tempo de processo equivalente em minutos a uma determinada temperatura de referência para um certo valor de z

F_0 : integral da letalidade em minutos a $121,1^\circ\text{C}$ ($z=10^\circ\text{C}$)

F_m : valor de esterilização média da massa (min)

f_c : inclinação da porção retilínea da curva de resfriamento (taxa de resfriamento, min)

f_h : inclinação da porção retilínea da curva de aquecimento (taxa de aquecimento, min)

h: coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{C}$)

hh_1 : coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{C}$) na fase de *come up*

hh_2 : coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{C}$) na fase de aquecimento

hc_1 : coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{C}$) no início da fase de resfriamento (10 primeiros minutos)

hc_2 : coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{C}$) no final da fase de resfriamento

j_c : fator de atraso da curva de resfriamento

j_h : fator de atraso da curva de aquecimento

k: condutividade térmica ($\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$)

MIG: “Mercury in Glass”- termômetro de referência

N: número de microrganismos sobreviventes

N_0 : número inicial de microrganismos

RTD: “resistance temperature detector” – detector de temperatura por resistência

T: temperatura (°C)

t: tempo

z: coeficiente térmico, diferença de temperatura capaz de causar uma mudança de 10 vezes no valor de D (°C).

1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, a necessidade de armazenar alimentos para a entressafra levou o homem a desenvolver técnicas para preservá-lo. Os anseios do homem moderno são bem mais complexos e, certamente, o advento das guerras e as mudanças no modo de vida da sociedade foram fatores determinantes para o aparecimento de novas técnicas e materiais utilizados na preservação de alimentos (CRISTIANINI, 1998).

O valor nutritivo, a qualidade, a segurança e a vida de prateleira são fatores extremamente importantes para os processadores de alimentos. Um dos maiores avanços nas técnicas de preservação de alimentos foi o processo de esterilização por calor, aplicado pela primeira vez por Nicholas Appert em 1810. Desde então, muitos avanços foram feitos nos procedimentos de esterilização por calor e hoje o enlatamento seguido de processamento térmico ainda é considerado o método mais efetivo de preservação de alimentos (GHANI et al., 1999).

Em um grande número de produtos a transferência de calor ocorre de maneira muito lenta, especialmente quando não existem correntes de convecção. Como consequência, para que o ponto frio do alimento atinja o valor de esterilização desejado, o mesmo é aquecido na autoclave de maneira muito mais intensa na periferia do que seria necessário para que a esterilidade comercial fosse atingida, resultando em perdas consideráveis de fatores de qualidade. Ocorrem alterações de cor, sabor, textura e os nutrientes mais termolábeis são destruídos por degradações químicas que são induzidas pelo tratamento térmico. Esta degradação reduz o valor nutritivo do produto, sendo que o cozimento doméstico também provoca perdas adicionais. Desta forma, o consumidor ingere apenas uma pequena fração dos nutrientes originalmente presentes no produto fresco. Além disso, as alterações organolépticas são tão grandes que freqüentemente o produto processado é totalmente diferente do produto fresco (EVERSON et al., 1964).

O objetivo da esterilização de alimentos enlatados é que o valor final da letalidade acumulada seja igual ao valor ótimo, sendo que este valor é diferente para cada alimento. Diferenças significativas, de até 100%, entre o valor desejado e o valor real de letalidade obtido foram citadas na literatura (NAVEH et al., 1983; GILL et al. 1989 apud RYNIECKI; JAYS, 1993). Caso a letalidade acumulada seja menor que o valor desejado, isto pode representar risco para a saúde do consumidor, já no superprocessamento, energia é desperdiçada e as características organolépticas e nutricionais do produto são prejudicadas uma vez que ocorre a degradação de vitaminas e pigmentos.

Os alimentos infantis, devido ao público a que se destinam, são os melhores exemplos de alimentos em que se faz necessário assegurar a estabilidade, maximizando a retenção de nutrientes.

Conforme pode ser observado na Figura 1, a produção brasileira de alimentos infantis dobrou na última década, sendo que entre 1999 e 2002 este crescimento foi de 12,27%. Em 2002 foram produzidas 4740 toneladas de alimentos infantis no Brasil e o país é o décimo quarto produtor mundial e o quarto da América Latina. O mercado brasileiro de alimentos infantis é dividido por duas marcas, a Nestlé, responsável por 80% da produção e a Gerber, responsável pelos 20% restantes. O crescimento projetado para a produção brasileira de 2002 a 2007 é de cerca de 25% (DATAMARK, 2003).

A retenção global de qualidade em alimentos que se aquecem por condução depende da história de distribuição de temperatura no interior do mesmo que é resultante do processamento térmico. Modelos de transferência de calor capazes de prever esta distribuição de temperaturas tornaram-se ferramentas bastante úteis no design e otimização de processos (PORNCHALOEMPONG et al., 2002).

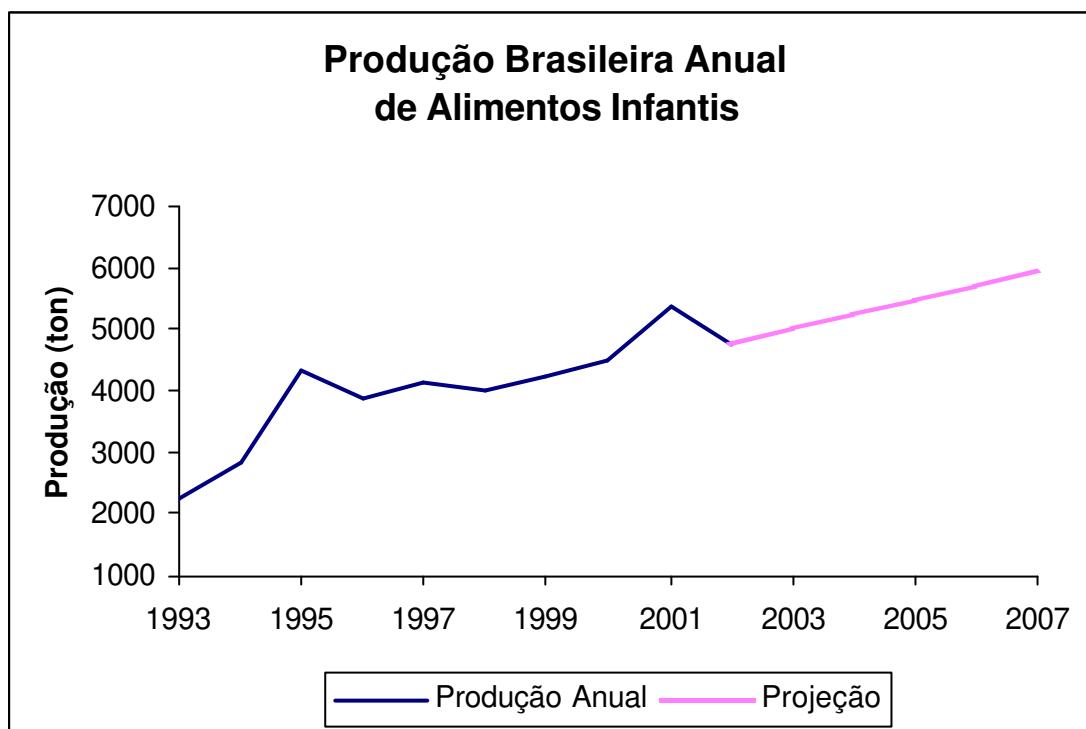


Figura 1 – Produção Brasileira Anual de Alimentos Infantis
Fonte: Datamark 2003

Com o advento da utilização de recursos computacionais nos mais diversos setores da indústria alimentícia, tornou-se realidade a implementação de estratégias para o controle automatizado de processos. Este controle visa a obtenção de produtos de qualidade uniforme, minimizando o trabalho de supervisão, o erro humano e o desperdício de energia, além de permitir a correção de desvios de processo em linha. O processamento térmico de alimentos não é uma exceção. Neste tipo de processo, as temperaturas do meio de aquecimento (água ou vapor) podem se desviar significativamente dos valores desejados durante a fase de aquecimento. Estes desvios podem representar um sério perigo à saúde pública devido ao subprocessamento do alimento ou desperdício de energia, de tempo e perda de qualidade devido ao sobreprocessamento do alimento. Para evitar riscos advindos destas flutuações de temperatura, os processadores de alimentos tendem a adotar temperaturas mais altas e processos mais longos que os especificados (DATTA; TEIXEIRA; MANSON, 1986).

Conforme citado por Ramaswamy, Campbell e Passey (1991), Berry (1979) reportou diferenças de até 14% na letalidade de processos a 121°C com desvios de temperatura de 0,5°C e Martens (1980) mostrou que a mesma variação na temperatura da autoclave em um processamento a 135°C poderia alterar em até 3 minutos a letalidade total do processo.

Os recursos computacionais permitem a implementação de um processo otimizado através da utilização de modelos matemáticos de modo que se obtenha a letalidade desejada dos microrganismos, porém com a menor perda de qualidade possível. A utilização de modelos matemáticos precisos e versáteis permite a otimização de processos pela combinação de diferentes binômios $T \times t$ e perfis de temperaturas de autoclaves, tornando-se ferramentas importantes no desenvolvimento de novos produtos e processos. Além de correções de processos em linha.

Existem vários trabalhos publicados apresentando modelos matemáticos que utilizam a técnica de elementos finitos para avaliar o processamento térmico de alimentos. Em alguns destes trabalhos foi realizada a validação experimental do modelo de distribuição de temperatura construído (NICOLAI et al., 1995; CRISTIANINI, 1998). Entretanto, com relação à validação microbiológica do modelo matemático elaborado, até o momento nada foi encontrado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Elaborar um modelo matemático pela técnica de Elementos Finitos para otimizar o processamento térmico de alimentos condutivos infantis em embalagem de vidro.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar os parâmetros D e z de *Bacillus stearothermophilus* em um alimento condutivo.
2. Determinar as propriedades térmicas: calor específico, condutividade, densidade e difusividade de um alimento condutivo.
3. Elaborar um modelo matemático para:
 - Descrever o perfil de temperatura em todo o volume, utilizando o método de elementos finitos, durante o processamento térmico de um alimento condutivo embalado em recipiente de vidro;
 - Calcular a destruição térmica de microrganismos e nutrientes baseado na distribuição de temperaturas no interior da embalagem;
 - Avaliar através de simulação o efeito de diferentes perfis de temperatura na destruição térmica de microrganismos e retenção de nutrientes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processamento Térmico

Apesar de todos os avanços ocorridos nas técnicas de preservação de alimentos, enlatamento, seguido de processamento térmico é ainda o método mais efetivo (GHANI et al., 1999). Warnok e Wills (1991) ao analisarem amostras de molho que foi entalado em meados do século XIX, verificaram que apesar dos esporos bacterianos terem sobrevivido por 130 anos, a pequena quantidade encontrada não representaria perigo à saúde do consumidor.

O objetivo de qualquer estudo a respeito da otimização do processamento de alimentos deve considerar os seguintes fatores: retenção de nutrientes, inativação enzimática e destruição de microrganismos, sem deixar de levar em conta fatores econômicos como produtividade e consumo de energia.

Comparando-se a velocidade de degradação de nutrientes com a de destruição dos microrganismos que causam deterioração nos alimentos, verifica-se que a retenção de nutrientes é favorecida por processos HTST (altas temperaturas por curtos períodos de tempo). Isto foi verificado experimentalmente para a retenção de tiamina em *baby food* (EVERSON et al., 1964).

Uma outra desvantagem do processamento térmico de alimentos é a modificação de pigmentos, resultando em alterações na cor original do mesmo. Neste caso, assim como na retenção de nutrientes, a cinética de primeira ordem das reações envolvidas favorece a utilização do processamento HTST para que sejam obtidos produtos com a mesma segurança microbiológica, porém com melhor qualidade (BUCKLE; EDWARDS, 1970).

Segundo Mulley, Stumbo e Hunting (1975), geralmente a eficiência do processamento térmico é medida utilizando-se critérios microbiológicos, porém existe o risco de ocorrer contaminação durante o processo de esterilização, comprometendo a avaliação da intensidade do tratamento térmico aplicado. Desta

forma, a retenção de nutrientes parece ser um índice mais adequado para se avaliar o processamento térmico aplicado.

Teixeira et al. (1969) desenvolveram um modelo capaz de simular adequadamente através do computador o processo de aquecimento de um cilindro finito sólido, de material condutivo e com propriedades térmicas constantes. Integrando no tempo e no espaço, o modelo é capaz de prever os efeitos em quaisquer condições de processo, utilizando o método matemático de diferenças finitas. Neste estudo, o modelo foi usado para simular o processamento térmico de um alimento enlatado para prever o nível de retenção de tiamina.

No caso de alimentos sólidos enlatados, como carne e peixe, o termoprocessamento normalmente é feito considerando-se a temperatura da autoclave constante para assegurar a esterilização do alimento com um determinado tempo de processo. A idéia de que uma melhora na qualidade poderia ser obtida com um processo onde a temperatura da autoclave variasse ao longo do tempo vinha até então sendo desconsiderada devido à dificuldade experimental e ao erro que estaria envolvido (TEIXEIRA; ZINSMEITER; ZAHRADNIK, 1975).

3.2 Modelamento Matemático em Processos de Esterilização de Alimentos

Entre as principais aplicações do modelamento matemático de transferência de calor em processamento de alimentos estão o desenho e a avaliação de processos destinados a produzir alimentos enlatados comercialmente estéreis. Estes processos consistem em aquecer os alimentos em autoclaves pressurizadas a uma temperatura constante por determinados períodos de tempo. Os processos são calculados com o intuito de garantirem a inativação bacteriana capaz de causar risco à saúde pública e assegurarem a possibilidade de deterioração a um mínimo determinado (CRISTIANINI, 1998).

Associado a cada processo térmico para a inativação de microrganismos existirá sempre uma degradação de nutrientes ou de qualquer outro fator de qualidade. Assim, extremo cuidado é necessário no cálculo do tempo e da temperatura de processos para se evitar tanto o sub como o superprocessamento. O modelo deve ser capaz de prever a temperatura do produto sujeito a variações de temperatura do processo, possibilitando assim o cálculo do valor de esterilização entregue ao mesmo.

Desde que Ball, em 1923, publicou seu primeiro modelo matemático para avaliar processos de esterilização de alimentos, muitos outros procedimentos têm sido publicados (HAYAKAWA, 1978).

Estes procedimentos são geralmente classificados em dois grupos:

- Grupo I: baseados na avaliação da letalidade no ponto frio do produto;
- Grupo II: baseados na avaliação da letalidade média da massa de todo o alimento contido na embalagem.

Os procedimentos do Grupo I são divididos em dois subgrupos: o Método Geral e o Método das Fórmulas. O Método Geral é geralmente mais preciso, pois normalmente utiliza medidas experimentais para o cálculo do valor de esterilização (HAYAKAWA, 1978). Os Métodos das Fórmulas permitem prever tempo e temperatura do produto durante o processamento. Eles são normalmente subdivididos em dois subgrupos: os baseados em fórmulas empíricas e aqueles baseados em fórmulas teóricas.

Os métodos baseados em fórmulas empíricas são os mais largamente utilizados, uma vez que são obtidos sem restrições quanto ao tipo de alimento, tamanho ou forma da embalagem (HAYAKAWA, 1978). No entanto, as correlações obtidas através destes métodos para descreverem os processos utilizam-se de dados experimentais bem definidos. Por isso, são chamados empíricos ou semi-empíricos. Esta característica não lhes permite muitas generalizações. Por outro lado, os métodos obtidos de fórmulas teóricas, ou

soluções analíticas, baseiam-se em princípios físicos de transferência de calor, permitindo soluções generalizadas para determinadas classes de problemas (PURI; ANANTHESWARAN, 1993).

Os métodos numéricos para resolução de equações diferenciais podem ser utilizados para resolver problemas mais realísticos e complexos de transferência de calor, como aqueles apresentados pela maioria dos processos de esterilização de alimentos. A idéia básica dos métodos numéricos é o processo de discretização, que reduz o problema físico contínuo, com um número infinito de incógnitas, a um problema discreto com um número finito de incógnitas que pode ser resolvido por computador. O desenvolvimento de um método confiável de análise do processamento térmico depende da escolha adequada do método numérico e da forma de converter os dados de tempo e temperatura em letalidade ou extensão da reação (WELT et al., 1997).

Existem dois métodos numéricos largamente utilizados para tratar problemas de transferência de calor por condução: o método das diferenças finitas e o método dos elementos finitos. No método de diferenças finitas desenvolvido no início da década de 40, as soluções são baseadas na aproximação da derivada em determinado ponto. Este método é limitado para casos em que o corpo apresenta uma geometria simples. O uso do método dos elementos finitos, uma técnica numérica poderosa para a resolução de equações diferenciais, tem aumentado desde sua introdução por Turner et al. (1956) na medida em que permitem a solução de problemas não lineares (NAVEH; KOPELMAN; PFLUG, 1983).

O efeito do processamento térmico sobre a qualidade de alimentos enlatados tem tido grande interesse por parte dos processadores de alimentos. O interesse da literatura científica nos últimos anos reflete a importância econômica e nutricional deste tipo de processo.

Conforme citado por Castillo, Barreiro e Salas (1980), a formulação de modelos matemáticos para prever a destruição de microrganismos e a perda de nutrientes foi feita no passado utilizando diferentes métodos.

Segundo Cristianini (1998), vários procedimentos gráficos e matemáticos foram propostos (STUMBO, 1949; GILLESPIE, 1953; STUMBO, 1953; STUMBO, 1973) para estimar a eficiência do processamento térmico na destruição de microrganismos viáveis, sendo que Ball e Olson (1957), Teixeira et al. (1969) e Hayakawa e Ball (1969) apresentaram métodos para estimar a degradação de nutrientes em alimentos em embalagens cilíndricas durante o termoprocessamento.

Vários estudos já foram feitos simulando em computador o termoprocessamento de alimentos para otimizar a retenção de nutrientes ao mesmo tempo em que a esterilidade desejada é garantida (TEIXEIRA et al., 1969; MANSON et al., 1970; OHLSSON, 1980; THIJISSEN e KOCHEN, 1980; NADKARNI e HATTON, 1985), mas somente poucos estudos comparam os valores previstos pelo modelo com resultados obtidos experimentalmente (JEN et al., 1971; TEIXEIRA et al. 1975 apud GHAZALA et al., 1989).

Castillo, Barreiro e Salas (1980) desenvolveram um modelo para prever a retenção de nutrientes através de um modelo de cinética de primeira ordem para a degradação térmica em alimentos processados em bolsas flexíveis através de condução térmica. A validação do modelo foi verificada experimentalmente e o modelo foi capaz de prever a temperatura no centro da embalagem ao final da fase de aquecimento bem como a retenção de nutrientes (90% de confiança).

Ramaswamy, Lo e Tung (1982) apresentam relações simples para prever valores de funções características. Baseado nestas relações, avaliações dos adimensionais de temperatura para várias combinações dos números de Fourier e Biot foram discutidas. Além disso, relações simplificadas para temperatura em qualquer local e também temperatura média da massa foram obtidas. Estas relações se aplicam a placas planas, cilindros finitos e infinitos e esferas.

Ghazala et al. (1989) elaboraram um modelo para condução de calor em alimentos para avaliar a retenção de ácido ascórbico e a ocorrência da reação de Maillard durante o termoprocessamento, através do uso de diferenças finitas. Os resultados mostraram boa correlação entre os resultados obtidos experimentalmente e a retenção de ácido ascórbico prevista pelo modelo matemático, sendo que o valor de R^2 de 0,94 foi considerado satisfatório pelos autores.

Simpson, Aris e Torres (1989) desenvolveram um modelo matemático utilizando diferenças finitas para esterilização de alimentos condutivos em embalagens ovais. A validação experimental realizada mostrou que o método prediz de maneira satisfatória os parâmetros temperatura e retenção de nutrientes, sendo que para os valores de temperatura o valor de R^2 obtido foi 0,9999 e para retenção de nutrientes o erro médio entre valores previstos e valores experimentais foi de 6,3%. Além disso, o programa desenvolvido pode ser modificado para aceitar variações na temperatura da autoclave, condições iniciais de temperatura não uniformes, mudanças nos parâmetros cinéticos e condições heterogêneas do meio.

Bhowmik e Shin (1991) construíram um modelo matemático para avaliar o processamento térmico de alimentos processados em recipientes de plástico cilíndricos. O modelo inclui o coeficiente convectivo de transferência de calor para os meios de aquecimento e resfriamento, difusividade térmica do plástico e do alimento e contato entre os mesmos, sendo que estes influenciam de maneira significativa o valor de esterilização entregue ao produto. As temperaturas estimadas pelo modelo no ponto frio obtiveram boa concordância com aquelas obtidas experimentalmente.

Tucker e Clark (1990) elaboraram um modelo matemático capaz de prever a temperatura no interior de produtos condutivos durante a fase de resfriamento baseado na técnica de diferenças finitas. Devido à contribuição para a letalidade ser significativa no início da fase de resfriamento, o modelamento matemático

desta fase do processamento deve ser feito de maneira adequada. Entretanto, esta contribuição em termos percentuais é variável e difícil de quantificar. A máxima diferença entre temperaturas previstas pelo modelo e aquelas obtidas experimentalmente foi de 2,5°C.

Erdogdu, Balaban e Chau (1998) construíram um modelo matemático utilizando a técnica de diferenças finitas capaz de prever a distribuição de temperatura no interior da amostra durante o cozimento de camarão. O modelo é capaz de considerar condutividade térmica, calor específico e densidade variáveis, além de variações nas dimensões da amostra devido ao encolhimento. Os valores de R^2 obtidos na regressão entre valores preditos pelo modelo e valores obtidos experimentalmente foram de 0,99 para medidas feitas no centro da amostra e 0,96 para pontos próximos à superfície da mesma.

Jaczynski e Park (2002) construíram e validaram um método interativo de predição da temperatura para surimi. O modelo é baseado nas cartas de Gurney-Lurie para condução de calor em uma placa infinita. Os dados de entrada do modelo são: temperatura de processo, tempo de processamento, temperatura inicial da amostra e espessura do produto. O modelo proposto apresentou boa correlação entre os valores preditos e os observados experimentalmente ($R^2 = 0,999$), sendo que a máxima diferença verificada foi de 1°C.

Pornchaloempong et al. (2002) elaboraram um modelo matemático utilizando a técnica de diferenças finitas para otimizar a retenção de qualidade em alimentos condutivos embalados em recipientes cônicos. O modelo assume: transferência de calor apenas por condução, alimento homogêneo e isotrópico, propriedades térmicas e físicas constantes com a temperatura, temperatura inicial do produto uniforme e o coeficiente de transferência de calor pode ser especificado ou assumido como infinito. As condições de processamento foram otimizadas através da simulação de processos térmicos equivalentes, isto é, processos em que um mesmo valor de letalidade é entregue ao produto e os valores de retenção global de qualidade em alimentos são calculados. Os perfis

porcentagem de retenção de qualidade x Temperatura de processamento obtidos para recipientes cônicos são bastante semelhantes àqueles reportados na literatura para formatos tradicionais de embalagem, tais como recipientes cilíndricos. Este fato confirma que os resultados obtidos para recipientes cônicos podem ser extrapolados para outros tipos de geometria, conforme esperado pelos autores.

3.3 Propriedades Térmicas

O avanço das técnicas computacionais tem possibilitado o uso de métodos matemáticos mais sofisticados para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor, onde o rigor na determinação das propriedades térmicas dos alimentos, das características geométricas das embalagens e dos coeficientes de transferência de calor torna-se fundamental para a obtenção de modelos mais exatos.

Assim sendo, as propriedades térmicas, condutividade, calor específico e difusividade térmica devem ser determinadas com extremo cuidado, já que disto dependerá a exatidão dos modelos matemáticos de temperatura obtidos.

3.3.1 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é a propriedade física de uma dada substância que está relacionada com a facilidade com a qual a energia térmica se propaga através dela devido a um gradiente de temperatura (INCROPERA, 1998).

No caso de alimentos com alto teor de umidade a condutividade é próxima à da água, já que esta propriedade depende basicamente da composição química, da estrutura física, da densidade, da temperatura e do teor de umidade dos alimentos.

Métodos empíricos de determinação da condutividade tem sido empregados e um grande número de dados para produtos alimentícios foi determinado por meio de equações. Estas expressões apresentam sérios inconvenientes, já que existem variações na composição química, estrutura interna e outros fatores que podem afetar as propriedades térmicas dos produtos e que não são computados. As equações são baseadas apenas na matéria seca e teor de umidade do material (PARK; MURR; SALVADEGO, 1997).

Existem diversas técnicas para determinação da condutividade térmica de alimentos. Dentre elas, um método transiente bastante utilizado é o da sonda linear. Esta metodologia consiste em aplicar na amostra uma quantidade de calor conhecida através de uma sonda e medir a variação de temperatura em intervalos de tempo conhecidos.

Wang e Kolbe (1990) utilizaram a metodologia da sonda linear para determinar a condutividade térmica de surimi. Park, Murr e Salvadego (1997) fizeram o mesmo para milho triturado. Cristianini (1998) apresenta uma comparação entre o método da sonda linear e uma metodologia que utiliza Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a determinação da condutividade térmica de atum em salmoura. Foi verificado que o método da sonda linear foi o método mais preciso.

3.3.2 Calor Específico

Calor específico é a quantidade de calor recebida ou cedida por unidade de massa de um produto necessária para fazer variar sua temperatura em uma unidade sem que haja mudança de estado físico (SINGH; HELDMAN, 1993).

Assim como a condutividade térmica, o calor específico de um alimento depende de fatores como composição, umidade, temperatura e pressão do mesmo. Singh e Heldman (1993) apresentam fórmulas para o cálculo do calor específico de alimentos baseadas em sua composição centesimal.

Segundo Mohesenin (1980), existem vários métodos para a determinação do calor específico em alimentos. Dentre estas metodologias, a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) tem sido bastante utilizada para este fim. São exemplos: Stapley, Gladden e Fryer (1997), Tocci e Mascheroni (1998), Cristianini (1998).

3.3.3 Difusividade Térmica

A difusividade térmica mede a capacidade do material conduzir energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la. Sendo assim, materiais com elevada difusividade térmica responderão mais rapidamente a mudanças do que materiais com difusividade térmica inferior (INCROPERA, 1998).

A difusividade térmica pode ser obtida através de uma correlação entre as demais propriedades térmicas, isto é, pela divisão da condutividade térmica pela capacidade calorífica. A capacidade calorífica mede a capacidade de um determinado material em armazenar energia térmica, sendo dada pelo produto da densidade pelo calor específico do material.

A difusividade térmica de um alimento pode também ser determinada experimentalmente. Uma metodologia utilizada é a da célula de Dickerson (DICKERSON, 1965). Esta metodologia, apesar de ser bastante antiga, continua sendo empregada na determinação da difusividade térmica por diversos autores, dentre eles Moura, Vitali e França (2001).

3.4 Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor

O coeficiente convectivo de transferência de calor (h) em geral é calculado através de correlações empíricas a partir de números adimensionais. Entretanto, esta forma de cálculo é restrita às condições em que estas correlações foram obtidas.

Este coeficiente existe na interface entre o meio de aquecimento e a amostra que está sendo aquecida (GEANKOPLIS, 1993), sendo um parâmetro bastante específico para cada sistema de aquecimento (TOLEDO, 1999 apud JACZYNSKI; PARK, 2002). Desta forma, para que o modelo de temperatura seja preciso, o valor de h deve ser determinado no sistema do qual se deseja construir o modelo de temperatura. Além disso, a comparação de coeficientes convectivos de transferência de calor obtidos a partir de sistemas diferentes pode ser equivocada (SU et al., 1999 apud JACZYNSKI; PARK, 2002). Fatores como geometria da superfície, propriedades do fluido, velocidade de escoamento, condições da camada limite e diferença de temperatura entre o meio de aquecimento e a amostra certamente contribuirão para erros no modelo de temperatura gerado caso o h não tenha sido determinado no próprio sistema (GEANKOPLIS, 1993).

Pelo fato do processamento térmico de embalagens de vidro ser realizado em autoclaves inundadas, o valor de h não deve ser assumido como sendo infinito, como ocorre no caso do processamento de latas metálicas aquecidas diretamente em vapor. Além disso, a influência da espessura da embalagem de vidro não pode ser desprezada (NAVEH; KOPELMAN; PFLUG, 1983). Por este motivo o valor de h não é igual ao valor do coeficiente global de transferência de calor (U).

Lebowitz e Bhowmik (1989) e Cristianini (1998) determinaram o coeficiente convectivo de transferência de calor durante o processamento térmico de bolsas flexíveis através de um método de otimização.

Varga e Oliveira (2000) determinaram o valor de h para latas experimentalmente. Utilizou-se a técnica de elementos finitos para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor. O perfil real de temperatura da autoclave e a temperatura inicial da amostra foram utilizados como condições de contorno. O coeficiente de transferência de calor (h) foi determinado a partir de perfis de temperatura obtidos experimentalmente de modo que a diferença entre

os valores de temperaturas experimentais e aqueles previstos pelo modelo em determinado ponto no interior do alimento fosse minimizada através da otimização da soma dos mínimos quadrados.

