



**Universidade Estadual de Campinas**

**Unicamp**

**Faculdade de Engenharia de Alimentos**

**Departamento de Ciência de Alimentos**

**Programa para determinação de parâmetros cinéticos em  
sistemas de processamento térmicos contínuos de  
alimentos**

**Wilson P. Tamega Jr.  
(Engenheiro de Alimentos)**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pilar Rodriguez de Massaguer**

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

Campinas – SP – fevereiro de 2005

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

T151p Tamega Junior, Wilson Pedro  
Programa para determinação de parâmetros cinéticos em sistemas de processamento térmicos contínuos de alimentos / Wilson Pedro Tamega Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Pilar Rodriguez de Massaguer  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. *Alicyclobacillus*. 2. Pasteurização. 3. Suco de laranja. 4. Cinética de inativação. 5. Processamento térmico. I. Massaguer, Pilar Rodriguez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(ckn/fea)

Palavras-chave em inglês (Keywords): *Alicyclobacillus*, Pasteurization, Orange juice, Inactivation kinetics, Thermal process

Área de concentração: Microbiologia – Efeito de processos térmicos sobre microrganismos

Titulação: Mestre em ciência de alimentos

Banca examinadora: Pilar Rodriguez de Massaguer

Roger Darros-Barbosa

Marcelo Cristianini

Flavio Schmidt (suplente)

Data de defesa: 28/02/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Wilson Pedro Tamega Junior e  
aprovada em 28 de fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos  
doutores:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pilar Rodriguez de Massaguer

(Orientadora – FEA/UNICAMP)

---

Prof. Dr. Roger Darros-Barbosa

(membro – Unesp/IBILCE)

---

Prof. Dr. Marcelo Cristianini

(membro – FEA/UNICAMP)

---

Prof. Dr. Flavio Schmidt

(suplente – Itai)

*“A man’s accomplishments in life are the cumulative effect of his attention to details”*

“As realizações de um homem na vida são os efeitos acumulados de sua atenção a detalhes”

John Foster Dulles

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e irmãos que me ajudaram durante meu tratamento, cuidando, transportando-me e fazendo companhia. Aos médicos Dr. Francisco Queda, responsável pela minha recuperação, e Dr. José Roberto Brunini.

Aos grandes amigos que tenho: Rafael Tannus, Fabiano Sannino, Luciano Andrade, Wilmer E. Luera Peña, Jonas Nolasco Jr., Marlus E. Castro Alves e Mario Almeida Neto. Uns longes, uns não tão longes e outros sempre ao lado, contudo, sempre me apoiando, aconselhando e criticando, pois realmente me prezam muito.

Aos companheiros do laboratório de Termobacteriologia, por terem me ajudado a adquirir paciência, e exercitar minha humildade. Em especial a Rosa Andrasso (Rosinha), uma pessoa que não há palavras que a descreva, paciente, amiga, e desconhecadora do sentido da palavra estresse.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pilar Rodriguez de Massaguer pela sua sabia orientação, excesso de zelo com o trabalho deste simples engenheiro, havendo horas em que este excesso foi extremamente mal-interpretado no início, mas no fundo, como até mesmo brincamos, é a mãe Pi e não doutora que mais atua no laboratório.

Aos meus professores da Unesp de São José do Rio Preto, por terem me ensinado e formado muito bem. Em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Iracema de Oliveira Moraes, Prof. Dr. Roger Darros-Barbosa, Prof. Marcelo Campos Silveira, os quais fizeram com que eu me encantasse com nossa profissão.

Aos funcionários da Caldeira da Faculdade de Engenharia de Alimentos, José Carlos de Assis e Aduino Venâncio dos Santos, personagens de alta relevância no percurso deste meu mestrado.

A Carlos Antônio Parreira Junior e ao Prof. Lincoln Camargo Neves Filho, ambos sempre sendo extremamente prestativos, cedendo qualquer espaço frio mesmo quando este estava muito escasso.

Aos professores das disciplinas que cursei durante meu mestrado, que ampliaram meus conhecimentos, à Faculdade de Engenharia de Alimentos por ter me oferecido um excelente curso de mestrado, e o CNPq pela bolsa concedida.

A Deus por ter me privilegiado com capacidade e saúde para cumprir esta importante etapa na minha formação.

## Índice Geral

	Página
Resumo Geral	ix
Abstract	xii
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Objetivo	7
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	10
Capítulo 3 – Artigo: Desenvolvimento do programa ALIKINETIC.EXE com interface “user-friendly” para determinação de parâmetros cinéticos em sistemas contínuos empregando os métodos do Ponto Equivalente (EPM) e das Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (PEIE)	28
Capítulo 4 – Artigo: Emprego do programa Alikinetic.exe na determinação dos parâmetros de inativação térmica de esporos de <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> DSM2498 em suco de laranja	85
Capítulo 5 -Conclusões Gerais e Sugestões para futuras pesquisas	144
5.1 – Conclusões Gerais	145
5.2 – Sugestões para futuras pesquisas	146
Anexo 1 – Dimensões e condições operacionais dos experimentos	148
Anexo 2 – Manual do Programa ALIKINETIC.EXE	161
Anexo 3 – Fluxograma da Unidade de Esterilização Piloto Contínua	193
Anexo 4 – Meios de Cultura	195

Índice de Figuras:

Capítulo 3:

	Página
Figura 1 – Fluxograma de interações do ALIKINETIC.EXE	59
Figura 2 – Fluxograma da sub-rotina EPM.bas	61
Figura 3 – Fluxograma da sub-rotina PEIE.bas para o caso de se empregar apenas 3 processos para os cálculos cinéticos (Parte 1)	63
Figura 4 – Fluxograma da sub-rotina PEIE.bas para o caso de se empregar apenas 3 processos para os cálculos cinéticos (Parte 2)	65
Figura 5 – Fluxograma da sub-rotina Tempprofile.bas	67
Figura 7 – Exemplo de preenchimento da janela para Inserção Manual de Perfil de Temperatura, onde apenas se emprega apenas o Pré-aquecedor	69
Figura 7 – Perfil simulado para processo com retenção a 102,0°C x 12 s pela sub-rotina Tempprofile.bas, baseado nos dados da janela no centro	71
Figura 8 – Janela de seleção do modelo para ser utilizado nos cálculos de predições de sobreviventes ou concentração remanescente de um fator termodegradável	73
Figura 9 – Janela para inserção de parâmetros cinéticos ( $E_a$ , $k_{Tref}$ ) para predição da concentração remanescente de um fator termodegradável	75
Figura 10 – Janela para inserção de parâmetros do modelo de Bigelow para a predição de sobreviventes ou concentração remanescente de um fator termodegradável	77
Figura 11 – Janela para entrada dos dados de concentrações (populações) iniciais e finais, seleção de modo de entrada dos perfis térmicos e valor de Temperatura de referência	79
Figura 12 – Resultados do ALIKINETIC.EXE para cálculos cinéticos de inativação térmica de <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> em suco de laranja	81
Figura 13 – Janela de apresentação dos resultados da predição de concentração remanescente em 4 (quatro) processos realizadas pelo Alikineitc.exe.	83

Capítulo 4:

Figura 1 – Representação esquemática de uma porta asséptica	132
Figura 2 – Representação esquemática do percurso do fluído na retenção	134
Figura 3 – Coleta em porta asséptica.	136
Figura 4 – Histórico Térmico recebido pelo elemento de volume de suco de laranja coletado até seu momento de coleta em cada porta asséptica no ensaio 3 com a retenção ajustada a 102,0°C x 12 s.	138
Figura 5 – Gráficos de Arrhenius baseado no EPM e PEIE para o Ensaio 1	140
Figura 6 – Representação do número de reduções logarítmicas observadas x número de reduções logarítmicas previstas por ambos os métodos	142

Índice de Tabelas:

Capítulo 3:

	Página
Tabela 1 – Comparação entre valores dos Pontos Equivalentes obtidos pelo ALIKINETIC.EXE versus valores apresentados por Nunes e Swartzel (1990), usando o método da regressão linear ponderada para estimar o Ponto Equivalente.	57
Tabela 2 -Diferenças entre parâmetros cinéticos estimados por Welt et al (1997,a) versus ALIKINETIC.EXE	58

Capítulo 4:

Tabela 1 – Características do suco simples de laranja.	119
Tabela 2 – Localização das portas assépticas e distâncias de suas seções	120
Tabela 3 – Tratamentos térmicos, níveis de inoculo e vazões para os experimentos	121
Tabela 4 – Valores estimados de viscosidade e números de Reynolds em função da temperatura	122
Tabela 5 – Contagem de sobreviventes de esporos de <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> DSM2498 em suco simples de laranja.	123
Tabela 6 – Número de reduções decimais de esporos de <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> DSM2498 em suco simples de laranja.	124
Tabela 7 - Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos dos experimentos com retenção ajustada a 98,0°C x 12 s, valores de k e D <sub>e</sub> nas Temperaturas Equivalentes e razão D <sub>e</sub> /D <sub>TDT</sub> .	125
Tabela 8 - Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos dos experimentos com retenção ajustada a 102,0°C x 12 s, valores de k e D <sub>e</sub> nas Temperaturas Equivalentes e razão D <sub>e</sub> /D <sub>TDT</sub> (baseado em Eiroa et al 1999, com z = 7,9 °C).	126
Tabela 9 – Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos do primeiro experimento com a retenção ajustada a 95,0°C x 30 s, e valores de k e D equivalentes nas Temperaturas Equivalentes.	127
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos com Temperatura de referência de 98,0°C calculado pelo EPM e PEIE em cada ensaio.	128
Tabela 11 – Razão entre valores de Energia de Ativação, baseado nos dados de Eiroa et al (1999), empregando as Equações de Ramaswany et al (1986) e Nunes et al (1990) versus os valores de Energia de Ativação Calculados pelo EPM e PEIE.	129
Tabela 12 – Resultado da análise de diferenciação estatística dos parâmetros cinéticos segundo as estimações do EPM e PEIE pelo método t-Student para comparação de duas médias, realizado no programa Statistica 6.0.	130
Tabela 13 – Fatores bias e de exatidão para os métodos EPM e PEIE.	131

## Resumo Geral

A pesquisa aqui apresentada visou o desenvolvimento de um programa de computador (ALIKINETIC.EXE) para estimar os parâmetros cinéticos de destruição térmica em tratamentos térmicos contínuos de alimentos. Os métodos do Ponto Equivalente (EPM) e o método das Exposições Isotérmicas Pareadas Equivalentes (PEIE) foram implementados no programa e empregados para estimar os parâmetros cinéticos da destruição térmica de *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja. Sendo que o EPM foi implementado seguindo os refinamentos de Nunes e Swartzel (1990); o PEIE por sua vez foi implementado seguindo o algoritmo descrito por Welt e outros (1997). Este programa calcula a constante de inativação térmica ( $k$ ) e a Energia de Ativação ( $E_a$ ) em processos contínuos, assim como os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) e a soma dos mínimos quadrados, permitindo assim analisar qual método obteve o melhor ajuste.

O ALIKINETIC.EXE também pode estimar a concentração remanescente de um fator termodegradável alimentício mediante seus parâmetros cinéticos de inativação térmica e histórico térmico conhecido, posteriormente as compara com os dados de inativação térmica experimentais, permitindo a verificação de suas performance estatística; e calcula a letalidade integrada do processo.

Os parâmetros cinéticos  $E_a$  e  $k$  de inativação de esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja 11,0<sup>o</sup>B, em sistema contínuo, foram estimados pelo programa ALIKINETIC. Realizaram-se experimentos em duplicata empregando a mesma suspensão de esporos. Sobreviventes foram coletados nas

saídas do pré-aquecedor, aquecedor final, e após 4,02, 11,92, 33,44 e 35,9 s de retenção, a vazão de 1,0 l/min. Valores de z, obtidos por conversão a partir de Ea, foram:  $14,67 \pm 1,99$  °C (Ea de 150,61 a 209,11 kJ/mol) e  $15,47 \pm 3,76$ °C (Ea de 133,56 a 233,75 kJ/mol) para EPM e PEIE respectivamente – representando quase o dobro do valor reportado para este microrganismo usando tubo TDT; tal variação foi atribuída a taxas de aquecimento maiores, existentes em sistemas contínuos. A performance global de ambos os métodos, avaliada através dos fatores Bias e de Exatidão, demonstrou que PEIE foi menos impreciso, contudo ambos os métodos tiveram em média uma tendência de superestimação do processo.

## Abstract

The present research focused on the development of a computer software (ALIKINETIC.EXE) to estimate thermal destruction kinetic parameters for continuous thermal food processes. The methods employed in the program were the Equivalent Point Method (EPM) and the Paired Equivalent Isothermal Exposure Method (PEIE), and they have been applied to calculate the thermal inactivation kinetic parameters of *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 in orange juice. EPM has been implemented according to Nunes and Swartzel (1990) improvements; and PEIE has been implemented following the algorithm described at Welt et al. 1997. This program calculates the thermal inactivation rate ( $k$ ) and Activation Energy ( $E_a$ ) in continuous processes.

ALIKINETIC.EXE can also estimate the remaining concentration of a thermodegradable food component through out its thermal inactivation kinetic parameters and a known thermal history, after that the results yielded is compared with the observed experimental thermal inactivation data, allowing to verify the statistical performance; and calculates the integral lethality of a process.

Inactivation kinetic parameters  $E_a$  and  $k$  of *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 spores in orange juice 11,0°B, in a continuous system, were estimated by EPM and PEIE methods by ALIKINETIC.EXE. Experiments were done in duplicates employing the same spore suspension. Survivals were collected at the exits of pre-heater, final heater, and after 4,02, 11,92, 33,44 and 35,9 sec of holding, at flow rate of 1,0 l/min. Values of  $z$ , obtained by conversion of  $E_a$ , were :  $14,67 \pm 1,99$  °C ( $E_a$  from 150,61 to 209,11 kJ/mol) and  $15,47 \pm 3,76$  °C ( $E_a$  from

133,56 to 233,75 kJ/mol) for EPM and PEIE respectively – representing almost the double of the reported value for this microorganism using TDT tubes; such variation was attributed to higher heating rates, present in a continuous system. The overall performance of both methods was evaluated by Bias and Accuracy factors, demonstrated that PEIE was less inaccurate, although both methods showed in average tendency to overestimate the process.

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

Os sistemas assépticos de processamento de alimentos possibilitaram disponibilizar alimentos de alta qualidade para locais com pouca infra-estrutura e por um longo período de tempo, além de auxiliar a minimizar a incidência de intoxicações e infecções alimentares. O desenvolvimento de ferramentas para otimizar esses processos e seu dimensionamento é bastante recente. Os métodos aplicados no seu dimensionamento são conservativos, isto é, garantem a segurança, com menor perda de qualidade que os sistemas descontínuos.

Até o momento atual processadores e especialistas em alimentos têm projetado equipamentos para processamento asséptico baseados em dados de cinética determinados através do método de tubos TDT (“Thermal Death Time”), os quais são ensaios em bateladas em banhos estáticos de temperatura controlada, não equivalendo à situação real de um fluído em escoamento por um sistema contínuo, onde a convecção e a variação da viscosidade com a temperatura têm importantes papéis na transmissão de calor e no escoamento. A metodologia que aqui foi empregada retira amostras em pontos do processo contínuo estrategicamente selecionados, através de portas de amostragens assépticas com rápido resfriamento, sem causar grandes distúrbios ao escoamento, desta forma, a amostra é representativa do efeito térmico real que o fluído sofre até o ponto de amostragem (Miles,1993 apud MILES e SWARTZEL, 1995).

Um dos primeiros métodos que surgiram para estimar parâmetros cinéticos de inativação de fatores termodegradáveis em tratamentos térmicos contínuos foi o Método do Ponto Equivalente (Equivalent Point Method – EPM). Este método foi

desenvolvido por Swartzel em 1982 e desde então, vários grupos de pesquisadores têm publicado trabalhos sobre o uso do EPM. O método foi usado para caracterizar processos térmicos que aparentavam, pela primeira vez, serem independentes dos parâmetros cinéticos de um constituinte; e foi demonstrado que um processo térmico com um determinado histórico poderia ser representado por um ponto equivalente, definido em termos de um tempo equivalente ( $t_e$ ) e uma Temperatura equivalente ( $T_e$ ) (KYEREME et al., 1999). O EPM tem se provado muito útil no dimensionamento e avaliação de sistemas térmicos, tendo inclusive levado ao desenvolvimento de um sensor de Temperatura (Thermal Memory Cell – Swartzel et al., 1991, 1992 apud KYEREME et al., 1999).

Welt e outros (1997) ao realizarem uma revisão do EPM, propuseram outro método para a avaliação de parâmetros cinéticos em regime dinâmico o qual foi denominado de Método das Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (Paired Equivalent Isothermal Exposures – PEIE), como uma alternativa, segundo estes últimos autores, com resultados mais precisos que o EPM para a avaliação de parâmetros cinéticos. De acordo com Welt e outros (1997) este método é baseado no conceito básico de uma exposição isotérmica equivalente (EIE). Já que um processo isotérmico está representado funcionalmente por:

$$G = t_e \exp\left(\frac{-Ea}{RT_e}\right) \quad (1)$$

Dois conjuntos de Ea-G fornecem duas equações com apenas 2 incógnitas, que podem ser resolvidas em um ponto de interseção entre elas.

Para uma exposição térmica dinâmica qualquer, o ponto de interseção de qualquer par de linhas Ea-G num gráfico de  $\ln(t) \times 1/T$ , especifica uma EIE (tempo

$t_e$ , a Temperatura  $T_e$ ) em relação aos compostos caracterizados pelos dois valores de  $E_a$  considerados. O método PEIE permite estimar os parâmetros cinéticos de um reagente qualquer que foi submetido pelo menos a duas exposições térmicas dinâmicas. Segundo os autores, apenas dois valores  $E_a$  diferentes são requeridos para definir um binômio ( $t_e \times T_e$ ) e apenas uma  $E_a$  serve para caracterizar a reação, sendo que a constante de velocidade de reação isotérmica ( $k$ ) deve-se encontrar em algum desconhecido ponto da curva de Arrhenius. O segundo valor de  $E_a$  simplesmente define a localização deste ponto na curva de Arrhenius. O aspecto crítico do PEIE é encontrar a  $E_a$  aparente da reação para todos os pares de exposições térmicas dinâmicas. Este método é iterativo por natureza, a partir uma estimativa inicial de  $E_a$ , vai sendo melhorada a cada iteração até que as EIEs convirjam na curva de Arrhenius correspondente.

Os processos assépticos podem ser divididos em diretos (por infusão ou injeção de vapor super aquecido) e indiretos, os quais são os objetos de estudo dos métodos apresentados. Os processos assépticos indiretos são muito versáteis, pois podem ser aplicados a produtos homogêneos e heterogêneos, assim como com uma ampla faixa de viscosidade, porém seus efeitos térmicos nos fatores de qualidade e segurança são maiores que os causados pelos processos diretos, uma vez que o aquecimento e o resfriamento nos processos indiretos são mais lentos que nos processos diretos. Tais perdas de qualidade não tem sido mais toleradas por um mercado consumidor cada vez mais exigente, necessitando assim de melhorias nos processos assépticos indiretos.

Os métodos aqui apresentados clamam por serem ferramentas de avaliação dos parâmetros cinéticos em processos dinâmicos, porém, até o

presente momento, ambos ainda não foram confrontados estatisticamente. Sendo verificada a eficiência de um ou outro por comparação com dados experimentais, ou até mesmo de ambos os métodos, novas ferramentas de avaliação e otimização para os chamados processos assépticos indiretos poderão ser desenvolvidas.

O microorganismo alvo que teve seus parâmetros cinéticos determinados em processamento térmico dinâmico nesta pesquisa foi o *Alicyclobacillus acidoterrestris*, o qual desde 1994 tem sido considerado como novo padrão de verificação de qualidade de processamento térmico de sucos de frutas, e em particular de laranja, pois seus esporos são resistentes o suficiente para sobreviver às condições tradicionais de pasteurização destes produtos, e sendo acidófilo cresce em baixo pH. Este microorganismo não é patogênico, mas pode causar deteriorações com alteração de sabor e aroma (guaicol e halofenóis , Jensen, 2004), tornando o produto inaceitável pelo consumidor.

O gênero *Alicyclobacillus* foi definido por Wisotzkey et al. 1992 (apud MATSUBARA et al. 2002), através de distinções filogenéticas reveladas por análise comparativa de seqüência genética 16S rRNA e por possuírem do ácido graxo  $\omega$ -alicíclico em sua parede celular; após isso os microorganismos antes conhecidos como *Bacillus acidocaldarius* (Darland & Brock, 1971 apud MATSUBARA et al. 2002), *Bacillus acidoterrestris* e *Bacillus cycloheptanicus* (Deinhard et al., 1987 apud Matsubara et al. 2002) foram reclassificados como *Alicyclobacillus acidocaldarius*, *Alicyclobacillus acidoterrestris* e *Alicyclobacillus cycloheptanicus*. Estas três primeiras espécies são reportadas pelos autores que as descreveram como naturais de solos ácidos e fontes termais. São, do ponto de

vista morfológico, bastonetes Gram positivos, formadores de esporos com endósporo sub-terminal ou terminal, intumescido ou não, com motilidade positiva; capazes de crescerem entre 25 a 70°C e pH na faixa de 2,5 a 6,0, e contêm em sua parede celular o ácido graxo  $\omega$ -alicíclico. Eguchi e outros (1999) apontam que além do solo, matéria orgânica em decomposição, esterco e alimentos termicamente processados também são habitats naturais de *Alicyclobacillus*. Recentemente foram identificadas várias novas espécies, entre elas *A. acidocaldarius* subsp. *rittmannii* (Nicolaus et al., 1998 apud MATSUBARA et al. 2002), *A. hesperidium* (ALBURQUERQUE et al., 2000), *A. acidiphilus* sp. nov. (MATSUBARA et al. 2002), *A. mali* e *A. herbarius* (GOTO et al., 2002). Destas novas espécies destacam-se o *A. herbarius*, que foi isolado de chá de ervas, e a pesquisa de Nicolaus et al. (1998, apud MATSUBARA et al. 2002) foi realizado em solos geotérmicos inexplorados na Antártica, o qual evidencia a disseminação do gênero *Alicyclobacillus*.

Em 1982, suco de maçã processado assepticamente na Alemanha foi deteriorado durante a distribuição e estocagem no que foi uma estação atipicamente muito quente e prolongada (Cerny et al., 1984 apud ORR ; BEUCHAT, 2000). Esta é a primeira documentação de surto de deterioração em suco de fruta comercial ocasionado pelo *Alicyclobacillus acidoterrestris*. Esta deterioração é caracterizada por formação de sedimentos claros, perda de odor que foi descrita como medicinal ou antiséptica em função da produção de guaiacol; este microorganismo não produz gás (*flat sour*) e altera muito pouco o pH no produto em que se desenvolve, fazendo com que sua deterioração não seja detectada antes do consumo (ORR ; BEUCHAT, 2000).

O mercado de sucos prontos para beber em 2004 foi de 308 milhões de litros, sendo que há uma estimativa de 13% de crescimento para 2005. Também deve ser destacado que o mercado de suco (concentrado e pronto para beber) cresceu 20 vezes nos último dez anos; porém o consumo per capita anual (2 l) ainda é considerado muito pequeno frente ao potencial; países como Portugal e Espanha consomem em média 24 l/ano per capita (FINETTO, 2005).

### **1.1 Objetivo**

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver um programa de computador amigável que implemente ambos os métodos de estimação cinética de destruição térmica de fatores termodegradáveis em sistemas contínuos: EPM e PEIE. Sendo que o EPM foi implementado seguindo os refinamentos de Nunes e Swartzel (1990); o PEIE por sua vez foi implementado seguindo o algoritmo descrito por Welt e outros (1997). Este programa calcula a constante de inativação térmica ( $k$ ) e a Energia de Ativação em processos contínuos. Como ilustração de seu uso, calculou-se estes parâmetros para *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja, os quais serviram para calcular a letalidade do processo.

## Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, L.; RAINEY, F. A.; CHUNG, A. P.; SUNNA, A.; NOBRE, M. F.; GROTE, R.; ANTRANIKIAN, G.; DA COSTA, M. S. *Alicyclobacillus hesperidium* sp. nov. and a related genomic species from solfataric soils of São Miguel in the Azores **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 50, p. 451-457, 2000.

GOTO, K.; MATSUBARA, H.; MOCHIDA, K.; MATUSMARA, T.; HARA, Y.; NIWA, M.; YAMASATO, K. *Alicyclobacillus herbarius* sp. nov., a novel bacterium containing  $\omega$ -cycloheptane fatty acids, isolated from herbal tea **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 52, p. 109-113, 2002.

EGUCHI, S. Y.; MANFIO, G. P.; PINHATTI, M. E.; AZUMA, E. ; VARIANE, S. F **Report of the Research Project: acidothermophilic Sporeforming Bacteria (ATSB) in Orange Juice : Detection Methods, Ecology, and Involvement in the Deterioration of Fruit Juices – 1999.**

FINETTO, M Suco pronto é artigo básico para muita gente **Correio Popular**, Campinas, 20 de jan. 2005.

JENSEN, N. What do we really know about alicyclobacilli? Apresentação de Power Point Comunicação pessoal [nancyjensen@foodscience.afisc.csiro.au](mailto:nancyjensen@foodscience.afisc.csiro.au) 2003.

KYEREME, M. ; SWARTZEL, K. R. ; FARKAS, B. E New Line Intersection Procedure for the Equivalent Point Method of Thermal Evaluation **Journal of Food Science**, v. 64 . 4 p. 565 – 570 – 1999.

MATSUBARA, H.; GOTO, K.; MATSUMURA, T.; MOCHIDA, K.; IWAKI, M.; NIWA, M.; YAMASATO, K. *Alicyclobacillus acidophilus* sp. nov., a novel thermo-acidophilic,  $\omega$ -alicyclic fatty acid-containing bacterium isolated from acidic beverages **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology** n. 52, p.1581-1685 – 2002.

MILES, J.J ; SWARTZEL, K.R. Evaluation of Continuous Thermal Process Using Thermocouple Data and Calibrating Reactions **Journal of Food Process Engineering** v. 18, p. 99-113 – 1995.

SADEGHI, F. ; HAMID-SAMIMI, M.H. ; SWARTZEL, K. R. Computer Codes and Their Application – Micro-computer program for determining the unique time-temperature associated with equivalent point method of thermal evaluation **Journal of Food Processing and Preservation** v.10, p. 331-335 – 1986.

SWARTZEL, K. R. Arrhenius Kinetics as Applied to Product Constituent Losses in Ultra High Temperature Processing *Journal of Food Science* v. 47, p. 1886 - 1891 – 1982.

SWARTZEL, K. R. Equivalent-Point Method for Thermal Evaluation of Continuous-Flow System **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 34, 396-401 – 1986.

WELT, B. A.; TEIXEIRA, A. A.; BALABAN, M. O.; SMERAGE, G.H.; SAGE, D.S. Iterative Method for Kinetic Parameter Estimation from Dynamic Thermal Treatments **Journal of Food Science** v. 62 n. 1, p. 8 -14 – 1997.

# **Capítulo 2**

## **Revisão Bibliográfica**

## Nomenclatura

$\omega_p$ : massa de produto que flui pelo trocador de calor;

0: índice para os valores D e z a temperatura de 121,1°C

1,2: índices que denotam dois estados diferentes;

$A_t$ : Área de troca térmica, transversal ao fluxo de calor;

C: índice referente a resfriamento;

$c_p$ : o calor específico do produto;

D: tempo necessário para promover redução de um ciclo decimal na concentração do “alvo”;

e: índice que significa equivalente;

$E_a$ : energia de ativação;

G: a relação de redução de constituintes;

H: índice referente a aquecimento;

J: o expoente de e na equação 1, representando a relação  $\left( \frac{U_t A}{\omega_p c_p} \right)$ ;

k: constante cinética de redução

$k_0$ : é o fator pré-exponencial de Arrhenius;

n : expoente da equação diferencial de concentração;

N: concentração do “alvo” em um dado tempo;

$N_0$ : a concentração inicial do “alvo” do processo; seja microbiológico, enzimático ou de qualidade;

R: a constante universal dos gases ideais;

ref: índice que significa referência;

T: temperatura;

t: tempo;

$T_e$ : temperatura equivalente;

$t_e$ : tempo equivalente;

U: Coeficiente Global de Transferência de calor

z: diferencial de temperatura para promover redução de um ciclo decimal no tempo de processamento.

## 2.1. O Método do Ponto Equivalente

O Método do Ponto Equivalente baseia-se no conceito de que um processo térmico não-isotérmico pode ser representado como um único processo isotérmico correspondente, isto é, um binômio tempo X temperatura que por aquecimento direto e rápido produziria o mesmo efeito de um processo por aquecimento indireto. A dedução matemática foi baseada nos estudos de cinética química de Arrhenius (1887), e considerando que as reações pertinentes (morte microbiana e degradação de constituintes termolábeis) seguem cinética de primeira ordem. Os parâmetros que são usados para representar a cinética de uma reação segundo as leis de Arrhenius são a Energia de ativação ( $E_a$ ), a qual representa a barreira energética em excesso que o sistema deve vencer para se iniciar a reação de inativação térmica, e o fator pré-exponencial  $k_0$ . Outro conceito importante em cinética de reações é a taxa de reação ( $k$ ), a qual é dependente da temperatura, da Energia de ativação e do fator pré-exponencial; representando a velocidade com a qual a reação ocorre a uma certa temperatura. Considerando o caso de um processo com meios de aquecimento ou resfriamento com temperaturas constantes, Swartzel (1982) selecionou a seguinte função exponencial para a temperatura média do alimento em função do tempo (DEINDOERFER ; HUMPHREY, 1959):

$$T_t = T_{(H,C)} \left[ 1 + \frac{T_o - T_{(H,C)}}{T_{(H,C)}} e^{-\left(\frac{U_t A}{\omega_p c_p}\right)t} \right] \quad (1)$$

Devido à complexidade de se obter uma solução para a Equação 1, e considerando que o coeficiente global de transferência de calor, assim como as propriedades físicas dos alimentos (calor específico, densidade, viscosidade, e coeficiente de condução de calor) são funções da temperatura, que por si só é função do tempo (SWARTZEL, 1982), fez uma transformação da Equação 1. Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação, a Equação 1 transforma-se em uma reta:

$$\ln(T_t) = \ln(T_{(H,C)} - T_0) - \left(\frac{U_t A}{\omega_p c_p}\right)t \quad (2)$$

A partir da Equação 2, através de regressão linear, encontra-se o valor  $\left(\frac{U_t A}{\omega_p c_p}\right)$  como o coeficiente angular desta regressão, denominando-o de J, em função das condições operacionais do processo, isto é, as temperaturas iniciais de cada seção, e as temperaturas dos meios de aquecimento ou resfriamento, as quais são consideradas constantes em cada seção (SWARTZEL, 1986). Desta forma, o autor contornou a falta de dados de características térmicas já que estas variam com a temperatura para produtos alimentícios e existem poucos dados na faixa de temperatura de esterilização, porém desta maneira, assume-se que a variação do coeficiente global de transferência de calor ( $U_t$ ) seria diretamente

proporcional à do calor específico ( $c_p$ ), pois o valor  $J$  é constante em cada seção do processo térmico. A Equação 1 reformulada pode ser expressa da seguinte forma:

$$T_t = T_{(H,C)} \left[ 1 + \frac{T_o - T_{(H,C)}}{T_{(H,C)}} e^{-Jt} \right] \quad (3)$$

Sendo esta a função exponencial que caracteriza o histórico térmico, portanto é único para cada condição operacional.

Analisando a cinética, SWARTZEL (1982) propôs uma função chamada de  $G$ , que é a razão de redução de um constituinte do produto que está se degradando em decorrência do tratamento térmico, a qual de forma geral é:

$$G = \frac{\ln(N_0 / N)}{k_0} = \int_0^t \exp[(-E_a / R)(1/T(t))] dt \quad (4)$$

Desta equação pode-se graficar várias curvas de  $G$  a diferentes  $E_a$  baseadas no mesmo histórico térmico. Segundo o autor, teoricamente, estas várias linhas ( $G$ ,  $E_a$ ) tendem a se interceptarem em um único ponto, o qual seria o chamado ponto equivalente.

$$\ln G_1 = \ln(t_e) - (E_{a1} / RT_e) \quad (5)$$

$$\ln G_2 = \ln(t_e) - (E_{a2} / RT_e) \quad (6)$$

Igualando as equações 5 e 6, obtêm-se os valores de tempo equivalente ( $t_e$ ) e temperatura equivalente ( $T_e$ ). Portanto:

$$(7)$$

$$T_e = (E_{a2} - E_{a1}) / R \ln(G_1 - G_2)$$

$$t_e = G_1 \exp(E_{a1} / RT_e) \quad (8)$$

Substituindo 7 em 8, obtêm-se:

$$t_e = G_1 \exp((E_{a1} \ln(G_1 / G_2)) / (E_{a2} - E_{a1})) \quad (9)$$

Um dos primeiros programas implementados para o EPM foi publicado por Sadeghi et al. em 1986. Este programa, elaborado em MS-Basic para computadores IBM PC da época, usa um algoritmo de integração da função exponencial proposto por (Abramowitz ; Stegun, 1964, apud SADDEGHI et. al.; 1986) para determinar o perfil de temperatura do processo e então calcular o ponto equivalente. As críticas a este programa residem no fato dele não apresentar uma única solução ou ponto equivalente, e sim uma zona de interseção, além do mais se forem usados diferentes valores de Energia de Ativação inicial ou incremento de Energia de Ativação como dados de entrada para o processo iterativo, os resultados podem ser diferentes, além do fato de ser dependente da capacidade computacional, pois no algoritmo acima mencionado os cálculos utilizaram o maior expoente para a função  $e^x$  que o computador da época permitia. Nos computadores de 1986, segundo o autor, este valor era de 96,6, porém ao analisar a função  $e^x$  nos computadores atuais, chegou-se a um expoente de 708,39. Os autores reconheceram nos seus comentários que não há um único ponto de interseção, então a definição de  $T_e$  e  $t_e$  fica imprecisa, e atribuíram esta imprecisão a possíveis erros de medidas de termopares e limitações computacionais na época (Sadeghi et al., 1986 apud KYEREME et al., 1999).

No intuito de obter melhores resultados através do EPM, Nunes e Swartzel (1990) avaliaram cinco métodos para estimar os valores do ponto equivalente, os quais eram: interseção linear, regressão linear dos mínimos quadrados, regressão linear dos valores absolutos mínimos, regressão não-linear dos mínimos quadrados e regressão ponderada dos mínimos quadrados para tratar os dados de  $E_a$  e  $G$ . A interseção linear é o método que tradicionalmente é aplicado no EPM, e o único descrito na literatura aberta, entre os demais métodos, os mais citados pelos autores foram regressão não-linear dos mínimos quadrados e a regressão ponderada dos mínimos quadrados, pois ambos produziram melhores resultados (menor erro em comparação aos demais métodos) com erros muito similares entre si. A principal vantagem atribuída a estes métodos é a alta precisão para valores elevados de energia de ativação, minimizando erros provenientes da ativação de esporos, o que é uma característica deveras importante para um método que se destina a avaliação de cinética de inativação térmica. Além disso, segundo os autores, os métodos de regressão linear ponderada e não-linear apresentam resultados similares a altos valores de  $E_a$ , minimizando o erro associado a inativação de esporos, e ambos os métodos apresentam uma SSQL muito menor que a interseção linear. Os pesquisadores concluem que tanto a regressão linear ponderada como a não-linear são os mais precisos para prever o ponto equivalente, e por uma maior facilidade de implementação e atual disponibilidade em programas no mercado, indicam a regressão ponderada dos mínimos quadrados como o método mais indicado para os cálculos.

Maesmans e outros (1994) propuseram o uso de Integradores de Tempo-Temperatura (ITT) em conjunto com o Método do Ponto Equivalente. Em vista das

desvantagens inerentes associadas aos métodos de avaliação *in situ* e físico-matemáticos, desenvolveu-se o uso dos ITT, os quais são definidos como: agentes microbiológicos, enzimáticos, químicos ou físicos que apresentam dependência com a temperatura, acusando mudanças irreversíveis, facilmente e corretamente mensuráveis de uma característica alvo sobre as mesmas condições de processamento térmico; desde que o valor  $z$  ou a energia de ativação do ITT seja igual a  $z$  ou  $E_a$  do alvo do processamento. As leituras de vários ITT permitem obter a história térmica em um binômio tempo X temperatura característico, independente da energia de ativação ou valor de  $z$ . Segundo o próprio autor, este método foi sugerido e incluído na patente da “Célula de Memória Térmica” (Thermal Memory Cell) por Swartzel e outros (1991, apud MAESMANS et al., 1994). As respostas de cada ITT multicomponente (composto por três diferentes ITTs) foram relacionadas através do EPM com a inativação de esporos de *Clostridium botulinum*, obtendo a energia de ativação de 304940 J/mol considerada constante em toda a faixa de temperatura aplicada (115 a 124°C). Segundo os resultados dos autores, a principal fonte de erro do método em si é a diferença entre as energias de ativação do ITT e do componente alvo (esporo de *Cl. botulinum*), sendo estes erros no máximo em torno 1%, contudo provavelmente os erros provenientes da leitura de temperatura e resposta dos constituintes do ITT são maiores. A maioria dos resultados subestimou o efeito térmico, sendo então uma aproximação conservativa. Nesta pesquisa foi também confirmado através da análise de 270 históricos térmicos que quanto mais afastado estiver o perfil térmico de um processo isotérmico, maior é o erro do método. Os autores concluíram então que quanto mais próxima for a característica cinética do ITT em

relação às do componente alvo, melhor será a interpretação realizada pelo EPM. Erros de até 60% podem ocorrer quando a energia de ativação do alvo for muito diferente da  $E_a$  do ITT; portanto foi recomendado usar um ITT de um único componente com valores de Energia de Ativação ou valor  $z$  próximos do alvo em questão. Contudo, o alvo do processo não é sempre conhecido, pois novos microorganismos tem sido isolados de produtos que sofreram processos de alta temperatura por curto tempo, tornando difícil a seleção de um ITT definitivo.

Maesmans e outros (1995) realizaram uma revisão da validade do ponto equivalente. Suas críticas foram baseadas nas limitações de análise das características necessárias para se estabelecer um conjunto consistente de variáveis para análise de processos assépticos, tais como histórico térmico tanto do meio quanto do produto, principalmente se este último contém partículas em suspensão; e em específico quanto ao EPM, é questionada sua pressuposta grande aplicabilidade para avaliação e/ou monitoração dos processamentos assépticos indiretos. Os autores concluíram que para processos próximos de uma condição isotérmica (ideal), o método é bastante preciso, mas quanto mais longe o processo estiver desta condição pior será seu resultado. Em processos indiretos com várias fases de aquecimento, o EPM torna-se muito pouco preciso, contudo seus resultados para um processo com duas etapas de aquecimentos podem servir como uma boa referência para o dimensionamento destes sistemas, pois os cálculos provenientes do EPM são conservativos.

Miles e Swartzel (1995) obtiveram os parâmetros cinéticos de destruição do corante Azul #2, usado como ITT. As três análises iniciais em cada ponto de coleta foram usadas para calibrar o método, isto é, obter os valores experimentais

de  $k_0$  e a energia de ativação do corante. Estes cálculos empregaram as seguintes equações:

$$G' = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{t_e} \quad (10)$$

$$\ln(G') = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_e} \quad (11)$$

Pelo gráfico de  $\ln G'$  versus o inverso da Temperatura, é possível obter os valores  $\ln(k_0)$ , intersecção desta reta no eixo das ordenadas, e o coeficiente angular será em módulo igual à  $E_a/R$ . Obtido estes valores, pôde-se aplicá-los às equações do método do ponto equivalente, tendo assim um EPM calibrado, o qual permitiu a estimativa da cinética do tratamento térmico frente ao Azul#2.

## **2.2. O método das Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (PEIE)**

Welt e outros (1997 a) apresentaram outro método para estimar parâmetros cinéticos de processos térmicos contínuos, denominado de Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (Paired Equivalent Isothermal Exposures – PEIE), os autores fizeram uma revisão teórica crítica do trabalho de Swartzel (1984). Ao realizarem um exercício teórico, aplicando dois pares diferentes de Energias de ativação como dados de entrada, os autores encontraram três pontos de intersecções, e conforme argumentaram as integrações foram realizadas pela regra de Simpson, com precisão de  $1 \times 10^{-6}$ , e como se tratava de um exercício teórico, erros provenientes da leitura de temperatura não eram um fator para tal

inconsistência do método, além disso, ao reduzir a precisão para 0,01 ainda não houve a convergência para um único ponto.

O PEIE foi desenvolvido para estimar parâmetros cinéticos de processo térmicos dinâmicos, não considerando a existência de um único ponto equivalente. Trata-se de um método iterativo, o qual a partir de uma energia de ativação inicial arbitrária e um múltiplo (dobro, ou qualquer outra razão) desta, calcula-se a exposição isotérmica equivalente e a constante cinética de inativação ( $k$ ), a qual é usada para determinar a energia de ativação da próxima iteração. O resultado final é obtido quando as diferenças entre as Energias de Ativação do passo anterior com seu subsequente estejam dentro da tolerância estabelecida de  $1 \times 10^{-6}$ , sendo que todos os cálculos foram realizados com a maior precisão numérica permitida pelos computadores (15 casas decimais).

Em outra pesquisa no mesmo ano, Welt e outros (1997 b) verificaram a eficiência do método PEIE ao estimarem valores cinéticos conhecidos a partir de dados simulados e ao aplicarem a um alimento pré-embalado que não se aquecia uniformemente. O alvo em questão foi esporos de *Bacillus stearothermophilus*, nas concentração de  $9(\pm 1) \times 10^5$  UFC/ml, sendo inoculado em purê de ervilha. O escopo desta pesquisa de Welt e outros (1997 , b) foge um pouco do assunto aqui em questão, pois todo experimento foi conduzido com produtos enlatados em autoclaves descontínuas, porém os pesquisadores conseguiram validar seu método, pois os valores obtidos foram muito próximos aos encontrados na literatura ( $D_0 = 8,9$  min e  $z = 11,4^\circ\text{C}$  pelo PEIE, contra  $D_0 = 9,0$  min e  $z = 11,1^\circ\text{C}$  segundo Reed et. al. – 1951, apud WELT et al., 1997 b). A equação abaixo foi utilizada para a obtenção de  $D_0$  com os resultados cinéticos do PEIE.

$$D_0 = \frac{\ln(10)}{k_{121,1}} \quad (12)$$

Vieira e outros (2001) publicaram os resultados de um estudo onde o PEIE fora empregado para estimar a degradação de ácido ascórbico (Vitamina C) em néctar de cupuaçu. Utilizando 15(quinze) históricos térmicos com retenção ajustada entre 70 a 98°C, sendo que teoricamente apenas dois perfis seriam necessários, determinaram por cromatografia líquida de alta performance as concentrações de ácido ascórbico e dehidroascórbico, sendo o padrão interno ácido isoascórbico. Os pesquisadores também realizaram uma análise de tempo de residência, para verificarem se haveria a necessidade de alguma correção no histórico de temperatura do produto. Nesta pesquisa foi empregado o método das Exposições Isotérmicas Pareadas Equivalentes (PEIE) para estimar os parâmetros cinéticos da degradação de ácido ascórbico em néctar de fruta com. Os pesquisadores assumiram uma Energia de Ativação arbitrária de 60 kJ/mol para a primeira iteração, e também usaram o dobro desta para calcular a primeira exposição isotérmica pareada equivalente, que é obtido pela substituição destes valores na Equação 3, gerando  $G_1$  (referente à  $E_{a1}$  de 60 kJ/mol) e  $G_2$  (referente à  $E_{a2}$  de 120 kJ/mol). Substituindo então  $G_1$  e  $G_2$  nas Equações 4 e 5, obtêm-se os valores de  $T_e$  e  $t_e$  para estas condições. O valor de  $k_e$  é então calculado por:

$$k_e = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t_e} \quad (13)$$

A partir do valor de  $k_e$ , calcula-se uma nova energia de ativação para a próxima iteração do método PEIE. A equação desta nova energia de ativação é:

$$E_{a1} = \frac{R \times \ln\left(\frac{k_{e1}}{k_{e2}}\right)}{\left(\frac{T_{e1} - T_{e2}}{T_{e1} T_{e2}}\right)} \quad (14)$$

e

$$E_{a2} = 2E_{a1} \quad (15)$$

O método PEIE repete este procedimento até que a diferença entre a energia de ativação de um passo menos a energia de ativação do anterior seja menor ou igual ao fator de convergência, que nesta pesquisa foi de 0,0001. Segundo os pesquisadores, o ajuste do histórico térmico com correção de tempo de residência, não apresentou grande significância, porém seus resultados apresentaram um índice de correlação ( $r^2$ ) muito baixo, 0,715. Os pesquisadores ressaltam como grande vantagem do método PEIE sua facilidade e rapidez em determinar dados cinéticos, economizando tempo e material de laboratório. Contudo, reconhecem a necessidade de um equipamento específico que tenha flexibilidade suficiente para produzir diferentes processos térmicos.

Vieira e outros (2002) publicaram os resultados dos parâmetros cinéticos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* como alvo de pasteurização do néctar de Cupuaçu. Os experimentos foram realizados em um sistema contínuo onde o pasteurizador era composto de trocadores de calor a placas e a seção de retenção era tubular. Foram realizados ensaios em três momentos diferentes: logo após a preparação da suspensão de esporos, e após estocagem a  $-18^\circ\text{C}$  por quatro e oito meses. O primeiro ensaio resultou em parâmetros cinéticos de mesma ordem de grandeza

aos calculados em ensaios de tubos TDT ( $D_{95}$  5,29 min,  $z$  7,8°C), porém os valores calculados nos ensaios após armazenamento da suspensão sob congelamento foram maiores principalmente no valor do  $z$  ( 4 meses :  $z = 22^\circ\text{C}$   $D_{95} = 5,99$  min, e 8 meses:  $z = 29^\circ\text{C}$ ,  $D_{95} = 3,82$  min ). Os autores creditam essa diferença no valor  $z$  a injúria sofrida pelos esporos durante o armazenamento sobre congelamento.

### 2.3. Demais métodos para cálculos cinéticos em processos contínuos

Cohen e outros (1994) empregam um terceiro método para estimar parâmetros cinéticos em processos contínuos, utilizado para determinar a Energia de Ativação, taxa de reação e ordem de reação do escurecimento não enzimático e a formação de 5-hidroximetil-furfural em processo térmico contínuo de suco de “Grapefruit”.

Este método, ao contrário dos demais, requer uma estimativa inicial dos parâmetros, assim como o delineamento dos valores iniciais para a resolução da equação diferencial de transferência de cinética (Equação 16) através de uma combinação dos métodos Runge-Kutta de quarta ordem e Complex.

$$\frac{dN}{dt} = k_{avg} \cdot \exp\left[\frac{-Ea}{R}\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{avg}}\right)\right] N^n \quad (16)$$

A rotina desenvolvida por Cohen e outros (1994) lê os dados de tempo-temperatura, gerados por interpolação linear entre os pontos de leitura, concentrações iniciais e finais de todas os ensaios. Para iniciar o processo numérico, valores iniciais dos parâmetros e suas condições de contorno são assumidos; e são melhorados via o método Complex a cada iteração. Os critérios de convergências foram: as mudanças relativas na função objetivo (Equação 16), e nos valores da variável independente entre duas iterações consecutivas. Ambos os critérios de convergência foram estipulados em  $1 \times 10^{-5}$ . Com esta rotina, os autores determinaram os valores de Ea e n para o escurecimento não enzimático (21,4 kcal/gmol e 0, respectivamente) e degradação de 5-hidroximetil-furfural (23,2 kcal/gmol e 0,3, respectivamente).

## Referência Bibliográfica

COHEN, E.; BIRK, Y.; MANNHEIM, C. H.; SAGUY, I. S. Kinetic parameter Estimation for Quality Change during Continuous Thermal Processing of Grapefruit Juice **Journal of Food Science**, v. 59, n. 1, – p. 155 -158 – 1994.

DEINDOERFER, F. H.; HUMPHREY, A. E. Analytical Method for Calculating Heat Sterilization Times **Applied Microbiology**, v.7, p. 256-264 – 1959.

GUIAVARCH'H, Y.P.; DELI, V.; VAN LOEY, A.M.; HENDRICKX, M.E. Development of an Enzymic Time Temperature Integrator for Sterilization Processes Based on *Bacillus licheniformis*  $\alpha$ -amilase at Reduced Water Content **Journal of Food Science** – v. 67, n. 1, p. 285- 291 – 2002.

MAESMANS, G.; HENDRICKX, M.; DE CORDT, S.; VAN LOEY, A.; NORONHA, J.; TOBBACK,P. Combined use of the equivalent point method and a multi-component time-temperature integrator in thermal process evaluation: influence of kinetic characteristics and reference temperature **Food Control** - v. 5 , n.4 – p. 249-256 – 1994;

MAESMANS, G.; HENDRICKX, M.; DE CORDT, S.; VAN LOEY, A.; TOBBACK,P. Theoretical Consideration of the General Validity of the Equivalent Point Method in Thermal Process Evaluation **Journal of Food Engineering** v.24, n.225-248 – 1995.

MILES, J.J; SWARTZEL, K.R. Evaluation of Continuous Thermal Process Using Thermocouple Data and Calibrating Reactions **Journal of Food Process Engineering** – v.18, p.99-113 – 1995;

NUNES, R.V.; SWARTZEL, K. R. Modeling Thermal Processes Using the Equivalent Point Method **Journal of Food Engineering** - v.11, p.103-117 – 1990.

SADEGHI, F. ; HAMID-SAMIMI, M.H. ; SWARTZEL, K. R. Computer Codes and Their Application Micro-computer program for determining the unique time-temperature associated with equivalent point method of thermal evaluation **Journal of Food Processing and Preservation** - v.10, p.331-335 – 1986.

SWARTZEL, K. R. Arrhenius Kinetics as Applied to Product Constituent Losses in Ultra High Temperature Processing *Journal of Food Science* v. 47, p. 1886 - 1891 – 1982.

SWARTZEL, K. R. Equivalent-Point Method for Thermal Evaluation of Continuous-Flow System **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 34, 396-401 – 1986.

STEFFE, J - **Rheological Methods in Food Processing Engineering – 2<sup>nd</sup> Edition** – Freeman Press - [www.egr.msu.edu/~steffe/](http://www.egr.msu.edu/~steffe/) - 1996;

VIEIRA, M. C.; TEIXEIRA, A. A.; SILVA, C. L. M. Kinetic Parameters Estimation for Ascorbic Acid Degradation in Fruit Nectar Using the Partial Equivalent Isothermal Exposures (PEIE) Method under Non-Isothermal Continuous Heating Conditions *Biotechnology Prog.*, v.17, p. 175-181 – 2001;

VIEIRA, M. C.; TEIXEIRA, A. A.; SILVA, F. M.; GASPAR, N.; SILVA, C. L. M. *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores as a target for Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar thermal processing: kinetic parameters and experimental methods **International Journal of Food Microbiology** v.77 – p. 71-81 – 2002;

WALLS, I.; CHUYATE, R. Isolation of *Alicyclobacillus acidoterrestris* from Fruit Juices **Journal of AOAC International** v. 83, n. 5, p. 1115-1120 – 2000;

WELT, B. A.; TEIXEIRA, A. A.; BALABAN, M. O.; SMERAGE, G.H.; SAGE, D.S.  
Iterative Method for Kinetic Parameter Estimation from Dynamic Thermal  
Treatments **Journal of Food Science** v. 62 n. 1, p. 8 -14 – 1997.

WELT, B. A.; TEIXEIRA, A. A.; BALABAN, M. O.; SMERAGE, G.H.; HINTINLANG,  
D. E.; SMITTLE, B. J. Kinetic Parameter Estimation in Conduction Heating Foods  
Subjected to Dynamic Thermal Treatments **Journal of Food Science** v. 62, n. 3,  
p. 529-538 – 1997.

# Capítulo 3

**Programa ALIKINETIC para  
Determinação de parâmetros cinéticos em sistemas contínuos  
empregando os métodos do Ponto Equivalente (EPM) e das  
Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (PEIE)**

**Artigo que será submetido à revista Journal of Food Process  
Engineering (seguindo normas de submissão)**

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19

**Programa ALIKINETIC.EXE para determinação de parâmetros  
cinéticos em sistemas contínuos empregando os métodos do  
Ponto Equivalente (EPM) e das Exposições Isotérmicas  
Equivalentes Pareadas (PEIE)**

**Wilson P. Tamega Jr.<sup>1</sup> e Pilar R. de Massaguer<sup>2</sup>**

**Depto de Ciências de Alimentos – DCA**

**Fac. de Engenharia de Alimentos – FEA**

**Unicamp – Campinas – Brasil**

**CP 6121, CEP: 13083-862. Campinas, São Paulo, Brazil**

**<sup>1</sup>e-mail para contato : [tamegajr@yahoo.com.br](mailto:tamegajr@yahoo.com.br)**

**<sup>2</sup>e-mail address: [esteril@unicamp.br](mailto:esteril@unicamp.br)**

**Running title:**

**Program ALIKINETIC for dynamic kinetics**

19

## Resumo

20 Os parâmetros cinéticos de destruição térmica em sistemas contínuos  
21 podem ser estimados pelos métodos do Ponto Equivalente e das Exposições  
22 Isotérmicas Equivalentes Pareadas, ambos requerem o uso de programas de  
23 computadores especialmente desenvolvidos para seus cálculos. Foi desenvolvido  
24 em MS-Visual Basic 6.0, o ALIKINETIC, um programa de computador com  
25 interface amigável para determinação de parâmetros cinéticos de destruição  
26 térmica em sistemas de processamento de alimentos não-isotérmicos mediante a  
27 aplicação de ambos os métodos. Além deste cálculo, o ALIKINETIC também pode  
28 estimar a concentração remanescente de um fator alimentício termodegradável  
29 com base nos parâmetros cinéticos de inativação térmica, e histórico térmico  
30 conhecido, comparar posteriormente com os dados de inativação térmica  
31 experimentais, verificar sua performance estatística; e calcula a letalidade  
32 integrada do processo.