3.5 O Método de Elementos Finitos

O Método de Elementos Finitos surgiu no início dos anos 50 na indústria aeroespacial como método numérico para a resolução de equações diferenciais da física e da engenharia. O conceito fundamental do método é baseado no fato de que qualquer quantidade contínua, como por exemplo temperatura ou pressão, pode ser aproximada por um modelo discreto composto de uma série de funções contínuas definidas em um número finito de sub-domínios (SEGERLIND, 1976).

Resumidamente, o princípio matemático do método aplicado à resolução de problemas de transferência de calor pode ser descrito conforme a seguir.

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia térmica é conservada. Especificando isto para um volume de controle diferencial, temos:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \{v\}^T \{L\} T \right) + \{L\}^T \{q\} = \dot{Q} \quad (3.1)$$

onde:

ρ = densidade

c_p = calor específico

T = Temperatura ($T(x,y,z,t)$)

t = tempo

$$\{L\} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{Bmatrix} = \text{vetor operador}$$

$$\{v\} = \begin{Bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{Bmatrix} = \text{vetor velocidade}$$

$\{q\}$ = vetor de fluxo de calor

\dot{q} = taxa de geração de calor por unidade de volume

Sendo que $\{L\}^T$ e $\{L\}^T\{q\}$ podem também ser interpretadas como ∇T e $\nabla \cdot \{q\}$, respectivamente, onde ∇ representa o operador de gradiente e $\nabla \cdot$ representa o operador do divergente.

A Lei de Fourier é usada para relacionar o vetor de fluxo de calor a gradientes de temperatura:

$$\{q\} = -[D]\{L\}^T \quad (3.2)$$

onde:

$$[D] = \begin{bmatrix} K_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{bmatrix} = \text{matriz de condutividades}$$

K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} = condutividade do elemento nas direções x, y e z.

Combinando-se as Equações 3.1 e 3.2, obtém-se:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \{v\}^T \{L\} T \right) = \{L\}^T ([D] \{L\} T) + \dot{q} \quad (3.3)$$

Expandindo-se a Equação 3.3 para a sua forma mais familiar, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.4)$$

Três tipos de condições de contorno são consideradas:

1) ausência de resistência ao transporte na superfície S_1 :

$$T = T^* \quad (3.5)$$

2) fluxo de calor específico na superfície S_2 :

$$\{q\}^T \{\eta\} = -q^* \quad (3.6)$$

onde:

$\{\eta\}$ = vetor normal

q^* = fluxo de calor especificado

3) fluxo de calor na superfície S_3 :

$$\{q\}^T \{\eta\} = h_f (T_S - T_B) \quad (3.7)$$

onde:

h_f = coeficiente convectivo

T_S = temperatura na superfície

T_B = temperatura do meio

Combinando-se as Equações 3.2, 3.6 e 3.7:

$$\{v\}^T [D] \{L\} T = q^* \quad (3.8)$$

$$\{v\}^T [D] \{L\} T = h_f (T_B - T) \quad (3.9)$$

Multiplicando-se as Equações 3.3 e 3.4 por uma mudança virtual na Temperatura, integrando-se através do volume do elemento e combinando-se as Equações 3.8 e 3.9 com algumas manipulações, obtém-se:

$$\int_{vol} \left(\rho c_p \delta T \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \{v\}^T \{L\} T \right) + \{L\}^T (\delta T) ([D] \{L\} T) \right) d(vol) = \quad (3.10)$$

$$\int_{S_2} \delta T q^* d(S_2) + \int_{S_3} \delta T h_f (T_B - T) d(S_3) + \int_{vol} \delta T \ddot{q} d(vol)$$

onde:

$$\{L\}^T = \left[\frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \quad \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

q^* = fluxo de calor

h_f = coeficiente convectivo

T_B = temperatura do meio

\ddot{q} = calor gerado por unidade de volume

S_2 = superfície com aplicação de fluxo de calor

S_3 = superfície com aplicação de convecção

Quando uma das seguintes matrizes: calor específico, condutividade ou fluxo de calor são dependentes da temperatura tem-se um problema não linear e a equação que governa o fenômeno pode ser escrita da seguinte forma:

$$[C(T)]\{\dot{T}\} + [K(T)]\{T\} = \{Q(T)\} \quad (3.11)$$

Como na situação aqui analisada a condição de contorno 3 não existe, a Equação 3.11 acima passa a ser escrita como:

$$[C] \frac{\partial \{T\}}{\partial t} + [K] \{T\} - \{P\} = 0 \quad (3.12)$$

onde [C] e [K] são as matrizes quadradas dos coeficientes (calor específico e condutividade térmica), {P} é um vetor coluna dos valores conhecidos de temperatura e {T} é um vetor coluna das temperaturas desconhecidas. Sendo que a Equação 3.12 representa a forma matricial das equações dos elementos, ou seja, as equações diferenciais a partir das quais as temperaturas nos elementos podem ser calculadas.

Maiores detalhes a respeito das transformações matemáticas descritas bem como sobre o mecanismo de resolução das equações podem ser encontradas no Manual *Ansys Theory Reference*.

Cristianini (1998) cita como principais vantagens do Método de Elementos Finitos:

- método pode ser aplicado a corpos compostos de vários materiais, uma vez que as propriedades de cada elemento podem ser variadas;
- pode ser aplicado a corpos de superfícies irregulares, tanto pela aproximação do contorno por segmentos de linhas como empregando elementos com superfícies curvas;
- tamanho dos elementos pode ser variado. Isto permite o uso de malhas mais finas em regiões onde ocorram gradientes mais ou menos elevados;
- superfícies descontínuas podem ser facilmente resolvidas;
- método é bastante adequado para problemas não lineares;
- combinações de condições de contorno variadas são facilmente manuseadas.

Como desvantagem, Puri e Anawtheswaran (1993) mencionam a complexidade matemática do método quando comparado com as equações do método de diferenças finitas, o que acaba por requerer maior tempo e memórias durante a execução em computadores.

A grande desvantagem do método é a enorme quantidade de cálculos envolvidos, o que torna difícil a execução manual do mesmo, exigindo o emprego de programas de computador, mesmo para pequenos problemas.

3.5.1 A Aplicação do Método de Elementos Finitos no Processamento Térmico de Alimentos

O interesse da literatura científica no uso do Método de Elementos Finitos voltado para o processamento de alimentos tem aumentado nos últimos anos. Os alimentos formam sistemas complexos apresentando formas irregulares, propriedades freqüentemente anisotrópicas e não uniformes, tornando o modelamento matemático um desafio difícil. O método tem se tornado uma ferramenta analítica muito importante, uma vez que, muitas das simplificações e considerações normalmente adotadas com relação às propriedades físicas dos alimentos podem ser eliminadas com o seu uso.

Naveh, Kopelman e Pflug (1983) demonstraram aplicações do método dos elementos finitos para a solução de problemas existentes na área do termoprocessamento. Os autores construíram um modelo matemático para avaliar o processamento térmico de um alimento infantil em recipientes de vidro. A transferência de calor em regime transiente em recipientes de vidro não pode ser tratada analiticamente. Isto ocorre devido à geometria dos recipientes e ao fato de que as paredes do vidro têm massa significativa quando comparado com o produto, apresentando propriedades térmicas diferentes.

A flexibilidade desta ferramenta permite a simulação de condições que ocorrem durante o sistema de produção. O acesso a computadores de alta

velocidade de processamento certamente deve levar a uma utilização cada vez maior deste método.

Nicolai et al. (1995) elaboraram um modelo matemático utilizando a técnica de elementos finitos capaz de estimar a distribuição de temperatura durante o processamento térmico de lasanha. Os resultados obtidos a partir de simulações com uma malha bidimensional e com uma malha de apenas uma dimensão não diferiram significativamente, bem como aqueles obtidos considerando-se propriedades térmicas lineares ou não lineares. As temperaturas previstas em vários pontos da amostra apresentaram boa concordância com aquelas obtidas experimentalmente. Foi mostrado que a dependência da temperatura das propriedades termofísicas tem pouca influência na temperatura na região próxima ao centro da lasanha.

Zhou et al. (1995) construíram um modelo matemático tridimensional utilizando o método de elementos finitos para prever a distribuição de temperaturas e de umidade em alimentos durante o aquecimento em microondas. O modelo de temperatura foi validado utilizando-se cilindros de batatas. Segundo os autores, os valores de temperaturas previstos pelo modelo apresentaram boa concordância com os obtidos experimentalmente, sendo que a máxima diferença verificada foi de 8,1°C após 60 segundos de aquecimento.

Califano e Zaritzky (1997) propuseram uma forma modificada para o método de elementos finitos para simular o congelamento e descongelamento em sistemas irregulares bidimensionais. Ao comparar os tempos de congelamento obtidos experimentalmente com aqueles previstos pelo método, foi verificado que a eficiência deste é a mesma que aquela que seria obtida caso fosse utilizado o método de elementos finitos sem modificação.

Cristianini (1998) estudou a distribuição de temperaturas durante o processo de esterilização de atum em bolsa flexível. Quatro modelos matemáticos de transferência de calor foram testados (soluções analíticas, fórmulas empíricas e elementos finitos bidimensional e tridimensional) para avaliar o perfil de

temperaturas no centro das bolsas, sendo que o método de elementos finitos tridimensional foi o que estatisticamente melhor representou os dados obtidos experimentalmente, tanto no aquecimento como no resfriamento. Desta forma, a utilização de um modelo tridimensional de elementos finitos mostrou ser uma ferramenta bastante útil para estudar a distribuição de temperaturas por todo o sólido. Este fato tem grande importância tecnológica uma vez que possibilitará estudar de maneira mais detalhada todas as alterações provocadas pelo calor nos alimentos processados de vários tipos, formas e tamanhos de embalagens.

Varga, Oliveira e Oliveira (2000) avaliaram a influência da variabilidade dos seguintes fatores de processamento: temperatura inicial, tempo de aquecimento, volume do *head space* e coeficiente externo de transferência de calor, na distribuição do valor de esterilização entregue ao produto (F_p) em autoclaves descontínuas através de modelagem matemática. Trezentas combinações diferentes foram geradas a partir da distribuição normal dos valores de cada um dos fatores, seguindo o método de Monte Carlo. A temperatura da autoclave foi considerada a mesma para todos os casos e o valor de F_p no centro geométrico das embalagens de diferentes dimensões foi calculado através da resolução das equações diferenciais de transferência de calor utilizando-se a técnica de elementos finitos. Verificou-se que na faixa de valores avaliada o tempo de aquecimento e o coeficiente externo de transferência de calor têm maior impacto na distribuição do valor de F_p e que o volume do *head space* tem um impacto desprezível, sendo que seu efeito é maior em latas de tamanho pequeno (211 x 109 e 307 x 113). Entretanto, variações no volume *head space* podem levar a deslocamento do ponto frio.

3.6 Utilização de Esporos Bacterianos no Monitoramento do Processamento Térmico de Alimentos

Na área de processamento de alimentos deve-se conhecer o alvo do processamento térmico para que possa então ser desenhado o tratamento térmico

a ser empregado. Para alimentos de baixa acidez ($\text{pH} > 4,5$ e $a_w > 0,85$) *Clostridium botulinum* é o organismo esporulado, patogênico, termo-resistente que representa maior risco; sendo assim, sua destruição é o requerimento mínimo da esterilização através de tratamento térmico. Entretanto, existem microrganismos esporulados, termo-resistentes, que se não forem destruídos durante o processamento podem deteriorar o alimento durante a estocagem. Este é o caso do *Bacillus stearothermophilus*. A recomendação para preservação contra microrganismos esporulados termófilos para produtos estocados a temperaturas acima de 30°C é que seja aplicado um PUNE (Probabilidade de Unidades Não Estéreis) da ordem de 10^{-6} , ou seja, uma unidade não estéril por milhão de unidades produzidas (CAMARGO, 1995).

Os esporos bacterianos entram nas indústrias de enlatados pela contaminação das matérias-primas com solo, água, em alimentos *in natura* e ingredientes como temperos, açúcar, amido e farinha. Populações bacterianas podem crescer a partir do momento em que houver condições apropriadas. Por exemplo, se o equipamento no qual a linha de enlatados é operada apresentar crescimento de termófilos (com temperatura por volta de 43 a 75°C), este pode ser um foco para o desenvolvimento de uma população excessiva de bactérias tipo *flat sour* (ITO, 1981).

Para descrever matematicamente o processo de destruição das células bacterianas é necessário que sejam obtidos alguns parâmetros. O valor D (tempo de redução decimal) é o tempo necessário para que a população bacteriana seja reduzida a 10 % da população inicial, ou seja, é o tempo para que ocorra a redução de um ciclo logarítmico na população bacteriana. O valor z (coeficiente térmico) é o número de graus requeridos para que o valor D atravesse um ciclo logarítmico, isto é, para diminuir o valor D a 10% do seu valor (STUMBO, 1973).

O valor F_p é o valor de esterilização requerido (em min) e corresponde à integral da letalidade ao longo do tempo. Este equivale ao tempo total de

processo, a uma temperatura fixa, para que se atinja a destruição de microrganismos desejada.

Stumbo (1973) cita vários métodos que podem ser utilizados para a determinação dos parâmetros D e z, são eles: o tubo TDT, a lata TDT, o termoresistômetro, o frasco de 3 bocas e o tubo capilar. Cada método é mais adequado para um determinado tipo de microrganismo. No caso de esporos altamente termorresistentes a metodologia mais indicada é a dos tubos TDT.

O uso de microrganismos indicadores para validar biologicamente processos térmicos de esterilização apresenta-se como uma forma bastante útil de assegurar a aplicação dos processos desenhados. Para tanto, devem ser selecionados microrganismos que possam atender às condições a serem validadas. A seleção dos microrganismos indicadores também é feita com base em seu valor D (tempo de redução decimal), de modo que a partir de uma população inicial conhecida e considerando-se o valor de esterilização desenhado no processo, a população final de microrganismos seja de nível mensurável, ou seja, o processo térmico de validação microbiológica deve ser subletal (CAMARGO, 1995).

Segundo Pflug (1990), as características que justificam o uso de esporos como indicadores de esterilização são sua:

- estabilidade: que é superior a das células vegetativas, já que as propriedades dos organismos indicadores devem se manter constantes durante a propagação de subcultura para subcultura e durante a estocagem;
- habilidade em responder às pequenas variações no ambiente: os esporos respondem quantitativamente às variações físicas, e são sensíveis a um grande número de condições ambientais além da temperatura, como por exemplo: presença de substâncias químicas no ambiente, pH do substrato, disponibilidade de água, dentre outros fatores. Quando se deseja medir o

efeito de determinado fator que afeta a sobrevivência dos esporos, os demais devem ser mantidos constantes;

- facilidade de manuseio e produção de culturas;
- resistência: o alto nível de resistência à destruição por agentes físicos e químicos apresentada pelos esporos está diretamente relacionada com as características estruturais e químicas da sua capa e da camada protetora.

A resistência aos agentes esterilizantes dos esporos utilizados como indicadores biológicos deve, obrigatoriamente, ser maior do que a resistência dos organismos contaminantes do item a ser esterilizado, quer sejam estas células vegetativas ou esporos, ou seja, os organismos indicadores devem reagir de forma mais lenta ao agente letal que a carga contaminante (CAMARGO,1995).

Bellara et al. (2000) elaboraram um modelo matemático de transferência de calor utilizando a técnica de diferenças finitas. Após a validação do modelo de temperatura, foi feita a validação microbiológica do modelo através da imobilização de *Salmonella typhimurium* e *Brochothrix thermosphacta* em blocos cilíndricos de ágar. Os blocos cilíndricos foram submetidos a aquecimento por condução através da imersão dos mesmos em um banho com água. Verificou-se que os resultados obtidos experimentalmente e aqueles apontados pelo modelo apresentaram diferenças inferiores a 4,0%, o que foi considerado bastante satisfatório pelos autores, demonstrando a utilidade da técnica.

3.6.1 O *Bacillus stearothermophilus*

Existem indicações da existência do *B. stearothermophilus* desde o início da história dos alimentos enlatados, mas *B. stearothermophilus* só foi nomeado por Donk (1920), que publicou um artigo com as características de cultivo e resistência térmica deste microrganismo isolado de milho enlatado deteriorado (NAKAZATO, 2000).

O *B. stearothermophilus* é um bastonete Gram positivo (SNEATH, 1986), com 0,6-1,0 µm por 2,0-3,5 µm, apresentando motilidade por flagelos peritríqueos. Possui esporângios entumecidos e esporos maduros ovais terminais ou subterminais com 1,0-2,0 µm a 1,5-2,2 µm. Não é patogênico, mas é de difícil destruição seja por calor ou por agentes químicos (ITO, 1981).

A temperatura ótima de crescimento do *B. stearothermophilus* é 55°C, com temperatura máxima na faixa de 65 a 75°C e temperatura mínima entre 37 e 45°C, sendo que este microrganismo nunca cresce abaixo de 30°C (ITO, 1981).

A característica que mais distingue *B. stearothermophilus* das demais espécies de *Bacillus* além da capacidade de crescimento a 65°C, é a tolerância limitada a ácidos (SNEATH, 1986).

A patogenicidade dos esporos do *B. stearothermophilus* foi testada por diversos autores e concluiu-se que este não é patogênico para o homem e para os animais e não produz toxinas (ITO, 1981).

O *B. stearothermophilus* é a espécie tipo dos microrganismos termófilos aeróbios facultativos formadores de esporos, causadores da deterioração *flat sour* de alimentos enlatados de baixa acidez, como milho, ervilha, aspargo, etc. Estes microrganismos fermentam carboidratos com a produção de cadeias curtas de ácidos graxos que acidificam o produto, mas não produzem gás suficiente para modificar a aparência da lata (ITO, 1981).

No entanto, somente *B. stearothermophilus* e *B. coagulans* (deteriorados de alimentos ácidos) são considerados verdadeiros *flat sour*. *B. subtilis*, *B. brevis* e *B. circulans* também crescem a esta temperatura, podendo produzir ácido em meio de Dextrose Triptona Agar e até serem chamados de *flat sour*. Entretanto, estes microrganismos não são deterioradores em potencial devido à falta de resistência térmica dos esporos (ITO, 1981).

Os esporos do *B. stearothermophilus* são extremamente termorresistentes. A resistência é afetada tanto pelas condições de crescimento da bactéria como

pelo meio em que os esporos são aquecidos. Como os esporos de *B. stearothermophilus* são muito utilizados no monitoramento de processos de esterilização, é de extrema importância o bom conhecimento da resistência térmica destes. Nakazato (2000) apresenta uma ampla revisão sobre a determinação dos parâmetros térmicos do *B. stearothermophilus* em diversos alimentos. Pode-se verificar que na literatura os valores de $D_{121^{\circ}\text{C}}$ do *B. stearothermophilus* encontrados por diversos autores são bastante variáveis, obtendo-se valores de 0,6 min até 5,0 min dependendo da variedade e do alimento onde o valor foi determinado.

3.7 O Emprego de Perfis Variáveis de Temperatura no Processamento em Autoclaves

Apesar de ser uma técnica bastante madura de preservação de alimentos, a esterilização térmica de alimentos continua a evoluir. O emprego de perfis variáveis de temperatura de autoclaves tem recebido atenção especial dos processadores de alimentos e tem mostrado potencial para aprimorar tanto economicamente quanto em termos de qualidade o processamento de alguns produtos enlatados, especialmente aqueles que se aquecem por condução (DURANCE, 1997).

Os perfis variáveis de temperatura da autoclave são alternativas bastante úteis quando se deseja otimizar a qualidade superficial do produto a ser processado. Nestes perfis, a temperatura da autoclave é função do tempo e teoricamente existem infinitas possibilidades de processos (DURANCE, 1997).

Produtos condutivos termicamente processados submetidos à letalidade adequada inevitavelmente recebem cozimento superficial excessivo. As alterações superficiais que são mais sensíveis a mudanças de temperatura (valores pequenos de z) são beneficiadas pelo aumento gradual da temperatura da autoclave, sendo, portanto, bastante melhoradas com o emprego de perfis

variáveis de temperatura de autoclave. Ou seja, quanto mais sensível à temperatura for o alimento enlatado, maiores serão os benefícios do emprego de perfis variáveis de temperatura (DURANCE; DOU; MAZZA, 1997).

A otimização de processos requer o desenvolvimento de um modelo matemático, além da formulação adequada das funções objetivas e restrições (EVANS, 1982).

O problema de otimização tendo como função objetiva a retenção global de um nutriente consiste basicamente em encontrar o perfil de temperatura externa, ao qual um sistema de volume e temperatura inicial específicos deva ser submetido, de forma que depois de um determinado tempo de processo total, a retenção de nutriente ou outro fator de qualidade seja atingido ao mesmo tempo em que os requerimentos microbiológicos sejam observados. Como tempo de processo total também é uma variável pré-fixada este é um problema de controle ótimo com tempo total fixo (TERRA, 2000).

Teixeira, Zinsmeister e Zahradnik (1975) foram os primeiros a avaliar possíveis vantagens da aplicação de perfis variáveis de temperatura no processamento térmico de alimentos em autoclaves.

Banga et al. (1991) estudaram a influência da utilização de perfil variável de temperatura de autoclave na qualidade global da amostra e concluíram que neste caso não existem vantagens significativas quando comparado com perfis de temperatura constante de autoclave. Por outro lado, quando um perfil variável de temperatura da autoclave é aplicado, a qualidade superficial pode ser melhorada significativamente.

Merino, Simpson e Torres (1993) avaliaram os efeitos do emprego de perfis variáveis de temperatura de autoclave no processamento de latas cilíndricas no tempo de processamento, consumo de energia e retenção de qualidade. O modelo desenvolvido utilizava equações de transferência de calor por condução em embalagens cilíndricas, cinética de inativação bacteriana de primeira ordem,

cinética de perdas de qualidade de primeira ordem e um balanço de energia transiente para estimar o consumo de vapor de cada processo. A técnica do Método Complexo (BEVERIDGE, 1970) foi utilizada. Para um dado processo (F_0 e retenção de qualidade fixos) o uso do balanço de energia transiente no modelo permitiu a identificação de perfis tempo – Temperatura que reduzem o consumo de energia, tempo total de processo ou ambos. Através da análise de vários exemplos foi possível verificar que o emprego de perfis variáveis de temperatura de autoclaves pode reduzir o tempo de processo de 18 a 55 minutos e a capacidade de produção da planta pode ser aumentada de 20 a 50%, dependendo das especificações do processo.

Noronha et al. (1993) otimizaram a retenção de qualidade superficial durante o processamento térmico de alimentos condutivos utilizando perfis de temperatura de autoclave variáveis. Os autores utilizaram um algoritmo de otimização que considerava a maximização da qualidade superficial e minimizava o tempo de processamento. Quando o objetivo foi maximizar a retenção de qualidade superficial, um aumento de cerca de 20% foi verificado com o emprego de perfis variáveis de temperatura. Quando a função objetiva foi a minimização do tempo de processamento, uma redução de até 45% foi verificada considerando-se a mesma retenção de qualidade do processo com temperatura da autoclave constante considerado na comparação. Entretanto, estes resultados não devem ser generalizados e, segundo os autores, cada caso deve ser avaliado individualmente.

Noronha et al. (1996a) otimizaram mais de um fator de qualidade simultaneamente. Neste caso a função objetiva, isto é, a função a ser otimizada, foi formulada em termos da maximização da retenção de todos os fatores a serem considerados ao invés de considerar a minimização do *cook-value* (valor correspondente à letalidade válido para degradação sensorial, onde $T_R=100^\circ\text{C}$ e $z_c=20-40^\circ\text{C}$) como é feito normalmente.

Noronha et al. (1996b) apresentam uma fórmula empírica que visa permitir uma generalização do uso de perfis variáveis de temperatura otimizados. Segundo os autores, o uso da equação proposta possibilita uma redução substancial no esforço necessário para o cálculo do perfil variável ótimo. De modo geral, pode-se dizer que os perfis de temperatura variáveis ótimos dividem-se em 3 fases:

- 1) fase inicial de aquecimento lento, aproximadamente linear, da temperatura inicial da autoclave até a temperatura máxima de processo;
- 2) período relativamente curto próximo a temperatura máxima;
- 3) resfriamento rápido do meio de aquecimento.

Os autores observaram que pequenas variações em torno do perfil de temperatura variável ótimo calculado não levam a reduções drásticas na retenção de qualidade superficial esperada. Além disso, foi verificado que o uso de perfis variáveis de temperatura permitem uma redução significativa no valor de *cook-value* (22%) ou no tempo de processamento (26%) sem a redução da qualidade que ocorre quando se utilizam perfis de temperatura constante de autoclave, que são muito mais longos.

Durance, Dou e Mazza (1997) utilizaram a técnica de diferenças finitas para construir um modelo da transferência de calor por condução em salmão enlatado. Perfis variáveis de temperatura de autoclave foram aplicados com o objetivo de minimizar a perda de qualidade superficial, a degradação de tiamina ou minimizar o tempo de processo mantendo o mesmo F_0 aplicado ao produto. Comparando-se o melhor perfil de temperatura constante da autoclave com o melhor perfil de temperatura variável obtidos, verificou-se que o perfil variável é significativamente melhor, já que o tempo de processo foi reduzido de 64 para 54 minutos para um mesmo valor de F_0 e qualidade superficial. As perdas de tiamina foram reduzidas de 19,6% para 16,8% com o emprego de perfis de temperatura de autoclave variáveis.

Terra (2000) ao avaliar através de simulação o efeito de perfis variáveis de temperatura em autoclaves no processamento de embalagens institucionais contendo cubos de carne em caldo, verificou que o emprego de perfis variáveis de temperatura reduz em cerca de 26,3% o tempo de processamento, significando 20% de aumento da capacidade de enlatamento da indústria. As simulações mostraram ainda ser possível aumentar em 5,8% a retenção de tiamina e reduzir em 2,5% a textura remanescente em relação à máxima retenção possível do processo com temperatura de aquecimento constante, dentro das condições de tempo e temperatura utilizadas. Concluiu-se então que as vantagens econômicas do emprego de perfis variáveis de temperatura de autoclave são mais significativas do que os benefícios em termos de retenção de nutrientes e fatores de qualidade.

3.7.1 A Tiamina

A tiamina (vitamina B₁) é extremamente termolábil, sendo comumente utilizada como índice de retenção de fatores de qualidade resultantes do tratamento térmico (FELICIOTTI; ESSELEN, 1957). Além disso, a tiamina é um importante nutriente para os seres humanos, visto que provoca uma doença conhecida como beribéri (TERRA, 2000).

Para se prever as perdas de tiamina durante o processamento térmico, parâmetros cinéticos, constantes de velocidade e energia de ativação precisam ser conhecidos. A literatura apresenta uma série de trabalhos em que os autores determinaram os parâmetros cinéticos da tiamina em diversos alimentos (FELICIOTTI; ESSELEN, 1957; THIJSSSEN; KERKHOF; LIEFKENS, 1978; TERRA, 1991).

Teixeira et al. (1969) ao desenvolverem um modelo matemático utilizando a técnica de diferenças finitas, capaz de prever a retenção de nutrientes, verificaram que os melhores resultados em termos de retenção de tiamina são obtidos quando

se realizam processamentos na faixa de temperatura próxima a dos processos convencionais, isto é, em torno de 121°C.