33

## Introdução

33

34 Swartzel (1982) propôs o método do EPM para representar com um único  
35 binômio  $T_e \times t_e$  um processamento contínuo não-isotérmico. Nunes and Swartzel  
36 (1990), revisaram o método e introduziram a regressão linear ponderada como  
37 ferramenta para determinar o Ponto Equivalente. Posteriormente, este método foi  
38 empregado para estimar os parâmetros de destruição térmica do corante Azul 2  
39 por Miles e Swartzel (1995). Kyereme et al (1999) retornaram ao método de  
40 interceptação linear, modificando-o para estimar prontamente o valor  $F_0$ , para um  
41 determinado processo em função de seu Ponto Equivalente, empregou também  
42 uma maior faixa de Energias de ativação (de 30 a 420 kJ/mol) para estimar o  
43 Ponto Equivalente. Welt et al. (1997 a) por discordarem da unicidade do ponto  
44 equivalente, propuseram outro método denominado Exposições Isotérmicas  
45 Pareadas Equivalentes (Welt et al. 1997 b e Vieira et al. 2001 e 2002).

46 Ambos os métodos são sempre aplicados mediante a execução de um  
47 programa computacional desenvolvido especificamente para atender as  
48 necessidades dos pesquisadores. O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento  
49 do programa de computador ALIKINETIC com interface amigável, onde o usuário  
50 pode inserir seus dados experimentais para cada nova situação. Por se tratar de  
51 um programa com interface gráfica, o ALIKINETIC permite que o usuário entre  
52 com os dados de cada situação através de diversas janelas. Além de realizar os  
53 cálculos de cinética de inativação térmica, o ALIKINETIC também realiza os  
54 cálculos de: ponto equivalente (fornecendo apenas o binômio  $T_e \times t_e$ ) para um  
55 único histórico térmico, predição de concentração remanescente, e a letalidade.

56 Para o penúltimo cálculo, o usuário pode tanto fornecer os parâmetros pelo  
57 modelo de Arrhenius quanto pelo modelo de Bigelow.  
58

## Métodos

### Desenvolvimento do Programa Alikinetic: Descrição geral

O programa ALIKINETIC desenvolvido nesta pesquisa destina-se ao cálculo dos parâmetros cinéticos de inativação térmica de componentes de alimentos termoprocessados em sistemas não-isotérmicos contínuos que seguem, ou possam ser ajustados, a equação de Arrhenius para reações de primeira ordem, os quais são: constante de reação ( $k_T$ ) ou fator pré-exponencial ( $k_0$ ), e a Energia de ativação ( $E_a$ ).

O desenvolvimento foi realizado em MS Visual Basic 6.0®, uma linguagem de programação que permite gerar executável com interface “user-friendly” para ambientes MS - Windows®, e seu código é dividido em diversas sub-rotinas. Podem-se distinguir duas categorias de sub-rotinas, de interface (janelas e caixas de diálogos), e de cálculos (destinadas para o Ponto Equivalente, outra para o PEIE, de regressão linear, integração, e geração dos perfis térmicos), além de um módulo de declaração de variáveis globais, e três funções próprias: 2 para a equação de Arrhenius (uma para cálculos com  $T_{ref}$  e outra sem  $T_{ref}$ ) para o cálculo de  $k$  nas temperaturas do perfil térmico de um processo, e uma de integração baseada na regra de Simpson. Apenas o segundo tipo será detalhado quanto ao seu algoritmo, porém cada janela da interface do programa será explicada em detalhe quanto ao seu uso, pois é através delas que são realizadas as entradas e saídas de dados do programa.

80 O ALIKINETIC também fornece o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e a soma  
81 dos mínimos quadrados do modelo ajustado. Estes coeficientes estatísticos  
82 permitem ao usuário decidir qual estimativa (EPM ou PEIE) fornecer os melhores  
83 parâmetros.

#### 84 **Sub-rotinas e funções declaradas de cálculos**

85 Os cálculos são realizados de forma não interativa, isto é, ocorrendo em  
86 segundo plano, não há envolvimento do usuário na realização deles.

87 A divisão do programa em sub-rotinas é uma estratégia muito eficiente e  
88 prática, pois reduz a incidência de erros no código, diminui o tamanho do  
89 programa, e facilita principalmente sua depuração, pois se pode isolar melhor  
90 cada procedimento e verificar a ocorrência de erros.

91 A comunicação entre diferentes sub-rotinas pode ser feita com variáveis  
92 Públicas e Globais, sendo que as Públicas apenas interagem dentro de um  
93 mesmo formulário (terminologia do objeto que gera uma janela em MS Visual  
94 Basic 6.0®), isto é, a variável é comum a todas as sub-rotinas da janela na qual  
95 ela foi criada. Por outro lado, uma variável Global é comum a todo o programa. No  
96 programa ALIKINETIC foram declaradas como Globais apenas os vetores  
97 dinâmicos (temperatura e tempo) que eram necessários para mais de uma sub-  
98 rotina, as constantes (como o valor destas sempre é fixo recomenda-se informá-  
99 las de forma global evitando declarações redundantes), e variáveis lógicas que  
100 servem para sinalizar o funcionamento do programa (Petroutsos, 1999). A Figura 1  
101 traz o fluxograma de interações entre os diversos módulos, sub-rotinas e funções  
102 do ALIKINETIC.

103

Figura 1

104

105

106 **Sub-rotina para calcular o Ponto Equivalente ( $T_e \times t_e$ )**

107

108

109

110

111

112

113

114

115

O cálculo do Ponto Equivalente realizado pelo ALIKINETIC.EXE aplica a metodologia apresentada por Nunes e Swartzel (1990), o qual tem como dados de entrada: um vetor com os valores de Temperatura e outro vetor com os valores Tempo do produto durante o processamento (como variáveis de precisão simples), nesta exata ordem. Retorna como resposta uma matriz ( $Pe$ ) contendo o Ponto Equivalente do processo ( $T_e \times t_e$ ) representando o perfil térmico. Se este método estiver sendo empregado com apenas um processo (estimativa de apenas um Ponto Equivalente), a matriz  $Pe$  terá apenas dois registros:  $Pe(0)$ , contendo o valor do tempo equivalente, e  $Pe(1)$  contendo a Temperatura ( $^{\circ}C$ ) equivalente.

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

O MS Visual Basic 6.0® permite o uso de vetores (matrizes) dinâmicos de forma bastante simplificada, fato que é muito explorado na implementação do ALIKINETIC.EXE, porém há uma limitação neste redimensionamento dinâmico, apenas a última dimensão da matriz pode ser alterada. Portanto uma matriz ( $m \times n$ ) pode ser alterada para uma matriz ( $m \times (n+1)$ ) sem nenhum problema, mas de forma alguma para uma matriz ( $(m+1) \times n$ ); então no caso de estimativa de parâmetros cinéticos para vários processos a matriz  $Pe$  tem duas dimensões:  $Pe$  ( $2 \times n$ ), onde “n” representa o número de processos. Neste caso o valor da primeira dimensão é que define que tipo de dado está sendo armazenado. Na primeira linha o valor armazenado é o tempo equivalente e na segunda linha a Temperatura ( $^{\circ}C$ ) equivalente de cada processo (referente a segunda dimensão de  $Pe$ ) (Petroutsos,1999).

128 O EPM calcula o valor da relação de redução térmica (G) pela integração  
 129 da Equação 1 para diversas Energias de Ativação ( de 30 a 420 kJ/mol, com  
 130 incrementos de 10 em 10 kJ/mol – Kyereme et al, 1999). A Equação 1 é a integral  
 131 da Equação de Arrhenius para cinética de primeira ordem com um valor conhecido  
 132 de Ea, e temperatura variável no tempo, obtida do perfil térmico. A solução desta  
 133 equação é realizada pela função (Arr.bas), que emprega internamente a função  
 134 Integral, baseada no algoritmo de integração de Simpson (apud Cunha,2002).  
 135 Desta forma são estabelecidas as denominadas curvas Ea-G para cada Energia  
 136 de Ativação. Estes valores são tratados pela sub-rotinma EPM.bas mediante um  
 137 procedimento de regressão linear ponderada, como sugerido por Nunes e  
 138 Swartzel (1990). Independente da temperatura de referência que tenha sido  
 139 informada pelo usuário, nos cálculos internos desta sub-rotina é usado sempre  $T_{ref}$   
 140 = 121,1°C.

$$141 \quad G = \int_0^t k_{T_{ref}} \exp\left[\left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (1)$$

142 A Equação1 foi proposta por Nunes e Swartzel (1990) como uma nova  
 143 definição para G, a fim de evitarem problemas computacionais (“overflow” =  
 144 sobrecarga) devido a limitações inerentes ao argumento da função exponencial.

145 O Método do Ponto Equivalente supõe que o binômio estabelecido ( $t_e \times T_e$ )  
 146 seja único e representativo do processo não-isotérmico avaliado e independente  
 147 da Energia de ativação. Para o cálculo da constante cinética de inativação  $k_e$  é  
 148 utilizada a Equação 2 pelo módulo de cinética do ALIKINETIC.EXE, utilizando

149 como dados de entrada a relação  $N_0/N$  alimentada ao programa, e  $t_e$  previamente  
150 calculado.

$$k_e = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{t_e} \quad (2)$$

151  
152 Em seguida, o  $\ln(k_e)$  versus o inverso de  $T_e$  (convertida em Kelvin) são  
153 ajustados linearmente, e a partir do valor da inclinação estima-se  $E_a$  e do  
154 intercepto com a ordenada o valor de  $\ln(k_0)$ . A Figura 2 apresenta o fluxograma da  
155 sub-rotina para o cálculo do Ponto Equivalente empregada pelo ALIKINETIC.EXE.

156

157

158

Figura 2

159

### 160 **Sub-rotina para estimar parâmetros cinéticos através do Método PEIE**

161

162 O método PEIE também é realizado em uma sub-rotina própria, que faz uso  
163 das mesmas funções para integração, e faz uso da função Arr0.bas, para calcular  
164 os valores de  $G$ . Porém, requer mais dados de entrada: Energia de Ativação inicial  
165 fixada em 30000 J/mo), vetor com as relações  $(N_0/N)$ , matriz de tempo dos  
166 processos, matriz de Temperatura dos processos, nesta ordem. Os dois primeiros  
167 valores são lidos com precisão dupla, e os valores de tempo e Temperatura com  
168 precisão simples, assim como para o EPM.

169 Diferentemente do EPM, o PEIE, de fato a estimativa dos parâmetros  
170 cinéticos, e não pode ser aplicado a um único processo. Os procedimentos

171 implementados foram os descritos por Welt et al. (1997 a e b), usando os valores  
172 de tempo e Temperatura equivalentes apenas como dados para ajustar a Equação  
173 de Arrhenius de primeira ordem linearizada.

174 O PEIE também gera as curvas Ea-G, mas de forma pareada, o ponto de  
175 interseção de duas linhas Ea-G no gráfico  $1/T_e \times \ln(t_e)$  especifica uma EIE  
176 (Exposições Isotérmicas Equivalentes). Há duas condições restritivas para se  
177 evitar valores negativos de Ea conforme exposto em Vieira et al (2001).

178 
$$\frac{(T_{e1} - T_{e2})}{(k_{e1} - k_{e2})} > 0 \quad (3)$$

179 e

180 
$$|T_{e1} - T_{e2}| > 3 \quad (4)$$

181

182 Vieira et al (2001) relataram que a ordem de entrada dos processos para o  
183 cálculo dos parâmetros cinéticos também poderiam influenciar na performance do  
184 PEIE, há portanto duas recomendações, que foram seguidas nas implementação  
185 do ALIKINETIC.EXE:

186 I. Caso os perfis sejam inseridos por digitação, **o primeiro processo**  
187 **deve ser sempre de maior impacto térmico**. Esta condição é primordial para os  
188 cálculos do PEIE, satisfazendo condição expressa pela Equação 3

189 II. Se os perfis forem importados, antes de estimar os parâmetros  
190 cinéticos, **é necessário verificar a ordenação deles em função de uma**  
191 **classificação alfabética, pois é desta forma que o ALIKINETIC.EXE irá**  
192 **importá-los, sendo que deverão ser renomeados, se preciso, para que a**

193 **ordem seja decrescente em relação ao efeito térmico.** Infelizmente, não é  
194 possível a importação de vários arquivos de modo aleatório.

195 Obtidas todas as EIEs, a sub-rotina calcula as constantes de reações  
196 isotérmicas equivalentes ( $k_e$ ) e um novo valor de  $E_a$  para cada par de processos.  
197 Quando a diferença entre Energias de Ativação de um passo com o valor desta  
198 para um mesmo processo em um passo anterior for  $\leq 1$  J/mol (Welt et al., 1997 b),  
199 finaliza-se as iterações do PEIE para encontrar a Energia de Ativação através da  
200 convergência requerida pelo método. Com os valores dos inversos das  
201 Temperaturas equivalentes e o logaritmo natural dos valores de  $k_e$  obtidas desta  
202 última iteração, procede-se uma regressão linear de  $\ln(k_e)$  versus  $1/T_e$  (Gráfico da  
203 equação de Arrhenius linearizada) mediante a sub-rotina Linearreg, para obter  
204 finalmente os parâmetros cinéticos do fator termodegradável,  $E_a$  e  $k_0$  ou  $k_{T_{ref}}$ . No  
205 caso de ter sido informado uma  $T_{ref}$  qualquer, o gráfico linearizado de Arrhenius  
206 será de  $\ln(k_{eq})$  versus  $(1/T_{eq}) - (1/T_{ref})$ , onde a interseção da reta com o eixo das  
207 ordenadas será o valor de  $\ln(k_{ref})$ .

208 A sub-rotina do PEIE isoladamente fornece como resultado apenas a  
209 Energia de ativação estimada e um vetor contendo as taxas de reações  
210 isotérmicas equivalentes para cada processo. Contudo, como há uma chamada da  
211 sub-rotina de regressão linear, e esta tem apenas variáveis globais, os valores da  
212 soma dos mínimos quadrados e o coeficiente de correlação também são  
213 informados no final destes cálculos.

214 O fluxograma desta sub-rotina para o caso em que apenas três quaisquer  
215 processos térmicos são empregados para se estimar os valores cinéticos, está  
216 apresentado nas Figuras 3 e 4. A sub-rotina segue um fluxograma análogo a este

217 quando há mais de três processos, sendo a diferença apenas no  
218 redimensionamento e inicialização dos “arrays” e variáveis.

219

220 Figura 3

221 Figura 4

222

### 223 **Sub-rotina para geração de perfil de Temperatura (Tempprofile.bas)**

224

225 Uma das formas que o ALIKINETIC.EXE emprega para a entrada do perfil  
226 térmico é pelo fornecimento das condições operacionais do processo contínuo do  
227 produto e do meio de troca de calor nas entradas e saídas de cada seção,  
228 considerando para estimar a temperatura média de massa a equação exponencial  
229 de Deindoerfer e Humphrey (1959, Equação 5), a qual foi deduzida para sistemas  
230 que apresentem fontes ou receptores térmicos isotérmicos, condição apenas  
231 válida quando o meio de aquecimento é vapor saturado; e as simplificações de  
232 Swartzel(1982) para estimar o expoente J desta equação.

233

$$234 \quad T_t = T_{(H,C)} \left[ 1 + \frac{T_o - T_{(H,C)}}{T_{(H,C)}} e^{-Jt} \right] \quad (5)$$

235

236 O ALIKINETIC.EXE permite que sejam gerados perfis de temperaturas por  
237 seções, isto é, sem que se empregue todas as seções da unidade de processo  
238 contínuo. Para isto basta inserir o valor **0** (zero) na entrada manual de dados no

239 tempo de residência correspondente às seções não empregadas, **porém nenhum**  
240 **campo desta tela pode permanecer em branco**, caso isso ocorra, será gerado  
241 um alerta de erro de discordância de tipos de dados. A Figura 5 apresenta o fluxo  
242 grama desta sub-rotina.

243 **Figura 5**

244 Com os valores de tempo de residência (em segundos com duas casas  
245 decimais) estabelecidos conforme o regime de escoamento do fluido, não  
246 acumulados das seções usadas, calcula-se o valor “J” para cada seção. Swartzel  
247 (1982) assume que o valor J, que envolve a relação  $(U_t A / \omega_p c_p)$ , seja a inclinação  
248 da Equação 5 linearizada, definido na Equação 6 a seguir:

249

$$250 \quad J = - \frac{\left( \ln|T_t - T_{H,C}| - \ln|T_0 - T_{H,C}| \right)}{t} \quad (6)$$

251 Adota-se o módulo das diferenças entre as temperaturas para simplificar a  
252 implementação computacional desta equação, caso contrário, no resfriamento  
253 deveria haver um outro sinal negativo precedendo os parênteses das diferenças  
254 de temperaturas.

255 Desta forma a sub-rotina Tempprofile.bas tem todas as informações  
256 necessárias para gerar o perfil térmico. O intervalo de tempo, no ALIKINETIC,  
257 para o cálculo das temperaturas foi fixado em 0,01 s, pois desta forma é garantido  
258 um intervalo de tempo bastante pequeno que tanto pode ser empregado para  
259 processos mais rápidos quanto para processos relativamente lentos (cerca de  
260 poucos minutos); e para se obter o número de pontos em cada seção empregada

261 multiplica-se o valor de seu tempo de residência por 100, com isso foi evitado  
262 erros de truncamento que poderiam ser oriundos de dividir o tempo de residência  
263 por 0,01 s, pois tal divisão poderia gerar na base binária, empregada internamente  
264 no processamento matemático do computador, uma dízima infinita. Contudo, faz-  
265 se imperativo que o tempo de residência seja informado em segundos e com **no**  
266 **máximo** duas casas decimais. A Figura 6 apresenta a entrada de dados para um  
267 produto que apenas percorreu a seção de pré-aquecimento do trocador de calor.

268

269

Figura 6

270

271 Tanto os valores de tempo como os de temperatura (gerados em graus  
272 Celsius) são calculados como variáveis de precisão simples; porém, como se trata  
273 de um histórico térmico estimado, os valores de temperatura são gerados com **6**  
274 **casas decimais** para minimizar possíveis erros de truncamento ou  
275 arredondamento. Toda vez que o vetor tempo atinge o valor de residência não  
276 acumulado de uma seção, a sub-rotina muda o valor do expoente J para o valor  
277 da seção seguinte, e continua a geração do perfil até se atingir o tempo de  
278 residência não acumulado da última seção. Na Figura 7 é apresentado um gráfico  
279 simulado por esta sub-rotina para um processo com retenção a 102,0°C x 12 s.

280

281

Figura 7

282

283 Conforme mencionado anteriormente a manipulação de vetores dinâmicos  
284 no MS Visual Basic 6.0® é muito explorada ao longo deste programa,

285 principalmente nesta sub-rotina, mas isto pode levar a uma demora na resposta do  
286 programa, pois dependendo do valor de tempo de residência, o número de  
287 cálculos para gerar o perfil, e o número de vezes que estes vetores serão  
288 redimensionados pode ser demasiado grande, exigindo até a dedicação exclusiva  
289 do processador; este fato faz com que esta sub-rotina consuma até 45 segundos  
290 para gerar um perfil térmico. Outro ponto importante sobre vetores dinâmicos, é  
291 que seu número máximo de posições é dependente da memória RAM do  
292 computador, portanto, caso seja gerado um vetor dinâmico que exceda a  
293 capacidade do computador, o ALIKINETIC gera um alerta e exhibe sugestões para  
294 contornar este problema.

295 Após estes cálculos, os vetores de tempo e temperatura já estão  
296 disponíveis na memória do computador para os cálculos que necessitem deles, e  
297 é gerado um ou mais arquivos (caso esteja realizando estimativa cinética)  
298 contendo estes valores que compreendem um ou mais históricos térmicos. Os  
299 arquivos gerados pela sub-rotina Tempprofile.bas são no formato **texto (.txt)**  
300 **separados por caractere de tabulação (Tab), em duas colunas, sem linha**  
301 **nula alguma inclusive no final do arquivo, isto é, o fim do arquivo encontra-**  
302 **se nos últimos valores calculados.** Caso o ALIKINETIC.EXE esteja apenas  
303 calculando o ponto equivalente de um único processo, o nome do arquivo  
304 automaticamente será “perfil.txt”, e todos os demais arquivos (um contendo os  
305 valores da regressão pelo EPM, outro contendo os valores da regressão pelo  
306 PEIE, e de cada processo envolvido) são armazenados no diretório de execução  
307 do ALIKINETIC.EXE.

308

308 **Sub-rotina de regressão linear**

309

310 Trata-se de uma sub-rotina de mínimos quadrados lineares, implementados  
311 segundo descrito por Cunha, 2000. Esta sub-rotina também realiza o cálculo do  
312 coeficiente de correlação ( $r^2$ ) conforme descrito em Press et al. (1990).

313

314 **Sub-rotinas para o cálculo de G para uma determinada Energia de Ativação**

315

316 O programa ALIKINETIC.EXE tem duas funções (Arr0 e Arr) para o cálculo  
317 de G: pela Equação 7 e pela Equação 1, respectivamente.

318 
$$G = \frac{\ln(N_0 / N)}{k_0} = \int_0^t \exp[(-E_a / R)(1/T(t))] dt \quad (7)$$

319 O tempo nestas integrações é o valor total do processo que irá gerar a  
320 função G, isto é, o somatório de todos os tempos de residências não acumulados.

321

322 **Cálculo da Letalidade**

323

324 O ALIKINETIC.EXE realiza o cálculo da letalidade integrada segundo:

325 
$$F_p = \int 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{z}\right)} dt \quad (8)$$

326 O cálculo desta integral é realizado pela fórmula de Simpson do tempo  
327 inicial até o tempo final do processo, o valor z é dado de entrada deste módulo  
328 assim como o(s) perfil(s) térmico(s). É possível com o ALIKINETIC calcular o  $F_0$

329 legal do processo fornecendo apenas o perfil térmico referente à seção de  
330 retenção e valor  $z = 10^{\circ}\text{C}$ .

331

### 332 **Janelas para estimar a concentração remanescente de um fator** 333 **termodegradável**

334

335 Ao clicar no botão “Estimar Concentração Remanescente” na tela inicial do  
336 ALIKINETIC.EXE, o programa é direcionado para os cálculos de predição da  
337 quantidade restante do fator após um ou mais processos térmicos. O primeiro  
338 passo é selecionar se os parâmetros a serem informados serão os do modelo de  
339 Arrhenius de 1ª ordem, ou de Bigelow (D e z), conforme se observa na Figura 8.

340

341

#### Figura 8

342 Sendo selecionada a opção do modelo de Arrhenius, o programa abre a  
343 janela para entrada dos dados deste modelo (Figura 8), com opção de indicar ou  
344 não se o valor de k foi calculado a uma temperatura de referência. Os cálculos  
345 aqui realizados partem do princípio que a cinética do fator termodegradável seja  
346 de primeira ordem, pois se efetua a integração da equação de sobreviventes com  
347 base em cinética de primeira ordem, representada pela Equação 9 quando a  
348 cinética é baseada no fator pré-exponencial, e na Equação 10 quando há uma  
349 temperatura de referência para os cálculos da taxa de reação. A integração é  
350 realizada seguindo a regra de Simpson, sendo o valor de t (tempo) o valor  
351 acumulado na última posição do vetor tempo que compõe o histórico térmico do  
352 processo.

353 
$$N = N_0 \int_0^t k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT(t)}\right) dt \quad (9)$$

354 
$$N = N_0 \int_0^t k_{Tref} \exp\left[\left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (10)$$

355

356

Figura 9

357

358 O programa prevê também a possibilidade de se utilizar os valores D e z  
 359 (modelo de Bigelow) para realizar predições de sobreviventes, para isso basta  
 360 selecionar na janela de seleção o modelo de Bigelow, que fará com que o  
 361 ALIKINETIC abra a janela exposta na Figura 10. Os cálculos realizados nesta  
 362 etapa do programa seguem a Equação 11, sendo que a integração é realizada  
 363 pela fórmula de Simpson (Cunha, 2000).

364 
$$N = \frac{N_0}{10 \left( \frac{\int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{z}\right)} dt}{D} \right)} \quad (11)$$

365

366

Figura 10

367 Os parâmetros calculados pelo programa Alikinetic são baseados no  
 368 modelo de Arrhenius (Ea, k<sub>0</sub> ou k<sub>ref</sub>), porém, estes podem ser convertidos para

369 valores de D e z do modelo de Bigelow. A Equação 12 traz a relação que converte  
370 o valor de k em D, e o valor z pode ser obtido pela equação de Ramaswany et al.  
371 1989 (Equação 13) ou pela equação de Nunes et al (1993), resolvendo para z  
372 como variável (Equação 14).

$$373 \quad D_T = \frac{\ln(10)}{k_T} \quad (12)$$

374

$$375 \quad z = \frac{\ln(10) \times R \times T_{\min} \times T_{\max}}{Ea} \quad (13)$$

$$376 \quad z = \frac{2,3026 \times R \times T_{ref}^2}{Ea} \quad (14)$$

377 As temperaturas  $T_{\min}$  e  $T_{\max}$  são a mínima e máxima temperatura  
378 empregadas nos cálculos para se encontrar o valor de Ea em Kelvin,  $T_{ref}$  é uma  
379 temperatura de referência de uso.

380

## 381 **Resultados e Discussão**

382

### 383 **Conformidade do ALIKINETIC.EXE com o EPM**

384

385 Verificou-se o correto funcionamento da sub-rotina EPM.bas comparando  
386 os valores de  $t_e \times T_e$  obtidos por Nunes e Swartzel (1990) através de regressão  
387 linear ponderada dos exemplos de 1 (Sadeghi et al., 1986), 2 e 3 (Swartzel, 1984),

388 com os fornecidos pelo programa ALIKINETIC empregando o mesmo conjunto de  
389 Energias de ativação e temperatura de referência destes autores.

390 Tabela 1

391 Analisando os resultados das Diferenças entre ambos os métodos (EPM  
392 calculado por Nunes e Swartzel (1990) e EPM do ALIKINETIC), Tabela 1,  
393 observa-se: que o valor do tempo equivalente é o parâmetro com maior variância  
394 do método (maior diferença entre os extremos das Diferenças) e que a  
395 implementação do EPM no ALIKINETIC.EXE realiza um ajuste mais apurado que  
396 o apresentado por Nunes e Swartzel (1990), pois a Soma dos Mínimos Quadrados  
397 (SSQL) do Exemplo 1 é bastante inferior à relatada por estes autores. Além disso,  
398 como os valores das diferenças são em ordem de grandeza inferiores aos  
399 resultados, a influência destas diferenças não é muito expressiva, pois há no  
400 máximo diferenças de -11,18 em relação a  $t_e$  e -0,11 para  $T_e$ .