Pornchaloempong et al. (2002) ao avaliarem através de simulação a retenção de tiamina em processos térmicos equivalentes ($F_p = 3$ min) na faixa de 93 a 150°C, verificaram que a maior retenção desta vitamina ocorreu entre 115 e 120°C, ficando em torno de 70%.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Fluxograma do trabalho realizado

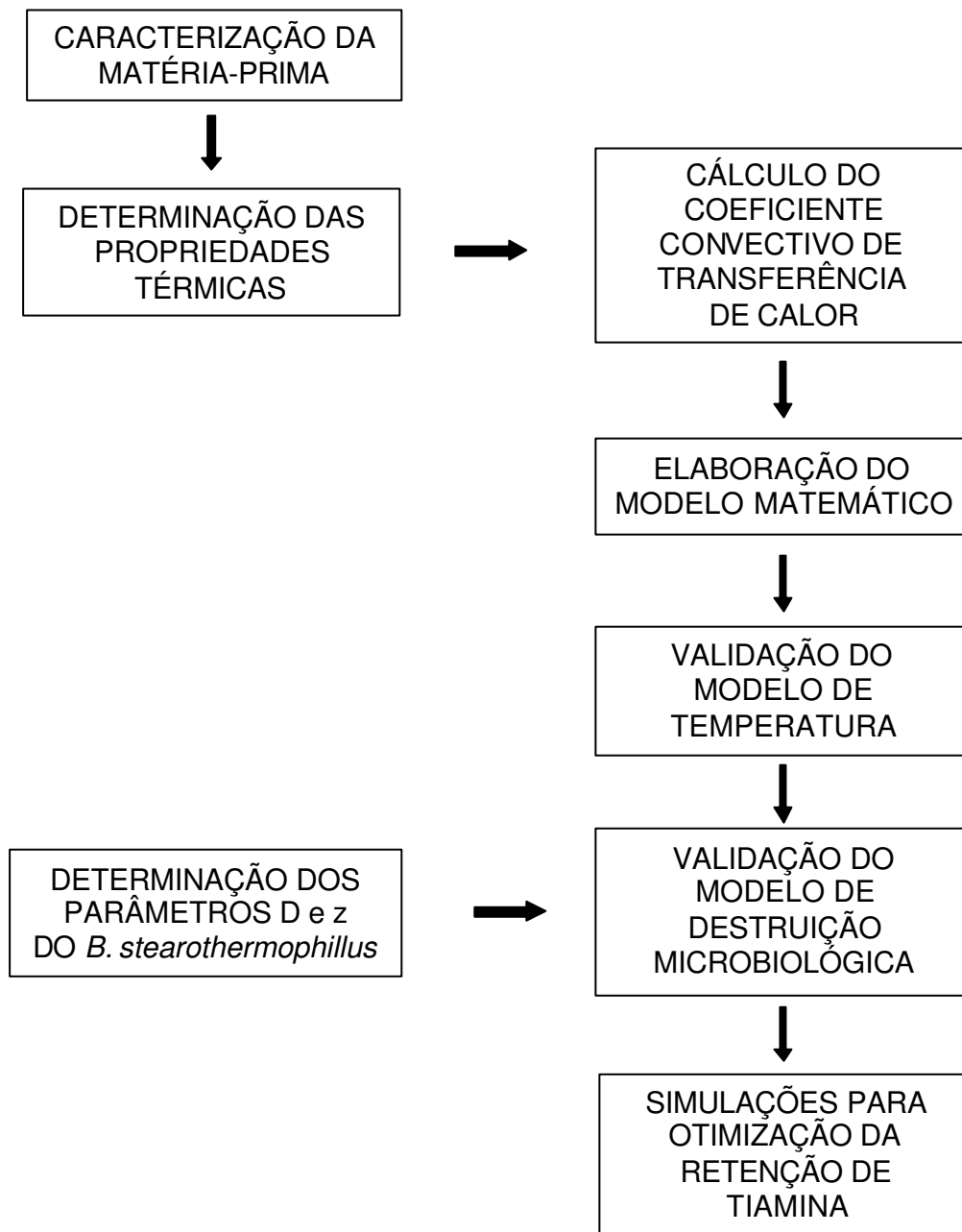


Figura 2 – Fluxograma do trabalho realizado

4.2 Caracterização da Amostra

O produto utilizado na realização de todos os experimentos da tese foi um alimento infantil salgado, a base de carne com legumes variados (cenoura e batata), proveniente de um único lote, fornecido pela Nestlé (São José do Rio Pardo, SP).

O processo de produção industrial do mesmo consiste na mistura dos ingredientes em um tacho de preparação de inox, com camisa de vapor e agitador com raspador. Os ingredientes permanecem no tacho a 80°C por cerca de 20 minutos. Neste ponto o alimento doado para a realização dos experimentos foi retirado e congelado. Caso seguisse o processo normal de fabricação, do tacho, o alimento seria bombeado para a enchedora, envasado e autoclavado.

No laboratório as amostras foram mantidas congeladas a -18°C e descongeladas antes da realização de cada experimento.

As embalagens utilizadas foram potes de vidro de aproximadamente 120 mL. Estas embalagens, características de alimentos infantis, são fabricadas pela Cisper (São Paulo, SP) e as tampas metálicas utilizadas são fabricadas pela White Cap (USA).

4.2.1 Análises de Composição Centesimal do Produto

As amostras foram caracterizadas através das seguintes análises de composição centesimal:

- Nitrogênio total / proteínas (AOAC, 1975);
- Lipídeos Totais (BLIGH; DYER, 1959);
- Carboidratos Totais (HODGE; HOFREITER, 1962);
- Cinzas (LESS, 1979);
- Umidade (AACC, 1983).

4.2.2 Determinação da Carga Microbiana Inicial

Foram realizadas contagens em placa da carga total de mesófilos (VANDERZANT; SPLITTSTOESSER, 1992) e da carga total de termófilos (VANDERZANT; SPLITTSTOESSER, 1992) na amostra antes do processamento.

4.2.3 Determinação das Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas foram determinadas utilizando-se a amostra previamente descongelada. A faixa de temperatura utilizada foi definida em função das limitações das metodologias empregadas na determinação de cada uma das propriedades térmicas.

4.2.3.1 Condutividade Térmica (k)

A condutividade térmica foi determinada utilizando-se o método transiente da sonda linear (SWEAT; HAUGH, 1974).

O método consiste em inserir na amostra uma sonda no interior da qual existe um termopar e um fio de constantan. Este fio, ao ser percorrido por uma corrente elétrica, produz calor a uma razão constante e a temperatura em um determinado ponto do material é medida pelo termopar.

Conhecendo-se a temperatura (T), o tempo (t) e a potência da fonte (Q), a condutividade térmica pode ser determinada através da Equação 4.1:

$$T_2 - T_1 = \frac{Q}{4 p k} \ln(t_2 / t_1) \quad (4.1)$$

Esta teoria baseia-se na relação entre a condutividade térmica e a elevação da temperatura em um meio infinito homogêneo devido à fonte linear de aquecimento de potência constante (PARK; MURR; SALVADEGO, 1997).

Utilizou-se o equipamento KD2 (Decagon, Instrumentation for Soil Physics, Pullman, WA), cujo comprimento da agulha é de 6 cm e o diâmetro 0,9 mm.

Quando o processo de medição é iniciado, o aparelho aguarda cerca de 90 segundos para que a temperatura da amostra se estabilize, então a sonda é percorrida por uma corrente elétrica de aproximadamente 40 mA enquanto a temperatura é lida a cada segundo por um período de 30 segundos. Ao final das leituras a condutividade é calculada a partir dos dados tempo x Temperatura adquiridos. O resultado é fornecido em 2 minutos. A faixa de temperatura empregada nas determinações foi de 20 a 40°C, faixa recomendada pelo fabricante do equipamento.

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da sonda utilizada e na Figura 4 pode ser verificado o sistema de medição empregado. A amostra foi colocada em um tubo de plástico de centrífuga de 50 mL e o mesmo foi fixado em um suporte com garras para que permanecesse imóvel durante as medições. Tomou-se o cuidado de não comprimir a amostra bem como de não permitir a presença de ar, fatores que poderiam interferir nos resultados obtidos. O sistema de medidas foi calibrado com gel de ágar 0,5% (p/p) e glicerina conforme citado por Wang e Kolbe (1990).

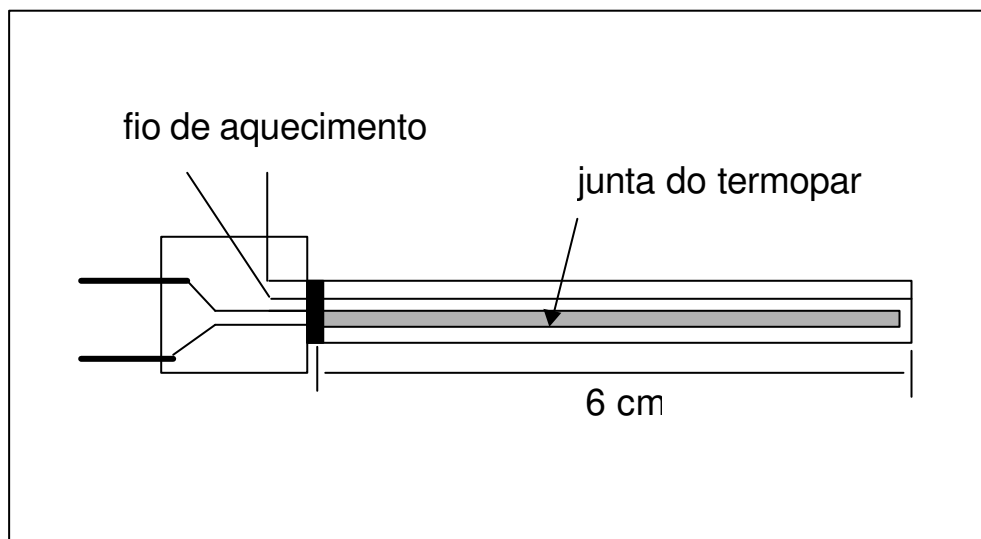


Figura 3 – Sonda Linear utilizada na medida da condutividade

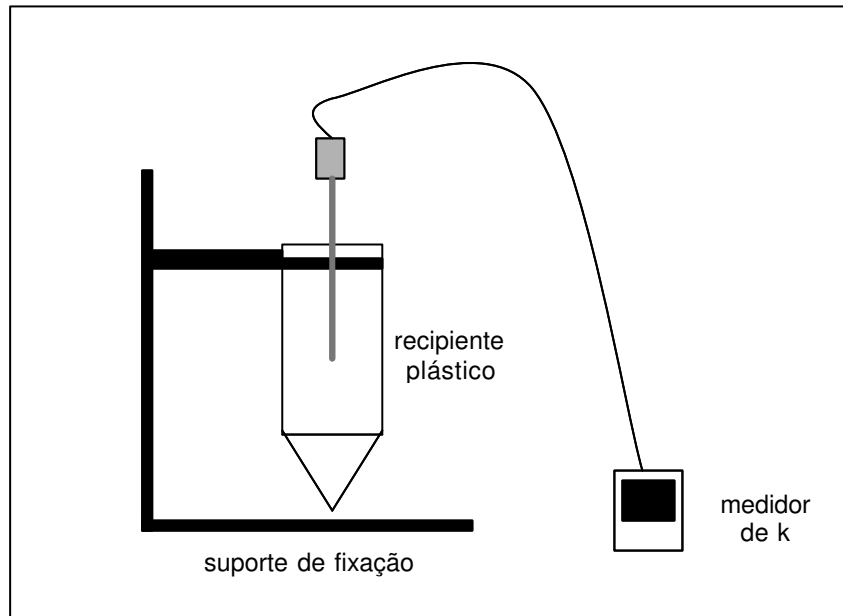


Figura 4 – Sistema empregado na determinação de k

4.2.3.2 Calor Específico (c_p)

O calor específico da amostra de alimento infantil foi determinado através de Calorimetria Diferencial de Varredura. O aparelho utilizado foi um Calorímetro Diferencial de Varredura MDSC TA 2920 TA Instruments do Laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

As amostras foram descongeladas e armazenadas em geladeira até o momento das análises.

As determinações foram realizadas em triplicata, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min, na faixa de 25 a 60°C (CRISTIANINI, 1998). O fato de não ser possível ultrapassar 60°C se explica pela elevação da pressão interna que ocorre na cápsula onde a amostra é colocada. Em cada cápsula foram depositadas cerca de 10 mg de amostra e a mesma foi lacrada. Temperaturas superiores a 60°C poderiam provocar problemas na vedação da cápsula, comprometendo os resultados obtidos. Antes das determinações, a calibração do

equipamento para temperatura foi realizada com Índio e confirmada com Azobenzol e para Calor Específico a calibração foi feita com água. As condições utilizadas para a calibração do equipamento foram as mesmas utilizadas durante os ensaios. A razão entre o valor obtido a partir de equações teóricas e aqueles obtidos experimentalmente para o calor específico da água forneceu o valor de k_p , que foi o fator de correção aplicado nos valores que foram obtidos para a amostra.

4.2.3.3 Densidade (ρ)

A densidade foi determinada através de picnometria. Um volume conhecido da amostra foi pesado em um recipiente de acrílico cilíndrico de cerca de 9,5 mL de volume. O volume exato do recipiente foi previamente determinado, calibrando-se com água. A amostra era colocada no interior do recipiente tomando-se o cuidado de não comprimi-la e nem permitir a presença de ar no interior da mesma.

4.2.3.4 Difusividade (α)

A difusividade térmica tanto da amostra de alimento infantil como da suspensão de bentonita empregada na determinação do coeficiente convectivo de transferência de calor foi determinada utilizando-se a célula de Dickerson (DICKERSON, 1965) do Laboratório de Medidas Físicas da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

A célula é constituída por um tubo de liga metálica de 5,0 cm de diâmetro e 29,5 cm de altura, com dois termopares acoplados, um no centro geométrico e outro na parede da célula, também na altura do centro. Esta célula foi preenchida com a amostra, tomando-se o cuidado de não comprimi-la e nem permitir que existam espaços vazios contendo ar no interior da mesma, o que poderia interferir nos resultados obtidos. A célula foi colocada em um banho com água a temperatura ambiente. Após ocorrer o equilíbrio entre a temperatura da amostra e a do banho, era iniciado o aquecimento a uma taxa de aproximadamente

0,6°C/min. O banho possuía um agitador de modo a garantir a uniformidade da temperatura do mesmo e o aquecimento foi realizado até que a temperatura do banho atingisse aproximadamente 90°C. O aparato empregado na determinação da difusividade encontra-se na Figura 5.

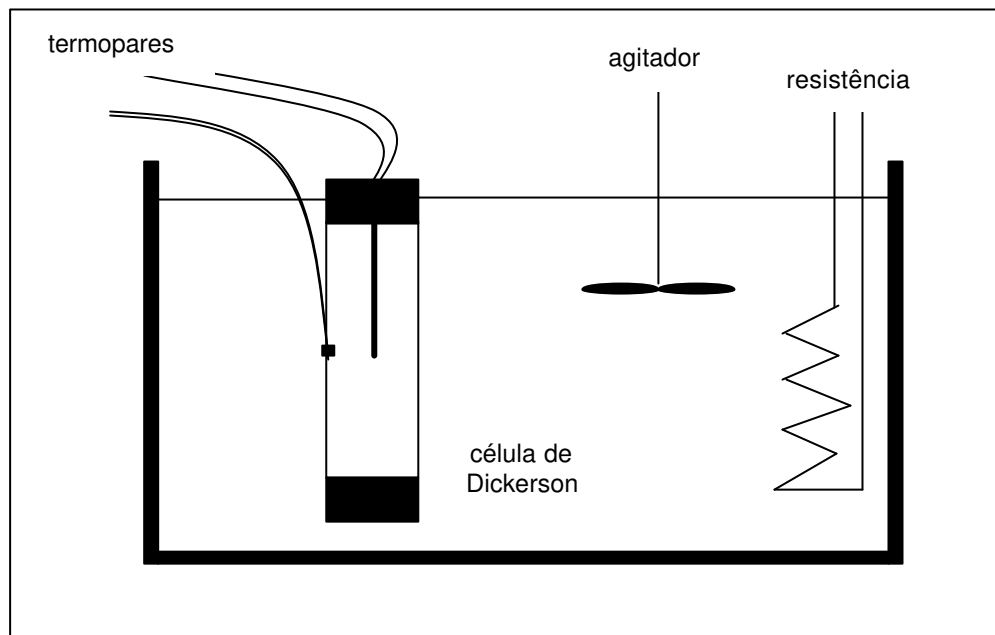


Figura 5 – Aparato utilizado na determinação da difusividade

A difusividade térmica foi calculada considerando-se a porção do gráfico em que as temperaturas interna e da parede são retas paralelas. A equação utilizada foi a Equação 4.2 abaixo:

$$a = \frac{AR^2}{4(T_{\text{ext}} - T_{\text{int}})} \quad (4.2)$$

onde:

R = raio da célula (m)

T_{int} = temperatura interna (°C)

T_{ext} = temperatura da parede da célula (°C)

A = taxa de aquecimento do banho, calculada através da Equação 4.3:

$$A = \frac{T_{\text{ext}}(t_2) - T_{\text{ext}}(t_1)}{(t_2) - (t_1)} \quad (4.3)$$

sendo $T_{\text{ext}}(t_1)$ e $T_{\text{ext}}(t_2)$ as temperaturas nos instantes de tempo 1 e 2, início e fim da região onde as retas são paralelas, respectivamente.

Desta forma, obtém-se a difusividade média na faixa de temperatura considerada, ou seja, no intervalo de temperatura onde as retas obtidas são paralelas.

A difusividade térmica de um material pode também ser obtida através da equação 4.4:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (4.4)$$

Neste trabalho, optou-se por determinar experimentalmente o valor da difusividade, além dos valores da condutividade térmica, da densidade e do calor específico para que pudesse ser feita uma comparação entre os valores obtidos e verificada a concordância entre eles.

4.3 Equipamentos, Determinação de Parâmetros e Processos Realizados

4.3.1 Autoclave

As amostras foram processadas em uma autoclave vertical estacionária descontínua da marca Dixie localizada na planta piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Esta autoclave apresenta um cesto com 0,62 m de raio e 0,84 m de altura, posicionado a 0,40 m do fundo da autoclave.

As amostras foram processadas a 110, 115 e 121°C com sobrepressão de ar de 20 psi, cuidado este requerido no processamento de embalagens de vidro. Os processamentos foram realizados com a autoclave inundada, com o nível de água cerca de 15 cm acima do nível dos potes, conforme recomendação do Manual do FDA (1991).

Todos os ensaios foram realizados com a autoclave carregada com 9 potes posicionados na altura do cesto, conforme pode ser verificado na Figura 6.

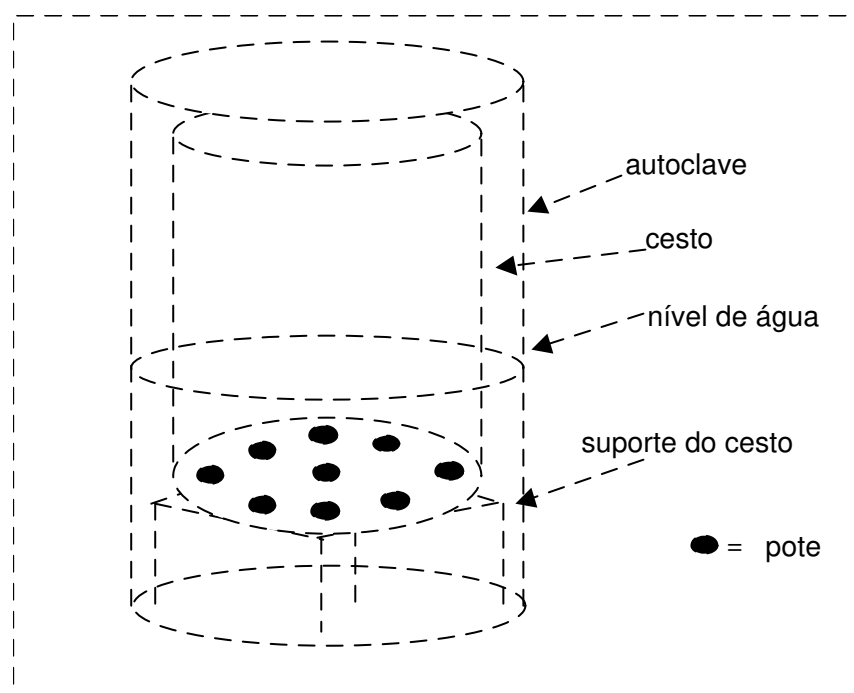


Figura 6 – Esquema de distribuição dos potes no cesto da autoclave durante os ensaios

4.3.2 Preparo das Amostras para o Processamento

Cada pote foi preenchido com aproximadamente 110 g do produto, resultando em um *head space* de cerca de 1,0 cm de altura, quantidade semelhante à utilizada na indústria. Como não se dispunha de recravadeira, as tampas foram colocadas em banho de água fervente por cerca de 15 minutos para que o vedante amolecasse. As tampas foram colocadas nos potes através da

aplicação de uma força vertical. Para garantir o fechamento total dos mesmos, utilizou-se o silicone Rhodiastic 303 (Rhodia Silicones, Paulínia, SP), o qual é recomendado para a faixa de -50°C a 150°C.

Durante os processamentos foram utilizados suportes construídos com arame para garantir o fechamento dos potes e evitar vazamentos.

Em todos os ensaios descritos a seguir os potes foram pesados antes e após a realização dos mesmos e só foram considerados os dados daquelas amostras cuja variação de peso foi inferior a 1,0 g.

4.3.3 Calibração dos Termopares

Foram utilizados termopares agulha tipo T de 1 7/8" (4,7 cm) de comprimento e 1/16" de espessura (Ecklund Custom Thermocouples, USA) conectados por conectores C-10 e fios de extensão de cobre-constantan da marca Omega (TT-T30). Estes termopares foram conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer onde os mesmos ficaram armazenados.

Os termopares foram calibrados na faixa de 60 a 130°C, variando-se a temperatura de 5 em 5 graus, em um banho digital Cole-Parmer® Polystat® com precisão de $\pm 0,01^\circ\text{C}$ contendo etilenoglicol. Utilizou-se como temperatura de referência para a calibração a temperatura do RTD do banho e após a estabilização de cada temperatura foram tomadas 20 medidas.

As equações de calibração foram obtidas através de regressão linear, utilizando-se o software Microsoft Excel.

4.3.4 Estudo da Distribuição de Temperaturas na região da autoclave utilizada nos ensaios

Os ensaios de distribuição de temperaturas foram realizados com o objetivo de avaliar a homogeneidade da distribuição de temperaturas na altura do cesto da

autoclave (a 40 cm do fundo). Para tanto, foram utilizados 7 termopares tipo T (Omega TT-T30), um localizado próximo à entrada de vapor, outro próximo ao nicho do termômetro MIG e os demais distribuídos na altura do cesto, nas posições mostradas na Figura 7.

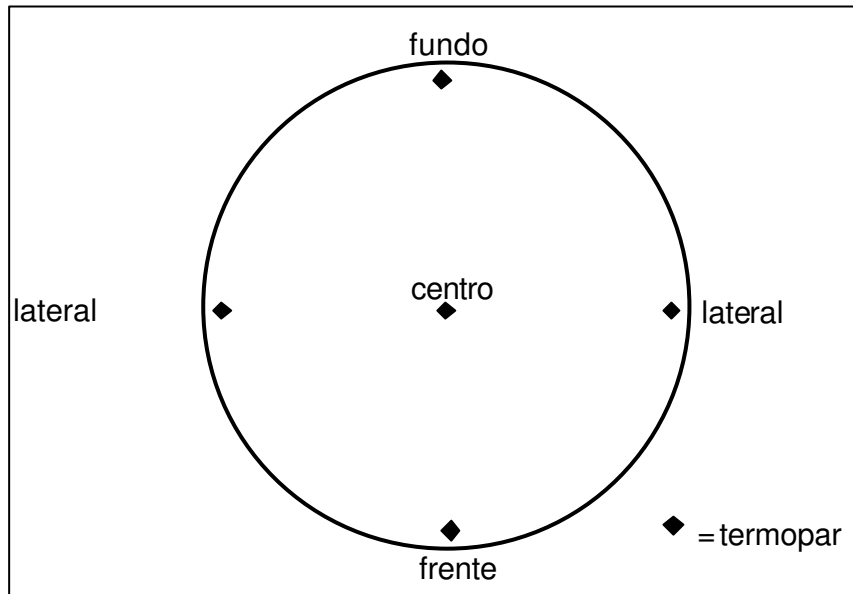


Figura 7 – Posicionamento dos termopares nos ensaios de distribuição de temperaturas na altura do cesto

Foram realizados dois ensaios a 121°C, onde as temperaturas foram adquiridas a cada 15 segundos, durante 30 minutos após a temperatura da autoclave ter se estabilizado. Os dados foram adquiridos por um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer onde os mesmos ficaram armazenados.

Para estes ensaios a autoclave foi carregada com 9 embalagens contendo uma suspensão de bentonita 10% para simular um alimento condutivo.

Os dados foram analisados estatisticamente por tempo e por posição, conforme as determinações do NFPA (National Food Processor's Association, Washington, DC, 1985) citadas por Ramaswamy, Campbell e Passey (1991).

4.3.5 Ensaios de Penetração de Calor nos Potes

As temperaturas no centro de cada um dos potes foram medidas utilizando-se termopares flexíveis (Omega TT-T30) introduzidos nos mesmos utilizando-se dispositivos apropriados (Stuffing Box). A temperatura do meio de aquecimento também foi medida utilizando-se 2 termopares flexíveis tipo T (Omega TT-T30), posicionados na região próxima aos potes. Estes termopares foram conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer onde os mesmos foram armazenados.

Os potes foram preparados conforme descrito em 4.2.2 e foram realizados 2 ensaios a 121°C, com 5 amostras em cada um deles, a fim de se obter uma média dos parâmetros.

Os parâmetros de penetração de calor relativos à fase de aquecimento foram calculados utilizando-se o software Thermo 1.0 desenvolvido em linguagem Visual Basic no Laboratório de Carnes e Processos.

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios de penetração de calor

PARÂMETROS DE PROCESSO	ENSAIO 1	ENSAIO 2
Temperatura Inicial do Produto (°C)	25,8	29,0
Temperatura Média de Processo (°C)	121,6	121,5
Tempo de Subida (<i>come up time</i>) (min)	11,0	9,0
Tempo de Aquecimento (min)	53,0	51,0

4.3.6 Determinação do Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor

O Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor (h) foi determinado através da realização de 5 ensaios a 121°C. Em cada um destes ensaios foram processadas 2 embalagens contendo uma suspensão de bentonita 10% (além de outras 7 embalagens com a finalidade de atuarem como carga da autoclave, totalizando sempre 9 potes).

A difusividade térmica da suspensão de bentonita foi determinada utilizando-se a célula de Dickerson (DICKERSON, 1965).

As temperaturas no interior dos potes foram medidas utilizando-se termopares agulha tipo T de 1 7/8" (4,7 cm) de comprimento e 1/16" de espessura (Ecklund Custom Thermocouples, USA) conectados por conectores C-10 e fios de extensão de cobre-constantan da marca Omega (TT-T30). A temperatura do meio de aquecimento foi medida utilizando-se 2 termopares flexíveis tipo T (Omega TT-T30), posicionados na região próxima aos potes. Estes termopares foram conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer onde os mesmos foram armazenados.

O h foi calculado através de uma subrotina de otimização do software ANSYS 5.7 (Swanson Analysis Systems, Inc.), o qual utiliza a técnica de elementos finitos para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor.

Para o cálculo de h , o processamento térmico foi dividido em 4 partes, sendo elas: *come up*, aquecimento, início do resfriamento (que correspondia aos 10 primeiros minutos do processo de resfriamento) e final de resfriamento (BROWMIK; SHIN, 1991). Obtendo-se então valores de h para cada uma destas fases. O resfriamento foi dividido em 2 partes, já que durante os 10 primeiros minutos da fase de resfriamento o nível de água da autoclave está subindo, após este período o nível se mantém constante e a quantidade de água que está entrando na autoclave é a mesma que está saindo.

A concordância entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles fornecidos pelo modelo matemático de temperatura construído utilizando-se os valores de h obtidos a partir da divisão do processamento térmico em 4 fases foi comparada com os valores de temperatura obtidos dividindo-se o processamento térmico em apenas duas fases, aquecimento e resfriamento.

A sub rotina de cálculo de h elaborada utiliza a técnica de otimização *sub problem approximation* explicada no item 4.3.6.1 disponível no software ANSYS.

4.3.6.1 O método *sub problem approximation*

Este método pode ser descrito como método de ordem zero, onde são requeridos apenas os valores das variáveis dependentes e não suas derivadas. Os dois conceitos básicos envolvidos são: o uso de aproximações para as funções objetivas e variáveis dependentes e a conversão de um problema restringido (*constrained problem*) em um problema não restringido (*unconstrained problem*).

Inicialmente, o programa estabelece uma relação entre a função objetiva e as variáveis a serem otimizadas através do ajuste da curva. Isto é feito calculando-se a função objetiva para vários valores da variável a ser otimizada e fazendo-se um ajuste de mínimos quadrados entre os dados. A curva resultante é chamada de aproximação. Cada *looping* da otimização gera um novo dado e a aproximação da função objetiva é atualizada. Esta é a aproximação que é otimizada, ao invés da função objetiva real. As variáveis dependentes são tratadas da mesma forma, uma aproximação é gerada para cada variável dependente e atualizada a cada *looping*.

A conversão de um problema restringido em um problema não restringido, ou seja, um problema onde existem restrições para os valores que as variáveis podem assumir para um problema onde elas não existem também é feita por esta técnica de otimização. Na formulação do problema, os limites impostos à variável a ser otimizada fazem com que o problema de otimização seja do tipo restringido. O ANSYS converte este problema em um problema de otimização do tipo não restringido, já que a técnica de otimização para problemas do tipo não restringido é mais eficiente. Esta conversão é feita através da adição de penalidades à aproximação da função objetiva para que os limites impostos na formulação do problema sejam considerados no cálculo da variável a ser otimizada. A busca do

valor mínimo da aproximação da função objetiva é feita utilizando-se a técnica de minimização seqüencial não restringida (*Sequential Unconstrained Minimization Technique - SUMT*) a cada iteração. Uma explicação detalhada sobre a conversão de problemas de otimização do tipo restringido para não restringido e da técnica SUMT pode ser encontrada em Vanderplaats (1984).

No caso da otimização do valor de h , a sub-rotina implementada considerava como função objetiva o valor de Qui-quadrado (Equação 4.5) e, a partir de um valor inicial de $50 \text{ W/m}^2\text{°C}$, o programa calculava o perfil de temperatura em determinado ponto da embalagem, comparava este perfil calculado com aquele determinado experimentalmente e calculava o valor de Qui-quadrado. A seguir, o procedimento era repetido para um novo valor de h . O critério de parada era quando o valor de Qui-quadrado (função objetiva) obtido não sofresse uma variação maior que 0,1 alterando-se o valor de h .