401

#### 402 **Conformidade do ALIKINETIC.EXE com o PEIE**

403

404 Para verificação da sub-rotina empregaram-se os valores de destruição  
405 térmica de tiamina, e as funções de históricos térmicos publicados em Welt et. al  
406 (1997,a), vide Tabela 2 a seguir. A verificação da sub-rotina fez uso dos valores  
407 de destruição térmica de tiamina, e as funções de históricos térmicos publicados  
408 em Welt et. al (1997,a), vide Tabela 2 a seguir.

409 Tabela 2

410

411           Através da Tabela 2, percebe-se que os resultados são bastante próximos,  
412 pois, no caso de  $k_0$  a diferença entre Welt et al (1997, a) e o ALIKINETIC.EXE é  
413 0,4 % apenas, e em relação à  $E_a$  de 0,043%. As colunas com os valores de  $k_e$   
414 para cada processo demonstram efetivamente a concordância da sub-rotina PEIE  
415 com o método publicado por Welt et al (1997, a). Uma grande diferença ocorre  
416 apenas na SSQL que segundo Welt et al (1997, a), é da ordem de  $10^{-14}$ , porém um  
417 valor da ordem de  $10^{-7}$  para soma de mínimos quadrados é um valor muito bom,  
418 pois indica que há pouco desvio dos pontos em relação à reta ajustada pela  
419 regressão.  
420

420 **Janelas de entrada e saída do cálculo cinético**

421

422 As Figuras 11 e 12 apresentam um exemplo das janelas de entrada dos  
423 dados de valores de concentração (população) iniciais e finais do fator  
424 termodegradável alvo, e uma janela contendo os resultados dos cálculos cinéticos  
425 realizados pelo ALIKINETIC.EXE.

426 Figura 11

427

428 Figura 12

429

430 **Exemplo de cálculo de concentração remanescente de um fator**  
431 **termodegradável**

432 Os resultados destes cálculos são apresentados de duas formas: em uma  
433 caixa de diálogo padrão, quando se analisa apenas um processo, e uma janela  
434 auxiliar, quando são analisados mais de um processo (Figura 13).

435 Figura 13

436 Entre a finalização da entrada de dados pelas janelas apresentadas nas  
437 Figuras 10 e 11, e o surgimento das janelas com os resultados (Figura 12), é que  
438 são realizados todos os cálculos integração e estimação implementadas no  
439 ALIKINETIC.

440

## 440 **Tempo de execução**

441 O programa ALIKINETIC foi testado apenas em um computador com  
442 processador Athlon XP 2000+, com 512 Mbytes de Ram, HD 80 Gbytes ATA 100.  
443 O tempo de execução foi de 2,71s para um perfil térmico de processo que apenas  
444 percorreu o pré-aquecedor (31,30 s), de 29,94 s para um processo de um sistema  
445 com 99,12 s de escoamento total. A operação mais demorada é a de gravação do  
446 histórico térmico gerado.

## 447 **Conclusão**

448 Foi desenvolvido efetivamente um programa amigável que permite a  
449 avaliação de processos não-isotérmicos, contínuos ou não, pelo método PEIE e  
450 EPM. Além disso, como imprime em sua tela de resultados os valores obtidos por  
451 ambos os métodos e seus coeficientes estatísticos, o programa permite ao usuário  
452 escolher que método forneceu os melhores parâmetros. Verificou-se que a  
453 implementação do EPM no ALIKINETIC é mais precisa do que as relatadas na  
454 literatura científica aberta, pois apresenta uma menor SSQL, e no caso do PEIE,  
455 bastante similar.

## 456 **Comentários**

457 Os cálculos do ALIKINETIC.EXE podem ser empregados na  
458 estimativa e pesquisa de parâmetros cinéticos em processos térmicos não-  
459 isotérmicos (contínuos ou em batelada), por este motivo é imprescindível que seu  
460 uso seja realizado apenas por profissionais área. Por se tratar de um programa  
461 “user-friendly”, não requer que o usuário tenha conhecimentos avançados de

462 computação, e seu uso é imediato graças às suas diversas janelas, formulários e  
463 caixas de diálogos.  
464

464 **Nomenclatura**

- 465  $\omega_p$ : massa de produto que flui pelo trocador de calor;
- 466 0: índice para os valores D e z a temperatura de 121,1°C
- 467 1,2: índices que denotam dois estados diferentes;
- 468 A: Área de troca térmica, transversal ao fluxo de calor;
- 469 acc: precisão estipulada em método numéricos implementados no programa;
- 470 C: índice referente a resfriamento;
- 471 conc (): Vetor com a relação C/C0
- 472  $c_p$ : o calor específico do produto;
- 473 D: tempo necessário para promover redução de um ciclo decimal na concentração
- 474 do “alvo”;
- 475 e: índice que significa equivalente;
- 476 E: variável de incrementação de Energia de ativação no EPM, vetor que armazena
- 477 as  $E_a$  em cada iteração do PEIE
- 478  $E_a$ : energia de ativação do “alvo do processo”;
- 479  $E_{aest}$  = Energia de Ativação estimada pelo PEIE
- 480 est: índice indicando estimado
- 481  $F_0$ : Letalidade legal do processo, com  $z = 10^\circ\text{C}$  e  $T_{ref} = 121,1^\circ\text{C}$  (unidades de
- 482 tempo)
- 483  $F_p$ : Letalidade integrada do processo (unidades de tempo)
- 484 G: a relação térmica de redução0;
- 485 H: índice referente a aquecimento;
- 486 J: o expoente de e na Equação 5, envolve a relação  $(U_t A / (\omega_p * c_p))$ ;
- 487 k: constante cinética de redução
- 488  $k_0$ : é o fator pré-exponencial de Arrhenius;
- 489 I: contador de número de processos;

490 m: nprocessos – 1  
491 N: concentração do “alvo” em um dado tempo;  
492 n: contador linhas Ea-G;  
493 nconv: número de vezes até atingir convergência;  
494  $N_0$ : a concentração inicial do “alvo” do processo; seja microbiológico, enzimático  
495 ou de qualidade;  
496 nprocessos: variável que contém o número de processos  
497 par (): vetor que armazena os parâmetros obtidos na regressão linear  
498 Pe: Array que armazena o Ponto Equivalente  
499 q: z+1, dentro das iterações do PEIE para se determinar as EIEs  
500 R: a constante universal dos gases ideais;  
501 ref: índice que significa referência;  
502 s: contador de casos regressionados  
503 T: temperatura;  
504 T: temperatura;  
505 t: tempo ou como índice para definir o valor em um tempo t, preferencialmente  
506 final;  
507 t: tempo, ou índice de tempo final;  
508 Tempproc: matriz contendo os vetores de temperaturas dos processos  
509 empregados nos cálculos do PEIE  
510 U: Coeficiente Global de Transferência de calor  
511 z: diferencial de temperatura para promover redução de um ciclo decimal no  
512 tempo de processamento; no programa contador de número de processos dentro  
513 da sub-rotina PEIE  
514

## Referências

514

515

516 CUNHA, C. 2000 - Métodos numéricos - 2ª edição – Editora da Unicamp;

517 DEINDOERFER, F. H. AND HUMPHREY, A. E 1959. – Analytical Method for

518 Calculating Heat Sterilization Times – Applied. Microbiology, 7, 256-264;

519 KYEREME, M. , SWARTZEL, K. R. AND FARKAS, B. E. 1999 – New Line

520 Intersection Procedure for the Equivalent Point Method of Thermal Evaluation –

521 Journal of Food Science, vol. 64 no. 4 pages 565 – 570;

522 MILES, J.J AND SWARTZEL, K.R. 1993 – Evaluation of Continuous Thermal

523 Process Using Thermocouple Data and Calibrating Reactions – Journal of Food

524 Process Engineering - 18(1995) 99-113;

525 NUNES, R.V., SWARTZEL, K. R. 1990 – Modeling Thermal Processes Using the

526 Equivalent Point Method – Journal of Food Engineering - 11 pp.103-117;

527 NUNES, R.V., SWARTZEL, K. AND OLLIS, D. F. 1993 – Thermal Evaluation of

528 Food Processes : The Role of a Reference Temperature – Journal of Food

529 Engineering, 20 pp. 1-15;

530 PETROUTSOS, E. 1999 – Dominando o Visual Basic 6 - A Bíblia – Mc Graw-Hill;

531 PRESS, W. H., FLANNERY, B. P., TEUKOLSKY, S. A. AND VETTERLING, W. T.

532 1990 – Numerical Recipes in Fortran 77 -

533 [www.library.cornell.edu/nr/cbookfpdf.html](http://www.library.cornell.edu/nr/cbookfpdf.html) ;

534 Ramaswamy, H.S., Van de Voort and Ghazala, S. 1989 – An Analysis of TDT and

535 Arrhenius Methods for Handling Process and Kinetic Data – Journal of Food

536 Science – vol 54, no. 5 pp. 1322-1326;

537 SADEGHI, F. , HAMID-SAMIMI, M.H. , SWARTZEL, K. R. 1986 – Computer  
538 Codes and Their Application – Micro-computer program for determining the unique  
539 time-temperature associated with equivalent point method of thermal evaluation –  
540 Journal of Food Processing and Preservation - 10 pp.331-335;

541 SWARTZEL, K. R. 1982 – Arrhenius Kinetics as Applied to Product Constituent  
542 Losses in Ultra High Temperature Processing – Journal of Food Science – Vol. 47;

543 VIEIRA, M. C., TEIXEIRA, A. A., SILVA, C. L. M. 2001 – Kinetic Parameters  
544 Estimation for Ascorbic Acid Degradation in Fruit Nectar Using the Partial  
545 Equivalent Isothermal Exposures (PEIE) Method under Non-Isothermal Continuous  
546 Heating Conditions – Biotechnology Prog. Volume 17, pp. 175-181;

547 VIEIRA, M. C., TEIXEIRA, A. A., SILVA, F. M., GASPAR, N., SILVA, C. L. M. 2002  
548 – *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores as a target for Cupuaçu (*Theobroma*  
549 *grandiflorum*) nectar thermal processing: kinetic parameters and experimental  
550 methods – International Journal of Food Microbiology – 77 – pag. 71-81;

551 WELT, B. A., TEIXEIRA, A. A., BALABAN, M. O., SMERAGE, G.H., AND SAGE,  
552 D.S. 1997 (a) – Iterative Method for Kinetic Parameter Estimation from Dynamic  
553 Thermal Treatments – Journal of Food Science – Volume 62 no. 1, pp. 8-14;

554 WELT, B. A., TEIXEIRA, A. A., BALABAN, M. O., SMERAGE, G.H., HINTINLANG,  
555 D. E., AND SMITTLE, B. J. 1997 (b) – Kinetic Parameter Estimation in Conduction  
556 Heating Foods Subjected to Dynamic Thermal Treatments – Journal of Food  
557 Science – Volume 62, no. 3, pp 529-538.

Tabela 1

Comparação entre valores dos Pontos Equivalentes obtidos pelo ALIKINETIC.EXE versus valores apresentados por Nunes e Swartzel (1990), usando o método da regressão linear ponderada para estimar o Ponto Equivalente.

	Exemplo 1 <sup>a</sup>			Exemplo 2 <sup>b</sup>			Exemplo 3 <sup>b</sup>		
	t <sub>e</sub> (s)	T <sub>e</sub> (°C)	SSQL	t <sub>e</sub> (s)	T <sub>e</sub> (°C)	SSQL	t <sub>e</sub> (s)	T <sub>e</sub> (°C)	SSQL
Nunes e Swartzel (1990)	8,88	141,94	156,11	11	136,85	-	14,55	149,69	-
ALIKINETIC.EXE	8,93	141,92	0,0796	12,23	137,00	0,0816	14,80	149,64	0,18
Diferença (%) entre Nunes e Swartzel (1990) e ALIKINETIC.EXE	-1,69	0,014	99,94	-11,18	-0,11	-	-1,72	0,03	-

\*Obs.: Esses valores foram convertido de Kelvin para graus Celsius.

<sup>a</sup> Sadeghi et al. (1986) apud Nunes e Swartzel (1990)

<sup>b</sup> Swartzel (1984) apud Nunes e Swartzel (1990)

Tabela 2

Diferenças entre parâmetros cinéticos estimados por Welt et al (1997,a) versus

ALIKINETIC.EXE

	$k_0 \times 10^{13}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Ea (J/mol)	$k_e \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) Processo a	$k_e \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) Processo b**	$k_e \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) Processo c***	SSQL	$r^2$
Welt et al. (1997,a)	1,000	113000	26,27	11,60	4,916	$1,932 \times 10^{-14}$	-
ALIKINETIC.EXE	1,004	113048,5	26,24	11,62	4,921	$7,9863 \times 10^{-7}$	0,9999
Diferença (%) entre Welt et al. (1997,a) x ALIKINETIC.EXE	0,4	0,043	0,11	0,17	0,101	-	-

\* T(K) = 273 + 0,7 t t = [0,200 min.] (Welt et al 1997 a)

\*\* T(K) = 273 + 0,5 t t = [0,260 min.] (Welt et al 1997 a)

\*\*\* T(K) = 273 + 0,4 t t = [0,300 min.] (Welt et al 1997 a)

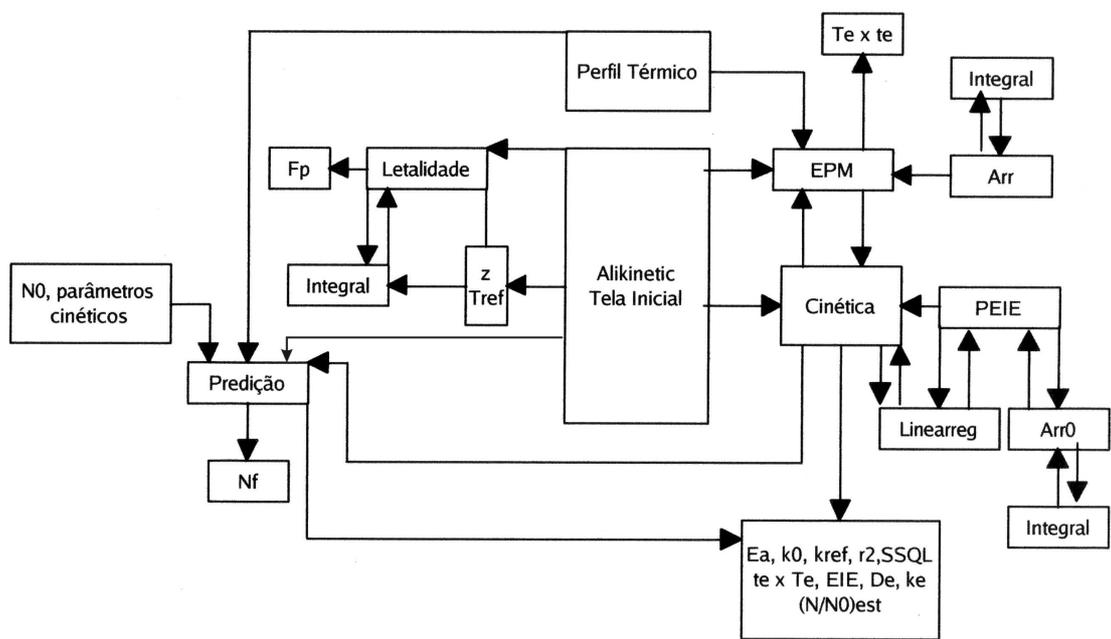


Figura 1 – Fluxograma de interações do programa ALIKINETIC

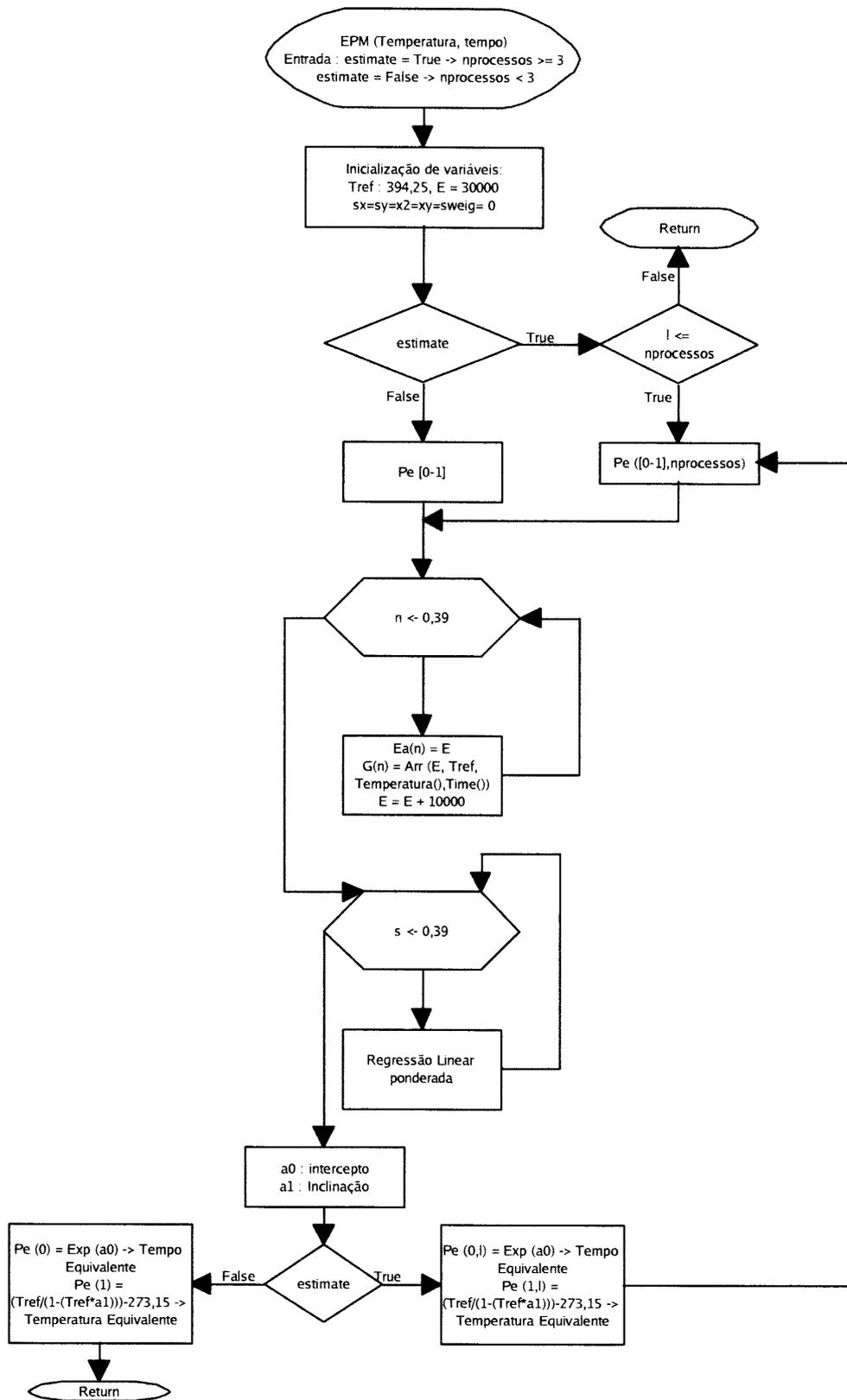


Figura 2 – Fluxograma da sub-rotina EPM.bas

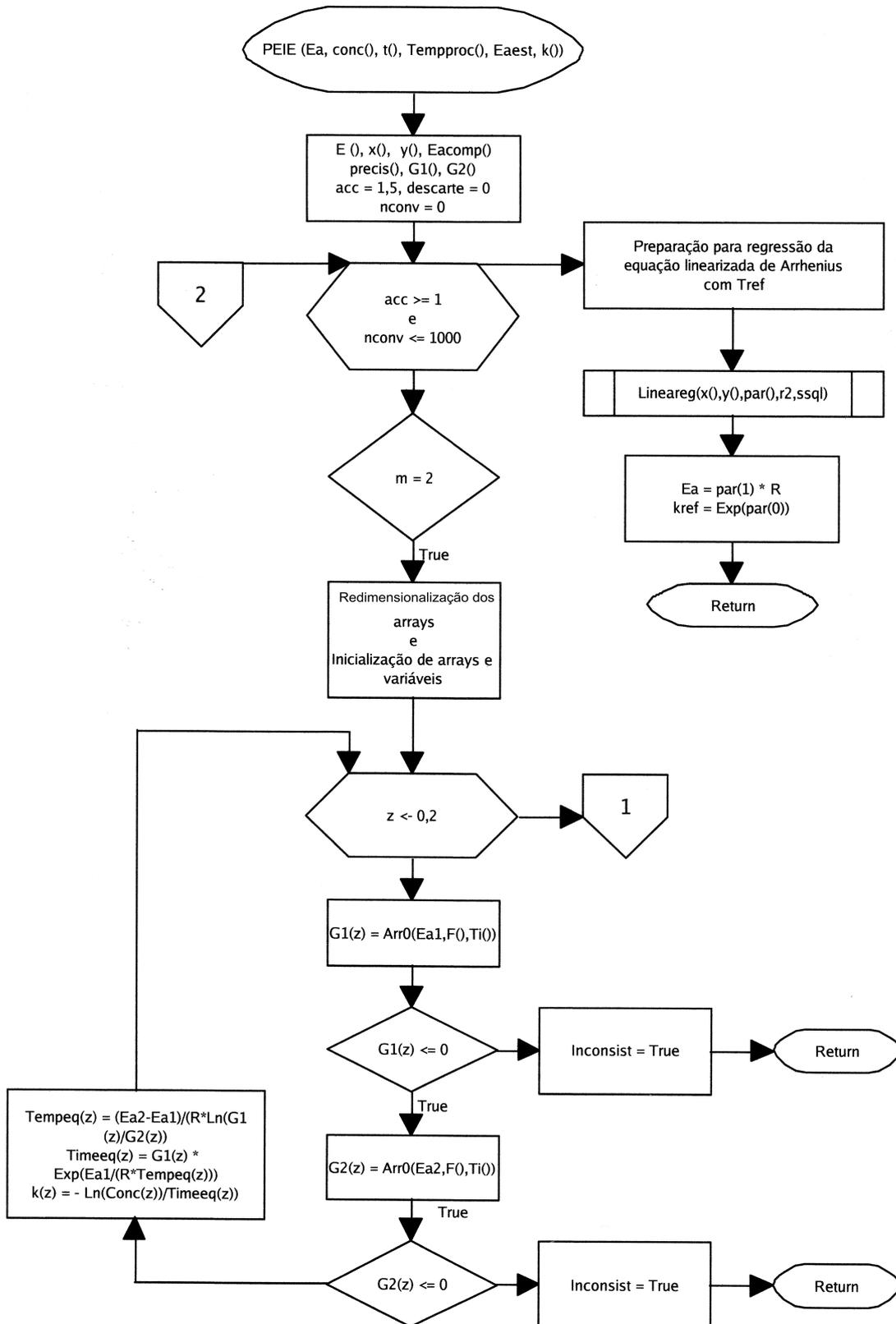


Figura 3 – Fluxograma da sub-rotina PEIE.bas para o caso de se empregar apenas 3 processos para os cálculos cinéticos (Parte 1)

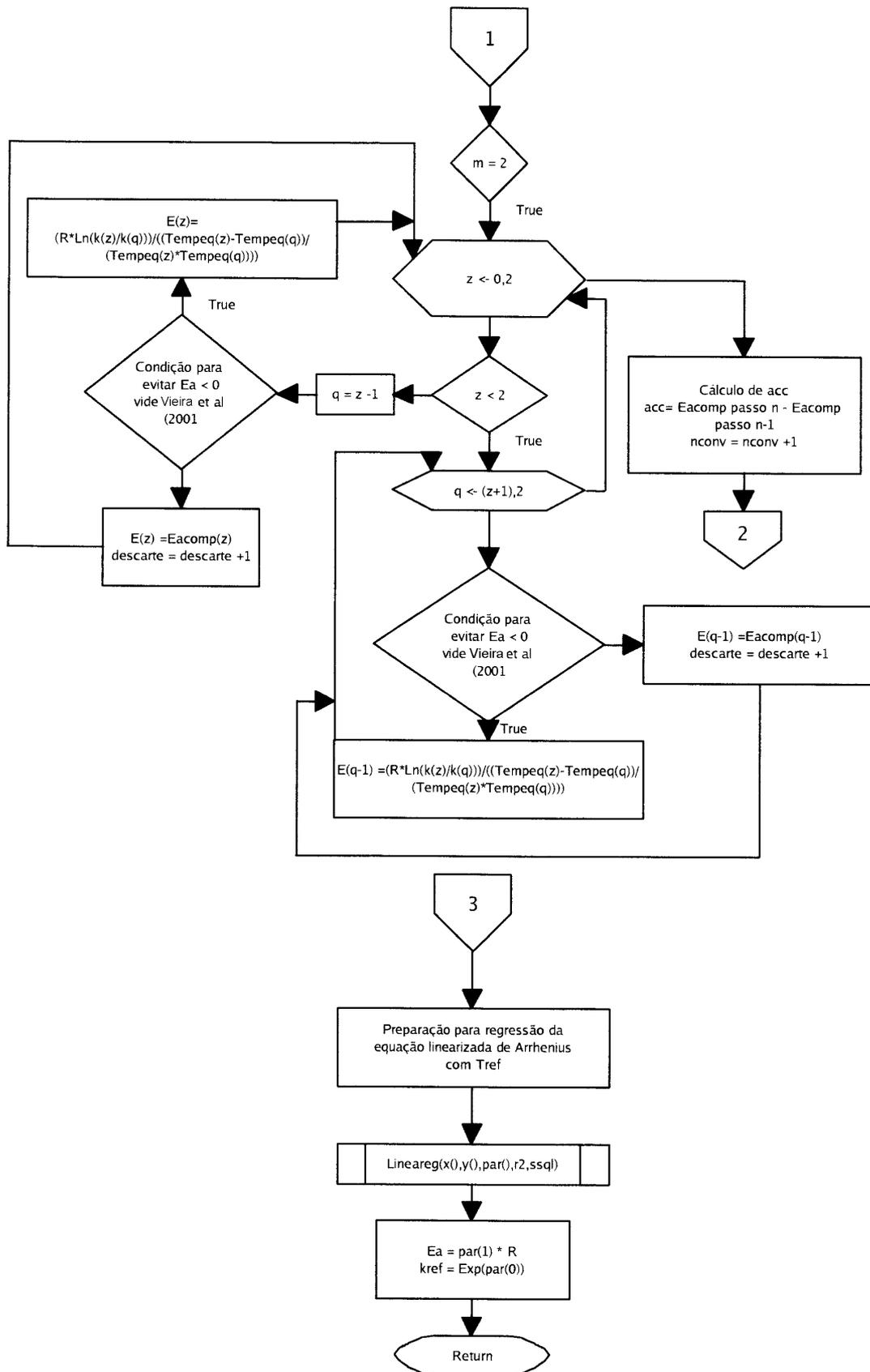


Figura 4 – Fluxograma da sub-rotina PEIE.bas para o caso de se empregar apenas 3 processos para os cálculos cinéticos (Parte 2)

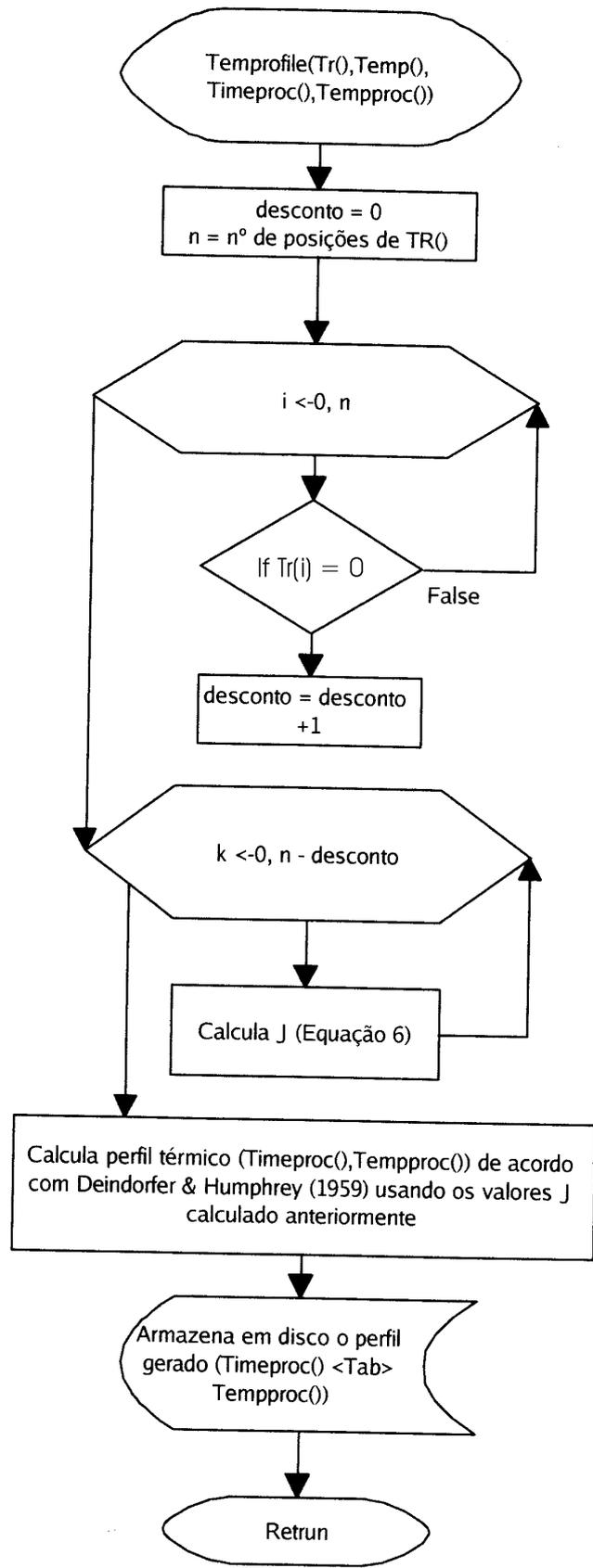


Figura 5 – Fluxograma da sub-rotina Tempprofile.bas

Inserção de dados para gerar Perfil de Temperatura, Processo C

Seção	Temperatura (°C)	Temperatura da Utilidade (°C)	Tempo de residência (s)
Produto	25		
Pré-aquecedor	92,42	94,60	31,30
Aquecedor	102,82	106,42	0
Retenção	102,30	97,82	0
Resfriamento	20,86	12	0

Concluir

Figura 6 – Exemplo de preenchimento da janela para Inserção Manual de Perfil de Temperatura, onde apenas se emprega apenas o Pré-aquecedor

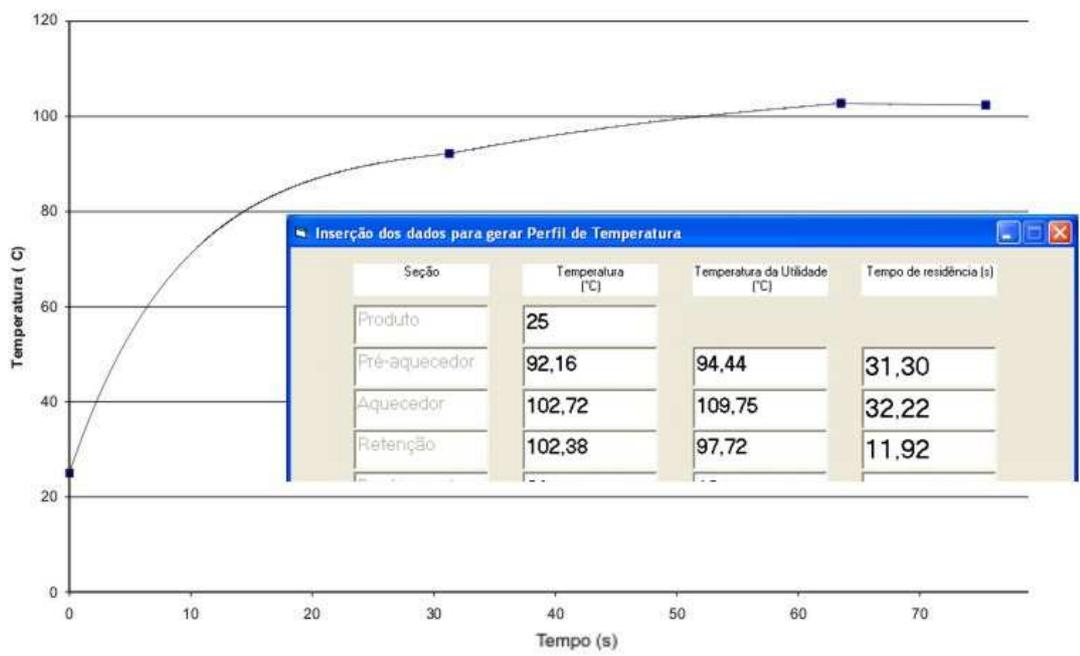


Figura 7 – Perfil simulado para processo com retenção a 102,0°C x 12 s pela subrotina Tempprofile.bas, baseado nos dados da janela de inserção digital (no centro)

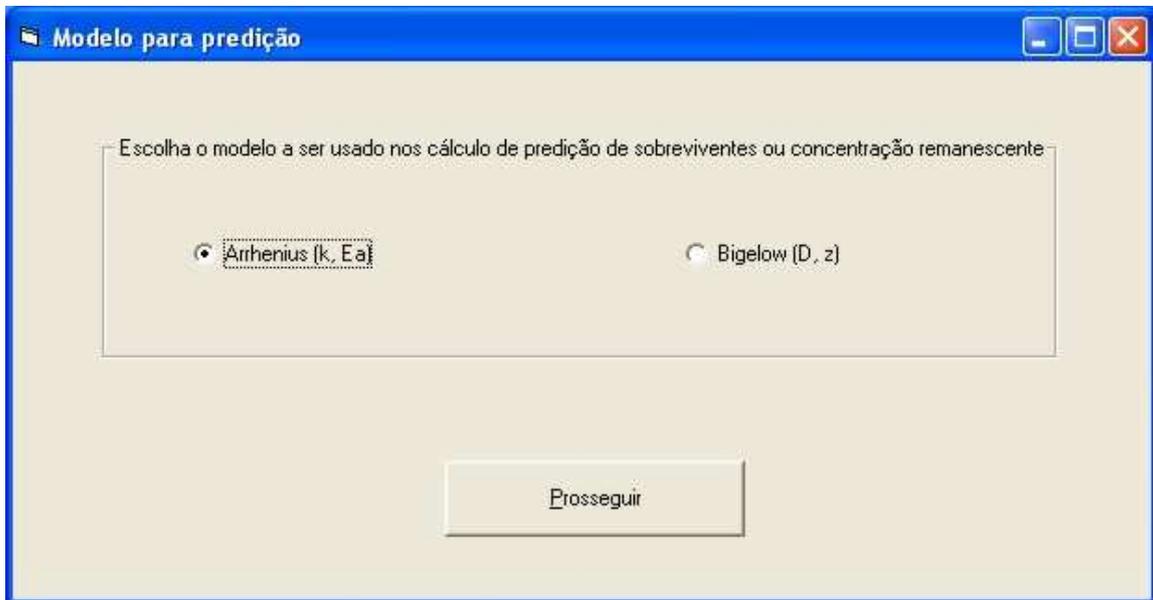


Figura 8 – Janela de seleção do modelo para ser utilizado nos cálculos de predições de sobreviventes ou concentração remanescente de um fator termodegradável

Dados de entrada para predição da concentração remanescente

Energia de Ativação (J/mol)

Taxa de reação (1/s)

Concentração inicial

Nº de processos:

Especifique que taxa de reação está sendo informada:

k0  k a uma T de ref.

Figura 9 – Janela para inserção de parâmetros cinéticos ( $E_a$ ,  $k_{T_{ref}}$ ) para predição da concentração remanescente de um fator termodegradável

**Dados de entrada para predição da concentração remanescente**

Valor z (°C):

Valor D (unidade de tempo):

Concentração inicial:

Nº de processos:

Unidades e Temperatura do valor D e Temperatura de referência

Segundos  Minuto

Temperatura de referência do processo (°C):

Temperatura de obtenção do valor D (°C):

Figura 10 – Janela para inserção de parâmetros do modelo de Bigelow para a predição de sobreviventes ou concentração remanescente de um fator termodegradável

**Preparação para cálculos cinéticos**

	Concentração Inicial	Concentração Final
A	1,123e3	0,5
B	1,123e3	1
C	1,123e3	7,0e2

Escolha como será a aquisição dos dados

Calcular o perfil de temperatura através dos dados operacionais

Importar perfil de arquivos textos

Cálculo com  $k_0$  ou  $k$  a uma  $T_{ref}$

$k_0$         $k_{Tref}$

Temperatura de referência (°C):

Prosseguir >>

Figura 11 – Janela para entrada dos dados de concentrações (populações) iniciais e finais, seleção de modo de entrada dos perfis térmicos e valor de Temperatura de referência

**Resultados dos cálculos de cinética**

### Resultados calculados pelo EPM:

Parâmetros cinéticos:

Pontos equivalentes:

Tempo(s)	Temperatura (C)	k Equivalente (1/s)	D (s)
56,40	96,22	1,368E-01	16,83
52,51	94,74	1,338E-01	17,215
25,76	84,85	1,835E-02	125,465

Parâmetros cinéticos:

Energia de Ativação: 203737,237  
z(°C): 12,42  
k a Temperatura de referência : 0,206982128018863  
r2: 0,98878  
SSQL: 2,99E-02

### Resultados calculados pelo PEIE:

Binômios equivalentes da última iteração:

Parâmetros cinéticos:

Tempo(s)	Temperatura (C)	k Equivalente (1/s)	D (s)
38,86	99,70	1,986E-01	11,595
27,82	99,79	2,524E-01	9,121
13,24	90,42	3,571E-02	64,482

Parâmetros cinéticos:

Energia de Ativação(J/mol): 222088,788  
z(°C): 11,69  
kTref(em 1/s): 0,159924264011636  
r2: 0,98903  
SSQL: 2,50E-02

Figura 12 – Resultados do ALIKINETIC.EXE para cálculos cinéticos de inativação térmica de *Alicyclobacillus acidoterrestris* em suco de laranja



Figura 13 – Janela de apresentação dos resultados da predição de concentração remanescente em 4 (quatro) processos realizadas pelo Alikineitc.exe.

# Capítulo 4

**Emprego do programa Alikinetic na determinação dos parâmetros  
de inativação térmica de esporos de *Alicyclobacillus*  
*acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja**

**Artigo que será submetido à revista Journal of Food Process  
Engineering (segundo normas de submissão)**

1 **Emprego do programa Alikinetic na determinação dos parâmetros**  
2 **de inativação térmica de esporos de *Alicyclobacillus***  
3 ***acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja**

4 **Wilson P. Tamega Jr.<sup>1</sup> e Pilar R. de Massaguer<sup>2</sup>**

5

6 **Depto de Ciências de Alimentos – DCA**

7 **Fac. de Engenharia de Alimentos – FEA**

8 **Unicamp – Campinas – Brasil**

9 **CP 6121, CEP: 13083-862. Campinas, São Paulo, Brazil**

10 **<sup>1</sup>e-mail para contato : [tamegajr@yahoo.com.br](mailto:tamegajr@yahoo.com.br)**

11 **<sup>2</sup>e-mail address: [esteril@unicamp.br](mailto:esteril@unicamp.br)**

12

13 **Running title:**

14 **Using ALIKINETIC for continuous process evaluation**

15

15

## Resumo

16 Os parâmetros cinéticos  $E_a$  e  $k$  de inativação de esporos de *Alicyclobacillus*  
17 *acidoterrestris* DSM2498 em suco de laranja 11,0<sup>o</sup>B, em sistema contínuo, foram  
18 estimados pelos métodos do Ponto Equivalente (EPM) e das Exposições  
19 Pareadas (PEIE) pelo programa ALIKINETIC.EXE. Realizaram-se experimentos  
20 em duplicata empregando a mesma suspensão de esporos inoculados em  
21 unidade piloto de processamento contínuo. Amostras para a determinação de  
22 sobreviventes foram coletados nas saídas do pré-aquecedor, aquecedor final, e  
23 após 4,02, 11,92, 33,44 e 35,9 s de retenção média, a vazão de 1,0 l/min. Valores  
24 de  $z$ , obtidos por conversão, foram:  $14,67 \pm 1,99$  °C ( $E_a$  de 150,61 a 209,11  
25 kJ/mol) e  $15,47 \pm 3,76$ °C ( $E_a$  de 133,56 a 233,75 kJ/mol) para EPM e PEIE  
26 respectivamente – representando quase o dobro do valor reportado para este  
27 microrganismo usando o método do tubo TDT; tal variação foi atribuída a taxas de  
28 aquecimento maiores, existentes em sistemas contínuos. A performance global de  
29 ambos os métodos, avaliada através dos fatores Bias e de Exatidão, demonstrou  
30 que PEIE foi menos impreciso.

31

## Introdução

O principal desafio no dimensionamento de um sistema asséptico é determinar o binômio tempo x Temperatura necessário para maximizar a morte de microrganismos deteriorantes e/ou patogênicos e, ao mesmo, tempo minimizar transformações químicas, físicas e biológicas indesejáveis. O dimensionamento visando otimização térmica (máximo de transformações desejáveis e mínimo das indesejáveis) requer conhecimento da cinética das reações (Swartzel, 1986).

O Método do Ponto Equivalente (EPM) foi originalmente desenvolvido para permitir a comparação de processos térmicos, em batelada, com processos assépticos indiretos, empregando-se cinética de primeira ordem (Swartzel, 1982). O valor de G foi definido como sendo a relação de redução térmica (Equação 1).

$$G = \int_0^t k_{T_{ref}} \exp \left[ \left( \frac{-Ea}{R} \right) \left( \frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] dt \quad (1)$$

O EPM tem sido empregado na análise da cinética alimentos processados assepticamente e no estabelecimento de processos térmicos de fluxo contínuo (Welt et al, 1997 a). Sendo considerado “um avanço significativo na aplicação da tecnologia na produção de alimentos” (Giese, 1994 apud Welt et al, 1997 a). Nunes e Swartzel (1990) revisaram e aperfeiçoaram o EPM, através da avaliação do uso da regressão linear ponderada e regressão não-linear para estimar o Ponto Equivalente, indicando que ambas apresentaram o mesmo nível de precisão, e recomendando a regressão linear ponderada pela sua simplicidade de implementação. Com estas modificações, o EPM foi empregado por Miles e

52 Swartzel (1995) para determinar os parâmetros cinéticos de degradação de  
53 corante Azul #2.

54 A avaliação da destruição microbiana em sistemas contínuos, contudo, está  
55 normalmente limitada à seção de retenção, de forma a produzir uma estimativa  
56 conservadora do processo; isso também é devido à falta de dados adequados de  
57 temperatura das seções de aquecimento e resfriamento durante o processo (Miles  
58 e Swartzel, 1995). No entanto, é conhecido que em sistemas contínuos indiretos o  
59 efeito letal do aquecimento e do resfriamento inicial é significativo, portanto uma  
60 avaliação completa de todas as seções se faz necessária; no caso de sucos,  
61 produtos termosensíveis, uma análise aprimorada da cinética de destruição dos  
62 microrganismos alvos do processo é deveras relevante.

63 A natureza cíclica dos cálculos do EPM o torna um método bastante  
64 suscetível a implementações computacionais. O primeiro programa relatado para  
65 o cálculo do EPM foi de Sadeghi e Swartzel (1986), usando linguagem MS-Basic  
66 para computadores IBM – AT. Segundo estes autores, a não convergência da  
67 interceptação das linhas Ea-G em um único ponto (Ponto Equivalente,  $t_e \times T_e$ ) foi  
68 atribuída a erros acumulados com a resolução de integrais exponenciais e  
69 arredondamentos.

70 Welt et al. (1997, a), discordando de Swartzel (1982), demonstraram que  
71 não seria possível especificar um único processo isotérmico equivalente a partir de  
72 uma exposição dinâmica que representasse todo o impacto térmico de um  
73 processo, pois G é uma função monotônica de Ea, isto é, para cada valor diferente  
74 de Ea será fornecido um valor único de G, portanto, um binômio  $t_e \times T_e$  seria  
75 apenas referente a um par específico de Ea. Estes autores, baseando-se neste

76 argumento, desenvolveram o método das Exposições Isotérmicas Equivalentes  
77 Pareadas (PEIE), onde cada binômio térmico, denominado pelos autores de  
78 Exposições Isotérmicas Equivalentes (EIE), representaria duas exposições  
79 isotérmicas para um fator alvo caracterizado pelo par de  $E_a$  empregados na  
80 determinação de  $t_e$  e  $T_e$ . O método PEIE foi empregado nos cálculos cinéticos de  
81 inativação térmica de *Bacillus stearothermophilus* em autoclaves (Welt et al, 1997  
82 b), degradação de ácido ascórbico em Néctar de Cupuaçu (Vieira et al, 2001) e  
83 morte de esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* em Néctar de Cupuaçu (Vieira  
84 et al, 2002).

85 Ambos os métodos têm sido empregados e relatados como ferramentas  
86 para análise da cinética de processos não-isotérmicos. Apesar da  
87 fundamentação de um ou outro método, até o atual momento, não há relato de  
88 uma comparação direta entre ambos, o que permitiria avaliar, a priori, a  
89 divergência ou concordância destes métodos. Em vista disto, implementou-se  
90 tanto o EPM quanto o PEIE no programa ALIKINETIC.EXE (Tamega Jr e  
91 Massaguer, 2004 b), com interface “user-friendly”, desenvolvido em MS - Visual  
92 Basic 6.0.

93 O objetivo desta pesquisa foi avaliar os métodos EPM e PEIE em relação à  
94 estimativa de parâmetros cinéticos de inativação térmica de esporos de  
95 *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498, em sistema de pasteurização contínua  
96 para suco simples de laranja. O respectivo microrganismo é um bastonete Gram  
97 positivo, esporulado, termófilo e acidófilo que, na atualidade tem sido  
98 responsabilizado por ocorrências de formação de sabor de desinfetante em sucos  
99 de frutas pasteurizados (Eiroa et al., 1999). Silva e Gibbs (2001) sugerem, devido

100 a suas características únicas, que os esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris*  
101 sejam empregados como alvo de pasteurização de sucos de frutas com alta  
102 acidez. Dados cinéticos em tubos TDT foram relatados por Eiroa et al (1999) e  
103 McKnight (2003) em suco de laranja e maracujá respectivamente. Vieira et al  
104 (2002) relataram parâmetros cinéticos deste microrganismo em sistema contínuo  
105 de pasteurização de Néctar de Cupuaçú. Até o presente momento, não há relatos  
106 da cinética de esporos *Alicyclobacillus acidoterrestris* no processo de  
107 pasteurização de suco de laranja em sistemas contínuos.

108

108

109

## Materiais e Métodos

### 110 Produto

111

112 Foi utilizado suco simples de laranja a 11°Brix e pH 3,4 a 3,7, formulado a  
113 partir de concentrado (64°Brix) cedido por empresa processadora do Estado de  
114 São Paulo. Suas características reológicas foram obtidas de Steffe (1996) e  
115 térmicas e densidade de Geraldini (2004). O suco concentrado, que fora  
116 armazenado em câmara fria (-18 a -25°C), antes de ser reconstituído e inoculado  
117 foi tratado a 105°C por 10 min (Massaguer et al., 2002) para eliminar outros  
118 contaminantes.

119

Tabela 1

### 120 Microrganismo

121

122 Foi utilizada uma cepa padrão de *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 2498,  
123 gentilmente cedida pela Fundação Tropical de Pesquisa “André Tosello”.

124

### 125 Preparação da suspensão de esporos *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 126 2498

127

128 A suspensão foi produzida em duas etapas: pré-esporulação e esporulação.  
129 A pré-esporulação foi realizada em tubos inclinados com meio PDA (Potato  
130 Dextrose Agar), com pH ajustado a 5,6 e incubação a 44°C por 3 dias (Massaguer  
131 et al, 2002). Decorrido o tempo de incubação, as células pré-condicionadas foram

132 transferidas para garrafas de vidro (210 ml) contendo meio AAM (*Alicyclobacillus*  
133 *acidocaldarius* Medium, vide anexo 4) modificado (Murakami et al 1998) inclinado,  
134 e incubadas a 45°C, durante 5 a 10 dias (período necessário para se obter pelo  
135 menos 90% do campo visual de uma lâmina com esporos), conforme é descrito  
136 em Murakami et al (1998). Posteriormente os esporos foram suspensos em água  
137 destilada estéril e centrifugados a 1000g por 10 min a 4°C para obter a suspensão  
138 livre de células vegetativas (Stumbo 1965). Dois lotes foram produzidos seguindo  
139 este procedimento e estocados a 4°C até seu uso posterior.

140 A padronização das suspensões empregou choque de ativação a 80°C por  
141 10 min. (Walls e Chuyate, 2000), plaqueamento por profundidade em meio K,  
142 seguindo formulação da International Bioproducts (vide anexo 4), e incubação de 5  
143 dias a 44°C, com leituras a partir do terceiro dia de incubação.

#### 144 **Planta Piloto de Esterilização contínua**

145

146 Este estudo empregou uma unidade piloto de processamento asséptico  
147 modelo UHT/HTSTLab-25-DH, fabricada pela *Microthermics* – USA, equipada com  
148 trocadores de calor tubulares em espiral com diâmetro interno de 7 mm, por onde  
149 o produto escoava internamente, inserido dentro de um vaso que é preenchido  
150 totalmente com o meio de troca de calor, sendo 2 trocadores de calor para o  
151 aquecimento, 1 de pré-aquecimento que utiliza água quente como fonte térmica, e  
152 outro de aquecimento final a base de vapor saturado, e 1 para o resfriamento do  
153 produto. Tubos de retenção com diâmetros internos de 7,2 mm, é possível  
154 trabalhar com produtos de diferentes viscosidades, numa faixa de vazão até de  
155 3,0 l/min., e com contra-pressão no produto de até 7,0 kgf/cm<sup>2</sup>. Esta unidade foi

156 equipada com portas de amostragem assépticas (Figura 1), que consistiram de um  
157 trocador de calor tubular (0,6 mm de diâmetro interno) de rápido resfriamento, e  
158 uma válvula esfera para desviar o fluxo para este trocador, mantendo as  
159 condições de assepsia do processo e ao mesmo tempo evitando contaminação do  
160 produto. Termopares Ecklund rígidos (agulha com 155 mm de comprimento) Tipo  
161 T foram instalados para a leitura de temperatura nas saídas do: pré-aquecedor,  
162 aquecedor final, e na entrada e saída do tubo de retenção para bebidas, e nos  
163 experimentos com a retenção a 95°C, na saída do segmento EH 2 do tubo de  
164 retenção - assim como, para aquisição das temperaturas dos meios de  
165 aquecimento (água quente ou vapor saturado) e meio de resfriamento. Os valores  
166 de temperatura do produto e meios de aquecimentos e resfriamento foram  
167 registrados pelo Hydra data logger, da Fluke – Alemanha, em intervalos de 8s, o  
168 qual transferiu simultaneamente os dados para o computador IBM – Personal  
169 Computer 350 P75 através uma porta serial RS 232. Todos os termopares foram  
170 calibrados usando o sensor Pt100 de um banho termostático de óleo Polystat da  
171 Polyscience (com precisão de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) entre 80 e 125°C.

172 Tabela 2

173 Figura 1

174 Na Figura 1 o trocador de resfriamento rápido é inserido onde está indicada  
175 a letra C, os pontos A e B são a via de saída do produto da unidade e a via de  
176 retorno deste para a unidade piloto respectivamente.

### 177 **Localização e coleta nas portas assépticas**

178 A Tabela 2 traz as dimensões das seções empregadas nos ensaios de  
179 destruição térmica, as distâncias foram medidas do início da seção até o local

180 onde está alojado o termopar que lê a temperatura em suas saídas. Detalhes  
181 sobre as dimensões das seções e conexões empregada em cada ensaio  
182 encontram-se nos Anexo 1a e 1b. A localização das portas assépticas seguiu os  
183 seguintes requisitos:

184 1. Foram instaladas nas saída das seções de pré-aquecimento,  
185 aquecimento final e retenção, e além de uma porta em um ponto intermediário da  
186 seção de retenção (Entrada de retenção para bebidas ou saída EH2);

187 2. O número, independentemente das condições operacionais, foi  
188 sempre de quatro portas assépticas por ensaio;

189 3. O tempo de residência de aquecimento total anterior à retenção foi  
190 mantido constante (Fayrchild et al. - 1994), empregando um tempo de residência  
191 menor conforme se aumenta a temperatura da retenção, permitindo assim, uma  
192 melhor análise do efeito letal de cada seção do sistema, independentemente das  
193 condições operacionais.

194 O percurso do suco na seção de retenção está representado  
195 esquematicamente na Figura 2.

196 Figura 2

197

198 Nos locais de coleta foi instalada uma lamparina para manter uma zona  
199 estéril no momento de abertura da válvula de saída da porta asséptica (Figura 3).

200 Figura 3

201

## 201 **Cálculo do Número de Reynolds do suco de laranja durante a pasteurização**

202

203 Inicialmente foi determinado o tempo de residência adequado para poder  
204 estabelecer, posteriormente, os perfis térmicos. Considerando os dados de Steffe  
205 (1996), suco de laranja a 11,0°Brix é um fluido Newtoniano com viscosidade  
206 dependente da temperatura seguindo a Equação de Arrhenius de primeira ordem  
207 (Equação 2). Os dados de medidas das tubulações nas diversas seções e das  
208 conexões externas foram fornecidos pela Microthermics (2003, vide anexos 1a e  
209 1b). O valor do número de Reynolds (Re) para os trocadores de calor de pré-  
210 aquecimento e aquecimento final, seções de retenção, seção de retenção de  
211 bebidas e conexões externas foi calculado desde 20°C até 105°C, abrangendo  
212 toda a faixa de temperatura de trabalho nesta pesquisa. Foi empregado o valor de  
213 densidade (considerada como constante em toda a faixa de temperatura) de 1,034  
214 g/ml (Geraldini,2004),  $E_a$  para alteração da viscosidade em função do incremento  
215 de temperatura foi 5,3 kcal/mol(Steffe, 1996) e viscosidade a 50°C 0,8 mPa.s  
216 (Steffe, 1996), sendo que a viscosidade foi calculada pela Equação 2 (Steffe,  
217 1996), a qual foi empregada para o cálculo do número de Reynolds em várias  
218 temperaturas.