O valor de Qui-quadrado representa o módulo da somatória das diferenças entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo ao quadrado dividido pelo valor previsto pelo modelo (Equação 4.5). Assim sendo, quanto mais próximo de zero, mais próximos os dados do modelo estão dos valores reais.

$$Q^2 = \sum_{i=1}^n ((\text{Exp}_i - \text{Mod}_i)^2 / \text{Mod}_i) \quad (4.5)$$

onde Exp_i são valores obtidos experimentalmente e Mod_i são os valores previstos pelo modelo.

Como optou-se por dividir o perfil de temperaturas em 4 partes, inicialmente foi realizada a otimização do valor de h para a região do *come up*. Uma vez definido o valor de h do primeiro trecho, este era mantido constante e passava-se então ao cálculo do h da fase de aquecimento e assim sucessivamente até que os 4 valores de h fossem determinados.

Para feito de comparação entre a exatidão dos modelos de temperaturas gerados, foi feito também o cálculo dos valores de h dividindo-se o processo em apenas duas partes, aquecimento e resfriamento.

4.3.7 Determinação da Temperatura no Interior da Embalagem

Para validar o modelo de temperatura proposto, foram realizados ensaios a 121°C, com sobrepressão de ar de 20 psi. Em cada processamento foram utilizadas 4 amostras de alimento e as demais (5) eram potes contendo uma suspensão de bentonita 10%, totalizando sempre 9 embalagens, posicionadas conforme mostrado na Figura 8.

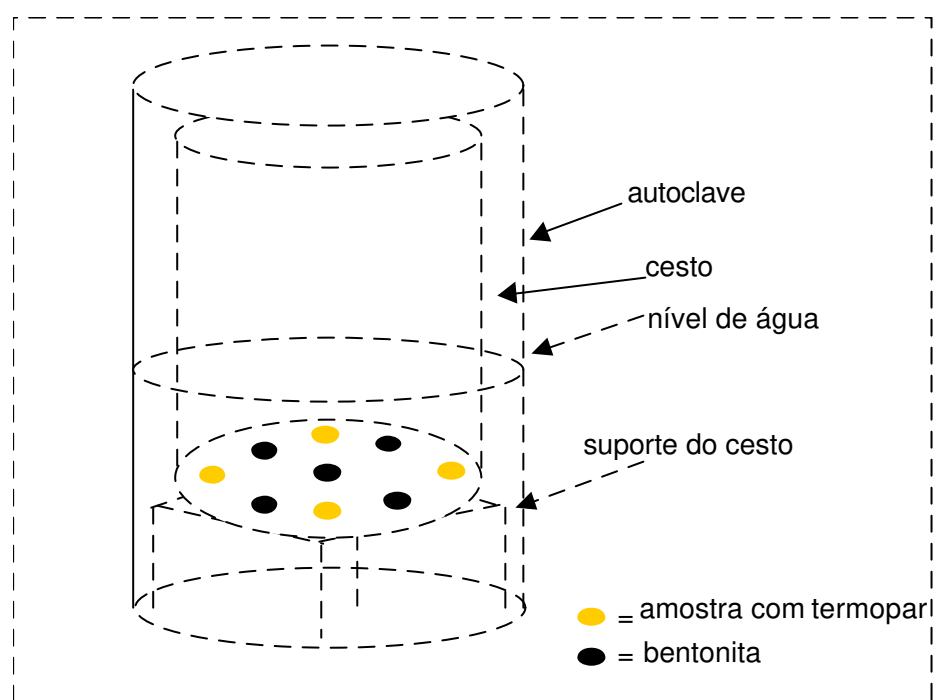


Figura 8 – Esquema de distribuição das amostras nos ensaios de validação do modelo de temperatura

As temperaturas no interior dos potes foram medidas utilizando-se termopares agulha tipo T de 1 7/8" (4,7 cm) de comprimento e 1/16" de espessura (Ecklund Custom Thermocouples, USA) conectados por conectores C-10 e fios de extensão de cobre-constantan da marca Omega (TT-T30), sendo que os mesmos ficaram posicionados a 1,3 cm do fundo dos potes. A temperatura do meio de aquecimento foi medida utilizando-se 2 termopares flexíveis tipo T (Omega TT-T30), posicionados na região próxima aos potes. Estes termopares foram

conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer, onde os mesmos foram armazenados.

Para a realização dos ensaios, as amostras foram descongeladas dois dias antes à realização dos experimentos e mantidas sob refrigeração. No dia anterior ao do experimento, os potes foram preenchidos, tampados e aplicava-se silicone (conforme descrito em 4.3.2). Os potes foram mantidos em geladeira até minutos antes à realização dos experimentos. Foi necessário que o enchimento dos potes fosse feito na véspera para que houvesse tempo para que o silicone aplicado secasse adequadamente.

Os experimentos de validação do modelo de temperatura foram realizados com a temperatura inicial no interior dos potes de 20°C.

4.3.8 Determinação dos Parâmetros D e z

A suspensão de esporos do *Bacillus stearotherophilus* ATCC 7953 foi produzida a partir de uma fita impregnada de esporos Sporofar produzida pela Cefordiag Ltda. A suspensão foi produzida seguindo a metodologia proposta por Pflug (1990) e estocado a 4°C em tampão Butterfield.

Os parâmetros D e z do *Bacillus stearotherophilus* foram determinados seguindo a metodologia dos tubos TDT (STUMBO, 1973). Resumidamente, o procedimento consistiu em preencher tubos de ensaio de borossilicato de 10 mm de diâmetro externo, 8 mm de diâmetro interno e 10 cm de altura com, aproximadamente, 1,8 mL do alimento e adicionados de 0,2 mL da suspensão de esporos, de modo que a concentração inicial de esporos após homogeneização fosse da ordem de 10^6 esporos/mL. Os tubos foram selados assepticamente com maçarico e imersos em um banho digital Cole-Parmer® Polystat® com precisão de $\pm 0,01^\circ\text{C}$ contendo etilenoglicol após a temperatura do mesmo ter sido estabilizada. O experimento foi realizado em 3 temperaturas diferentes: 110, 115 e 121°C. A cada intervalo de tempo pré-estabelecido um tubo foi retirado e colocado

em banho de gelo. Estes intervalos de tempo foram determinados com base em valores de D e z deste microrganismo em alimentos semelhantes obtidos da literatura. Na Tabela 2 podem ser observados os tempos empregados, sendo que as determinações foram feitas em duplicata em cada uma das temperaturas.

Tabela 2 – Parâmetros empregados na realização do teste TDT

Temperaturas (°C)	Tempos (min) *
110	10,0 / 20,0 / 30,0 / 40,0 / 60,0 / 90,0
115	3,0 / 6,0 / 12,0 / 18,0 / 24,0 / 30,0
121	0,5 / 1,0 / 1,5 / 2,0 / 3,0 / 4,0

*Obs: os tempos são apresentados já descontando-se o atraso térmico dos tubos de 2 minutos.

Os tubos foram abertos assepticamente em câmara de fluxo laminar e através de diluições decimais sucessivas fez-se plaqueamento em profundidade em duplicata no meio de cultura TSA (Merck). As placas foram incubadas em estufa a 55°C e a contagem do número de colônias foi feita após 48-72 horas de incubação (CAMARGO, 1995).

Um tubo preparado da mesma forma que os demais foi utilizado como controle da população inicial de microrganismos. Este tubo foi submetido a um choque térmico de cerca de 15 minutos em banho de água fervente para que os esporos fossem ativados.

Anteriormente à realização dos experimentos foi determinado o atraso térmico em cada uma das temperaturas utilizando-se um tubo com um termopar flexível tipo T (Omega TT-T30) posicionado no centro do mesmo. O termopar foi conectado a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer. O tubo foi preenchido com 1,8 mL do alimento e 0,2 mL de água, selado e imerso em um banho de óleo em cada uma das 3 temperaturas empregadas no teste TDT por 3 vezes em cada uma delas.

Verificou-se o tempo necessário para que a temperatura no centro do mesmo atingisse a temperatura do banho, ou seja, o tempo de atraso dos tubos.

Conhecendo-se o tempo de imersão e o número de sobreviventes em cada um destes tempos foi possível calcular o valor D em cada uma das temperaturas. O tempo de atraso foi descontado dos tempos de imersão, quando se realizaram os cálculos do parâmetro D. Conhecendo-se o valor D do microrganismo no alimento em 3 temperaturas diferentes foi possível determinar o valor do parâmetro z a partir da curva fantasma.

4.3.9 Ensaios de Validação Microbiológica

Foram feitos ensaios de validação microbiológica do modelo proposto a 110°C e 115°C. A amostra foi inoculada com a suspensão de *Bacillus stearothermophilus* ATCC 7953 citada no item 4.3.7. A inoculação foi feita de modo que a concentração inicial fosse de aproximadamente 10^6 esporos/g de amostra. A suspensão de esporos produzida foi da ordem de 10^8 esporos/mL e decidiu-se inocular 1 mL de suspensão a cada 100 g de produto para que as propriedades térmicas do mesmo não fossem alteradas.

Para a realização dos ensaios de validação microbiológica do modelo, as amostras foram descongeladas dois dias antes, mantidas sob refrigeração, inoculadas no dia anterior à realização dos experimentos e cada pote foi preenchido com 110 g de alimento. As embalagens foram tampadas e aplicou-se silicone. Os potes foram mantidos em geladeira até minutos antes à realização dos experimentos. Foi necessário que a inoculação fosse feita no dia anterior para que houvesse tempo para que o silicone secasse adequadamente. Além dos potes a serem processados, havia sempre um pote inoculado da mesma forma que os demais, para atuar como controle da concentração inicial de microrganismos. Este pote permanecia na geladeira pelo mesmo tempo que os outros, sendo aberto assepticamente e submetido a uma contagem em TSA

(Merck), após choque térmico (100°C por 15 minutos), quando do plaqueamento dos potes processados.

Foram realizados 5 experimentos com 5 amostras em cada temperatura. A distribuição dos potes no interior da autoclave pode ser observada na Figura 9.

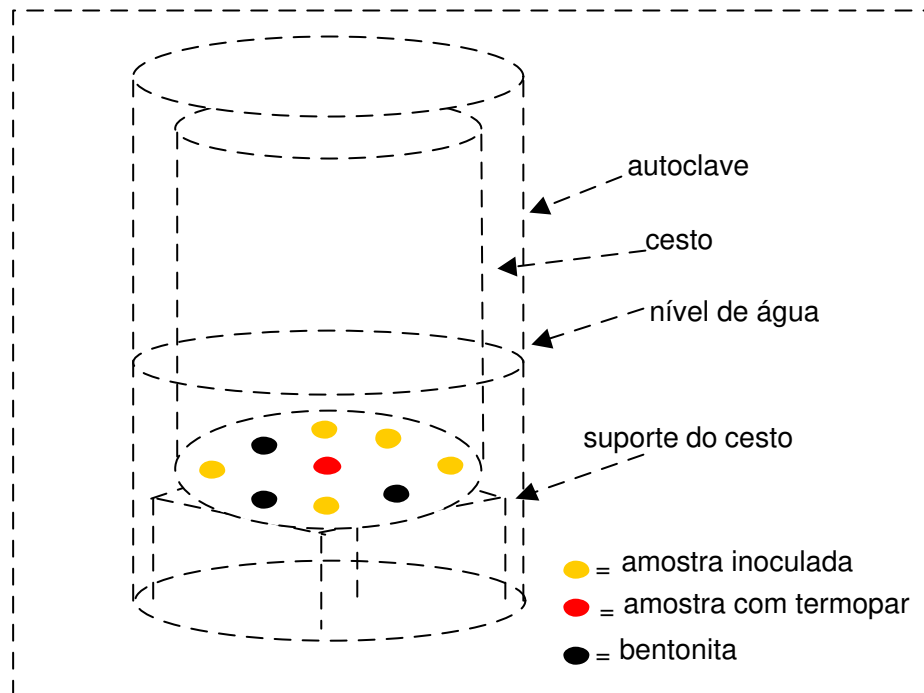


Figura 9 – Esquema de distribuição das amostras nos ensaios de validação do modelo de destruição microbiológica

Os ensaios foram realizados com a autoclave inundada, com água 15 cm acima do nível dos potes, com sobrepressão de ar pelos motivos já explicados. Em todos os experimentos, havia sempre uma embalagem com um termopar flexível de cobre-constantan da marca Omega (TT-T30) posicionado no ponto frio da mesma. Este pote tinha por finalidade atuar como controle da temperatura no interior da embalagem. Assim como os demais, este pote era preparado com antecedência e armazenado em geladeira até minutos antes da realização de cada experimento. Os potes eram fixados no cesto da autoclave e os termopares eram conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12

Channel Scanning Thermocouple Thermometer. A temperatura do meio de aquecimento era medida por 2 termopares flexíveis posicionados na região próxima a das embalagens.

O tempo de duração dos ensaios de validação do modelo de destruição microbiológica foi determinado da seguinte forma: para que fosse possível quantificar o efeito do processamento térmico na destruição de microrganismos, o mesmo deveria ser sub letal, ou seja, deveriam restar sobreviventes para a realização da contagem. Foram realizadas simulações para que fosse estimado o tempo adequado de processo em cada uma das temperaturas testadas.

4.4 Modelamento Matemático do Perfil de Temperatura no Interior da Embalagem

Foi elaborado um modelo tridimensional do processamento térmico através do software ANSYS 5.7 (Swanson Analysis Systems, Inc.), o qual utiliza a técnica de elementos finitos para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor.

O modelo de temperaturas foi construído considerando-se as características geométricas da embalagem. Para isso, um pote de vidro foi seccionado transversalmente e foi feito um desenho do mesmo em papel milimetrado. A partir das medidas obtidas neste desenho, foi feito o desenho do contorno de metade do pote no software. Esta área foi extrudada em 90° e obteve-se o desenho 3D de um quarto do pote. A Figura 10 apresenta o sólido com os respectivos nós e elementos utilizados na construção do modelo.

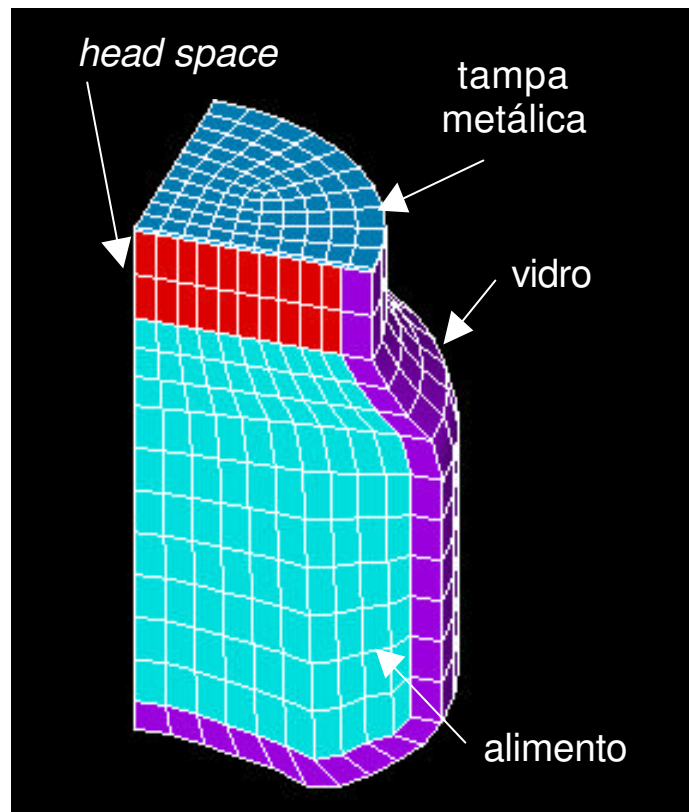
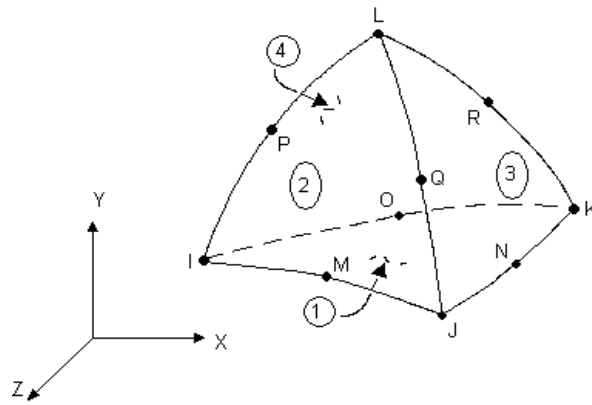
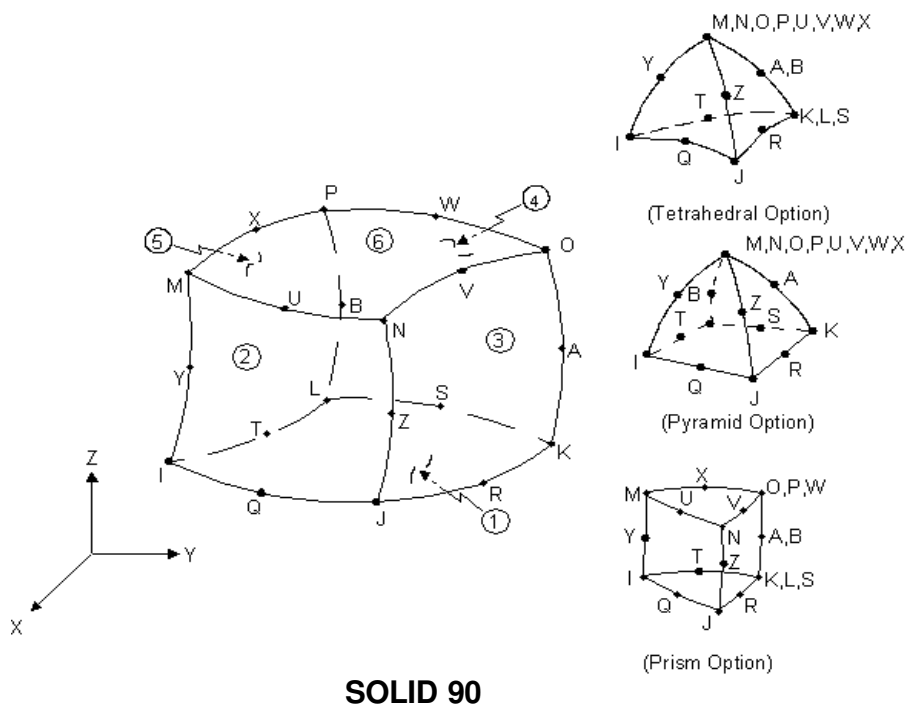


Figura 10 – Malha de 1170 elementos utilizada no modelo

O ANSYS apresenta em sua biblioteca uma infinidade de elementos, porém em se tratando de elementos térmicos e tridimensionais temos somente duas opções: o SOLID 87 e o SOLID 90. Conforme pode ser observado na Figura 11 a seguir, o SOLID 90 apresenta a capacidade de se deformar, podendo assumir o formato de um tetraédro, de uma pirâmide ou de um prisma, dependendo da geometria do sólido a ser mapeado.



SOLID 87



SOLID 90

Figura 11 – Elementos térmicos da biblioteca do software ANSYS

Optou-se por utilizar o SOLID 90 por ser um hexaédro e permitir a construção de uma malha mapeada, já o SOLID 87, por ser um tetraédro, permitiria apenas a construção da chamada malha livre. A vantagem da malha mapeada é que, por ser mais homogênea, apresenta um melhor resultado.

Foi feita uma comparação entre 5 malhas, cada qual com um número diferente de elementos e avaliou-se a concordância dos modelos de temperaturas gerados em relação aos dados obtidos experimentalmente, além do tempo de execução de cada um dos mesmos. As malhas utilizadas na comparação encontram-se na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Malhas de Elementos utilizadas para comparação

Malha	Número de Elementos	Número de Nós
1	318	1772
2	600	3165
3	1000	5084
4	1170	5864
5	2016	9757

O modelo era capaz de considerar as propriedades térmicas do alimento, do vidro, do *head space* e da tampa metálica separadamente. Para o *head space*, foram consideradas as propriedades térmicas do vapor d'água saturado (VARGA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000). As condições de contorno aplicadas para a resolução das equações diferenciais de transferência de calor foram a temperatura inicial da amostra (considerada constante e uniforme) e o perfil de temperaturas real da autoclave durante o processamento (temperaturas adquiridas a cada minuto). Este perfil correspondia à média das temperaturas medidas por dois termopares flexíveis tipo T (Omega TT-T30) conectados a um aquisitor de dados da marca Barnat Company – 12 Channel Scanning Thermocouple Thermometer, posicionados no interior da autoclave, na região próxima aos potes (FIGURA 8).

4.5 Cálculo da Esterilização Média da Massa

O cálculo da esterilização média da massa foi feito conforme apresentado por Cristianini (1998).

A cinética de primeira ordem da destruição térmica de microrganismos pode ser descrita por:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{D} C \quad (4.6)$$

onde C representa a concentração inicial de microrganismos e D o tempo de redução decimal. Rearranjando-se os termos e integrando no tempo, obtém-se:

$$C^{(t+\Delta t)} = C^{(t)} + 10^{(-\Delta t / D)} \quad (4.7)$$

Neste trabalho considerou-se um Δt de 15 segundos.

O valor D varia em função da temperatura e pode ser escrito como:

$$\frac{dD}{dT} = \frac{1}{z} D \quad (4.8)$$

onde T é a temperatura e z o coeficiente térmico. Rearranjando-se a Equação 4.8 obtém-se:

$$D = D_r 10^{(T_r - T) / z} \quad (4.9)$$

onde D_r é a taxa de redução decimal à temperatura de referência (121,1°C).

O modelo tridimensional de temperaturas gerado fornece a distribuição de temperaturas em todo o volume do recipiente. A temperatura de cada elemento é calculada através da média das temperaturas dos nós do elemento. Tendo-se a temperatura média de cada elemento é possível calcular o valor D e consequentemente a concentração de microrganismos em cada elemento a cada intervalo de tempo. Desta forma, a concentração final de microrganismos em

determinado elemento em um dado instante, é igual a concentração inicial de microrganismos no elemento no instante seguinte e assim sucessivamente. A somatória do número de sobreviventes em cada um dos elementos fornece a concentração final de microrganismos na amostra (C) e o valor da esterilização média da massa (F_m) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$F_m = D_r \log(C_0 / C) \quad (4.10)$$

onde C_0 e C são as concentrações inicial e final de microrganismos na amostra, respectivamente.

4.6 Otimização

A etapa de otimização teve por finalidade comparar a retenção de tiamina em processos térmicos equivalentes, isto é, processos em que o produto foi submetido a um mesmo F_p (Equação 4.11).

O valor de F_p pode ser calculado através da Regra do Trapézio:

$$F_p = \text{Área} = \Delta t(((L_0 + L_n) / 2) + L_1 + L_2 + \dots + L_{n-1}) \quad (4.11)$$

onde:

Área corresponde à área abaixo da curva Letalidade x t,

L = letalidade = $10^{(T_r - T / z)}$ e $\Delta t = 15s$,

sendo T, a temperatura no ponto frio do alimento.

Neste trabalho, o valor de F_p foi calculado utilizando-se a simplificação da Regra do Trapézio (Equação 4.12) proposta por Patashnik (1953 apud PFLUG, 1990):

$$F_p = \text{Área} = \Delta t(L_1 + L_2 + \dots + L_{n-1}) \quad (4.12)$$

O ponto frio do alimento foi determinado através de simulações realizadas utilizando-se o software ANSYS, sendo que o mesmo encontra-se no nó localizado nas coordenadas (0,4,0) cm, ou seja, no eixo central a 4,0 cm do fundo.

Tratando-se de um microrganismo esporulado, termófilo, como é o caso do *B. stearothermophilus*, a recomendação para produtos estocados a temperaturas acima de 30°C é que seja aplicado um PUNE (Probabilidade de Unidades Não Estéreis) da ordem de 10^{-6} , ou seja, uma unidade não estéril por milhão de unidades produzidas (CAMARGO, 1995). Foi realizada uma contagem total de termófilos (VANDERZANT; SPLITTSTOESSER, 1992) no alimento antes do processamento e foi verificada ausência em 10 g. Desta forma, o processo aplicado foi um processo capaz de causar uma redução de 6 ciclos logarítmicos para que se obtivesse o PUNE de 10^{-6} .

O critério de parada da fase de aquecimento das simulações foi o valor de F_p desejado ter sido atingido, sendo que o resfriamento atuou como margem de segurança do processo.

Em todas as simulações considerou-se que a temperatura inicial da amostra foi de 20°C e a temperatura inicial da autoclave 25°C.

A otimização da retenção de tiamina foi dividida em duas etapas: uma utilizando diferentes taxas de aquecimento da autoclave e a outra diferentes perfis de temperatura da autoclave.

4.6.1 Comparação de diferentes taxas de aquecimento da autoclave

Nesta etapa de otimização, comparou-se o efeito de diferentes rampas de subida da autoclave em processos a 115 e 121°C na retenção de tiamina. As rampas de subida foram de 5, 10, 15 e 20°C/min (FIGURA 12). O critério de parada da fase de aquecimento das simulações foi quando o valor de F_p equivalente a 6 reduções decimais do *B. stearothermophilus* tivesse sido atingido.

A seguir, a fase de resfriamento foi iniciada e ao final do processo o valor da retenção percentual de tiamina foi calculado de modo semelhante ao descrito anteriormente para o *B. stearothermophilus*. Neste caso, optou-se por utilizar valores de D e z da literatura, determinados experimentalmente em alimentos de composição semelhante. Os valores encontrados para purê de cenoura foram os seguintes: $D_{121,1^{\circ}\text{C}}=160$ min e $z=26^{\circ}\text{C}$ (THIJSEN; KERKHOF; LIEFKENS, 1978). A conversão do valor de F_m para porcentagem de retenção de tiamina foi feita conforme descrito abaixo:

$$F_m = D_r \log (C_0 / C) \Rightarrow C = C_0 / (10^{(F_m/D_r)})$$

Considerando-se $C_0 = 100\%$, a porcentagem de tiamina retida na amostra foi calculada pela Equação 4.13.

$$C(\%) = 100 / (10^{(F_m/D_r)}) \quad (4.13)$$

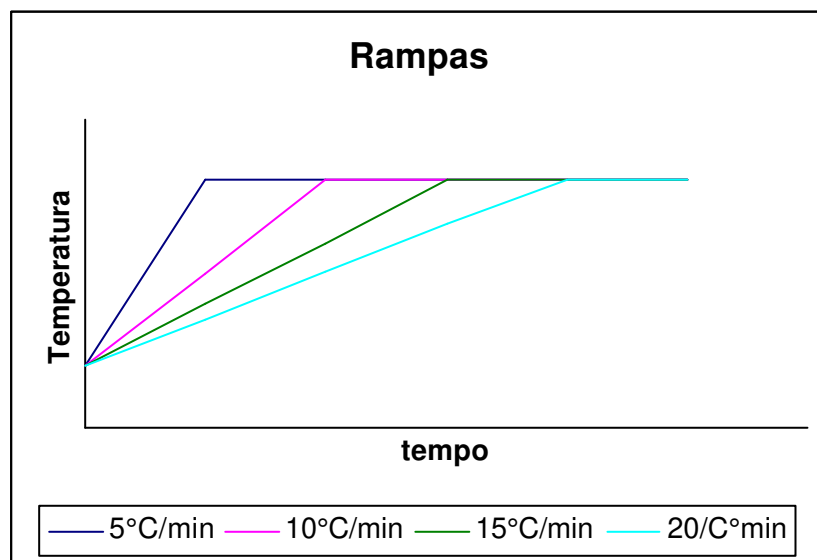


Figura 12 – Rampas utilizadas nas simulações

4.6.2 Comparação de diferentes perfis de temperatura da autoclave

Nesta etapa de otimização comparou-se o efeito de diferentes perfis de temperatura da autoclave na retenção de tiamina. Foram testados 3 perfis diferentes, onde 25, 50 e 75% do valor de F_p determinado foi obtido a 115°C e a

porcentagem restante foi obtida a 121°C (FIGURA 13). Novamente o critério de parada da fase de aquecimento das simulações foi quando o valor de F_p equivalente a 6 reduções decimais do *B. stearotherophilus* tivesse sido atingido. A seguir, a fase de resfriamento foi iniciada e ao final do processo o valor da retenção percentual de tiamina foi calculado através da Equação 4.13. Nestas simulações a taxa de aquecimento da autoclave utilizada foi de 10°C/min.