219

$$\mu = \mu_{ref} \times \exp\left\{\left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right\} \quad (2)$$

220

## 220 **CIP para unidade UHT**

221 Determinou-se, em experimentos preliminares (Tamega Jr e Massaguer,  
222 2004 a), um procedimento de CIP para desinfecção visando a remoção de  
223 esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* da unidade asséptica que consistiu de:

- 224 1. Um enxágüe inicial com água a 2,0 l/min por 10 min.;
- 225 2. Tratamento com Mikrochlor (Ecolab do Brasil) na concentração de  
226 3,0 g/l a 55°C por 10 min com vazão de 2,0 l/min.;
- 227 3. Um segundo enxágüe com água por mais 10 min. a 2,0 l/min.;
- 228 4. Tratamento com P3 Oxonia (Ecolab Brasil) a 1% v/v a 45°C por 10  
229 min. com vazão de 2,0 l/min.;
- 230 5. Enxágüe final por 10 min. a vazão de 2,0 l/min.

231 Este procedimento foi previamente avaliado para garantir mais do que 4  
232 reduções decimais na população de *Alicyclobacillus acidoterrestris* (Tamega Jr. e  
233 Massaguer, 2004 a).

234

## 235 **Tratamentos térmicos experimentais para determinação dos** 236 **parâmetros cinéticos de morte térmica de esporos de** 237 ***Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM 2498 em suco de laranja**

238 Três ensaios foram realizados em duplicata, perfazendo um total de seis.  
239 Os esporos foram adicionados diretamente no suco reconstituído a partir do  
240 concentrado pré-pasteurizado (105°C por 10 min) e resfriado até 4°C,  
241 assegurando a eliminação da possível contaminação inicial da matéria-prima. O

242 inóculo foi homogeneizado assepticamente no suco, em capela de fluxo laminar  
243 classe III.

244 A Tabela 3 traz as condições de temperatura e tempo de residência médio  
245 total da retenção, nível de inóculo de esporos/ml de suco e vazão que foram  
246 empregadas nos 6 (seis) ensaios de destruição térmica de esporos de  
247 *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 inoculados em suco de laranja.

248 Tabela 3

### 249 **Contagem de sobreviventes nas saídas das portas assépticas**

250

251 Foram retirados assepticamente 6 a 10 ml de suco em cada porta (Figura  
252 2), e resfriados rapidamente por imersão em banho de gelo até atingir temperatura  
253 ambiente. A contagem de sobreviventes (esporos/ml de suco) foi realizada por  
254 plaqueamento em profundidade de diluições decimais sucessivas, empregando  
255 meio K (pH 3,7) preparado segundo a formulação da International Bioproducts, e  
256 incubação por um período de 5 dias a 44°C (Walls e Chuyate, 2000). Antes da  
257 determinação da população inicial inoculada foi aplicado choque térmico de 80°C  
258 por 10 min. O meio K foi adotado por se tratar de um meio de fácil preparo.

259

### 260 **Verificação dos resultados e avaliação estatística**

261

262 Empregou-se os fatores Bias e de Exatidão de Ross (1996) como medida  
263 quantitativa da performance de cada método. Confrontou-se o número de  
264 reduções decimais observadas experimentalmente versus as preditas por ambos  
265 os métodos (EPM e PEIE).

266 
$$Fator\_Precisão = 10^{\left( \frac{\sum |\log(\text{Red log}_{predito} / \text{Red log}_{observado})|}{n} \right)} \quad (3)$$

267 
$$Fator\_Bias = 10^{\left( \frac{\sum \log(\text{Red log}_{predito} / \text{Red log}_{observado})}{n} \right)} \quad (4)$$

268

### 269 **Determinação dos perfis térmicos**

270 Considerando o regime do escoamento, com os tempos de residências  
 271 médios e as temperaturas do produto e meio de aquecimento registradas, para  
 272 cada seção do sistema, desde a entrada do produto até o momento de coleta,  
 273 ajustou-se o perfil seguindo a equação exponencial de Deindoerfer e Humphrey  
 274 (1959), Equação 5, usando a simplificação proposta por Swartzel (1986) para o  
 275 valor J (Equação 6).

276 
$$T_t = T_{(H,C)} \left[ 1 + \frac{T_o - T_{(H,C)}}{T_{(H,C)}} e^{-Jt} \right] \quad (5)$$

277 
$$J = - \frac{(\ln|(T_F - T_{H,C})| - \ln|(T_0 - T_{H,C})|)}{t} \quad (6)$$

### 278 **Programa Alikinetic.exe**

279 O programa ALIKINETIC (Tamega Jr e Massaguer, 2004 b) foi empregado  
 280 nos cálculos dos parâmetros cinéticos do modelo Arrhenius ( $E_a$  e  $k_{ref}$ ), assim  
 281 como para estimativa do número de sobreviventes decorrentes destes parâmetros.  
 282 Deve ser ressaltado aqui, que o ALIKINETIC.EXE emprega as Equações 5 e 6

283 para simular os perfis térmicos de cada processo. Obtido os valores de  $t_e \times T_e$ ,  
284 usa-se o tempo equivalente e o logaritmo neperiano da razão de concentração  
285 inicial pela final do fator termodegradável para calcular  $k_e$  a partir da relação a  
286 seguir:

287

$$k_e = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{t_e} \quad (7)$$

289 Durante os cálculos para se estimar o Ponto Equivalente, emprega-se a  
290 Equação 8 como sugerido em Nunes e Swartzel (1990).

$$G = \int_0^t k_{T_{ref}} \exp\left[\left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (8)$$

292

### 293 **Equações para Conversão do modelo de Arrhenius para o modelo de** 294 **Bigelow**

295

296 Os métodos do Ponto Equivalentes e PEIE implementados no  
297 ALIKINETIC.EXE foram baseados no modelo Arrhenius de 1ª Ordem, portanto,  
298 para se obter os parâmetros correspondentes no modelo de Bigelow foram usadas  
299 as seguintes equações de conversão:

$$D_T = \frac{\ln(10)}{k_T} \quad (9)$$

300

$$(10)$$

301 
$$z = \frac{\ln(10) \times R \times T_{\min} \times T_{\max}}{Ea}$$

302 
$$z = \frac{2,3026 \times R \times T_{ref}^2}{Ea} \quad (11)$$

303 A Equação 10 é a formula proposta por Ramaswany et al (1989) para a  
304 conversão de z em Ea e a Equação 11 por Nunes et al (1993), sendo que  
305 Ramaswany et al. (1989) empregam as temperaturas absolutas máxima e mínima  
306 da faixa estudada nos experimentos. Já Nunes et al (1993) empregam o valor de  
307  $T_{ref}$  , em escala absoluta, elevado ao quadrado.

308

## Resultados e Discussão

308

309

### 310 **Estimativa dos tempos de residência do suco de laranja em cada seção da** 311 **unidade asséptica**

312

313 Na Tabela 4 são apresentados os valores de número de Reynolds em  
314 função da temperatura e viscosidade do suco de laranja para as diversas seções  
315 da unidade UHT. Nota-se que nas temperaturas superiores a 55 °C, situação  
316 restrita apenas a parte do pré-aquecedor (vide anexos 1c a 1g) o fluido está em  
317 regime turbulento, portanto, a velocidade da partícula mais rápida tende a se  
318 igualar à velocidade média; por este motivo, durante as simulações de perfis  
319 térmicos foram empregados os tempos de residência médios e as temperaturas de  
320 entrada e saída do produto em cada seção, assim como as temperaturas das  
321 utilidades destas seções.

322

Tabela 4

323

### 324 **Análise dos resultados de cinética de morte térmica de esporos de** 325 ***Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498**

326

327

328 As contagens dos níveis de inóculos e sobreviventes de todos os ensaios  
329 encontram-se resumidas na Tabela 5, assim como as reduções decimais são  
330 apresentadas na Tabela 6.

331

332

Tabela 5

333

Tabela 6

334

335

336 Nota-se que há uma ligeira discrepância (sempre inferiores a 0,7 reduções  
337 decimais na saída da retenção) entre as repetições (Ensaio 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6)  
338 quanto a destruição térmica dos esporos de *A. acidoterrestris*.

339 Além dos dados da população inicial e final em cada seção, foi gerado ou  
340 importado o perfil térmico correspondente a cada processo usado nos cálculos  
341 cinéticos. A Figura 4 traz os perfis térmicos, sobrepostos, no momento de coleta  
342 de cada porta do ensaio 3 com a retenção ajustada a 102°C por 12 s. Observa-se  
343 que os perfis se sobrepõem, demonstrando estabilidade térmica do sistema  
344 durante o experimento.

345  Figura 4

346 As Tabelas 7 a 9 trazem os valores dos pontos equivalentes, a exposição  
347 isotérmica da última iteração do PEIE ( $T_e \times t_e$ ), os parâmetros cinéticos  $k$   
348 equivalente ( $k_e$ ) e  $D_e$  (valor  $D$  equivalente), sendo este último calculado segundo a  
349 Equação 4 para cada porta asséptica empregada. Esta tabela também faz uma  
350 comparação entre o valor de  $D_e \times D_{TDT}$  com  $z = 7,9^\circ\text{C}$  (baseado em Eiroa et al,  
351 1999).

352  Tabela 7  
353  Tabela 8  
354  Tabela 9  
355

356 Para as seções de aquecimento final, entrada e saída da retenção para  
357 bebidas observa-se que o valor de  $D_e$  está entre 0,23 a 0,85 do valor  $D_{TDT}$  para  
358 ambos os métodos; indicando, portanto, maior eficiência na destruição térmica  
359 destes esporos em sistema contínuo em relação ao estimado pelos parâmetros  
360 cinéticos obtidos em sistemas TDT estáticos.  
361



386 contínuos, pois devido a suas características próprias promove taxas de  
387 aquecimentos maiores que sistemas estáticos. O efeito geral disso é que, para os  
388 experimentos com a retenção ajustada a 98,0°C por 12 s, o valor de  $z$  é maior que  
389 os demais, pois empregou uma taxa de aquecimento maior que nos outros  
390 ensaios (evidenciado por terem maiores temperaturas de saída do pré-  
391 aquecedor), seguido pelos ensaios 5 e 6, e finalmente os ensaios 3 e 4  
392 apresentam o menor aumento pois, como pôde-se usar vapor saturado livremente  
393 no aquecedor final, promoveu-se uma menor taxa de aquecimento no pré-  
394 aquecedor (menores temperaturas de saída neste ponto). Por outro lado,  
395 observando a Tabela 11, nota-se que o valor de Energia de ativação em qualquer  
396 caso sempre foi inferior ao seu correspondente estimado por Eiroa et al. (1999)  
397 em tubo TDT (319.512,886 J/mol, pela Equação 10 e de 333828,769 J/mol pela  
398 Equação 11), indicando, que mesmo que haja uma menor dependência com o  
399 incremento da temperatura, a destruição térmica destes esporos requer menos  
400 energia para ser iniciada em um sistema contínuo quando comparada com a  
401 energia necessária para que a mesma se inicie em sistemas estáticos. O fato da  
402 equação de Nunes et al (1993) não fornecer um valor de  $z$  igual ao  $z$  estimado  
403 pelo método de TDT (Eiroa et al, 1999) reforça as afirmações de Fernández et al  
404 (2001). É possível que a movimentação do fluído em tubos forneça um nível de  
405 energia adicional para iniciar a destruição térmica destes esporos.

406 Tabela 11

407

407 **Resultados de predição de sobreviventes pelo EPM e PEIE, e**  
408 **avaliação de exatidão e desvio de ambos métodos**

409

410 Obtidos os parâmetros cinéticos ( $k_{98}$  e  $E_a$ ), foram realizadas mais duas  
411 análises: teste t-Student para verificar se havia diferença significativa entre os  
412 valores dos parâmetros cinéticos fornecidos por ambos os métodos (EPM e PEIE),  
413 e conformidade das predições de cada método versus os valores obtidos  
414 experimentalmente. A segunda análise envolve graficar as reduções logarítmicas  
415 previstas tanto pelo EPM quanto pelo PEIE versus as reduções observadas  
416 experimentalmente, e como indicadores de performance os fatores Bias e  
417 Precisão de Ross (1996).

418 O teste t-Student, realizado no programa Statistica 6.0, indicou que não há  
419 diferença significativa para os parâmetros cinéticos obtidos por ambos os  
420 métodos, pois os valores p foram todos maiores que o nível de significância  
421 estabelecido ( $p = 0,05$ ), e conseqüentemente, para os valores D e z obtidos, a  
422 partir destes parâmetros, conforme se observa na Tabela 12. Pode-se observar  
423 pela Figura 5, que os ajustes tanto pelo EPM quanto pelo PEIE além de serem  
424 muito bons ( $r^2 > 0,9$ ) são bastante similares, pois ambas as retas tem inclinações e  
425 interceptos muito próximos.

426

Tabela 12

427

Figura 5

428 Os valores de z calculados nesta pesquisa são maiores que o valor de  
429 Eiroa et al. (1999), tanto pela equação de Ramaswany et al (1989) quanto pela

430 Equação de Nunes et al. (1993), porém, tal fato já foi observado anteriormente  
431 com *Alicyclobacillus acidoterrestris* em néctar de cupuaçu (Vieira et al. 2002), os  
432 quais creditaram o aumento no valor  $z$  às injúrias dos esporos que foram  
433 estocados a frio por um longo período de tempo antes de serem empregados nos  
434 testes. Contudo, não há dados suficientes para afirmar se este aumento deve-se a  
435 injúria do esporo devido o armazenamento a frio ou se foi graças às taxas de  
436 aquecimentos maiores do sistema contínuo como sugerem Fernández et al.  
437 (2001), ou ainda ambos fatores conjugados.

438 Os fatores Bias e de Exatidão foram calculados para cada método de  
439 estimativa (EPM, PEIE) considerando todos ensaios e suas respectivas reduções  
440 logarítmicas, sendo que as predições foram realizadas empregando os parâmetros  
441 cinéticos ( $k_{98}$  e  $E_a$ ) encontrados em cada experimento. A Tabela 13 apresenta o  
442 resultado desta análise.

443 Tabela 13

444

445 A partir dos fatores Bias e de Exatidão da tabela 13, pode-se afirmar que  
446 ambos os métodos ainda continuam em média a fazer predições para o lado  
447 “perigoso”, isto é, prevêm, em média, um maior número de reduções do que se  
448 observou (superestimação). Contudo, o PEIE apresenta menor tendência a  
449 predições “perigosas” de apenas 4,4%, e uma maior precisão, apresentando em  
450 média um intervalo de confiança de apenas 19,8%, enquanto que o EPM teria  
451 uma tendência em média de 17,0% de previsões perigosas e um intervalo de  
452 confiança 29,5%. Não havendo relatos do intervalo de confiança de predições  
453 pelas demais pesquisas que empregaram ambos os métodos.

454

## Figura 6

455           Analisando apenas os fatores de exatidão, nota-se que os intervalos de  
456 confiança são relativamente grandes, no caso do EPM há a possibilidade das  
457 predições se encontrarem entre 70,5 e 129,5% do valor experimental, e entre 80,2  
458 e 119,8% do valor experimental no caso do PEIE. No que se refere a confiança de  
459 predição, estes intervalos são extremamente amplos. Caso um processo  
460 apresente 2 reduções logarítmicas os intervalos de confiança seriam de 1,41 a  
461 2,59 reduções decimais segundo os parâmetros cinéticos estimados pelo EPM, e  
462 de 1,668 a 2,32 reduções baseando-se nos parâmetros fornecidos pelo PEIE.  
463 Todavia, em todos os casos, exceto no primeiro ensaio com a retenção a 95,0°C  
464 por 30 s, o coeficiente de correlação do gráfico de Arrhenius foi superior a 0,95, o  
465 que levaria à conclusão de que os parâmetros ajustados por estes métodos  
466 explicariam os resultados com alto grau de certeza. Outro fato que é perceptível  
467 pela Figura 6, é que as predições para os processos com a retenção a 102°C x  
468 12s, são os que mais se concentram no lado “perigoso” das predições, apesar de  
469 o  $r^2$  dos ensaios 3 e 4 por ambos os métodos terem sido superiores a 0,9, tal  
470 discrepância pode ser atribuída que estes processos foram capazes de inativar  
471 toda a carga de esporos inoculadas, e as contagens após o pré-aquecedor foram  
472 sempre inferiores a 25 esporos/ml, ficando portanto imprecisas as predições.

473           Todos os cálculos cinéticos aqui relatados empregaram a equação  
474 (Equação 5) de Deindoerfer e Humphrey (1959), pois na literatura revisada do  
475 Método do Ponto Equivalente, esta é a equação adotada pelos pesquisadores; e  
476 como não há recomendação de uma equação específica ou de determinado  
477 procedimento para estimar o perfil térmico recebido pelo produto durante seu

478 processamento pelos pesquisadores que trabalharam com o PEIE, esta mesma  
479 equação também foi utilizada para gerar os resultados fornecidos pelo PEIE,  
480 uniformizando assim o perfil térmico recebido pelo produto. Contudo, ao revisar o  
481 trabalho de Deindoerfer & Humphrey (1959), nota-se que não há nenhuma  
482 inferência de como calcular ou estimar o tempo de residência no trocador, e que a  
483 solução selecionada e apresentada seria para sistemas com fontes ou receptores  
484 isotérmicos de calor, tal como vapor saturado.

485 Kelder (2003) aplicou Fluidodinâmica Computacional (CFD – *Computer*  
486 *Fluid Dynamics*) para estabelecer um dimensionamento ótimo de trocadores de  
487 calor tubulares em espiral. Suas principais observações são que a viscosidade é a  
488 propriedade do alimento que tem maior alteração durante um processamento  
489 térmico, e em conjunto com a curvatura da espiral. A razão entre os diâmetros  
490 internos da tubulação e da espiral contribui para um aumento significativo da taxa  
491 de transferência de calor. Kelder (2003) também assume uma queda exponencial  
492 para a viscosidade, similar à Equação de Arrhenius de primeira ordem. Os efeitos  
493 de curvatura foram analisados simulando diferentes valores de números de Dean  
494 ( $De$ , Equação 13), alterando a razão de curvatura.

495

$$496 \quad De = Re \sqrt{\frac{d}{D_{esp}}} \quad (13)$$

497

498 Kelder (2003) relatou que para um fluido Newtoniano em sistemas com  
499 fluxo espiralado forte,  $De = 500$ , a partícula mais rápida é deslocada do centro da

500 tubulação para as proximidades da parede no raio exterior da espiral, devido à  
501 existência de um segundo escoamento axial, que aumenta a transferência de  
502 calor, mas que ao mesmo tempo gera duas regiões frias no interior da tubulação.  
503 Uma análise destes efeitos, baseados nos dados de Kelder (2003), sobre o  
504 tamanho da seção de aquecimento, apresentou reduções de 50,67 % ( $De = 1$ ) até  
505 81,51% ( $De = 500$ ) no comprimento em relação a comprimento estimado para tubo  
506 retilíneo ( $De = 0$ ), para se atingir a mesma temperatura final na saída desta seção;  
507 e ao analisar apenas a seção de retenção, obteve um aumento na taxa de  
508 transferência de calor que provocou uma redução de 12,56% no comprimento do  
509 tubo de retenção ( $De = 500$ ) mantendo a mesma letalidade. A maior influência na  
510 seção de aquecimento é devida à mudança da viscosidade em função do  
511 aquecimento do produto durante seu percurso nesta seção. Uma análise de perfil  
512 térmico como esta não foi realizada, pois fugia ao escopo da presente pesquisa,  
513 porém, serve para ilustrar as prováveis causas das diferenças entre os valores  
514 estimados e observados das reduções decimais.

515 Usando estes valores percentuais de reduções de comprimento em  
516 conjunto com os dados desta pesquisa, é evidente que ao assumir um tempo de  
517 residência desconsiderando a curvatura dos trocadores de calor a análise se torna  
518 não conservativa, pois, desta forma o tempo de residência (dependente apenas da  
519 vazão, da seção transversal e do comprimento da seção) seria superestimado, e  
520 em conseqüência, gera taxas de reações menores, que quando empregadas para  
521 prever o número de sobreviventes ou concentração remanescente irão denotar  
522 em valores maiores que os observados experimentalmente, como de fato ocorreu  
523 nesta pesquisa. Todavia, o desvio médio medido pelo fator de exatidão foi

524 bastante inferior ao provável erro em função de desconsiderar a curvatura dos  
525 trocadores, indicando que a adoção do tempo de residência médio foi uma  
526 escolha razoável.

527

## Conclusão

527

528 Os métodos têm tendência a predizer do lado perigoso, Isto é, a estimar um  
529 maior número de reduções decimais do alvo que de fato é observado para  
530 *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498. O método PEIE apresenta menor desvio  
531 da linha de igualdade de apenas 4,4%, enquanto que o EPM tem um desvio de  
532 17%.

533 O intervalo de confiança do PEIE é de 19,8% da média de reduções  
534 decimais estimadas, contra um valor de 29,5% para EPM. Reforçando desta  
535 maneira que o PEIE prediz com menor imprecisão o número de reduções  
536 decimais.

537 Os valores do coeficiente térmico  $z$  para *Alicyclobacillus acidoterrestris*  
538 DSM2498, determinado em sistemas contínuos são aproximadamente o dobro do  
539 valor de  $z$  para este microrganismo em suco simples de laranja aquecidos em tubo  
540 TDT.

541 Foi evidenciado que em sistema contínuo o requerimento energético para  
542 iniciar a inativação térmica é inferior ao requerido em sistemas de batelada.

543

543

## Nomenclatura

544  $\omega_p$ : massa de produto que flui pelo trocador de calor(kg);

545 0: índice para os valores D e z a temperatura de 121,1°C

546 1,2: índices que denotam dois estados diferentes;

547 A: Área de troca térmica, transversal ao fluxo de calor ( $m^2$ );

548 C: índice referente a resfriamento;

549  $c_p$ : o calor específico do produto(J/gK);

550 D: tempo necessário para promover redução de um ciclo decimal na concentração

551 do fator termodegradável (unidades de tempo);

552 De: Número de Dean (Eq. 13)

553 e: índice que significa equivalente;

554  $E_a$ : energia de ativação (J/mol ou kJ/mol);

555  $F_p$ : Letalidade integrada do processo (unidades de tempo)

556 G: a relação térmica de redução;

557 H: índice referente a aquecimento;

558 J: o expoente de e na Equação 5, envolve a relação ( $U_t A / \omega_p * c_p$ );

559 k: constante cinética de destruição térmica;

560  $k_0$ : é o fator pré-exponencial de Arrhenius;

561 N: concentração do fator termolábil em um dado tempo;

562 n: Número de observações empregado nas Eq. 3 e 4

563  $N_0$ : a concentração inicial do fator termolábil do processo; seja microbiológico,

564 enzimático ou de qualidade;

565 R: a constante universal dos gases ideais (8,314 J/Kmol);

566 Redlog: Reduções logarítmicas

567 ref: índice que significa referência;

568 SSQI : "Sum of Square Least" Soma dos Mínimos Quadrados

- 569 T: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  ou K);
- 570 t: tempo (s), ou índice de tempo final;
- 571  $T_{\text{max}}$ : Temperatura máxima da faixa de cálculo (K)
- 572  $T_{\text{min}}$ : Temperatura mínima da faixa de cálculo (K)
- 573 U: Coeficiente Global de Transferência de calor ( $\text{W}/\text{m}^2\text{s}$ )
- 574 z: diferencial de temperatura para promover redução de um ciclo decimal no valor
- 575 D ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- 576
- 577

577 **Referências**

- 578 DEINDOERFER, F. H. AND HUMPHREY, A. E. 1959 – Analytical Method for  
579 Calculating Heat Sterilization Times – Applied. Microbiology, 7, 256-264;
- 580 EIROA, M. N. U., JUNQUEIRA, V. C. A., AND SCHIMIDT, F. L. 1999 –  
581 *Alicyclobacillus* in Orange Juice: Occurrence and Heat Resistance of Spores –  
582 Journal of Food Protection, vol. 62, nº8, pages 883-886;
- 583 FAIRCHILD, T.M.; SWARTZEL, K.R.; FOEGEDING, P.M. 1994 - Inactivation  
584 kinetics of *Listeria innocua* in skim milk in a continuous flow processing system –  
585 Journal of Food Science - v. 59 (5) p. 960-963;
- 586 FERNÁNDEZ, A., OCIO, M.J., FERNÁNDEZ, P.S., MARTINEZ, A. 2001 – Effect of  
587 heat activation and inactivation conditions on germination and thermal resistance  
588 of *Bacillus cereus* spore – International Journal of Food Microbiology – v . 63, 257-  
589 264;
- 590 GERALDINI, L. E. 2004 - Valores de densidade e calor específico de suco simples  
591 de laranja – Comunicação pessoal;
- 592 KELDER, J. D. H. 2003 – Optimal design of spiral sterilizers – PhD Thesis –  
593 Technische Universiteit Eindhoven;
- 594 MASSAGUER, P.R, PACHECO, C.P., ATARASSI, M.M., PENA, W.L.,  
595 GONÇALVES, A.C., PAULA, N.A., GUERRA, V.A. 2002 – Sensibility and  
596 Specificity of Methods for *Alicyclobacillus* Detection and Quantification: A  
597 collaborative study – Fruit processing 11, pp. 478 – 482;
- 598 MCKNIGHT, I.C.S. 2003 – Isolamento e identificação de *Alicyclobacillus*  
599 *acidoterrestris* a partir de sucos de maracujá e abacaxi pasteurizados, e

600 determinação da resistência térmica de seus esporos (Tese de Doutorado)  
601 Universidade Estadual de Campinas;

602 MILES, J.J AND SWARTZEL, K.R. 1995 – Evaluation of Continuous Thermal  
603 Process Using Thermocouple Data and Calibrating Reactions – Journal of Food  
604 Process Engineering - 18, pp. 99-113;

605 MICROTHERMICS 2003 – Dimensões das conexões e tubulações da Unidade  
606 UHT/HTST modelo 25DH - Comunicação pessoal;

607 ORR, R. V. AND BEUCHAT, L. R 2000 – Efficacy of Disinfectants in Killing Spores  
608 of *Alicyclobacillus acidoterrestris* and Performance of Media for Supporting Colony  
609 Development by Survivors – Journal of Food Protection, vol 63, no. 8, pp. 1117-  
610 1122;

611 RAMASWANY, H.S., VAN DE VOORT AND ,GHAZALA, S. 1989 – An Analysis of  
612 TDT and Arrhenius Methods for Handling Process and Kinetic Data – Journal of  
613 Food Science – vol 54, no. 5 pp. 1322-1326;

614 ROSS, T. – Indices for performance evaluation of predictive models in food  
615 microbiology 1986 – Journal of Applied Bacteriology , vol 81, pp. 501-508;

616 SILVA, F. V. M., AND GIBBS, P. 2001 – *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores in  
617 fruit products and design of pasteurization process – Trends in Food Science &  
618 Technology, vol 12 , pp. 68-74;

619 SWARTZEL, K. R. 1982 – Arrhenius Kinetics as Applied to Product Constituent  
620 Losses in Ultra High Temperature Processing – Journal of Food Science – Vol. 47;

621 STEFFE, J 1996 – Rheological Methods in Food Processing Engineerign – 2<sup>nd</sup>  
622 Edition –Freeman Press - [www.egr.msu.edu/~steffe/](http://www.egr.msu.edu/~steffe/);

623 STUMBO, C.R 1965 – Thermobacteriology in food processing, chapter 5,  
624 Academic press, New York,  
625 TAMEGA JR., W. P. E MASSAGUER, P. R. 2004 (a) – CIP DESIGN AGAINST  
626 *ALICYCLOBACILLUS ACIDOTERRESTRIS* DSM2498 FOR ORANGE JUICE PASTEURIZATION  
627 UNITS. – Congreso Internacional de Ciencia y Tecnologia de los Alimentos –  
628 Córdoba – Ar ;  
629 TAMEGA JR., W. P. E MASSAGUER, P. R. 2004 (b) – Desenvolvimento do  
630 programa ALIKINETIC.EXE com interface “user-friendly” para determinação de  
631 parâmetros cinéticos em sistemas contínuos empregando os métodos do Ponto  
632 Equivalente (EPM) e das Exposições Isotérmicas Equivalentes Pareadas (PEIE) –  
633 1º Fórum e Salão Inteligente do Alimento  
634 Vieira, M. C., Teixeira, A. A., Silva, C. L. M. 2001 – Kinetic Parameters Estimation  
635 for Ascorbic Acid Degradation in Fruit Nectar Using the Partial Equivalent  
636 Isothermal Exposures (PEIE) Method under Non-Isothermal Continuous Heating  
637 Conditions – Biotechnology Prog. Volume 17, pp. 175-181;  
638 VIEIRA, M. C., TEIXEIRA, A. A., SILVA, F. M., GASPAR, N., SILVA, C. L. M. 2002  
639 – *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores as a target for Cupuaçu (*Theobroma*  
640 *grandiflorum*) nectar thermal processing: kinetic parameters and experimental  
641 methods – International Journal of Food Microbiology – 77 – pag. 71-81;  
642 WALLS, I. & CHUYATE, R. 2000 – Isolation of *Alicyclobacillus acidoterrestris* from  
643 Fruit Juices – Journal of AOAC International vol. 83, no. 5, pp. 1115-1120;  
644 WELT, B. A., TEIXEIRA, A. A., BALABAN, M. O., SMERAGE, G.H., AND SAGE,  
645 D.S. 1997 (a) – Iterative Method for Kinetic Parameter Estimation from Dynamic  
646 Thermal Treatments – Journal of Food Science – Volume 62 no. 1, pp. 8-14;

647 WELT, B. A., TEIXEIRA, A. A., BALABAN, M. O., SMERAGE, G.H., HINTINLANG,  
648 D. E., AND SMITTLE, B. J. 1997 (B) – Kinetic Parameter Estimation in Conduction  
649 Heating Foods Subjected to Dynamic Thermal Treatments – Journal of Food  
650 Science – Volume 62, no. 3, pp 529-538.