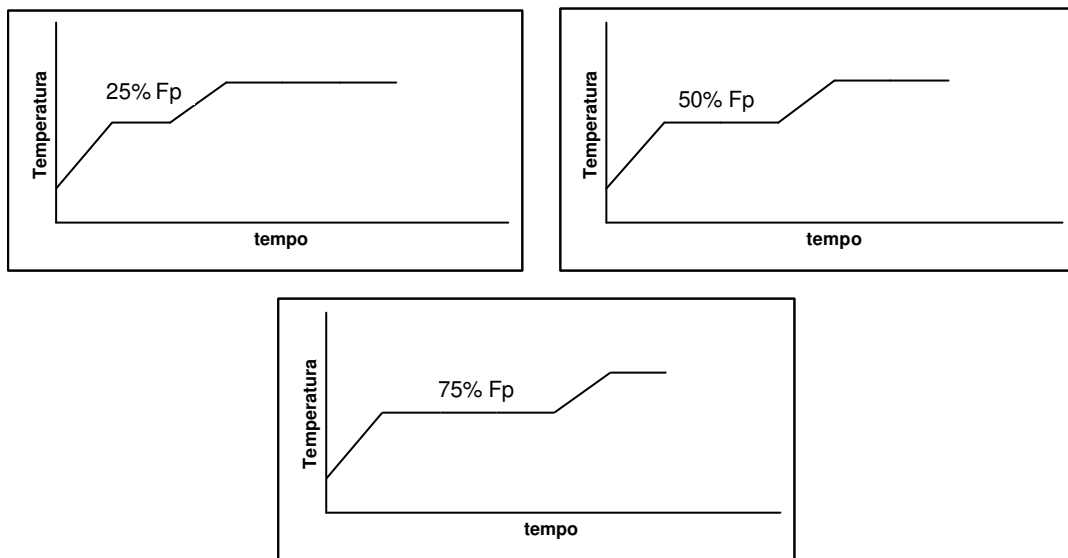


Figura 13 – Perfis variáveis de temperatura da autoclave utilizados

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Amostra

5.1.1 Composição Centesimal

A composição centesimal das amostras de alimento infantil salgado a base de carne com legumes provenientes de um mesmo lote fornecido pela Nestlé pode ser verificada na Tabela 4 abaixo, sendo que todas as análises foram realizadas em quadruplicata.

Tabela 4 – Composição Centesimal de Alimento Infantil

Análise	Média	DP	CV (%)
Umidade	81,3	0,2	0,25
Proteínas	4,00	0,02	0,50
Lipídeos	5,65	0,06	1,06
Cinzas	0,299	0,006	2,01
Carboidratos Totais	9,2	0,1	1,09

5.1.2 Carga Microbiana Inicial

O resultado obtido quando se realizou a determinação da carga microbiana inicial através de uma contagem total de mesófilos em placas foi de $1,25 \times 10^2$ UFC/g de amostra. Já na contagem total de termófilos foi verificada ausência em 10 g.

5.1.3 Propriedades Térmicas

5.1.3.1 Condutividade Térmica (k)

A condutividade térmica foi determinada na faixa de 20 a 40°C. Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura 14.

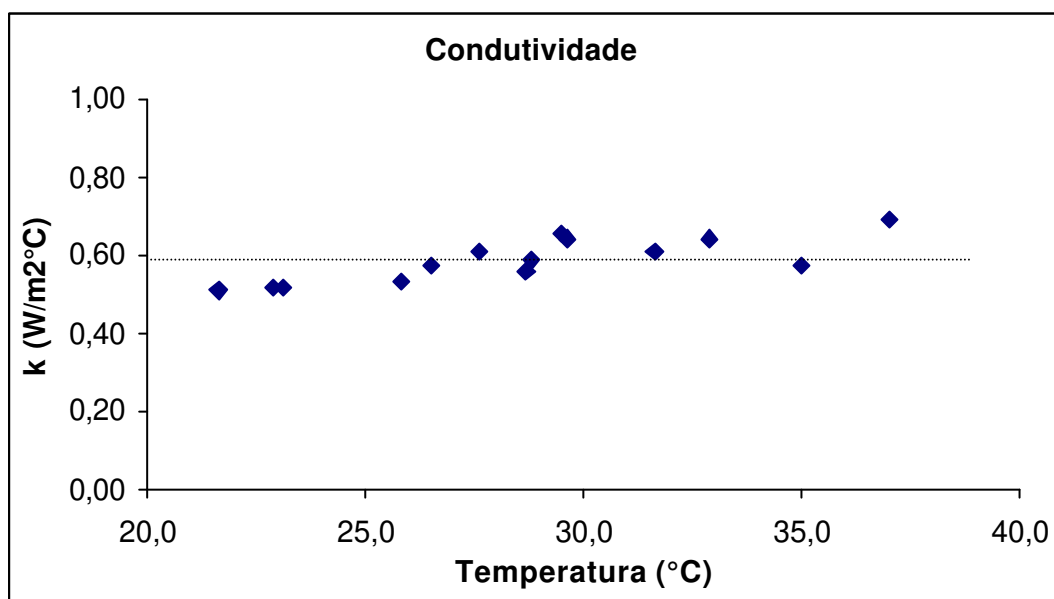


Figura 14 – Determinação do valor da condutividade térmica da amostra de Alimento Infantil

O valor médio encontrado foi de 0,59 W/m°C, o desvio padrão 0,06 W/m°C e o coeficiente de variação 9,69%. Utilizando-se uma fórmula geral desenvolvida por Sweat (1986) apresentada por Singh e Heldman (1993) baseada na composição centesimal do alimento, o valor obtido foi de 0,51W/m°C (Equação 5.1).

$$k = 0,25 m_c + 0,155 m_p + 0,16 m_f + 0,135 m_a + 0,58 m_m \quad (5.1)$$

onde:

m_c = fração mássica de carboidratos

m_p = fração mássica de proteínas

m_f = fração mássica de gorduras

m_a = fração mássica de cinzas

m_m = fração mássica de água

Já, aplicando-se uma fórmula específica para produtos a base de vegetais (SWEAT, 1986 apud SINGH e HELDMAN, 1993) com umidade superior a 60% o valor encontrado foi de 0,55 W/m°C (Equação 5.2).

$$k = 0,148 + 0,00493 W \quad (5.2)$$

onde:

W = quantidade de água (%)

Isto demonstra que o valor encontrado está próximo do valor citado na literatura para alimentos de composição centesimal semelhante.

5.1.3.2 Calor Específico (c_p)

A determinação de c_p foi realizada em triplicata e os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 5. Estes valores correspondem ao valor médio desta propriedade na faixa de temperatura estudada (25 a 60°C).

Tabela 5 – Calor Específico da amostra

Amostra	Cp médio (kJ/kg°C)
1	3,807
2	3,769
3	3,751
Média	3,776
DP	0,023
CV (%)	0,62

A Figura 15 apresenta um exemplo de determinação de c_p realizada no DSC.

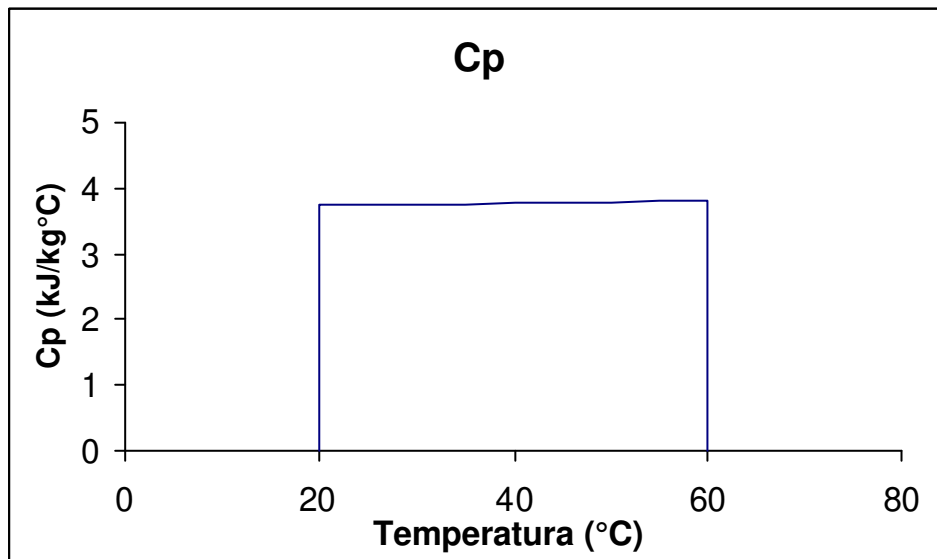


Figura 15 – Curva característica do Calor Específico de Alimento Infantil

Utilizando-se a equação de Dickerson (1969) citada por Singh e Heldman (1993) para cálculo de calor específico baseada na umidade do produto, o valor encontrado foi de 3,708 kJ / kg°C (Equação 5.3).

$$c_p = 1,675 + 0,025 W \quad (5.3)$$

onde:

W = quantidade de água (%)

Já utilizando-se a fórmula geral (Equação 5.4) baseada na composição centesimal do produto apresentada por Singh e Heldman (1993) o valor obtido foi 3,694 kJ / kg°C.

$$c_p = 1,424 m_c + 1,549 m_p + 1,675 m_f + 0,837 m_a + 4,187 m_m \quad (5.4)$$

onde:

m_c = fração mássica de carboidratos

m_p = fração mássica de proteínas

m_f = fração mássica de gorduras

m_a = fração mássica de cinzas

m_m = fração mássica de água

5.1.3.3 Densidade (ρ)

O valor da densidade foi determinado através da massa de alimento acondicionada no recipiente cilíndrico de acrílico, cujo volume exato foi medido calibrando-se o mesmo com água.

A determinação foi feita em quadruplicata, na faixa de 20 a 40°C e o resultado médio obtido foi de 1024 kg / m³.

5.1.3.4 Difusividade (α)

A difusividade térmica da amostra foi determinada em quintuplicata e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Difusividade Térmica de Alimento Infantil

Análise	Difusividade (m^2/s)
1	1,6310 E-07
2	1,6053 E-07
3	1,4875 E-07
4	1,4402 E-07
5	1,5174 E-07
Média	1,54 E-07
DP	0,08 E-07
CV (%)	5,19

Na Figura 16 pode ser observado um exemplo de perfil de temperatura utilizado na determinação da difusividade. A região do gráfico considerada no cálculo da mesma é aquela em que as retas são paralelas.

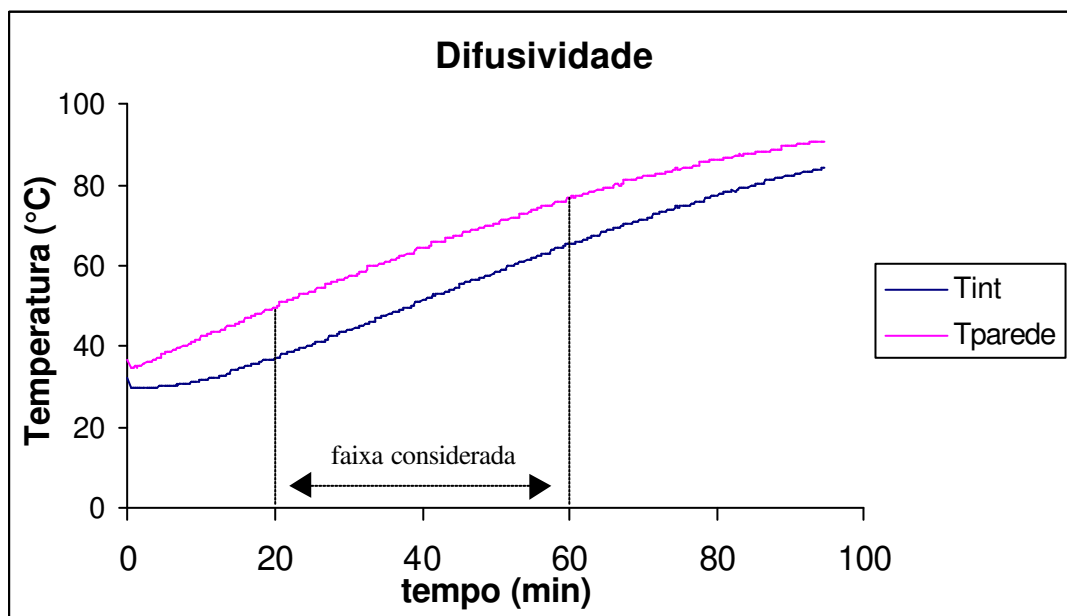


Figura 16 – Curva característica da determinação da difusividade térmica

A difusividade foi também calculada utilizando-se os valores das demais propriedades térmicas determinados experimentalmente, através da Equação 4.4:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$$

onde:

$$k = 0,59 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

$$c_p = 3776 \text{ J / kg}^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1024 \text{ kg/m}^3$$

O valor de difusividade encontrado foi de $1,53 \text{ E-}07 \text{ m}^2/\text{s}$. Isto demonstra que os valores obtidos para as propriedades térmicas estão coerentes.

5.2 Equipamentos, Determinação de Parâmetros e Processos Realizados

5.2.1 Estudo da Distribuição de Temperaturas na região da autoclave utilizada nos ensaios

Segundo Ramaswamy, Campbell e Passey (1991), a recomendação do NFPA (National Food Processor Association, USA), é que um minuto após a temperatura de processo ter sido atingida, a diferença máxima de temperaturas entre quaisquer pontos dentro de uma autoclave não seja superior a $1,7^\circ\text{C}$, sendo que as temperaturas devem estar em uma faixa de no máximo $0,9^\circ\text{C}$ da temperatura de referência. O mesmo é recomendado pelo FDA para processamentos em autoclaves inundadas.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos dois ensaios de distribuição de temperaturas na região do cesto da autoclave que foram realizados a 121°C . Nas Figuras 17 e 18 a seguir podem ser observados os gráficos de distribuição de temperaturas da autoclave por posição.

Tabela 7 – Resultados da distribuição de temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave

PARÂMETROS	ENSAIO 1	ENSAIO 2
Temperatura Média da Autoclave (°C)	121,2	121,4
Desvio Padrão entre Médias	0,1	0,2
Diferença entre Média da Autoclave e MIG	0,21	0,07
Diferença Máxima entre Dois Pontos	0,5	0,1
Ponto de Aquecimento mais Lento	frente	fundo
Temperatura Média da Posição mais Fria (°C)	121,1	121,3

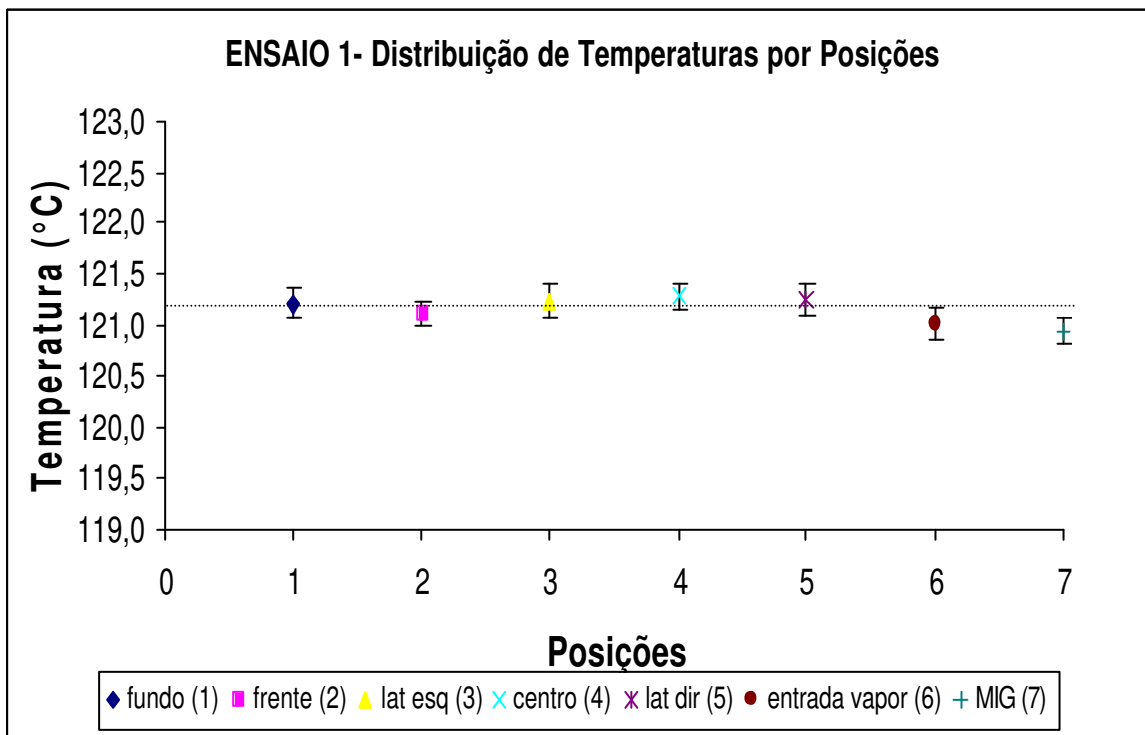


Figura 17 – Médias das Temperaturas por Posições no Ensaio 1 de Distribuição de Temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave

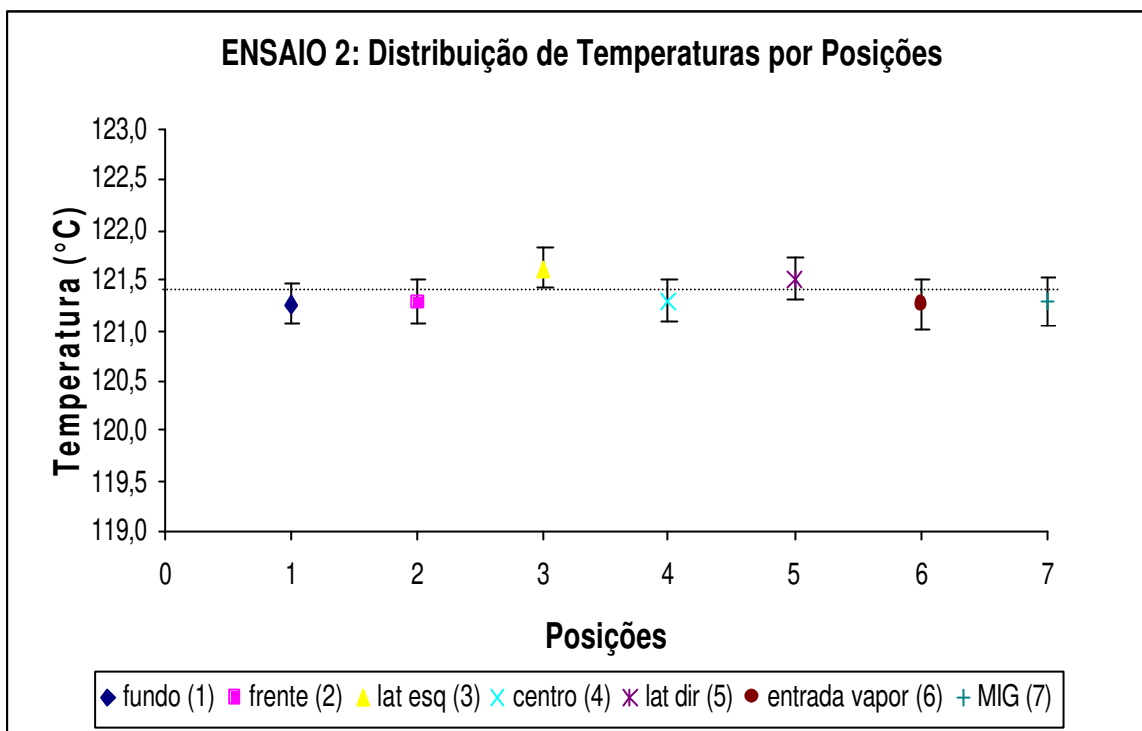


Figura 18 – Médias das Temperaturas por Posições no Ensaio 2 de Distribuição de Temperaturas na altura do cesto (a 40 cm do fundo) da autoclave

Pelo que pode ser observado na Tabela 7 pode-se verificar que a distribuição de temperaturas na região de estudo da autoclave está adequada, já que tanto a máxima diferença entre dois pontos, quanto a máxima diferença entre qualquer ponto e a temperatura de referência estão abaixo dos valores recomendados pelo NFPA.

É importante salientar que o objetivo destes ensaios não foi validar a distribuição de temperaturas na autoclave Dixie utilizada, mas sim assegurar que na região da mesma onde os potes seriam posicionados para os ensaios de validação do modelo matemático construído, a distribuição de temperaturas era homogênea. Desta forma, a temperatura do meio de aquecimento poderia ser considerada constante em toda a região de estudo (altura do cesto) e aplicada como condição de contorno na resolução das equações diferenciais de transferência de calor do modelo.

5.2.2 Determinação dos Parâmetros de Penetração de Calor

A finalidade da realização do ensaio de penetração de calor foi determinar o mecanismo pelo qual o produto é aquecido, bem como verificar a existência de mudanças nas propriedades térmicas do mesmo durante o aquecimento, o que provocaria a obtenção de uma curva quebrada.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Resultados obtidos na determinação dos parâmetros de penetração de calor

POSIÇÃO	ENSAIO 1		ENSAIO 2	
	fh (min)	jh	fh (min)	jh
fundo	26,6	2,89	26,8	2,55
lateral direita	26,5	2,86	26,8	2,58
frente	26,3	2,75	26,4	2,55
lateral esquerda	26,6	2,83	26,2	2,77
centro	26,6	2,80	27,0	2,74
Média	26,5	2,83	26,6	2,64
DP	0,15	0,05	0,32	0,11
CV (%)	0,56	1,92	1,20	4,22

O valor de f_h médio encontrado nos dois processos, 26,6 min, indica que o alimento é aquecido por condução (TOWNSEND et al., 1949). Conforme pode ser verificado na Figura 19, a curva de penetração de calor obtida não apresenta ponto de quebra, demonstrando que não ocorrem mudanças nas propriedades térmicas do alimento durante o processamento.

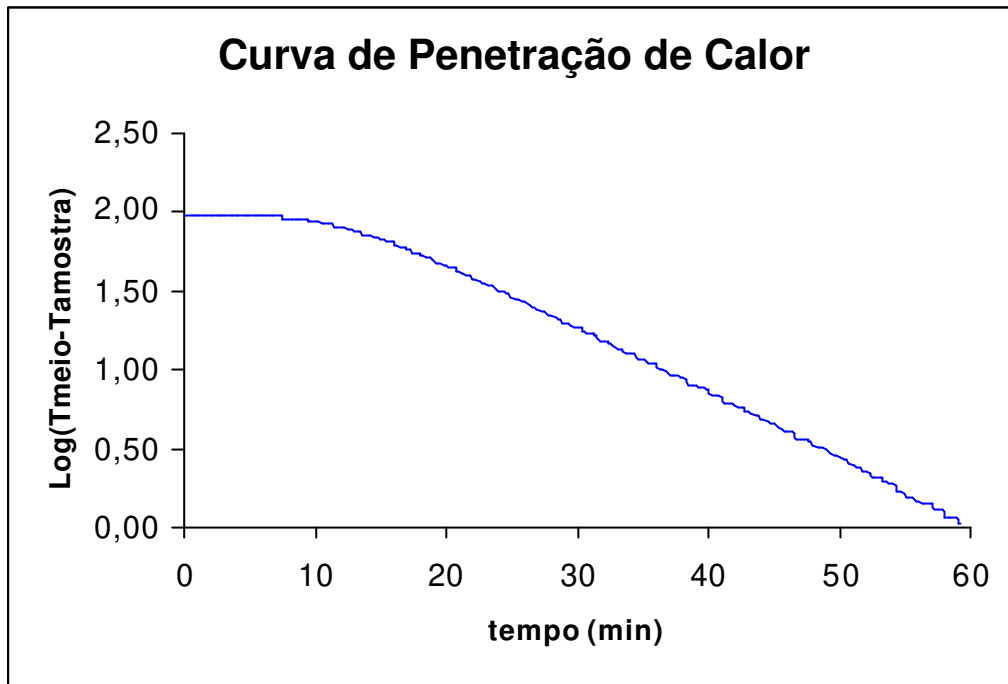


Figura 19 – Curva característica de ensaio de penetração de calor em Alimento Infantil

5.2.3 Determinação do Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor

Para determinar o coeficiente convectivo de transferência de calor, foram realizados experimentos com embalagens contendo uma suspensão de bentonita 10%.

Inicialmente foi determinada a difusividade térmica da suspensão utilizada. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 9 a seguir.

A densidade da suspensão foi determinada por picnometria de maneira semelhante à empregada para a amostra. O valor encontrado foi $1062,2 \text{ kg/m}^3$. O valor do calor específico considerado foi de 3931 J/kg (NIEKAMP et al., 1984). A partir destes 3 valores, a condutividade térmica foi calculada utilizando-se a Equação 4.4. O valor de condutividade encontrado foi de $0,773 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

Tabela 9 – Difusividade em uma suspensão de bentonita 10%

Análise	Difusividade (m ² /s)
1	1,9176 E-07
2	1,8259 E-07
3	1,8042 E-07
4	1,8992 E-07
5	1,8035 E-07
Média	1,85 E-07
DP	0,05 E-07
CV (%)	2,70

Para o cálculo de h , o processamento térmico foi dividido em 4 partes, sendo elas: *come up* (hh_1), aquecimento (hh_2), início do resfriamento (hc_1) e final de resfriamento (hc_2). Sendo que hc_1 correspondia aos 10 primeiros minutos do processo de resfriamento. Obtendo-se então valores de h para cada uma destas fases. O resfriamento foi dividido em 2 partes, já que durante os 10 primeiros minutos o nível de água da autoclave está subindo, após este período o nível se mantém constante e a quantidade de água que está entrando na autoclave é a mesma que está saindo.

A partir de um valor inicial de $50 \text{ W/m}^2\text{°C}$, o programa calculava o perfil de temperatura em determinado ponto da embalagem, comparava este perfil calculado com aquele determinado experimentalmente e calculava o valor de Qui-quadrado (Equação 4.5). A seguir, o procedimento era repetido para um novo valor de h . O critério de parada era quando o valor de Qui-quadrado obtido não sofresse uma variação maior que 0,1 alterando-se o valor de h . Os valores obtidos para cada uma das fases encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de h obtidos nas diferentes fases de processo

	hh_1 (W/m ² °C)	hh_2 (W/m ² °C)	hc_1 (W/m ² °C)	hc_2 (W/m ² °C)
Média (*)	108,4	902,8	992,1	969,3
DP	70,09	69,49	5,54	50,23
CV (%)	64,67	7,70	0,56	5,18

(*) Obs: Média de 9 ensaios

Na literatura, os valores verificados para o coeficiente de transferência de calor são bastante variados, encontrando-se valores desde 50 até 10000 W/m²°C. Desta forma, o valor de h deve ser determinado no sistema do qual se deseja construir o modelo de temperatura.

Durante o processamento térmico realizado em autoclaves utilizando-se vapor, Ramaswamy, Tung e Stark (1983) encontraram valores na faixa de 256 a 10000 W/m²°C, dependendo da proporção da mistura ar / vapor utilizada. Para resfriamento em autoclaves inundadas Tucker e Clark (1990) sugerem valores de h na faixa de 500-700 W/m²°C.

Foi feita também, a determinação dos valores de h, dividindo-se o processo em apenas duas fases, aquecimento e resfriamento. Os valores médios encontrados foram 433,8 W/m²°C para a fase de aquecimento e 898,4 W/m²°C para a fase de resfriamento.

5.3 Determinação dos Parâmetros D e z

O parâmetro D do *Bacillus stearothermophilus* em alimento infantil foi determinado em duplicata em cada uma das seguintes temperaturas: 110°C, 115°C e 121°C.

Inicialmente foi feita a determinação do valor do atraso térmico dos tubos, ou seja, foi verificado em quanto tempo após ter sido colocado no banho, a temperatura no centro do tubo atingia a temperatura do banho. Esta determinação

foi feita em triplicata para cada uma das temperaturas e o valor médio encontrado foi de 2 minutos.