Tabela 1

Características do suco simples de laranja.

Propriedade	Valor (unidade)
pH**	3,4 – 3,7
Viscosidade (a 50°C) *	0,86 mPa . s (Ea = 5,3 kcal/ g mol)
Densidade**	1,034 g/ml
Capacidade calorífica :	4,03 kJ/kg°C
Brix** :	11,2°B

\* Steffe (1996), \*\* Geraldini (2004)

Tabela 2

Localização das portas assépticas e distâncias a partir da entrada de cada seção

Ensaio	Saída do Pré-aquecedor (m)	Saída do Aquecedor Final (m)	* Entrada da seção de retenção para bebidas (m)	* Saída EH2 da retenção (m)	Saída da Retenção (m)
1 a 4	13,22	13,45	1,63	–	3,04
5 e 6	13,22	13,45	–	7,09	1,00

\* Medida a partir do aquecedor final

Tabela 3

Tratamentos térmicos, níveis de inóculo e vazões para os experimentos

Temperatura na saída da retenção (°C)	Tempo de residência médio na retenção (s)	Nível de Inóculo (esporos/ml de suco)	Vazão (l/min.)
95	30	$10^4$	1,0
98	12	$10^3$	1,0
102	12	$10^3$	1,0

Tabela 4

Valores estimados de viscosidade e números de Reynolds\* em função da temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidade mPa s**	Reynolds dentro dos trocadores	Reynolds dentro das conexões	Reynolds dentro das seções de retenção	Reynolds dentro da Retenção para Bebidas
20	1,8628119	1667,77	1621,07	1074,35	<b>63821,66</b>
25	1,5990396	1942,88	1888,48	1251,57	<b>74349,47</b>
30	1,3795479	2251,99	2188,94	1450,70	<b>86178,78</b>
35	1,195901	<u>2597,82</u>	<u>2525,08</u>	1673,48	<b>99412,70</b>
40	1,0414415	<u>2983,11</u>	<u>2899,59</u>	1921,68	<b>114156,91</b>
45	0,9108825	<u>3410,69</u>	<u>3315,19</u>	2197,12	<b>130519,30</b>
50	0,8	<u>3883,42</u>	<u>3774,69</u>	<u>2501,64</u>	<b>148609,69</b>
55	0,7054001	<b>4404,22</b>	<b>4280,90</b>	<u>2837,13</u>	<b>168539,46</b>
60	0,6243406	<b>4976,03</b>	<b>4836,70</b>	<u>3205,49</u>	<b>190421,31</b>
65	0,5545943	<b>5601,82</b>	<b>5444,97</b>	<u>3608,61</u>	<b>214368,88</b>
70	0,494343	<b>6284,57</b>	<b>6108,61</b>	<b>4048,43</b>	<b>240496,46</b>
75	0,4420955	<b>7027,29</b>	<b>6830,53</b>	<b>4526,88</b>	<b>268918,70</b>
80	0,3966226	<b>7832,97</b>	<b>7613,66</b>	<b>5045,89</b>	<b>299750,29</b>
85	0,356907	<b>8704,61</b>	<b>8460,88</b>	<b>5607,38</b>	<b>333105,69</b>
90	0,3221027	<b>9645,17</b>	<b>9375,11</b>	<b>6213,28</b>	<b>369098,85</b>
92	0,309394	<b>10041,36</b>	<b>9760,21</b>	<b>6468,50</b>	<b>384260,06</b>
95	0,2915038	<b>10657,61</b>	<b>10359,21</b>	<b>6865,48</b>	<b>407842,92</b>
98	0,2749126	<b>11300,81</b>	<b>10984,40</b>	<b>7279,82</b>	<b>432456,51</b>
100	0,2645183	<b>11744,88</b>	<b>11416,03</b>	<b>7565,88</b>	<b>449450,05</b>
102	0,2546215	<b>12201,38</b>	<b>11859,75</b>	<b>7859,96</b>	<b>466919,44</b>
105	0,2406483	<b>12909,86</b>	<b>12548,39</b>	<b>8316,35</b>	<b>494031,10</b>

\* Obs.: Os valores de Re em negrito indicam regime turbulento, sublinhados em transição e os demais em regime laminar.

\*\* Calculado segundo Steffe - 1996

Tabela 5

Contagem de sobreviventes de esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 em suco simples de laranja.

Ensaio	Condições na retenção	Contagem em esporos/ml de suco				
		Nível de Inóculo	Saída do Pré-aquecedor	Saída do Aquecedor final	Entrada para retenção de bebidas	Saída da Retenção
1	98°C x 12 s	$2,3 \times 10^3$	$1,64 \times 10^3$	$3,7 \times 10^2$	$1,20 \times 10^2$	$4,43 \times 10^1$
2	98°C x 12 s	$1,955 \times 10^3$	$1,203 \times 10^3$	$1,035 \times 10^2$	$1,075 \times 10^1$	6,5
3	102°C x 12 s	$1,123 \times 10^3$	$7,0 \times 10^2$	1	0,5	< 1
4	102°C x 12 s	$1,387 \times 10^3$	$1,113 \times 10^3$	3	2	< 1
5	95°C x 30 s	$1,757 \times 10^4$	$1,443 \times 10^4$	$4,5 \times 10^3$	$3,4 \times 10^{3(*)}$	$2,4 \times 10^2$
6	95°C x 30 s	$1,140 \times 10^4$	$8,4 \times 10^3$	$1,07 \times 10^3$	$4,12 \times 10^{3(*)}$	$2,37 \times 10^2$

(\*) Contagens referentes às coletas na saída de EH 2

Tabela 6

Número de reduções decimais de esporos de *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498 em suco simples de laranja.

Ensaio	Condições na retenção	Reduções decimais			
		Saída do Pré-aquecedor	Saída do Aquecedor final	Entrada para retenção de bebidas	Saída da Retenção
1	98°C x 12 s	0,15	0,79	1,28	1,71
2	98°C x 12 s	0,21	1,28	2,26	2,48
3	102°C x 12 s	0,20	3,05	3,35	> 3,35
4	102°C x 12 s	0,10	2,66	2,84	> 3,14
5	95°C x 30 s	0,08	0,59	0,71 <sup>(*)</sup>	1,86
6	95°C x 30 s	0,13	1,03	0,44 <sup>(*)</sup>	1,68

<sup>(\*)</sup> Contagens referentes às coletas na saída de EH 2

Tabela 7

Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos dos experimentos com retenção ajustada a 98,0°C x 12 s, valores de k e D<sub>e</sub> nas Temperaturas Equivalentes e razão D<sub>e</sub>/D<sub>TDT</sub>.

		Método de estimação									
		Ponto Equivalente					PEIE				
Ponto de coleta	T <sub>e</sub> (°C)	t <sub>e</sub> (s)	k <sub>e</sub> (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup>	D <sub>e</sub> (s)	D <sub>e</sub> /D <sub>TDT</sub>	T <sub>e</sub> (°C)	t <sub>e</sub> (s)	k <sub>e</sub> (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup>	D <sub>e</sub> (s)	D <sub>e</sub> /D <sub>TDT</sub>	
Ensaio 1	Saída Retenção para bebidas	96,59	65,46	6,034	38,162	0,37	98,66	52,32	7,550	30,499	0,55
	Entrada da retenção para bebidas	95,51	57,92	5,099	45,160	0,32	97,56	47,12	6,267	36,743	0,48
	Saída do Aquecedor Final	94,77	54,08	3,378	68,154	0,39	96,77	45,14	4,047	56,890	0,59
	Saída do Pré-aquecedor	86,77	24,54	1,378	167,08 <sub>6</sub>	0,09	85,31	25,96	1,303	176,723	0,06
Ensaio 2	Saída Retenção para bebidas	96,05	65,81	8,67	26,554	0,22	97,98	53,97	8,67	21,779	0,32
	Entrada da retenção para bebidas	96,03	58,21	8,94	25,759	0,21	98,18	46,58	8,94	20,612	0,32
	Saída do Aquecedor Final	95,85	54,28	5,41	42,532	0,34	97,63	46,27	5,41	36,253	0,48
	Saída do Pré-aquecedor	86,17	24,55	1,98	116,43 <sub>3</sub>	0,05	84,75	25,93	1,98	122,98	0,04

Tabela 8

Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos dos experimentos com retenção ajustada a 102,0°C x 12 s, valores de k e  $D_e$  nas Temperaturas Equivalentes e razão  $D_e/D_{TDT}$  (baseado em Eiroa et al 1999, com  $z = 7,9$  °C).

Processo		Métodos de estimação									
		Ponto Equivalente					PEIE				
		$T_e$ (°C)	$t_e$ (s)	$k_e$ (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup>	$D_e$ (s)	$D_e/D_{TDT}$	$T_e$ (°C)	$t_e$ (s)	$k_e$ (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup>	$D_e$ (s)	$D_e/D_{TDT}$
Ensaio 3	Saída Retenção para bebidas	97,3	63,89	-	-	-	-	-	-	-	-
	Entrada da retenção para bebidas	96,22	56,4	13,7	16,8 <sub>3</sub>	0,15	99,7	38,86	19,9	11,595	0,28
	Saída do Aquecedor Final	94,74	52,51	13,4	17,2 <sub>15</sub>	0,10	99,79	27,82	25,5	9,121	0,23
	Saída do Pré-aquecedor	84,85	25,76	1,84	125,465	0,04	90,42	13,24	3,57	64,482	0,10
Ensaio 4	Saída Retenção para bebidas	97,68	63,47	-	-	-	-	-	-	-	-
	Entrada da retenção para bebidas	96,07	58	11,3	20,4 <sub>16</sub>	0,17	100,27	32,90	19,9	11,58	0,33
	Saída do Aquecedor Final	96,64	53,18	11,5	19,9 <sub>55</sub>	0,20	101,31	27,91	21,9	10,47	0,41
	Saída do Pré-aquecedor	82,82	25,66	0,86	268,51	0,05	88,88	12,58	1,75	131,62	0,14

Obs.: O Ponto Equivalente pode ser calculado independente do processo apresentar ou não sobreviventes, por isso, há o valor do Ponto Equivalente para a Retenção, mas este processo não é usado para os cálculos cinéticos (não houve recuperação de sobreviventes), e por isso não há uma Exposição Isotérmica Pareada para a retenção.

Tabela 9

Pontos Equivalentes e Exposições Isotérmicas Pareadas da Última Iteração (PEIE) para os processos do primeiro experimento com a retenção ajustada a 95,0°C x 30 s, e valores de k e D equivalentes nas Temperaturas Equivalentes.

		Ponto Equivalente					PEIE				
Processo		$T_e$ (°C)	$t_e$ (s)	$k_e$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^{-2}$	$D_e$ (s)	$D_e / D_{TDT}$	$T_e$ (°C)	$t_e$ (s)	$k_e$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^{-2}$	$D_e$ (s)	$D_e / D_{TDT}$
Ensaio 5	Retenção	93,86	89,78	4,78	48,15	0,21	95,59	74,15	5,79	39,769	0,29
	Saída da conexão EH 2	94,61	86,83	1,89	121,726	0,67	95,77	78,86	2,08	110,562	0,85
	Aquecedor Final	93,8	54,05	2,52	91,376	0,40	96,36	42,37	3,21	71,624	0,66
	Pré-aquecedor	84,13	25,58	7,70	299,209	0,08	83,05	26,67	7,38	311,929	0,06
Ensaio 6	Retenção	90,93	93,81	4,26	54,087	0,24	95,34	77,09	5,02	45,851	0,31
	Aquecedor Final	54,93	92,87	4,31	53,459	0,18	95,83	39,46	6,00	38,4	0,30
	Pré-aquecedor	25,55	84,68	1,20	192,632	0,06	90,12	13,99	2,18	105,462	0,16

Tabela 10

Parâmetros cinéticos com Temperatura de referência de 98,0°C calculado pelo EPM e PEIE em cada ensaio.

	Método de estimação	Valor de $k$ a 98°C (1/s) x $10^{-2}$	$D_e$ 98°C (s)	Valor $E_a$ (J/mol)	$z$ (°C)	$z$ (°C) Nunes et al (1993)	$r^2$	SSQL	$D_e / D_{TDT}$
Ensaio 1	EPM	6,62	34,81	158253,179	16,10	16,66	0,94782	$6,82 \times 10^{-2}$	0,52
	PEIE	6,04	38,13	136010,267	18,75	19,39	0,95004	$9,17 \times 10^{-2}$	0,56
Ensaio 2	EPM	9,80	23,49	150607,545	16,86	16,86	0,90430	$1,42 \times 10^{-1}$	0,35
	PEIE	9,20	25,04	133559,444	19,05	19,05	0,92387	$1,57 \times 10^{-1}$	0,37
Ensaio 3	EPM	21,1	10,93	203625,154	12,43	12,95	0,98878	$2,99 \times 10^{-2}$	0,16
	PEIE	16,0	14,40	222088,788	11,69	11,87	0,989025	$2,50 \times 10^{-2}$	0,21
Ensaio 4	EPM	15,1	15,21	208999,944	12,06	12,62	0,99924	$3,38 \times 10^{-3}$	0,22
	PEIE	11,9	19,43	233755,449	11,10	11,28	0,99852	$6,10 \times 10^{-3}$	0,29
Ensaio 5	EPM	6,49E-02	35,47	169609,838	14,80	15,55	0,88019	$2,04 \times 10^{-1}$	0,52
	PEIE	5,63	40,89	137951,935	18,67	19,12	0,57571	$4,59 \times 10^{-1}$	0,61
Ensaio 6	EPM	8,22E-02	28,018	159129,754	15,80	16,57	0,99017	$1,07 \times 10^{-2}$	0,41
	PEIE	8,22E-02	28,008	189131,451	13,57	13,94	0,99211	$4,59 \times 10^{-2}$	0,41

Obs: O valor de  $D_{TDT}$  foi estimado a partir dos dados de Eiroa et al 1999, sendo de 67,57 s a 98,0°C com  $z = 7,9$ °C.

Tabela 11

Razão entre valores de Energia de Ativação, baseado nos dados de Eiroa et al (1999), empregando as Equações de Ramaswany et al (1986) e Nunes et al (1990) versus os valores de Energia de Ativação Calculados pelo EPM e PEIE.

	Ramaswany et al (1986)		Nunes et al (1990)	
	Razão mínima	Razão Máxima	Razão mínima	Razão Máxima
EPM	1,53	2,12	1,60	2,22
PEIE	1,37	2,39	1,42	2,50

Tabela 12

Resultado da análise de diferenciação estatística dos parâmetros cinéticos segundo as estimações do EPM e PEIE pelo método t-Student para comparação de duas médias, realizado no programa Statistica 6.0.

Valor médio do parâmetro	Teste T-Student, Agrupamento por Método de Estimação						
	Método de estimação		Coeficientes estatísticos do teste t-Student			Observações válidas por método de estimação	
	EPM	PEIE	t-valor	Grau de liberdade	p-valor	EPM	PEIE
k a 98°C (s <sup>-1</sup> )	1,127E-01	9,489E-02	0,622067	10	0,547818	6	6
D s 98°C (s)	24,6	27,6	-0,513373	10	0,618841	6	6
Ea (J/mol)	175037,6	175416,2	-0,017778	10	0,986166	6	6
z (°C)	14,7	15,5	-0,458433	10	0,656443	6	6
z Nunes(°C)	15,3	15,9	-0,318589	10	0,756593	6	6

Tabela 13

Fatores bias e de exatidão para os métodos EPM e PEIE.

Método de estimativa	Bias	Exatidão
EPM	1,170	1,295
PEIE	1,044	1,198

Legenda:

A = conexão na saída de uma seção da unidade;  
B = conexão de retorno do fluido para a unidade;  
C = válvula esfera  
Dis = distância do termopar à válvula esfera

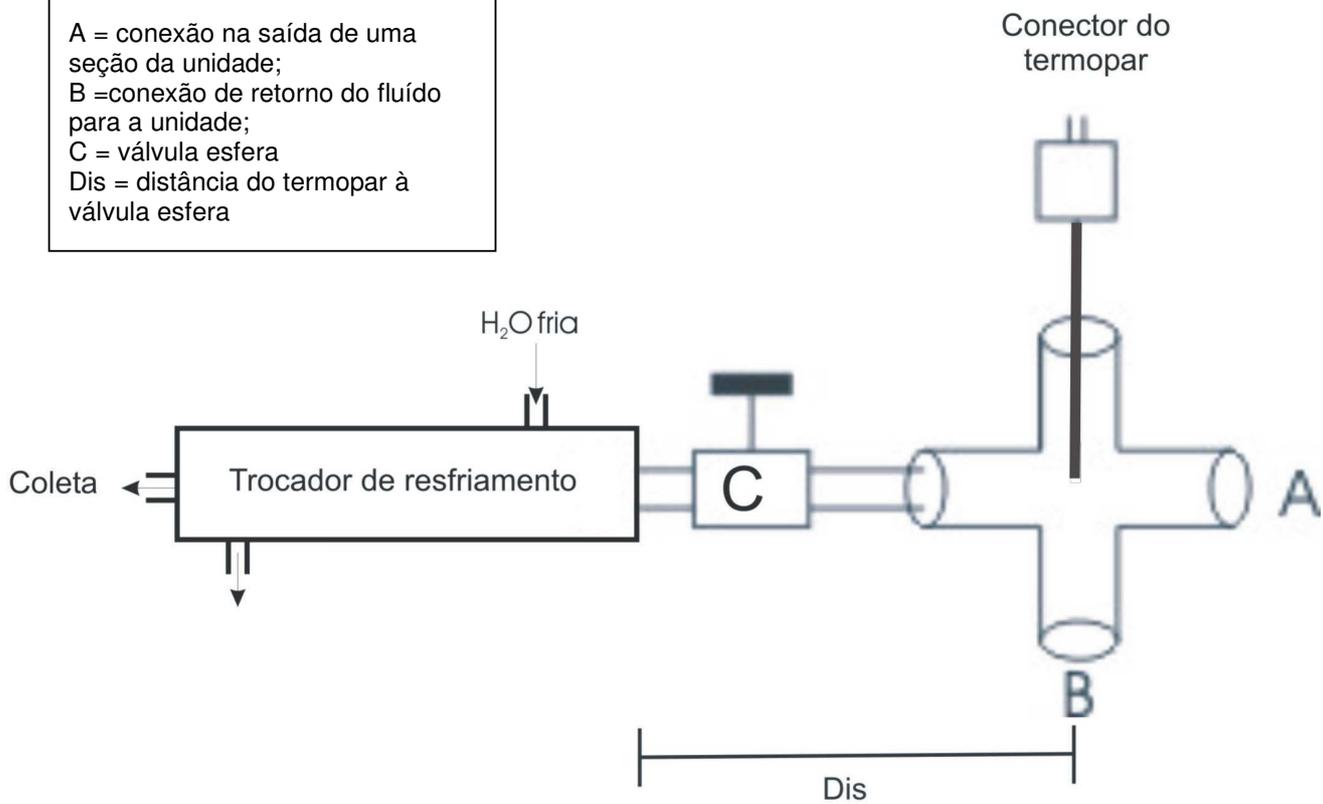


Figura 1 – Representação esquemática de uma porta asséptica

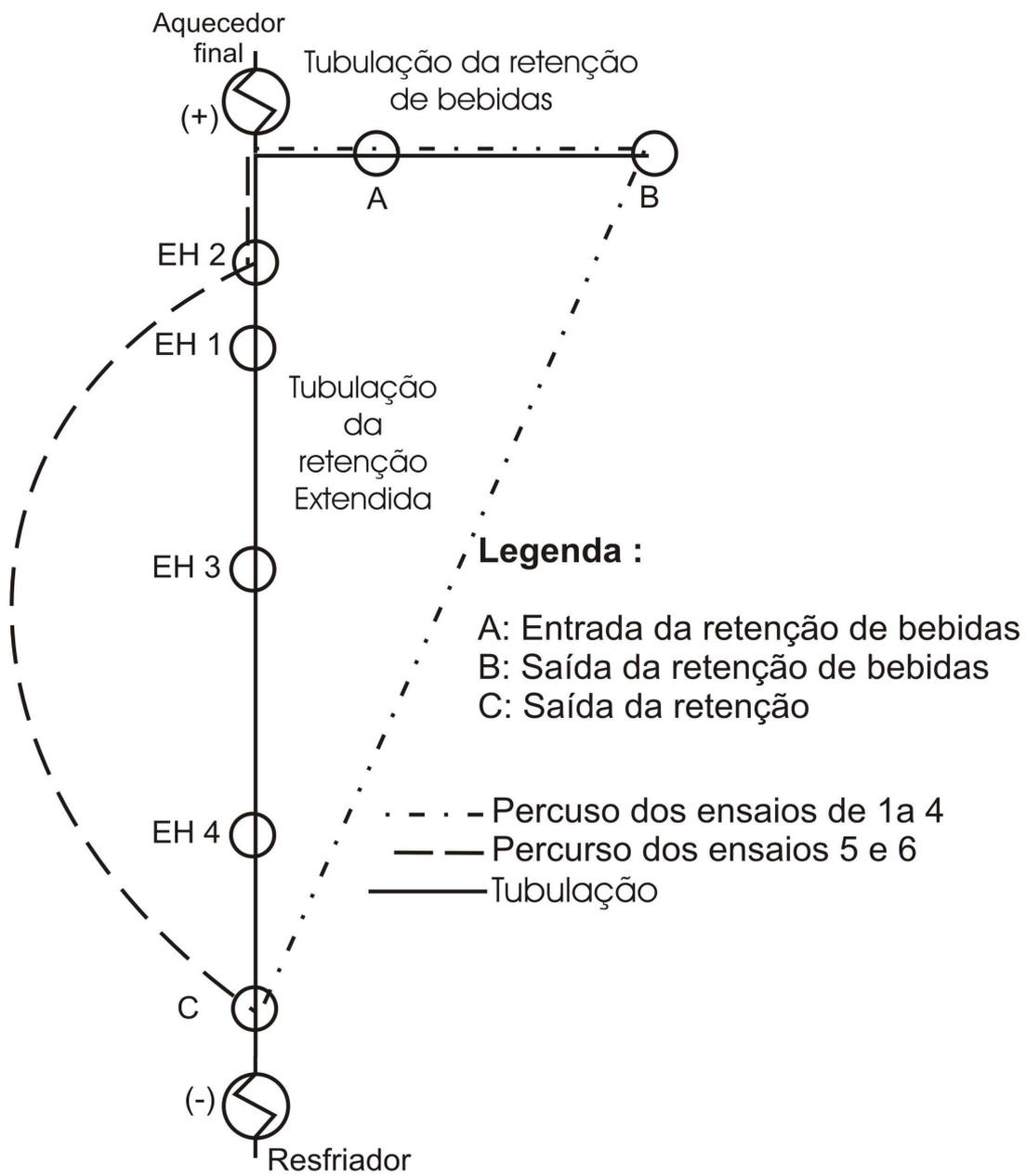


Figura 2 – Representação esquemática do percurso do fluído na retenção



Figura 3 – Coleta em porta asséptica.