As curvas obtidas nos ensaios de determinação do valor D a 110, 115 e 121°C podem ser observadas nas Figura 20, 21 e 22 respectivamente e na Figura 23 encontra-se a curva fantasma de destruição térmica do *Bacillus stearothermophilus* em alimento infantil, a partir da qual foi calculado o valor de z do microrganismo.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados obtidos no teste TDT			
	110°C	115°C	121°C
D ₁ (min)	34,54	8,59	1,26
R ²	0,8959	0,9654	0,9827
D ₂ (min)	30,79	10,04	1,87
R ²	0,9922	0,9967	0,9859
D médio (min)	32,67	9,31	1,57
DP	2,65	1,02	0,43
CV (%)	8,11	11,00	27,37
z (°C)		8,32	
R ²		0,9978	

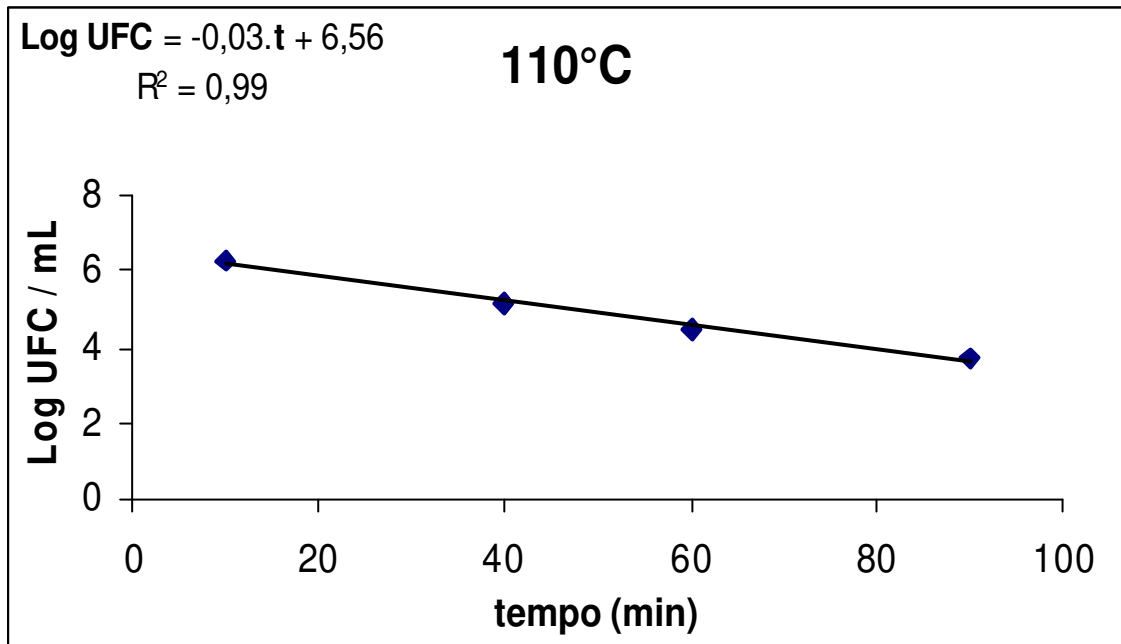


Figura 20 – Curva de sobreviventes do *Bacillus stearothermophilus* a 110°C

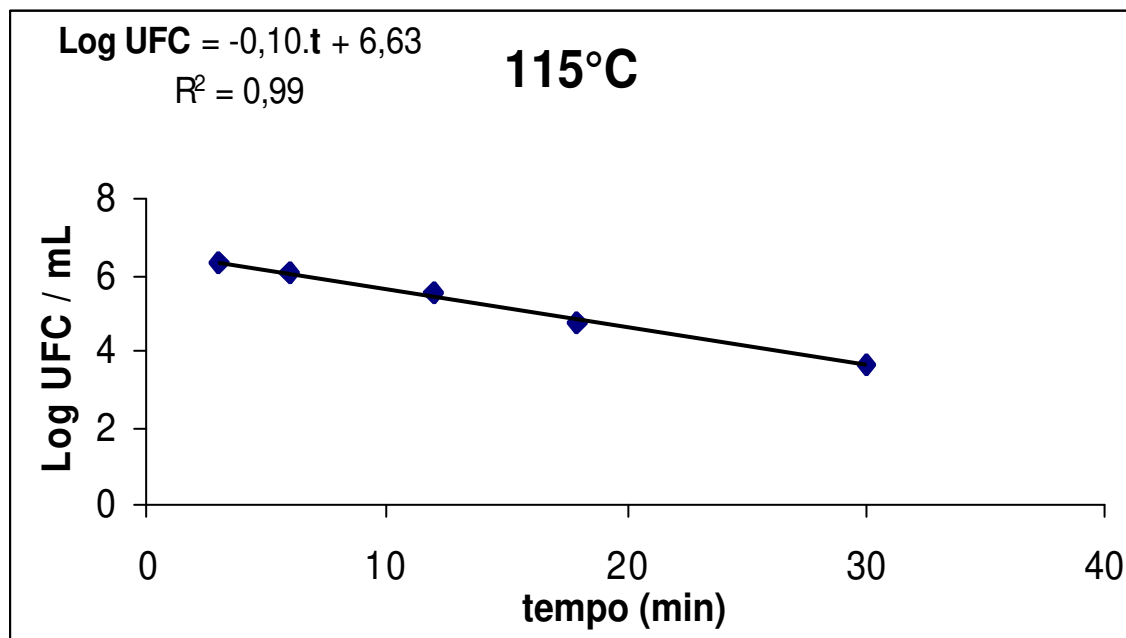


Figura 21 – Curva de sobreviventes do *Bacillus stearothermophilus* a 115°C

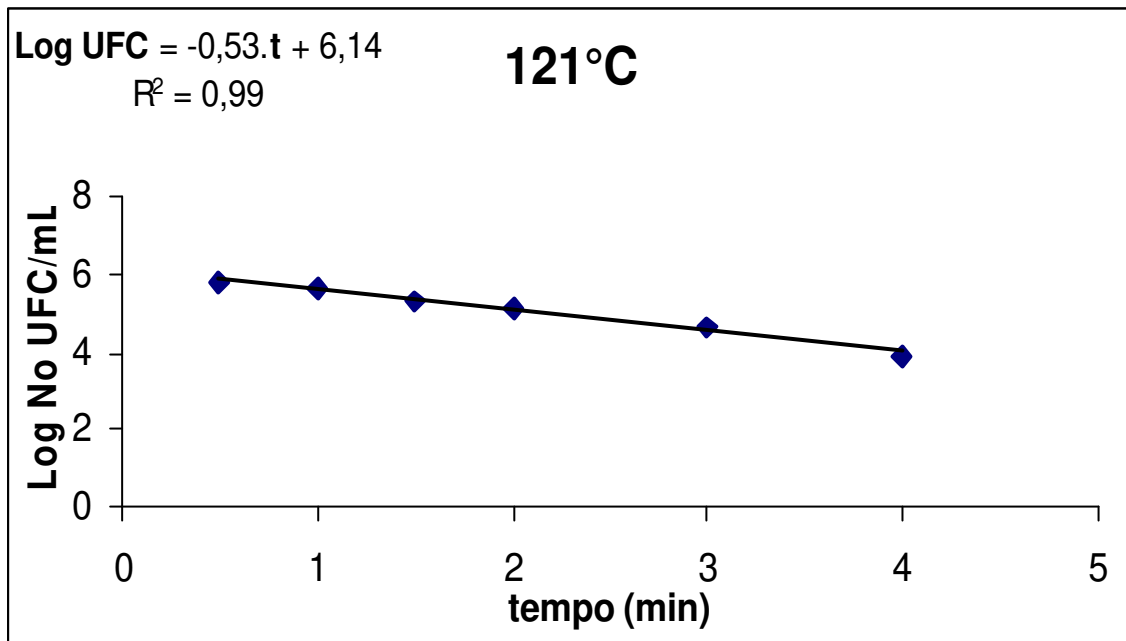


Figura 22 – Curva de sobreviventes do *Bacillus stearothermophilus* a 121°C

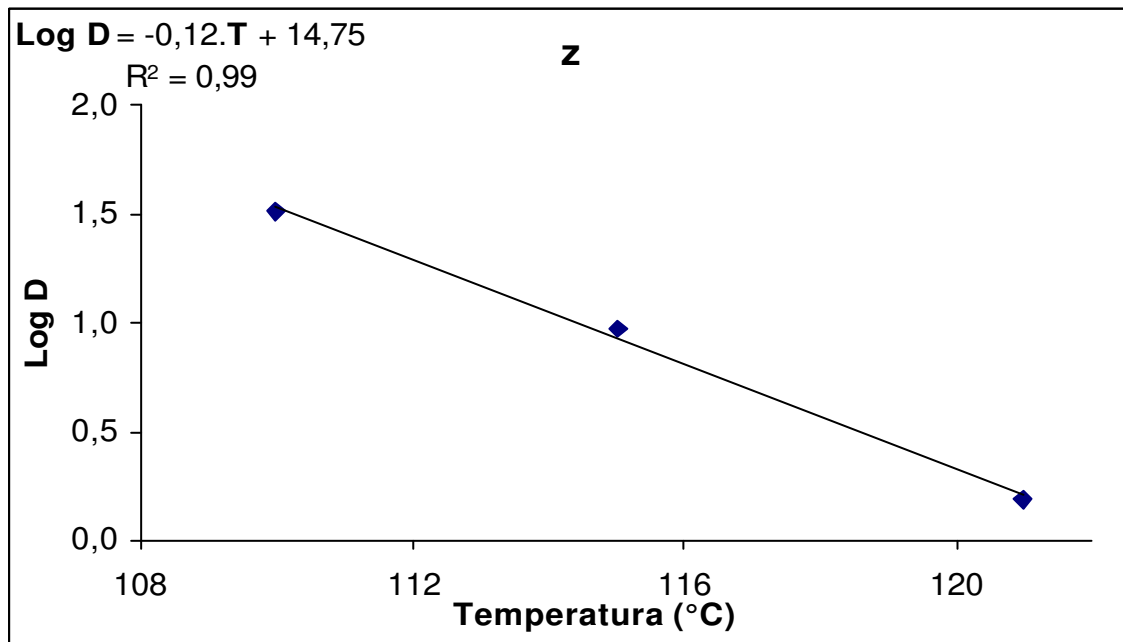


Figura 23 – Curva Fantasma da Destruição Térmica de *Bacillus stearothermophilus* em Alimento Infantil

Na literatura, os valores encontrados para os parâmetros de destruição térmica do *Bacillus stearothermophilus* são bastante variados. Stumbo (1973), cita $D_{121^{\circ}\text{C}}$ entre 4 e 5 minutos e z entre 7,8 e 12,2°C. Valores semelhantes foram apontados por Jay (1994).

Mikolajcik e Rajkowski (1980) ao determinarem a resistência térmica de esporos do *Bacillus stearothermophilus* em uma fórmula com proteína de leite, encontraram D de 18,46, 3,56 e 1,13 minutos a 115, 121 e 125°C, respectivamente, com z igual a 7,7°C. Já em uma fórmula de proteína de soja os valores foram de 26,1, 3,64 e 1,26 minutos às mesmas temperaturas. O valor de z encontrado foi de 7,6°C.

Matsuda et al. (1981) apud Nakazato (2000) encontraram $D_{120^{\circ}\text{C}}$ igual a 6,3 minutos e z de 8,3°C para *Bacillus stearothermophilus* em solução tampão fosfato em pH 7,0.

Feeherry, Munsey e Rowley (1987) reportaram D igual a 62,04, 18,00, 8,00, 3,33 e 1,05 minutos para *Bacillus stearothermophilus* a 112,8, 115,6, 118,3, 121,1 e 123,9°C. Já Fernandez, Ocio, Martinez (1994) apresentam $D_{21^{\circ}\text{C}}$ igual a 2,0 minutos para *Bacillus stearothermophilus* ATCC 12980 variedade lisa e 0,6 minutos para a variedade rugosa.

Camargo (1995) ao isolar a linhagem mais termorresistente de *Bacillus stearothermophilus* em purê de cenoura encontrou $D_{118^{\circ}\text{C}}$ de 3,20 minutos e $D_{121,^{\circ}\text{C}}$ igual a 1,75 minutos.

Taiwo, Akanbi e Obafemi (1997), ao determinarem a resistência térmica de *Bacillus stearothermophilus* em sementes de feijão em molho de tomate encontram D de 7,5 e 2,2 min a 114,5 e 120,6°C, respectivamente.

Nakazato (2000) ao determinar a resistência térmica de *Bacillus stearothermophilus* isolado de amostras de café solúvel liofilizado e com açúcar, encontrou valores de D iguais a 3,33, 2,55 e 1,08 minutos, a 113, 115 e 118°C, respectivamente e z de 10,00°C. Já nas amostras onde foi feita a adição de

palmitato de sacarose (P-1570), os valores encontrados às mesmas temperaturas foram de 3,18, 2,08 e 0,99 minutos e z de 9,82°C.

Desta forma, verifica-se que os valores encontrados neste trabalho estão na faixa daqueles citados pela literatura.

5.4 Modelamento Matemático do Perfil de Temperatura no Interior da Embalagem

Para validar experimentalmente o modelo de temperatura elaborado foram realizados dez experimentos.

O modelo tridimensional do processamento térmico considerava como dados de entrada: o perfil real de temperatura da autoclave durante os processamentos, a temperatura inicial da amostra e as propriedades térmicas (condutividade, calor específico e densidade) da amostra, do vidro, do *head space* e da tampa metálica.

5.4.1 Determinação da Malha de Elementos a ser utilizada

Inicialmente foi feita uma comparação entre os resultados obtidos utilizando-se cinco malhas distintas, cada qual com um número diferente de elementos. A concordância entre os dados gerados por cada uma destas malhas e os valores de temperatura obtidos experimentalmente foi avaliada através dos seguintes parâmetros: R-quadrado, inclinação e Qui-quadrado. Determinou-se também o tempo de execução das simulações.

Um resumo dos resultados obtidos considerando-se os 10 processos realizados encontra-se na Tabela 12. Em negrito podem ser observados os melhores resultados obtidos para cada um dos parâmetros avaliados.

Tabela 12 – Comparação entre parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelos modelos considerando diferentes malhas de elementos

Número de Elementos	318	600	1000	1170	2016
Número de Nós	1772	3165	5084	5864	9757
R quadrado	0,9884	0,9914	0,9883	0,9925	0,9924
Inclinação	1,0071	1,0042	1,0073	1,0053	1,0059
Qui-Quadrado	668,02	497,54	668,08	439,47	448,25
Tempo de Execução(min)	8,0	29,2	62,2	121,2	216,0

Pelo que pode ser verificado na Tabela 12, o modelo de 600 elementos apresentou melhor valor de inclinação na regressão linear entre os valores previstos pelo modelo e valores obtidos experimentalmente. Já o modelo de 1170 elementos apresentou melhores valores de R-quadrado e Qui-quadrado.

As simulações foram realizadas utilizando-se um microcomputador PC com processador Pentium 3 de 750 Mhz e 129 Mb de memória RAM. O tempo de processamento de cada simulação depende da velocidade do computador utilizado e, conforme já era esperado, o modelo de 318 elementos, foi executado em um tempo menor. Entretanto, este parâmetro não pode ser utilizado isoladamente para a escolha do melhor modelo.

Em função dos resultados obtidos, optou-se por utilizar o modelo de 1170 elementos.

5.4.2 Comparação entre valores de h

Com o intuito de comparar a exatidão do modelo de temperaturas gerado considerando-se quatro valores de h (*come up*, aquecimento, início de resfriamento e final de resfriamento) com aquele que considera apenas dois

valores de h (aquecimento e resfriamento), foram feitas simulações das duas situações e comparou-se os parâmetros estatísticos obtidos a partir da regressão linear dos valores de temperatura obtidos experimentalmente contra aqueles estimados pelos modelos. O resumo dos resultados obtidos a partir de 3590 leituras de temperaturas pode ser verificado na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13 – Comparação entre parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelos modelos considerando 2 h's e 4 h's

	R^2	Inclinação	Q^2
4 valores de h	0,9925	1,0053	439,47
2 valores de h	0,9876	0,9946	659,59

Conforme pode ser observado na Tabela 13, o modelo de temperatura construído considerando quatro fases diferentes de processo e, portanto, quatro valores diferentes de h foi o que apresentou melhores resultados, já que quanto mais próximo de 1,0 estão os valores de R quadrado e de Inclinação e quanto menor é o valor de Q -quadrado, melhor é o modelo. Optou-se então por considerar o processo dividido em 4 fases distintas em todas as simulações realizadas.

5.4.3 Validação do Modelo de Temperatura

Considerando-se os resultados obtidos pelo modelo gerado a partir da malha de 1170 elementos, foi feita uma avaliação dos parâmetros estatísticos considerando-se os dados obtidos nos dez ensaios de validação do modelo de temperatura realizados. Os resultados obtidos a partir de 3590 leituras de temperatura podem ser observados na Tabela 14 e a Figura 24 apresenta um exemplo dos perfis de temperaturas obtidos em um dos ensaios de validação do modelo.

Tabela 14 – Parâmetros estatísticos obtidos na regressão linear dos valores de temperaturas experimentais contra aqueles estimados pelo modelo

R^2	Inclinação	Q^2
0,9925	1,0053	439,47

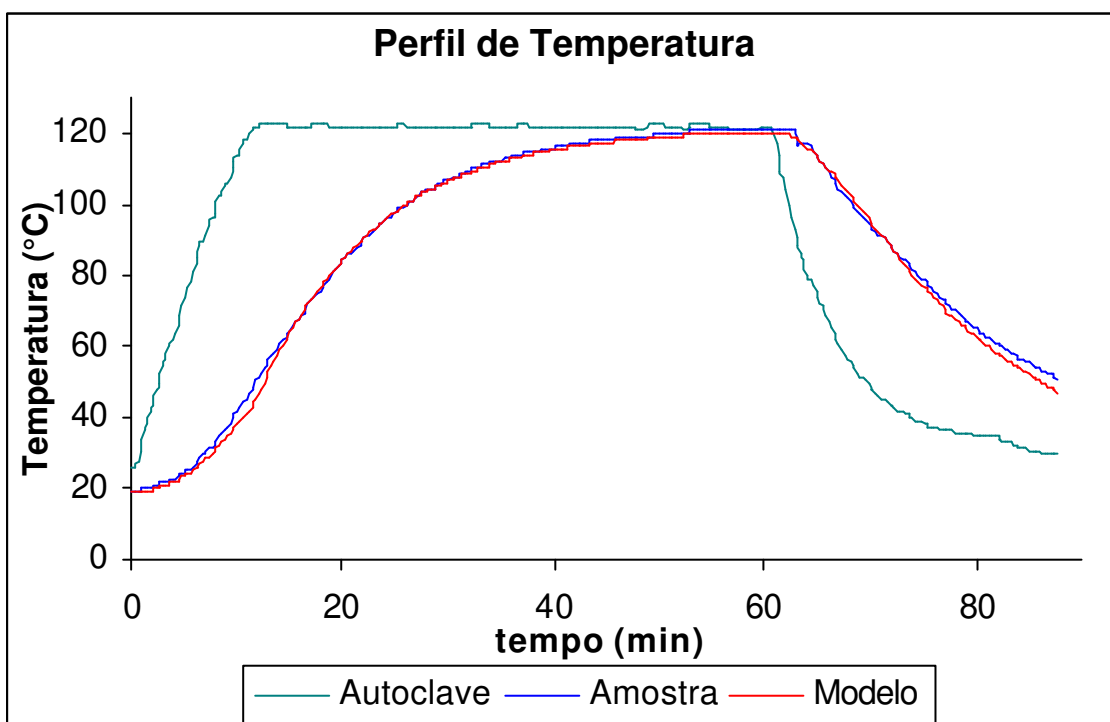


Figura24 – Exemplo de perfis de temperaturas (modelo e experimental)

Pelo que pode ser observado na Tabela 14 o modelo de temperatura gerado apresenta altos valores de correlação com os valores obtidos experimentalmente, já que o valor de R^2 é superior a 0,99 e o valor da inclinação inferior a 1,01. Além disso, conforme pode ser observado na Figura 24, as maiores diferenças entre valores de temperatura previstos e valores obtidos experimentalmente encontram-se no início da fase de aquecimento (abaixo de 60°C) e final da fase de resfriamento, onde o valor da letalidade é desprezível.

Nicolai et al. (1995) ao elaborarem e validarem experimentalmente um modelo matemático utilizando a técnica de elementos finitos capaz de estimar a distribuição de temperatura durante o processamento térmico de lasanha obtiveram diferenças inferiores a 3°C entre os valores de temperaturas calculados e os obtidos experimentalmente.

Cristianini (1998) elaborou um modelo matemático tridimensional utilizando a técnica de elementos finitos para avaliar a distribuição de temperaturas durante o processo de esterilização de atum em bolsa flexível. Os valores dos parâmetros estatísticos, Rquadrado e inclinação, foram de 0,9998 e 0,9979, e 0,9995 e 0,9867, para as fases de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

As Figuras 25 a 28 representam os perfis de temperatura no interior da embalagem durante o processamento das amostras de alimento infantil.

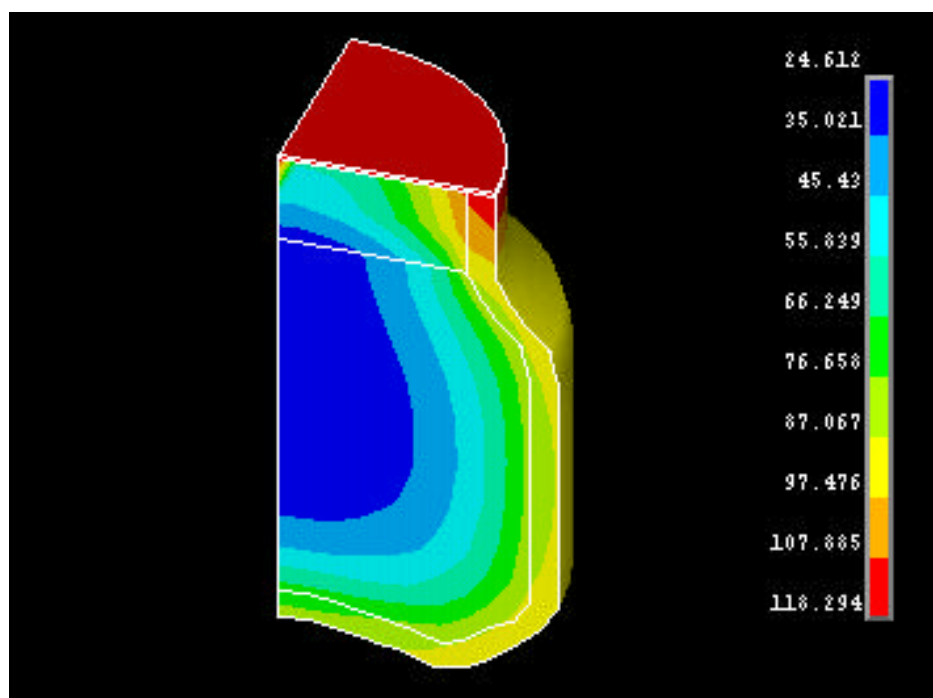


Figura 25 – Perfil de temperatura no interior da embalagem no final do *come up* (após 10 min de processo)

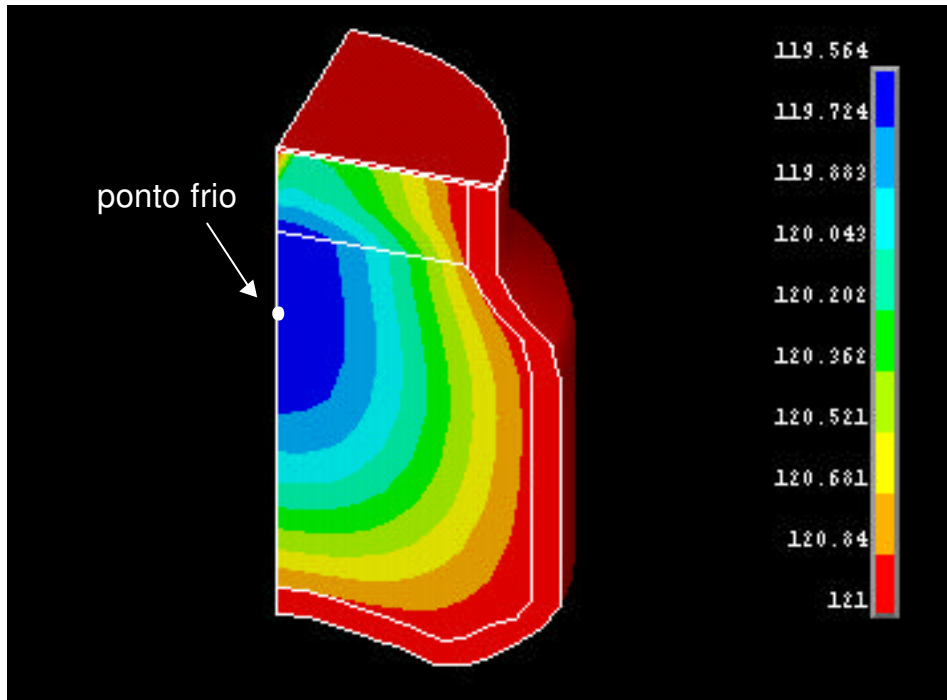


Figura 26 – Perfil de temperatura no interior da embalagem no final do aquecimento (após 67 min de processo)

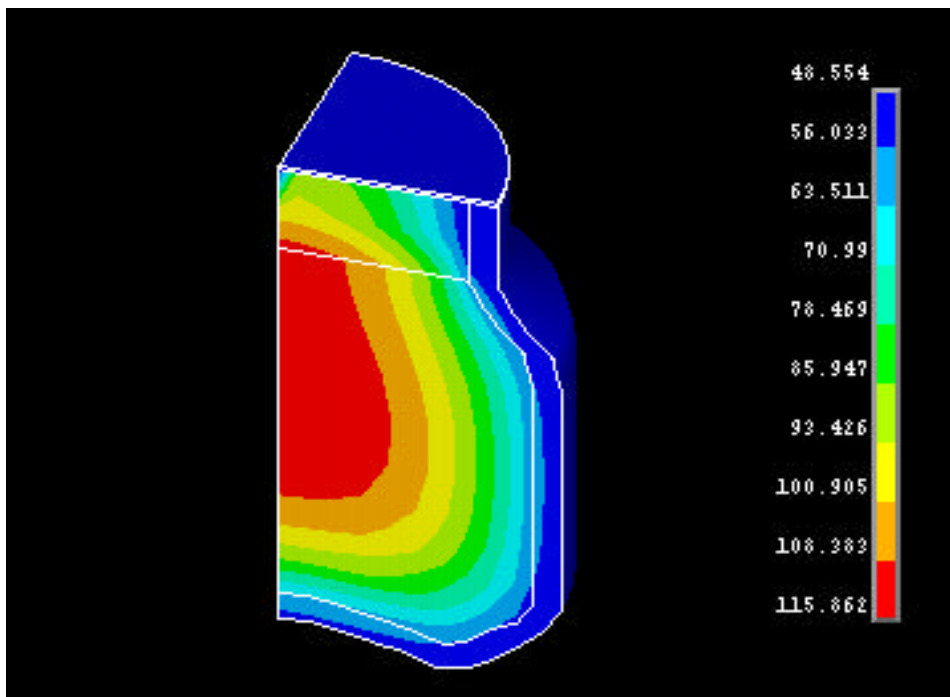


Figura 27 – Perfil de temperatura no interior da embalagem após 10 minutos de resfriamento (77 min de processo)

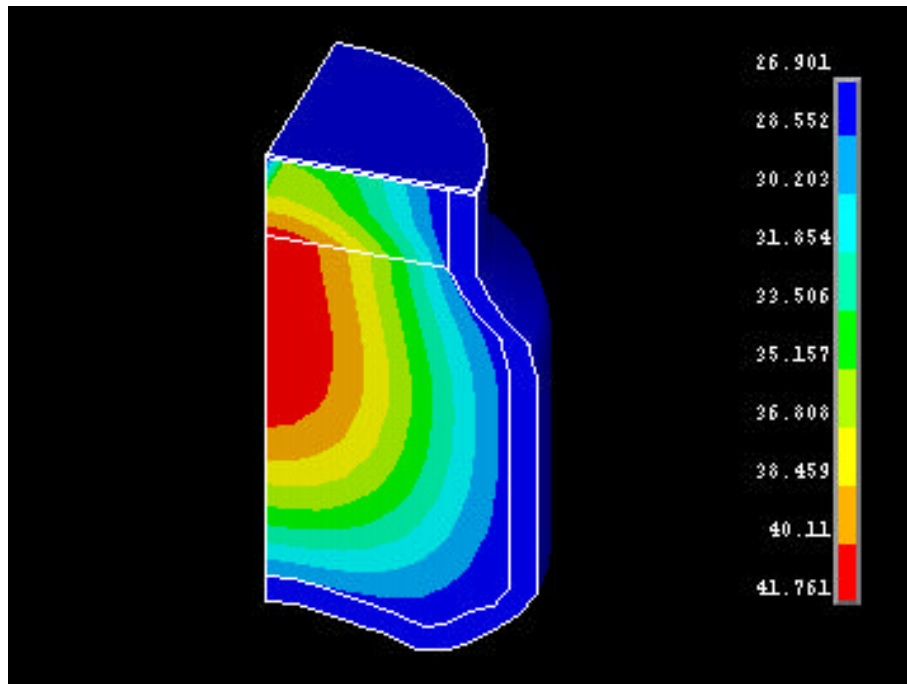


Figura 28 – Perfil de temperatura no interior da embalagem ao final do processo (107 minutos)

Conforme pode ser verificado nas Figuras 25 a 28, no início da fase de aquecimento ocorre um deslocamento do ponto frio do centro geométrico da embalagem em direção ao *head space*, sendo que durante a maior parte do processamento, ou seja, onde a contribuição para a letalidade é significativa, o mesmo encontra-se no nó localizado nas coordenadas (0,4,0) cm, conforme indicado na Figura 26. Isto é semelhante ao verificado por Naveh, Kopelman e Pflug (1983) ao avaliarem através da técnica de elementos finitos a localização da zona mais lenta de aquecimento em alimentos termicamente processados em embalagem de vidro. Esta observação é de grande importância para o processamento térmico de alimentos em embalagens de vidro e com *head space*, já que normalmente assume-se que o ponto frio está localizado no centro geométrico da embalagem.

5.4.4 Validação do Modelo de Destruição Microbiológica

Foram realizados 5 ensaios com 5 amostras em cada uma das temperaturas testadas, 110°C e 115°C. O F_m experimental de cada amostra foi calculado multiplicando-se o número de reduções decimais verificado através das contagens pelo valor $D_{121^\circ\text{C}}$ encontrado no teste TDT. Foi calculado o F_m médio experimental de cada processo e este foi comparado com o valor previsto pelo modelo através da Equação 5.5.

$$\text{Desvio}_{\text{EXPxMOD}} = ((F_m_{\text{EXPMÉDIO}} - F_m_{\text{MODELO}}) / F_m_{\text{MODELO}}) * 100 \quad (5.5)$$

As Figuras 29 e 30 apresentam exemplos de processos de validação microbiológica a 110 e 115°C, respectivamente.

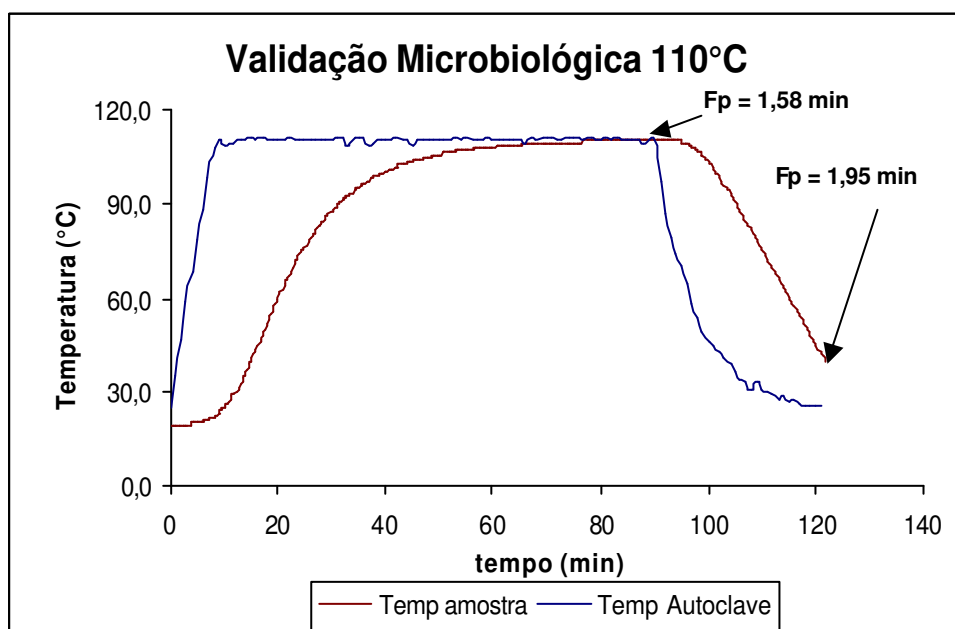


Figura 29 – Exemplo de processo de validação microbiológica a 110°C

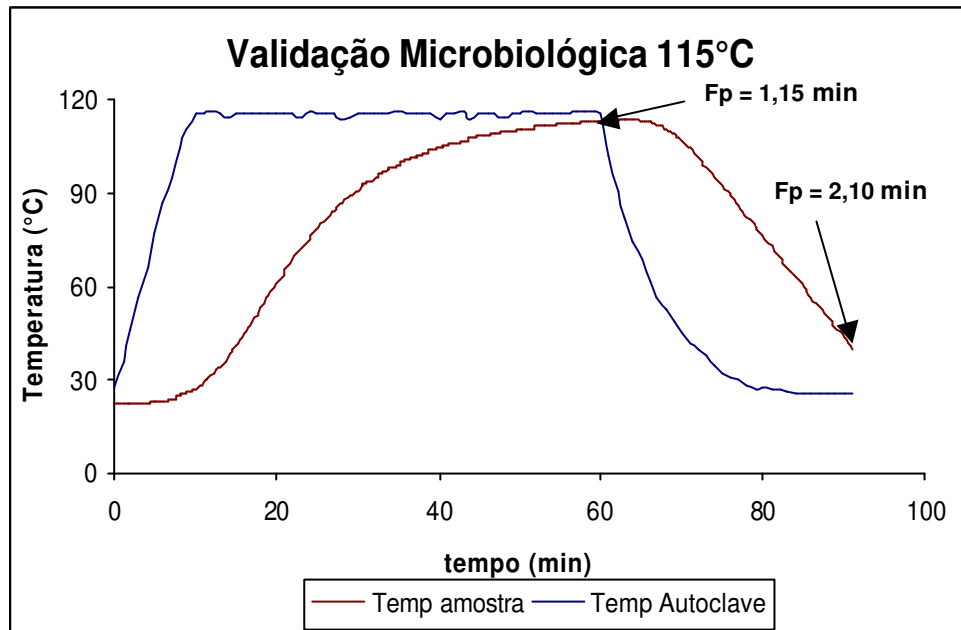


Figura 30 – Exemplo de processo de validação microbiológica a 115°C

Nas Figuras 31 e 32 encontram-se os gráficos da distribuição do valor de esterilização média da massa (EMM) ao longo do tempo nos processos de validação microbiológica do modelo a 110 e 115°C, respectivamente.

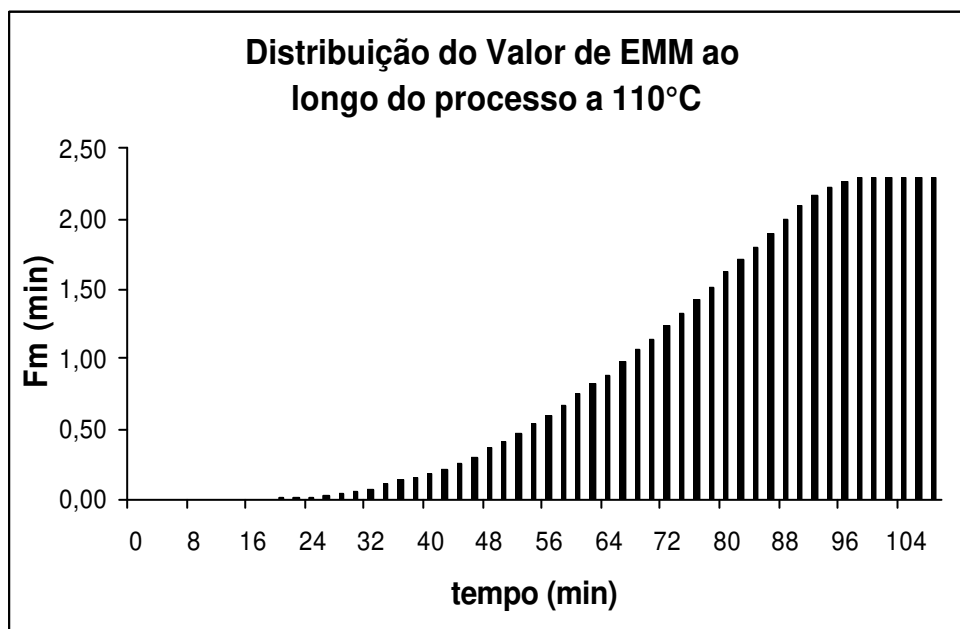


Figura 31 – Distribuição do Valor de Esterilização Média da Massa ao longo do processo de validação microbiológica a 110°C

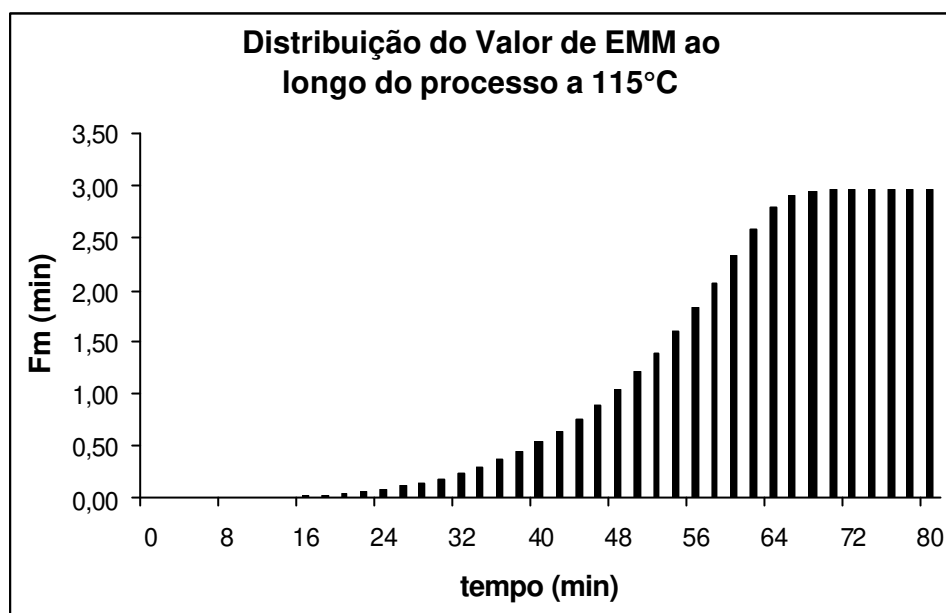


Figura 32 – Distribuição do Valor de Esterilização Média da Massa ao longo do processo de validação microbiológica a 115°C

Um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de validação do modelo de destruição microbiológica a 110 e 115°C pode ser verificado nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15 – Resultados obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 110°C

110 °C	Processo				
	1	2	3	4	5
F_m Modelo (min)	2,43	2,28	2,38	2,32	2,20
F_m Exp. Médio (min)	2,29	2,20	2,25	2,06	2,07
Desvio Padrão	0,15	0,22	0,11	0,14	0,16
CV (%)	6,48	9,95	4,81	6,84	7,73
Desvio F_m Exp x F_m Modelo (%)	-5,85	-3,50	-5,63	-11,28	-6,08

Tabela 16 – Resultados obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 115°C

115 °C	Processo				
	1	2	3	4	5
F_m Modelo (min)	2,39	2,36	2,40	2,96	2,91
F_m Exp. Médio (min)	2,52	2,68	2,37	2,17	2,36
DP	0,06	0,14	0,45	0,16	0,13
CV (%)	2,38	5,07	19,03	7,32	5,36
Desvio F_m Exp x F_m Modelo (%)	5,40	13,54	-1,32	-26,85	-19,02

Pelo que pode ser observado nas Tabelas 15 e 16 o modelo matemático de destruição microbiológica construído é capaz de prever de maneira satisfatória a destruição térmica de microrganismos. Já que a 110°C os desvios percentuais entre os valores de F_m médios obtidos experimentalmente e os previstos pelo modelo foram inferiores a 12% em todos os ensaios realizados. A 115°C estes desvios foram sempre inferiores a 27%. Uma possível justificativa para a obtenção de resultados experimentais mais próximos aos valores previstos pelo modelo a 110°C é que o processo a 110°C, por ser mais longo, permite que a temperatura no interior da amostra se estabilize e nesta região a exatidão do modelo de temperaturas é maior. Já nos ensaios a 115°C, quando inicia-se esta estabilização, passa-se a etapa de resfriamento para que o processo aplicado seja sub-letal. No entanto, desvios inferiores a 27% podem ser considerados bastante satisfatórios em função de todos os erros que estão envolvidos quando se realiza uma análise microbiológica.

Camargo (1995), ao utilizar *Bacillus stearothermophilus* como indicador biológico do processo de esterilização de purê de cenoura encontrou desvios inferiores a 15% em ensaios realizados a 121°C e inferiores a 30% naqueles realizados a 115°C.

Nos ensaios a 110°C, além da comparação entre os valores de F_m verificados experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo, foi feita uma comparação entre os valores de F_p (letalidade acumulada até o final da fase de aquecimento) previstos pelo modelo e aqueles calculados a partir das temperaturas medidas pelo termopar posicionado no ponto frio da amostra. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Comparação entre valores de F_p obtidos nos ensaios de validação microbiológica do modelo a 110°C

110 °C	Processo				
	1	2	3	4	5
F_p Modelo (min)	1,57	1,48	1,58	1,52	1,45
F_p Exp. (min)	1,97	1,64	1,80	1,72	1,73
Desvio F_p Exp x F_p Modelo (%)	25,48	10,81	13,92	13,16	19,31

Conforme citado por Camargo (1995), as diferenças verificadas entre os valores de F_p previstos pelo modelo e aqueles calculados a partir das leituras dos termopares, podem ser explicadas por erros de leitura de temperatura ou de calibração de termopares, uma vez que neste tipo de ensaio os termopares e conectores ficam submersos, já que o processamento é realizado com a autoclave inundada. Pflug (1975 apud CAMARGO, 1995) cita que variações desta natureza podem ser esperadas, já que as leituras fornecidas pelos termopares podem ser prejudicadas pela entrada de água por entre a capa de isolamento de Teflon dos fios de extensão dos termopares.

5.5 Otimização

Com a finalidade de otimizar a retenção de tiamina foram feitas algumas simulações, onde o critério de parada foi o valor de F_p de 9,42 min (que equivalem a uma redução de 6 ciclos do *Bacillus stearothermophilus*) ter sido atingido. A partir daí era iniciado o resfriamento.

5.5.1 Comparação de diferentes taxas de aquecimento da autoclave

A Tabela 18 apresenta os resultados de retenção percentual de tiamina obtidos em cada uma das simulações, bem como os respectivos tempos de aquecimento e total de processo.

Tabela 18 – Resultados obtidos nas simulações de diferentes taxas de aquecimento da autoclave (F_p constante de 9,42 minutos)

T (°C)	Taxa aquec (°C/min)	Tempo aquec. (min)	tempo total (min)	% retenção Tiamina
115	5	118	158	48,80
	10	112	152	48,68
	15	110	150	48,65
	20	109	149	48,72
121	5	75	116	55,73
	10	68	109	56,11
	15	66	107	56,02
	20	65	106	55,73

Pelo que pode ser observado na Tabela 18 a retenção de tiamina é favorecida por processamentos a 121°C, já que nos processos a 115°C a porcentagem de retenção média desta vitamina foi de 48,71% e nos processos a

121°C esta porcentagem foi da ordem de 55,90%, ou seja, processos a temperaturas mais altas por tempos menores favorecem a retenção de tiamina.

Segundo Goupy (1993), quando se analisam resultados provenientes de simulações é mais difícil estabelecer a partir de quanto uma diferença entre resultados pode ou não ser considerada significativa, já que não existem erros experimentais, devendo prevalecer o bom senso na classificação dos resultados como sendo ou não estatisticamente diferentes. Neste caso específico de retenção de nutrientes, pode-se dizer que foram observadas diferenças mínimas comparando-se a porcentagem de retenção obtida empregando-se diferentes taxas de aquecimento da autoclave em processos realizados a uma mesma temperatura. Na Figura 33 pode ser observado um exemplo das simulações realizadas considerando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

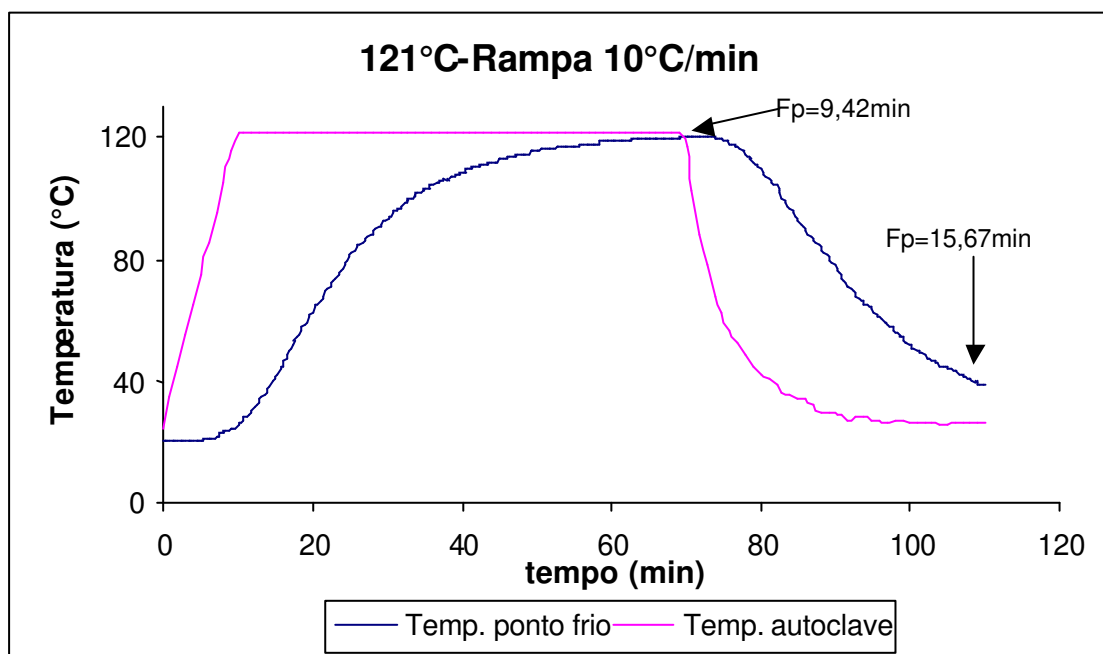


Figura 33 – Simulação de processo a 121°C com taxa de aquecimento da autoclave de 10°C/min

5.5.2 Comparação de diferentes perfis de temperatura da autoclave

Foram feitas simulações onde 25, 50 e 75% do valor de F_p foi obtido a 115°C e o restante a 121°C, totalizando sempre 9,42 minutos. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados obtidos nas simulações onde foi variada a % de F_p obtida a 115°C (F_p constante de 9,42 minutos)

% F_p a 115°C	Tempo aquec. A 115°C(min)	Tempo total de Aquec. (min)	tempo total de processo (min)	% retenção Tiamina
25	71	94	135	50,68
50	86	104	145	47,81
75	99	110	151	47,05

Conforme pode ser observado na Tabela 19, quanto maior a porcentagem de F_p obtida a 115°C, pior é o processo em termos de retenção de nutrientes. A Figura 34 apresenta o perfil de temperatura obtido quando se realizou a simulação obtendo-se 25% do valor de F_p a 115°C.

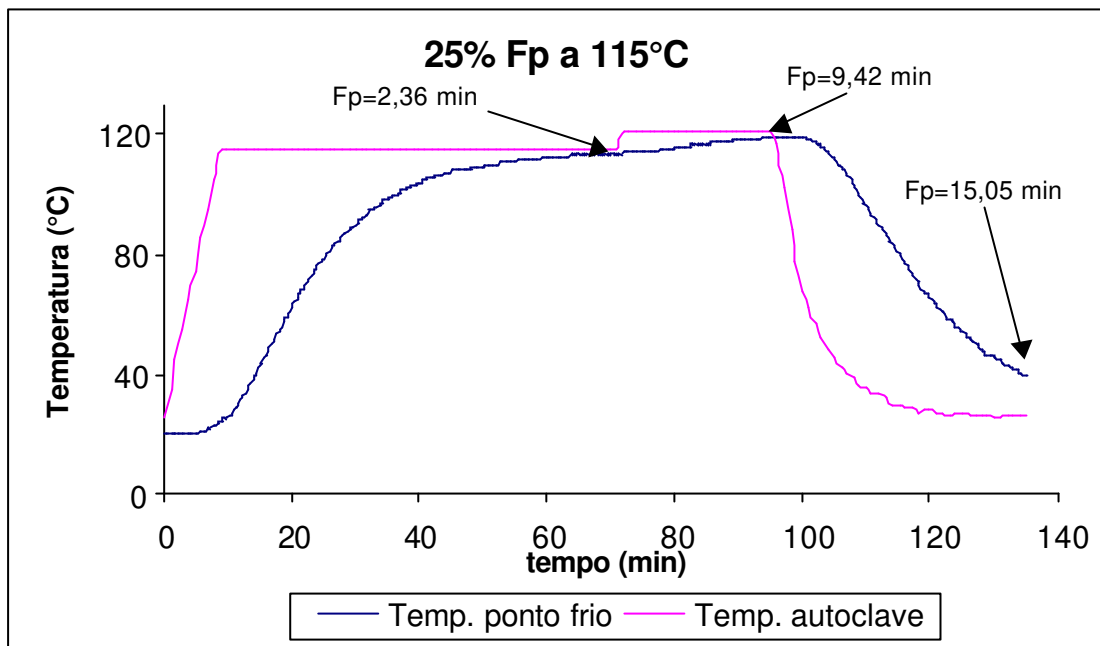


Figura 34 – Perfil de temperatura obtido na simulação em que 25% do F_p foi obtido a 115°C

Nesta etapa de otimização pode-se concluir que a retenção de tiamina é favorecida por processos a 121°C, ou seja, quanto maior a porcentagem de F_p que é obtida a 121°C, melhor é o processo em termos de retenção de tiamina.

Dentre todas as simulações realizadas, os processos realizados inteiramente a 121°C apresentaram os melhores resultados. Isto é semelhante ao reportado por Teixeira et al. (1969), que ao elaborarem um modelo matemático utilizando diferenças finitas capaz de calcular a retenção de tiamina de modo equivalente ao realizado neste trabalho verificou que os maiores valores de retenção desta vitamina ocorreram em processos muito próximos aos convencionais (248°F por 80 minutos), sendo que a retenção de tiamina neste processo foi de aproximadamente 46%.

5.5.3 Avaliação da retenção de nutrientes por elemento

Na Figura 35 pode ser observado o decréscimo da porcentagem de retenção de tiamina ao longo do processo obtida na simulação considerando-se

10°C/min de taxa de aquecimento da autoclave e temperatura de processo de 121°C.

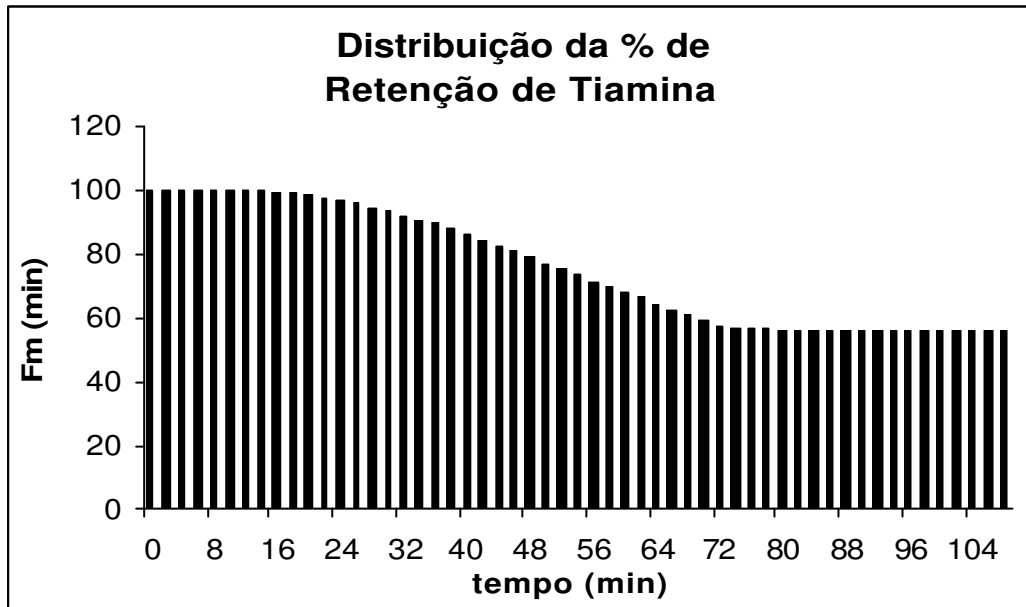


Figura 35 – Distribuição da Porcentagem de Retenção de Tiamina durante o processo a 121°C com 10°C/min de taxa de aquecimento da autoclave

Em todas as simulações realizadas foi calculada também a porcentagem de retenção de tiamina por elemento. A Figura 36 apresenta a distribuição dos valores de retenção de tiamina por elementos obtida na simulação realizada considerando-se 10°C/min de taxa de aquecimento da autoclave e temperatura de processo de 121°C.

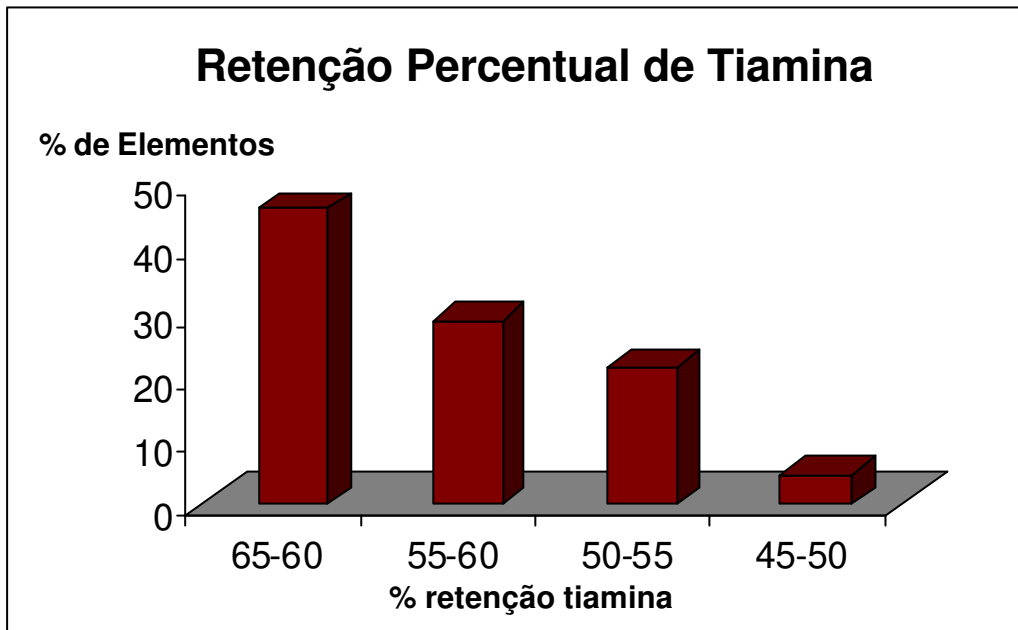


Figura 36 – Retenção percentual de tiamina por elementos

O valor de porcentagem de retenção de tiamina obtido a partir do valor de F_m calculado considerando-se todo o volume foi de 56,1%, sendo que 63,3% dos elementos apresentaram retenção superior ao valor médio e 36,7% retenção inferior. Aqueles elementos que apresentaram retenção mais baixa são os localizados na região próxima à parede da embalagem, onde ocorre sobreprocessamento.

6 CONCLUSÃO

Pelos resultados apresentados neste trabalho foi possível concluir que:

- a distribuição de temperaturas a 40 cm do fundo da autoclave Dixie apresentou resultados que estão de acordo com as normas do NFPA. Desta forma, as amostras dos ensaios de validação do modelo matemático elaborado puderam ser posicionadas em toda a região do cesto, sendo que a temperatura média de dois termopares posicionados na região próxima aos potes foi considerada como condição de contorno do modelo.
- a análise estatística dos resultados obtidos comparando-se as temperaturas experimentais contra aquelas geradas pelos modelos (os quais foram construídos com malhas de diferentes números de elementos) mostrou que aquele gerado a partir de 1170 elementos foi o mais adequado.
- a comparação da exatidão dos modelos de temperaturas gerados considerando-se os valores do coeficiente convectivo de transferência de calor obtidos a partir da divisão do processamento térmico em duas fases (aquecimento e resfriamento) e em quatro fases (*come up*, aquecimento, início de resfriamento e final de resfriamento), demonstrou que aquele gerado a partir da divisão em quatro fases apresentou resultados mais exatos.
- a análise estatística dos resultados obtidos nos ensaios de validação do modelo matemático tridimensional de distribuição de temperaturas no interior da embalagem construído utilizando-se a técnica de elementos finitos mostrou que o mesmo é capaz de prever de maneira adequada a distribuição de temperaturas no interior da mesma.
- os resultados dos testes de validação do modelo de destruição microbiológica demonstraram que este é capaz de prever de maneira satisfatória a destruição de microrganismos. Sendo que nos ensaios a 110°C as diferenças entre valores previstos pelo modelo e valores médios

obtidos experimentalmente foram sempre inferiores a 12% e naqueles realizados a 115°C esta diferença foi sempre inferior a 27%.

- através das simulações realizadas utilizando-se diferentes taxas de aquecimento da autoclave foi possível verificar que na faixa estudada não existem diferenças significativas na porcentagem de retenção de tiamina em processos realizados a uma mesma temperatura com taxas de aquecimento da autoclave variando de 5 a 20°C/min. Sendo que nos processos a 121°C a porcentagem de retenção deste nutriente foi cerca de 7% superior à verificada nos processos a 115°C.
- nas simulações realizadas utilizando-se diferentes perfis de temperatura da autoclave, constatou-se que quanto maior a porcentagem de F_p obtida a 121°C maior é a retenção de tiamina.
- Para futuros estudos, uma sugestão seria realizar a validação experimental do modelo de destruição de nutrientes elaborado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC Approved methods. 8ed. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, 1983.

ANSYS Theory Reference. 9ed. SAS IP, Inc.

Alimentos Enlatados: Princípios de Controle de Processamento Térmico, Acidificação e Avaliação do Fechamento de Recipientes. ITAL, Campinas, SP, 1983. 383p.

AOAC Official Methods of Analysis. 12ed. Washington D. C., Horwitz, W., p. 927-928, 1975.

BALL, C. O.; OLSON, F. C. W. **Sterilization in Food Technology.** McGraw-Hill book Company, Inc. New York. USA, 1957. 654p.

BANGA, J. R.; PEREZ-MARTIN, R. I.; GALLARDO, J. M.; CASARES, J. J. Optimization of the thermal processing of conduction-heated canned foods: study of several objective functions. **Journal of Food Engineering.** v. 14, n. 1, p. 25-51, 1991.

BELLARA, S. R.; FRYER, P. J.; Mc FARLANE, C. M.; THOMAS, C. R.; HOCKING, P. M.; MACKEY, B. M Visualization and Modelling of the Thermal Inactivation of Bacteria in a Model Food. **Applied and Environmental Microbiology.** v. 65, n. 7, p. 3095-3099, 1999.

BHOWMIK, S. R.; SHIN, S. Thermal Sterilization of Conduction-Heated Foods in Plastic Cylindrical Cans Using Convective Boundary Condition. **Journal of Food Science.** v. 56, n. 3, p. 827-830, 1991.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A Rapid Method of Total Lipid Extract and Purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology.** v. 37, p. 911-917, 1959.

BUCKLE, K. A.; EDWARDS, R. A. Chlorophyll, colour and pH changes in H.T.S.T. processed green puree. **Journal of Food Technology.** v. 5, n. 2, p. 173-186, 1970.

CALIFANO, A. N.; ZARITZKY, N. E. Simulation of Freezing or Thawing Heat Conduction in Irregular Two-dimensional Domains by Boundary-fitted Grid Method. **Lebensmittel-Wissenschaft&Technologie.** v. 30, n. 1, p. 70-76, 1997.

CAMARGO, L.M.Q. **Uso de um sistema indicador biológico na avaliação do valor de esterilização aplicado a purê de cenoura processado em retorta rotativa** Tese de Mestrado. – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1995.

CASTILLO, P. F; BARREIRO, J. A.; SALAS, G. R. Prediction of Nutrient Retention in Thermally Processed Heat Conduction Food Packaged in Retortable Pouches. **Journal of Food Science**. v. 45, n. 6, p. 1513-1516, 1980.

CHANG, S. Y.; TOLEDO, R. T. Simultaneous Determination of Thermal Diffusivity and Heat Transfer Coefficient during Sterilization of Carrot Dices in a Packed Bed. **Journal of Food Science**. v. 55, n. 1, p. 199-205, 1990.

CRISTIANINI, M. **Estudo da distribuição de temperaturas durante o processo de esterilização de atum (Katsuwonus pelamis) em bolsa flexível**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

Datamark<www.datamark.com> acesso em: 04/08/03.

DATTA, A. K.; TEIXEIRA, A. A.; MANSON, J. E. Computer Based Retort Control Logic for On-Line Correction of Process Deviations. **Journal of Food Science**. v. 51, n. 2, p. 480-483, 1986.

DICKERSON, R. W. J. An Apparatus for the Measurement of Thermal Diffusivity of Foods. **Food Technology**. v. 19, n. 2, p. 198-204, 1965.

DURANCE, T. D. Improving canned food quality with variable retort temperature processes. **Trends in Food Science and Technology**. v. 8, n. 4, p. 113-118, 1997.

DURANCE, T. D.; DOU, J.; MAZZA, J. Selection of variable retort temperature processes for canned salmon. **Journal of Food Processes Engineering**. v. 20, n. 1, p. 65-76, 1997.

ERDOUGDU, F.; BALABAN, M. O.; CHAU, K. V. Modeling of Heat Conduction in Elliptical Cross Section: II. Adaptation to Thermal Processing of Shrimp. **Journal of Food Engineering**. v. 38, n. 2, p. 241-258, 1998.

EVANS, L. B. Optimization Theory and its Application in Food Processing. **Food Technology**. v.36, n.7, p. 88-96, 1982.

EVERSON, G. J.; LEONARD S.; LUH B. S.; SIMONE, M. Aseptic Canning of Foods. **Food Technology**. v.18, n.1, p. 81-86, 1964.

- FEEHERRY, F. E.; MUNSEY, D.; ROWLEY, D. B. Thermal Inactivation and Injury of *Bacillus stearothermophilus* Spores. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 53, n. 2, p. 365-370, 1987.
- FELICIOTTI, E.; ESSELEN, A. Thermal Destruction Rates of Thiamine in Pureed Meats and Vegetables. **Food Technology**. v. 11, n. 2, p. 77-84, 1957.
- FERNANDEZ, P. S.; OCIO, M. J.; MARTINEZ, A. Relation between thermal resistance and DPA content in variants of the same strains of *Bacillus stearothermophilus* spores. **Letters in Applied Microbiology**. v. 19, n. 2, p. 118-120, 1994.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. Third Edition. University of Minnesota, 1993. 921p.
- GHANI, A. G. A.; FARID, M. M.; CHEN, X. D.; RICHARDS, P. Numerical simulation of natural convection heating of canned food by computational fluid dynamics. **Journal of Food Engineering**. v. 41, n. 1, p. 55-64, 1999.
- GHAZALA, S.; RAMASWAMY, H. S.; VOORT, F. R.; PRASHER S. O.; BARRINGTON, S. Evaluation of a Conduction Heating Food Model for Ascorbic Acid Retention and Color Formation During Thermal Processing. **Canadian Institute of Food Science and Technology**. v. 22, n. 5, p. 475-480, 1989.
- GOUPY, J. L. **Methods for experimental design principles and applications for physicists and chemists**. Datta Handling in Science and Technology. v. 12. Editora Elsevier, p. 333-364, 1993.
- HAYAKAWA, K. A Critical Review of Mathematical Procedures for Determining Proper Heat Sterelization Process. **Food Technology**. v. 32, n. 3, p. 59-83, 1978.
- HODGE, J. E.; HOFRETER, B. T. Determination of Reducing Sugars and Carboydrates. **Methods in Carbohydrate Chemistry**. N. Y., Academic Press, v. 1, p. 388, 1962.
- INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Quarta Edição. Editora Afiliada, 1998. 494p.
- ITO, A. K. Thermophilic Organisms in Food Spoilage: Flat-Sour Aerobes. **Journal of Food Protection**. v. 44, n. 2, p. 157-163, 1981.
- JACZYNSKI, J.; PARK, J. W. Temperature Prediction during Thermal Processing of Surimi Seafood. **Journal of Food Science**. v. 67, n. 8, p. 3053-3057, 2002.
- JAY, J. M. **Microbiología moderna de los alimentos**. 3ed. Zaragoza, 1994. 804p.

LEBOWITZ, S. F.; BROWMIK, S. R. Effect on Retortable Pouch Heat Transfer Coefficient of Different Thermal Processing Stages and Pouch Material. **Journal of Food Science** . v. 55, n. 5, p. 1421-1434, 1990.

LEBOWITZ, S. F.; BROWMIK, S. R. Determination of Retortable Pouch Heat Transfer Coefficients by Optimization Method. **Journal of Food Science** . v. 54, n. 6, p. 1407-1412, 1989.

LEES, R. **Manual de análises de alimentos**. Zagarosa. Ed. Acribia, p. 17, 1979.

Low Acid Canned Food - State training branch - FDA Course Manual, p. 95-123, 1981.

MERINO, S. F.; SIMPSON, R.; TORRES, J. A. Time-variable retort temperature profiles for cylindrical cans: batch process time, energy consumption, and quality retention model. **Journal of Food Processes Engineering**. v. 16, n. 4, p. 271-287, 1993.

MIKOLAJCIK, E. M.; RAJKOWSKI, K. T. Simple Technique to Determine Heat Resistance of *Bacillus stearothermophilus* Spores in Fluid Systems. **Journal of Food Protection**. v. 43, n. 10, p. 799-804, 1980.

MOHSENIN, N. N. **Physical Properties of Plant and Animal Material**. Gordon and Breach. Science Publishers, Inc., 1986. 891p.

MOURA, S. C. S. R.; VITALI, A. A.; FRANÇA, V. C. L. Propriedades Termofísicas de Soluções Modelo Similares a Creme de Leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 21, n. 2, 2001.

MULLEY, E. A.; STUMBO, C. R.; HUNTING, W. M. Thiamine: A Chemical Index of the Sterelization Efficacy of Thermal Processing. **Journal of Food Science**. v. 40, n. 5, p. 993-996, 1975.

NAKAZATO, L. **Influência de Palmitato de Sacarose sobre o desenvolvimento de *B. stearothermophilus* em extrato de café** (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

NAVEH, D.; KOPELMAN, I. J.; PFLUG, I. J. The Finite Element Method in Thermal Processing of Foods. **Journal of Food Science**. v. 48, n. 4, p. 1086-1093, 1983.

NICOLAI, B. M.; BROEK, P. V. D.; SCHELLEKENS, M.; ROECK, G.; MARTENS, T.; BAERDEMAEKER, J. Finite Element analysis of heat conduction in lasagna during thermal processing. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 30, n. 3, p. 347-363, 1995.

NIEKAMP, A.; UNKLESBAY, K.; UNKLESBAY, N.; ELLERSIECK, M. Thermal Properties of Bentonite-Water Dispersions Used for Modeling Foods. **Journal of Food Science**. v. 49, n. 1, p. 28-31, 1984.

NORONHA, J.; HENDRICKX, M.; SUYS, J.; TOBBACK, P. Optimization of Surface Quality Retention During the Thermal Processing of Conduction Heated Foods using Variable Temperature Retort Profiles. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 17, n. 2, p. 75-91, 1993.

NORONHA, J.; HENDRICKX, M.; SUYS, J.; TOBBACK, P. Simultaneous Optimization of Surface Quality during the Sterilization of Packed Foods using Constant and Variable Retort Temperature Profiles. **Journal of Food Engineering**. v. 30, n. 3 / 4, p. 283-297, 1996.

NORONHA, J.; LOEY, A. N.; HENDRICKX, M.; TOBBACK, P. An Empirical Equation for the Description of Optimum Variable Retort Temperature Profiles that maximize surface quality retention in thermally processed foods. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 20, n. 3, p. 251-264, 1996.

PARK, K. J.; MURR, F. E. X.; SALVADEGO, M. Medição da Condutividade Térmica de Milho Triturado pelo Método da Sonda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n. 3, p. 242-247, 1997.

PFLUG, I. J. **Microbiology and Engineering of Sterilization Processes**. Seventh Edition, Minneapolis, 1990.

PORNCHALOEMPONG, P.; BALABAN, M. O.; TEIXEIRA, A. A.; CHAU, K. V. Optimization of Quality Retention in Conduction - Heating Foods of Conical Shape. **Journal of Food Processing Engineering**. v. 25, n. 6, p. 557-570, 2002.

PURI, V. M.; ANANTHESWARAN, R. C. The Finite-Element Method in Food Processing: A Review. **Journal of Food Engineering**. v. 19, n. 3, p. 247-274, 1993.

RAMASWAMY, H. S.; CAMPBELL, S.; PASSEY, C. Temperature Distribution in a Standard 1-Basket Water- Cascade. **Journal of Food Science and Technology**. v. 24, n. 1 / 2, p. 900-904, 1991.

RAMASWAMY, H. S.; LO, K. V.; TUNG, M. A. Simplified Equations for Transient Temperatures in Conductive Foods with Convective Heat Transfer at the Surface. **Journal of Food Science**. v. 47, n. 6, p. 2042-2047, 1982.

RAMASWAMY, H. S.; TUNG, M. A.; STARK, R. A Method to Measure Surface Heat Transfer from Steam / Air Mixtures in Batch Retorts. **Journal of Food Science**. v. 48, n. 3, p. 900-904, 1983.

RAMASWAMY, H. S.; VAN DE VOORT, F. R.; GHAZALA, S. An Analysis of TDT and Arrhenius Methods for Handling Process and Kinetic Data. **Journal of Food Science**. v. 54, n. 5, p. 1322-1326, 1989.

RYNIECKI, A.; JAYAS, D. S. Automatic Determination of Model Parameters for Computer Control of Canned Food Sterilization. **Journal of Food Engineering**. v. 19, n. 1, p. 75-94, 1993.

SEGERLIND, L. J. **Applied Finite Element Analysis**. Second Edition. John Willey and Sons, 1984. 427p.

SIMPSON, R.; ARIS, I.; TORRES, J. A. Sterelization of Conduction-Heated Foods in Oval-Shaped Containers. **Journal of Food Science**. v. 54, n. 5, p. 1327-1331, 1989.

SINGH, R. P. Thermal Diffusivity in Food Processing. **Food Technology**. v. 36, n. 2, p. 87-91, 1982.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction to Food Engineering**. 2nd. Ed. Academic Press Inc. San Diego, CA, 1993. 499 p.

SNEATH, P. H. A. Endospore-forming gram-positive rods and cocci. In: HOLT, J. G.; KRIEG, N. R.; SNEATH, P. H. A.; STALEY, J. T.; WILLIAMS, S. T. **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology**. Ninth Edition. Lippincott Williams e Wilkins, 1986. 787p.

STAPLEY, A. G. F.; GLADDEN, L. F.; FRYER, P. J. A differential scanning calorimetry study of wheat grain cooking. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 32, n. 6, p. 473-486, 1997.

STUMBO, C. R. **Thermobacteriology in Food Processing**. Academic Press Inc. New York, N. Y, 1973. 263p.

SWEAT, V. E.; HAUGH, C. G. A Thermal Conductivity Probe for Small Food Samples. **Transactions of the ASAE**. p. 56-58, 1974.

TAIWO, K. A.; AKANBI, C. T.; AJIBOLA, O. O. Establishing processing conditions for canning cowpea seeds in tomato sauce. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 32, n. 4, p. 313-324, 1997.

TEIXEIRA, A. A.; DIXON, J. R.; ZAHRADNIK, J. W.; ZINSMEITER, G. E. Computer Optimization of Nutrient Retention in the Thermal Processing of Conduction-Heated Foods. **Food Technology**. v. 23, n. 6, p. 137-142, 1969.

TEIXEIRA, A. A.; ZINSMEITER, G. E.; ZAHRADNIK, J. Computer Simulation of Variable Retort Control and Container Geometry as Possible Means of Improving Thiamine Retention in Thermally Processed Foods. **Journal of Food Science**. v. 40, n. 4, p. 656-659, 1975.

TERRA, L. M. **Otimização da Retenção de Nutrientes e de Textura no Processo de Esterilização do Feijão**. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1991.

TERRA, L. M. **Alternativa para Otimização do Processamento Térmico de Embalagens Institucionais Contendo Cubos de Carne em seu Caldo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

THIJSSSEN, H. A. C.; KERKHOF, P. J. A. M.; LIEFKENS, A. A. A. Short cut method for the calculation of sterilization conditions yielding optimum quality retention for conduction-type heating of packaged foods. **Journal of Food Science**. v. 43, n. 4, p. 1096-1101, 1978.

TOCCI, A. M.; MASCHERONI, R. H. Characteristics of Differential Scanning Calorimetry Determination of Thermophysical Properties of Meats. **Lebensmittel-Wissenschaft&-Technologie**. v. 31, n. 5, p. 418-426, 1998.

TOWNSEND, C. T.; REED, J. M.; McCONNELL, J.; POWERS, M. J.; ESSELEN, W. B.; SOMERS, I. I.; DWYER, J. J.; BALL, C. O. Comparative Heat Penetration Studies on Jars and Cans. **Food Technology**, v. 3, n. 6, p. 213-226, 1949.

TUCKER, G. S.; CLARK, P. Modelling the cooling phase of heat sterilization processes, using heat transfer coefficients. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 25, n. 6, p. 668-681, 1990.

VANDERPLAATS, G. N. **Numerical Optimization Techniques for Engineering Design: With Applications**. Mc Graw-Hill Series in Mechanical Engineering, 1984. 333p.

VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSE, D. F. **Compendium of methods for the microbial examination of foods**. 3 ed. Washington: American Public Health Association, 1992. 1219p.

VARGA, S.; OLIVEIRA, J. C. Determination of the heat transfer coefficient between bulk medium and packed containers in a batch retort. **Journal of Food Engineering**. v. 44, n. 4, p. 191-198, 2000.

VARGA, S.; OLIVEIRA, J. C.; OLIVEIRA, F. A. R. Influence of the variability of processing factors on the F-value distribution in batch retorts. **Journal of Food Engineering**. v. 44, n. 3, p. 155-161, 2000.

WANG, D.; KOLBE, E. Thermal Conductivity of Surimi - Measurement and Modelling. **Journal of Food Science**. v. 55, n. 5, p. 1217-1224, 1990.

WARNOCK, F. A.; WILLS, R. B. H. Examination of historic canned food. **Food Australia**. v. 43, n. 5, p. 185-189, 1991.

WELT, B. A.; TEIXEIRA, A. A.; CHAU, K. V.; BALABAN, M. O.; HINTENLANG, D. E. Explicit Finite Difference Methods for Heat Transfer Simulation and Thermal Process Design. **Journal of Food Science**. v. 62, n. 2, p. 230-236, 1997.

ZHOU, L.; PURI, V. M.; ANANTHESWARAN, R. C.; YEH, G. Finite Element Modeling of Heat and Mass Transfer in Food Materials During Microwave Heating - Model Development and Validation. **Journal of Food Engineering**. v. 25, n. 4, p. 509-529, 1995.

ANEXO I

Macro utilizada para a determinação do coeficiente convectivo de transferência de calor (h),

```
Resume, pote,db,,0
/solu
antype,4
trnopt,full
lumpm,0
*dim,termopar,,700
*dim,tm,,700
*dim,tm1,,200
*dim,tm2,,200
*dim,tin,,700
*vread,tin(1),pote1-1,res
(1F5.1)
*vread,termopar(1),pote2-1a,res
(1F5.1)
To=19.7
tunif,To
HH=50
HC=50
HT=(1+60)
HT1=(1+11)
TT=(1+88)
TT1=(1+70)
asel,s,area,,17,
asel,a,area,,19,
asel,a,area,,22,
asel,a,area,,27,
asel,a,area,,31,
asel,a,area,,33,
OUTPR,all,
outres,all,all,
kbc,1
```

```

time,0.00001
sfa,all,1,conv,HH,tin(1),
autots,on
deltim,60,0,0,0
lswrite,1
time,60
kbc,0
*do,i,2,HT
sfa,all,1,conv,HH,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT+1),TT
sfa,all,1,conv,HC,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
lssolve,1,HT1,1,
/post26
nsol,2,718,temp,,
lines,300
vget,tm(1),2
*cfopen,arqtin,tmo
*vwrite,tm(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)
/post1
SSRQUR1a=0
X1a=0
*do,i,1,HT1
SSRQUR1a=SSRQUR1a+((tm(i)-termopar(i))**2)
X1a=X1a+(((tm(i)-termopar(i))**2)/tm(i))
*enddo
finish
save
/OPT
OPANL,otimizacao1a,mac

```

```
OPVAR,HH,DV,50,1000,10
OPVAR,X1a,OBJ,,0.1
OPTYPE,SUBP
OPSUBP,30
OPLOOP,,,SCALAR
OPEXE
OPLIST,ALL,,,1
/OPT
OPSAVE,'h1a','',''
*DIM,temp1a,TABLE,5864,1,1, , ,
/PREP7
FLST,2,5864,1,ORDE,2
FITEM,2,1
FITEM,2,-5864
/OPT
OPCLR
!*
```


ANEXO II

Macro utilizada para cálculo da temperatura no ponto onde estava posicionado o termopar agulha nos ensaios de validação do modelo de temperatura (1,3 , 0 , 0).

```
Resume, pote,db,,0
/solu
antype,4
trnopt,full
lumpm,0
*dim,tin,,700
*dim,tm,,700
*dim,tm1,,200
*dim,tm2,,200
*dim,media,array,1170,500,1,,
*vread,tin(1),pote1-1,res
(1F5.2)
To=19
tunif,To
HH1=108.38
HH2=902.83
HC1=992.12
HC2=969.30
HT1=12
HT=61
TT=89
TT1=71
asel,s,area,,17,
asel,a,area,,19,
asel,a,area,,22,
asel,a,area,,27,
asel,a,area,,31,
asel,a,area,,33,
OUTPR,all,
outres,all,all,
kbc,1
```

```

time,0.00001
sfa,all,1,conv,h,tin(1),
autots,on
deltim,15,0,0,0
lswrite,1
time,60
kbc,0
*do,i,2,HT1
sfa,all,1,conv,HH1,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT1+1),HT
sfa,all,1,conv,HH2,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT+1),TT1
sfa,all,1,conv,HC1,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(TT1+1),TT
sfa,all,1,conv,HC2,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
lssolve,1,65,1,
/post26
nsol,2,718,temp,,
lines,300
vget,tm(1),2
*cfopen,arqtin1,tmo
*vwrite,tm(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)
*cfclos

```

ANEXO III

Macro utilizada para cálculo da temperatura no ponto frio da embalagem (nó 1), F_p , F_m e F_m por elemento.

```
Resume, pote,db,,0
/solu
/solu
antype,4
trnopt,full
lumpm,0
*dim,tin,,700
*dim,tm,,700
*dim,tm1,,200
*dim,tm2,,200
*dim,media,array,1170,500,1,,,
*vread,tin(1),pote1-115-6,res
(1F5.2)
To=20.0
tunif,To
HH1=108.38
HH2=902.83
HC1=992.12
HC2=969.30
HT=56
HT1=11
TT=79
TT1=66
asel,s,area,,17,
asel,a,area,,19,
asel,a,area,,22,
asel,a,area,,27,
asel,a,area,,31,
asel,a,area,,33,
OUTPR,all,
outres,all,all,
```

```

kbc,1
time,0.00001
sfa,all,1,conv,HH1,tin(1),
autots,on
deltim,15,0,0,0
lswrite,1
time,60
kbc,0
*do,i,2,HT1
sfa,all,1,conv,HH1,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT1+1),HT
sfa,all,1,conv,HH2,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT+1),TT1
sfa,all,1,conv,HC1,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(TT1+1),TT
sfa,all,1,conv,HC2,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
lssolve,1,TT,1,
/post26
nsol,2,1,temp,,
lines,300
vget,tm(1),2
*cfopen,arqtin115-6,tmo
*vwrite,tm(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)

```

```

*dim,Fp,array,500
*dim,L,array,500
  *do,i,1,((4*(TT-1))+1)
    L(i)= (15/60)*(10**((tm(i)-121.1)/8.32))
  *enddo
  *do,i,2,((4*(TT-1))+1)
    Fp(1)=L(1)
    Fp(i)=Fp(i-1)+L(i)
  *enddo
/post1
*do,i,1,((4*(TT-1))+1)
  set, , 1, , , i,
  etable,t,temp,
  *vget,media(1,i),elem,,etab,t,,
  etable,,erase,1
*enddo
/post1
*dim,C,array,750
*dim,Fm,array,500
*do,i,1,750
  C(i)=100
*enddo
etable,ve,volu
  *do,i,1,((4*(TT-1))+1),1
    CT=0
    *do,j,1,750
      D=1.57*(10**((121.1-media(j,i))/8.32))
      Co=C(j)
      C(j)=Co*(10**(-(15/60)/D))
      *get,volu,elem,j,etab,ve
      CT=CT+volu*C(j)
    *enddo
  Fm(i)=1.57*((log10(100*2.559961E-05))-(log10(CT)))
*enddo
*dim,Felem,array,750
*do,i,1,750

```

```
*get,volu,elem,i,etab,ve
Felem(i)=1.57*log10(100/C(i))
*enddo
/post26
  *c fopen,arqC115-6,tmo
  *vwrite,C(1),,,,,,,,,
  (1f10.9)
  *c fopen,arqFm115-6,tmo
  *vwrite,Fm(1),,,,,,,,,
  (1f5.2)
  *c fopen,arqFelem115-6,tmo
  *vwrite,Felem(1),,,,,,,,,
  (1f5.2)
  *c fopen,arqL115-6,tmo
  *vwrite,L(1),,,,,,,,,
  (1f10.9)
  *c fopen,arqFp115-6,tmo
  *vwrite,Fp(1),,,,,,,,,
  (1f5.2)
*cfclos
```

ANEXO IV

Macro utilizada nas simulações de otimização da retenção de tiamina.

```
Resume, pote,db,,0
/solu
/solu
antype,4
trnopt,full
lumpm,0
*dim,tin,,700
*dim,tinresfb,,700
*dim,ttt12110,,700
*dim,tm,,700
*dim,tm1,,800
*dim,tm2,,800
*dim,media,array,1170,500,1,,,
*vread,tin(1),pote1-121-10,res
(1F5.2)
*vread,tinresfb(1),pote1resf121,res
(1F5.2)
To=20.0
tunif,To
HH1=108.38
HH2=902.83
HC1=992.12
HC2=969.30
HT1=10
HT=(70+20)
CT=42
asel,s,area,,17,
asel,a,area,,19,
asel,a,area,,22,
asel,a,area,,27,
asel,a,area,,31,
```

```

asel,a,area,,33,
OUTPR,all,
outres,all,all,
kbc,1
time,0.00001
sfa,all,1,conv,HH1,tin(1),
autots,on
deltim,15,0,0,0
lswrite,1
time,60
kbc,0
*do,i,2,HT1
sfa,all,1,conv,HH1,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT1+1),HT
sfa,all,1,conv,HH2,tin(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
lssolve,1,HT,1,
/post26
nsol,2,1,temp,,
lines,300
vget,tm1(1),2
*cfopen,arqtin,tmo
*vwrite,tm1(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)
*dim,Fp1,array,500
*dim,L1,array,500
*do,i,1,((4*(HT-1))+1)
L1(i)= (15/60)*(10**((tm1(i)-121.1)/8.32))
*enddo
*do,i,2,((4*(HT-1))+1)
Fp1(1)=L1(1)

```



```

Fp1(i)=Fp1(i-1)+L1(i)
*enddo
k=0
d=2
*do,i,2,HT
*if,Fp1(1+(4*d)),GE,9.42,THEN
k=(d+1)
*else
d=d+1
*endif
*enddo
*do,i,1,k
ttt12110(i)=tin(i)
*enddo
*do,i,(k+1),(k+CT)
ttt12110(i)=tinresfb(i-k)
*enddo
*cfopen,arqtintotal121-10,tmo
*vwrite,ttt12110(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)
HT=K
TT1=k+10
TT=k+CT
/solu
asel,s,area,,17,
asel,a,area,,19,
asel,a,area,,22,
asel,a,area,,27,
asel,a,area,,31,
asel,a,area,,33,
OUTPR,all,
outres,all,all,
kbc,1
time,0.00001
sfa,all,1,conv,HH1,ttt12110(1),
autots,on

```

```

deltim,15,0,0,0
lswrite,1
time,60
kbc,0
*do,i,2,HT1
sfa,all,1,conv,HH1,ttt12110(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT1+1),HT
sfa,all,1,conv,HH2,ttt12110(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(HT+1),TT1
sfa,all,1,conv,HC1,ttt12110(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
*do,i,(TT1+1),TT
sfa,all,1,conv,HC2,ttt12110(i),
lswrite,i
time,(60*i)
*enddo
lssolve,1,TT,1,
/post26
nsol,2,1,temp,,
lines,300
vget,tm(1),2
*cfopen,arqtin121-10,tmo
*vwrite,tm(1),,,,,,,,,,
(1f5.1)
*dim,Fp,array,500
*dim,L,array,500
*do,i,1,((4*(TT-1))+1)
L(i)= (15/60)*(10**((tm(i)-121.1)/8.32))

```

```

*enddo
*do,i,2,((4*(TT-1))+1)
Fp(1)=L(1)
Fp(i)=Fp(i-1)+L(i)
*enddo
/post1
*do,i,1,((4*(TT-1))+1)
set, , 1, , , i,
etable,t,temp,
*vget,media(1,i),elem,,etab,t,,
etable,,erase,1
*enddo
/post1
*dim,C,array,750
*dim,Fm,array,800
*do,i,1,750
  C(i)=100
*enddo
etable,ve,volu
  *do,i,1,((4*(TT-1))+1),1
  CT=0
  *do,j,1,750
  D=160.0*(10**((121-media(j,i))/26))
  Co=C(j)
  C(j)=Co*(10**(-(15/60)/D))
  *get,volu,elem,j,etab,ve
  CT=CT+volu*C(j)
  *enddo
Fm(i)=160.0*((log10(100*2.559961E-05))-(log10(CT)))
*enddo
*dim,Felem,array,750
*do,i,1,750
*get,volu,elem,i,etab,ve
Felem(i)=160.0*log10(100/C(i))
*enddo
/post26

```

```
*c fopen, arqC121-10, tmo
*vwrite, C(1),,,,,,,,,,
(1f5.2)
*c fopen, arqFm121-10, tmo
*vwrite, Fm(1),,,,,,,,,,
(1f5.2)
*c fopen, arqFelem121-10, tmo
*vwrite, Felem(1),,,,,,,,,,
(1f5.2)
*c fopen, arqL121-10, tmo
*vwrite, L(1),,,,,,,,,,
(1f5.2)
*c fopen, arqFp121-10, tmo
*vwrite, Fp(1),,,,,,,,,,
(1f5.2)
*cfclos
```