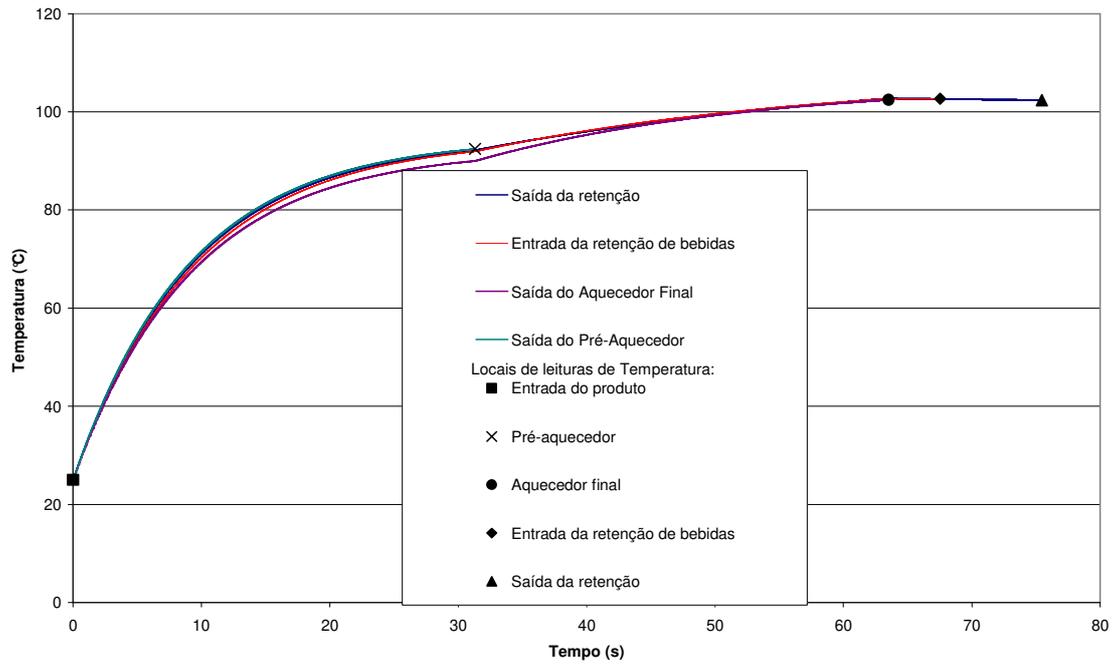


Figura 4 – Histórico Térmico recebido pelo elemento de volume de suco de laranja coletado até seu momento de coleta em cada porta asséptica no ensaio 3 com a retenção ajustada a 102,0°C x 12 s.

Gráficos de Arrhenius para 1º Ensaio

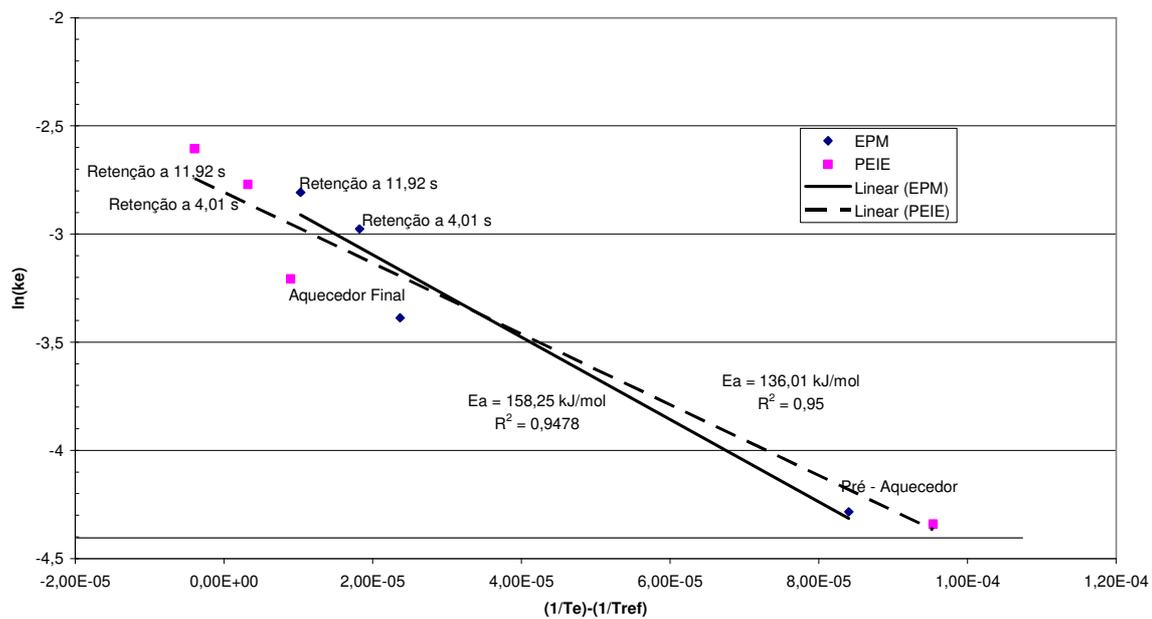


Figura 5 – Gráficos de Arrhenius baseado no EPM e PEIE para o Ensaio 1

.

Número de reduções logarítmicas observadas x Número de reduções logarítmicas previstas por ambos os métodos

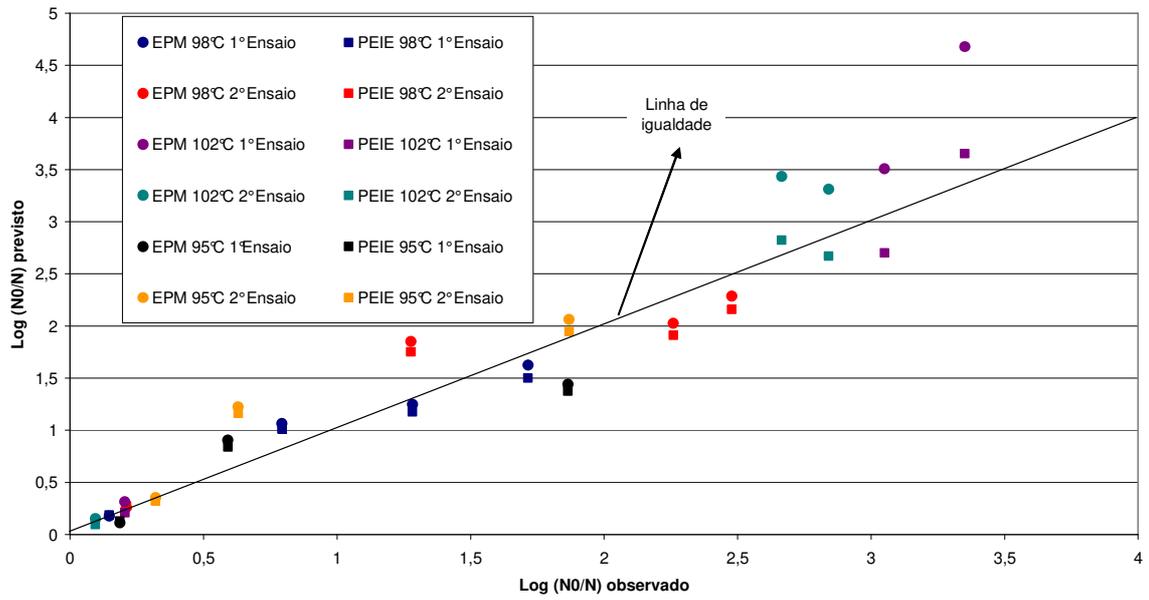


Figura 6 – Representação do número de reduções logarítmicas observadas x número de reduções logarítmicas previstas por ambos os métodos

# **Capítulo 5**

**Conclusões gerais**

**&**

**Sugestões para futuras pesquisas**

## 5.1 Conclusões Gerais

Foi desenvolvido efetivamente um programa “user-friendly” que permite a avaliação de processos não-isotérmicos, contínuos ou não, pelo método PEIE e EPM; além disso, como imprime em sua tela de resultados os valores obtidos por ambos os métodos e seus coeficientes estatísticos, o programa permite ao usuário escolher que método forneceu os melhores parâmetros cinéticos. Verificou-se que a implementação do EPM no ALIKINETIC.EXE é mais precisa do que as relatadas na literatura científica aberta, e no caso do PEIE, bastante similar.

Ambos os métodos têm tendência a predizer do lado perigoso, isto é, a estimar um maior número de reduções decimais do alvo que de fato é observado para *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498. O método PEIE apresenta menor desvio da linha de igualdade de apenas 4,4%, enquanto que o EPM tem um desvio de 17%.

O intervalo de confiança do PEIE é de 19,8% da média de reduções decimais estimadas, contra um valor de 29,5% para EPM. Reforçando desta maneira que o PEIE prediz com menor imprecisão o número de reduções decimais.

Os valores do coeficiente térmico  $z$  para *Alicyclobacillus acidoterrestris* DSM2498, determinado em sistemas contínuos são aproximadamente o dobro do valor de  $z$  para este microrganismo em suco simples de laranja aquecidos em tubo TDT.

Foi evidenciado que em sistema contínuo o requerimento energético para iniciar a inativação térmica é inferior ao requerido em sistemas de batelada.

## 5.2 Sugestões para futuras pesquisas

O Alikinetic.exe, nesta versão, aproxima-se de realizar estas tarefas, porém, como há a possibilidade de trabalhar com perfis térmicos armazenados como arquivos texto, permite que um perfil gerado por um programa de CFD possa ser empregado em seus cálculos. Além disso, como o programa está todo segmentado em sub-rotinas, pode-se desenvolver uma sub-rotina substituta a Tempprofile.bas que esteja de acordo com estas considerações, e outra para implementar um cálculo de resolução da Equação Diferencial Ordinária (EDO) que de fato representaria a degradação térmica de um composto termosensível independente de sua ordem.

Há também evidências que justificariam uma investigação do efeito das taxas de aquecimentos sobre a cinética de *Alicyclobacillus acidoterrestris* em sistemas térmicos contínuos, verificando assim, a provável sensibilidade deste microrganismo à etapa de pré-aquecimento.

# Anexos

# **Anexo 1:**

## **Dimensões e condições operacionais dos experimentos**

Tabela A.1.1 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção para bebidas, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios de 1 a 4

Anexo 1a

	Distância (polegadas)	Distância (m)	Diâmetro externo (polegadas)	Espessura (polegadas)	Diâmetro interno (polegadas)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
<b>Pré-aquecedor</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,4287	27,019	27,02	27,019	11,58
Trocador até painel	62,2500	1,5812	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,905	30,92	30,923	13,16
Painel até termopar 1	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	<b>31,30</b>	<b>31,300</b>	<b>13,32</b>
Termopar 1 até painel	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	0,38	31,676	0,15
Painel até trocador de calor	21,7500	0,5525	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	1,364	1,74	33,040	0,70
<b>Aquecedor Final</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,4287	27,019	28,76	60,059	12,29
Trocador até painel	49,2500	1,2510	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,089	31,85	63,148	13,54
Painel até termopar 2	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	<b>32,22</b>	<b>63,525</b>	<b>13,69</b>
Termopar 2 até painel	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	0,38	63,901	0,15
Painel até Entrada da retenção para Bebidas	58,0000	1,4732	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,638	<b>4,01</b>	<b>67,539</b>	<b>1,63</b>
<b>Retenção</b>	54,7500	1,3907	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,434	7,45	70,973	3,02

Tabela A.1.1 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção para bebidas, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios de 1 a 4

Anexo 1a

(continuação)

	Distância (polegadas)	Distância (m)	Diâmetro externo (polegadas)	Espessura (polegadas)	Diâmetro interno (polegadas)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
Trocador até painel	59,0000	1,4986	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,701	11,15	74,674	4,51
Painel até termopar 3	6,0000	0,1524	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,779	<b>11,92</b>	<b>75,453</b>	<b>4,67</b>
Termopar 3 até painel	6,0000	0,1524	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,779	0,78	76,232	0,15
Painel até trocador de calor	32,2500	0,8192	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	4,186	4,97	80,418	0,97
<b>Resfriador</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,2035	27,019	31,99	112,408	12,55
Trocador até painel	44,0000	1,1176	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	5,712	55,60	131,055	11,23
Painel até termopar 4	6,0000	0,1524	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,779	<b>56,38</b>	<b>131,834</b>	<b>11,39</b>
Trocador até painel	26,7500	0,6795	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	3,472	3,47	135,307	0,68
<b>DIS</b>	<b>4,6875</b>	<b>0,1191</b>	<b>0,0138</b>	<b>0,0450</b>	<b>0,0244</b>	<b>0,0006</b>	<b>3,007E-07</b>	<b>1,0000</b>	<b>0,4050</b>	<b>0,294</b>	<b>0,294</b>	<b>NA</b>	<b>0,12</b>

Tabela A.1.2 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção até saída EH2, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios 5 e 6

Anexo 1b

	Distância (polegadas)	Distância (m)	Diâmetro externo (polegadas)	Espessura (polegadas)	Diâmetro interno (polegadas)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
<b>Pré - aquecedor</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,4287	27,019	27,02	27,02	11,58
Trocador até painel	62,2500	1,5812	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,905	30,92	30,92	13,16
Painel até termopar	2,3750	0,0603	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,149	31,07	31,07	13,22
Termopar 1 até painel	7,9700	0,2024	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,500	<b>31,57</b>	<b>31,57</b>	<b>13,43</b>
Painel até trocador de calor	21,7500	0,5525	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	1,364	1,36	32,94	0,55
<b>Aquecedor Final</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,4287	27,019	28,38	59,96	12,13
Trocador até painel	49,2500	1,2510	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,089	31,47	63,04	13,39
Painel até termopar 2	2,3750	0,0603	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,149	<b>31,62</b>	<b>63,19</b>	<b>13,45</b>
Termopar 2 até painel	7,9700	0,2024	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,500	0,50	63,69	0,20
Painel até Product Supply	58,0000	1,4732	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	3,638	4,14	67,33	1,47

Tabela A.1.2 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção até saída EH2, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios 5 e 6

(continuação)

Anexo 1b

	Distância (inches)	Distância (m)	Diâmetro externo (inches)	Espessura (inches)	Diâmetro interno (inches)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
Product Supply a entrada de EH 2	12,0900	0,3071	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,758	4,90	68,09	1,78
<b>Saída de EH 2</b>	198,8100	5,0498	0,5000	0,0350	0,4300	0,0109	9,369E-05	1,0000	0,1779	28,387	33,28	96,48	7,03
Termopar 16 até painel	2,3750	0,0603	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,149	<b>33,43</b>	<b>96,63</b>	<b>7,09</b>
Saída EH 2 a Product Return	13,5000	0,3429	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,847	0,85	97,47	0,34
Product Return a saída da Retenção	20,0000	0,5080	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	1,254	2,10	98,73	0,85
Painel até termopar3	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	<b>2,48</b>	<b>99,10</b>	<b>1,00</b>
Termopar3 até painel	2,3750	0,0603	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,308	0,31	99,41	0,06
Painel até trocador de calor	32,2500	0,8192	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	4,186	4,49	103,60	0,88

Tabela A.1.2 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção até saída EH2, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios 5 e 6

(continuação)

Anexo 1b

	Distância (inches)	Distância (m)	Diâmetro externo (inches)	Espessura (inches)	Diâmetro interno (inches)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
Trocador até painel	44,0000	1,1176	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	5,712	55,13	154,24	11,14
Painel até termopar4	6,0000	0,1524	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,779	<b>55,91</b>	<b>155,01</b>	<b>11,29</b>
Trocador até painel	26,7500	0,6795	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	3,472	158,49	158,49	0,68
Saída de EH 4 a Product Return	13,5000	0,3429	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,847	0,85	158,40	18,14
Product Return a saída da retenção	20,0000	0,5080	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	1,254	2,10	159,65	18,65
Painel até termopar3	6,0000	0,1524	0,3750	0,0450	0,2850	0,0072	4,116E-05	1,0000	0,4050	0,376	<b>2,48</b>	<b>160,03</b>	<b>18,80</b>
Termopar3 até painel	2,3750	0,0603	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,308	0,31	160,34	0,06
Painel até trocador de calor	32,2500	0,8192	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	4,186	4,49	164,52	0,88
<b>Resfriador</b>	456,0000	11,5824	0,3750	0,0490	0,2770	0,0070	3,888E-05	1,0000	0,2035	27,019	31,99	196,51	12,46
Trocador até painel	44,0000	1,1176	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	5,712	55,13	215,16	11,14
Painel até termopar4	6,0000	0,1524	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	0,779	<b>55,91</b>	<b>215,94</b>	<b>11,29</b>

Tabela A.1.2 – Dimensões das seções de aquecimento, retenção até saída EH2, resfriador e conexões externas unidade Microthermics Lab DH 25, empregadas nos ensaios 5 e 6

(continuação)

Anexo 1b

	Distância (inches)	Distância (m)	Diâmetro externo (inches)	Espessura (inches)	Diâmetro interno (inches)	Diâmetro interno (m)	Seção transversal (m <sup>2</sup> )	Vazão (l/mim)	Velocidade Média (m/s)	Tempo de residência Local (s)	Tempo de residência Acumulado por seção (s)	Tempo de residência total acumulado (s)	Comprimento de cada seção (m)
Trocador até painel	26,7500	0,6795	0,5000	0,0450	0,4100	0,0104	8,518E-05	1,0000	0,1957	3,472	3,47	219,41	0,68
<b>DIS</b>	<b>4,6875</b>	<b>0,1191</b>	<b>0,0138</b>	<b>0,0450</b>	<b>0,0244</b>	<b>0,0006</b>	<b>3,007E-07</b>	<b>1,0000</b>	<b>0,4050</b>	<b>0,294</b>	<b>0,29</b>	<b>NA</b>	<b>0,12</b>

Tabela A 1,- Condições operacionais nas coletada do ensaio 1 com a retenção a 98°C x 12s

Anexo 1c

Data	Horário	Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
16/9/2003		Entrada do produto	20	-		Retenção
16/9/2003	11:57	Pré-aquecedor	95,87	99,26	31,3	
16/9/2003	11:57	Aquecedor final	100,73	105,24	32,22	
16/9/2003	11:57	Retenção	98,59	95,73	11,92	
16/9/2003	11:57	Resfriador	22,73	12	0	
16/9/2003		Entrada do produto	20	-		Entrada da retenção para bebidas
16/9/2003	12:06	Pré-aquecedor	96,27	100,35	31,3	
16/9/2003	12:06	Aquecedor final	99,49	103	32,22	
16/9/2003	12:06	Beverage Hold Inlet	97,96	94,49	4,02	
16/9/2003	12:06	Resfriador	21,93	12	0	
16/9/2003		Entrada do produto	20	-		Aquecedor final
16/9/2003	14:33	Pré-aquecedor	95,19	98,71	31,3	
16/9/2003	14:33	Aquecedor final	99,63	103,55	32,22	
16/9/2003	14:33	Retenção	98,49	94,63	0	
16/9/2003	14:33	Resfriador	22,95	12	0	
16/9/2003		Entrada do produto	20	-		Pré-aquecedor
16/9/2003	14:35	Pré-aquecedor	95,24	98,75	31,3	
16/9/2003	14:35	Aquecedor final	100,07	101,4	0	
16/9/2003	14:35	Retenção	98,47	95,07	0	
16/9/2003	14:35	Resfriador	23,18	12	0	

Tabela A1.4 - Condições operacionais nas coletada do ensaio 2 com a retenção a 98°C x 12s

Anexo 1d

Horário	Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
	Entrada do produto	20	-		<b>Retenção</b>
11:21	Pré-aquecedor	95,49	98,56	31,3	
11:21	Aquecedor final	100,03	106,16	32,22	
11:21	Retenção	98,58	95,03	11,92	
11:21	Resfriador	22,5	12	0	
	Entrada do produto	20	-		<b>Entrada da retenção para bebidas</b>
11:25	Pré-aquecedor	96,12	98,99	31,3	
11:25	Aquecedor final	100,53	110,72	32,22	
11:25	Beverage Hold Inlet	99,25	95,53	4,02	
11:25	Resfriador	22,13	12	0	
	Entrada do produto	20	-		<b>Aquecedor final</b>
13:29	Pré-aquecedor	96,35	99,33	31,3	
13:29	Aquecedor final	100,25	101,99	32,22	
13:29	Retenção	98,42	95,25	0	
13:29	Resfriador	22,04	12	0	
	Entrada do produto	20	-		<b>Pré-aquecedor</b>
14:35	Pré-aquecedor	94,77	98,46	31,3	
14:35	Aquecedor final	100,64	101,84	0	
14:35	Retenção	98,90	95,64	0	
14:35	Resfriador	22,23	12	0	

Tabela A 1.5 - Condições operacionais nas coletada do ensaio 3 com a retenção a 102°C x 12s

Anexo 1e

Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/ Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
Entrada do produto	25	-		<b>Retenção</b>
Pré-aquecedor	92,16	94,44	31,3	
Aquecedor final	102,72	109,75	32,22	
Retenção	102,38	97,72	11,92	
Resfriador	20,75	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Entrada da retenção para bebidas</b>
Pré-aquecedor	91,91	94,44	31,3	
Aquecedor final	102,7	107,52	32,22	
Beverage Hold Inlet	102,63	97,7	4,02	
Resfriador	20,73	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Aquecedor final</b>
Pré-aquecedor	89,99	92,28	31,3	
Aquecedor final	102,44	106,05	32,22	
Retenção	102,23	97,44	0	
Resfriador	20,49	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Pré-aquecedor</b>
Pré-aquecedor	92,42	94,6	31,3	
Aquecedor final	102,82	106,42	0	
Retenção	102,30	97,82	0	
Resfriador	20,86	12	0	

Tabela A 1.6 - Condições operacionais nas coletada do ensaio 4 com a retenção a 102°C x 12s

Anexo 1f

Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
Entrada do produto	25	-		<b>Retenção</b>
Pré-aquecedor	92,58	95,64	31,3	
Aquecedor final	102,76	105,68	32,22	
Retenção	102,16	97,76	11,92	
Resfriador	21,44	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Entrada da retenção para bebidas</b>
Pré-aquecedor	92,27	93,42	31,3	
Aquecedor final	102,33	107	32,22	
Beverage Hold Inlet	102,06	97,33	4,02	
Resfriador	21,29	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Aquecedor final</b>
Pré-aquecedor	92,76	94,46	31,3	
Aquecedor final	103,63	106,74	32,22	
Retenção	102,03	98,63	0	
Resfriador	19,25	12	0	
Entrada do produto	25	-		<b>Pré-aquecedor</b>
Pré-aquecedor	91,04	94,01	31,3	
Aquecedor final	101,68	105,63	0	
Retenção	101,03	96,68	0	
Resfriador	19,74	12	0	

Tabela A 1.7 - Condições operacionais nas coletada do ensaio 5 com a retenção a 95°C x 30s

Anexo 1g

Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/ Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
Entrada do produto	26	-		<b>Retenção</b>
Pré-aquecedor	91,95	94,59	31,08	
Aquecedor final	96,84	99,35	31,62	
Saída EH 2	95,83	91,84	33,44	
Retenção	95,83	91,84	2,48	
Resfriador	21,73	12	0	
Entrada do produto	26	-		<b>Saída EH 2</b>
Pré-aquecedor	92,06	94,71	31,08	
Aquecedor final	98,28	102,71	31,62	
Saída EH 2	96,17	93,28	33,44	
Retenção	95,91	93,28	0	
Resfriador	21,8	12	0	
Entrada do produto	26	-		<b>Aquecedor final</b>
Pré-aquecedor	92,88	95,16	31,08	
Aquecedor final	100,15	110,29	31,62	
Saída EH 2	95,91	95,15	0	
Retenção	95,88	95,15	0	
Resfriador	21,21	12	0	
Entrada do produto	26	-		<b>Pré-aquecedor</b>
Pré-aquecedor	91,99	94,53	31,08	
Aquecedor final	99,31	101,13	0	
Saída EH 2	99,56	94,31	0	
Retenção	99,54	94,31	0	
Resfriador	21,94	12	0	

Tabela A 1.8 - Condições operacionais nas coletada do ensaio 6 com a retenção a 95°C x 30s

Anexo 1h

Seção	Temperatura do Produto (°C)	Temperatura do meio de Aquecimento/ Resfriamento (°C)	Tempo médio de residência (s)	Porta coletada
Entrada do produto	28	-		<b>Retenção</b>
Pré-aquecedor	92,89	95,43	31,08	
Aquecedor final	96,54	104,92	32,12	
Saída EH 2	95,69	91,54	33,44	
Retenção	95,71	91,54	2,48	
Resfriador	22,41	12	0	
Entrada do produto	28	-		<b>Saída EH 2</b>
Pré-aquecedor	92,84	95,34	31,08	
Aquecedor final	97,78	109,83	32,12	
Saída EH 2	96,04	92,78	33,44	
Retenção	95,60	92,78	0	
Resfriador	22,39	12	0	
Entrada do produto	26	-		<b>Aquecedor final</b>
Pré-aquecedor	92,80	95,36	31,08	
Aquecedor final	98,42	105	32,12	
Saída EH 2	96,52	93,42	0	
Retenção	96,39	93,42	0	
Resfriador	21,84	12	0	
Entrada do produto	26	-		<b>Pré-aquecedor</b>
Pré-aquecedor	92,47	94,94	31,08	
Aquecedor final	92,78	100,76	0	
Saída EH 2	92,08	87,78	0	
Retenção	92,06	87,78	0	
Resfriador	21,99	12	0	

**Anexo 2:**

**Manual de uso do**

**Programa**

**Alikinetic**

Campinas, 31 de janeiro 2005.

## Introdução ao Programa ALIKINETIC.EXE

O programa desenvolvido (ALIKINETIC.EXE) nesta pesquisa destina-se ao cálculo dos parâmetros cinéticos de inativação térmica componentes de alimentos termoprocessados em sistemas não-isotérmicos contínuos que seguem, ou possam ser ajustados, à equação de Arrhenius para reações de primeira ordem, os quais são: constante de reação ou fator pré-exponencial ( $k_0$ ), e a Energia de ativação ( $E_a$ ).

O desenvolvimento do programa foi realizado em MS Visual Basic 6.0®, uma linguagem de programação que permite gerar executáveis com interface “user-friendly” para ambientes MS - Windows®, e seu código é dividido em diversas sub-rotinas. Podem-se distinguir duas categorias de sub-rotinas: de interface (janelas e caixas de diálogos), e de cálculos. Apenas o segundo tipo será detalhado quanto ao seu algoritmo, porém cada janela da interface do programa será explicada em detalhe quanto ao seu uso, pois são através delas que são realizadas as entradas e saídas de dados do programa.

O ALIKINETIC.EXE realiza seus cálculos mediante os métodos EPM (Swartzel, K.R. – 1982, Nunes e Swartzel - 1990) e PEIE (Welt et al 1997 , a e b), além disso, fornece o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e a soma dos mínimos quadrados do modelo ajustado, estes coeficientes estatísticos permitem ao usuário decidir qual estimativa forneceu os melhores parâmetros.

A questão do caractere separador da porção decimal para inteira é dependente apenas de como estão as configurações regionais do sistema do usuário, isto é, se o usuário estiver com configurações padrões do Brasil, deverá usar a vírgula, caso esteja com configurações padrões Americanas, deverá usar o ponto. Se acontecer de haver

erro em função deste caractere, aparecerá um alerta informando este problema, o qual sugere ao usuário checar suas configurações regionais, e reinicia o programa, voltando a tela inicial. Estas mesmas regras valem para qualquer valor numérico inserido em qualquer célula de uma janela pertencente a este programa.

### **Sub-rotinas de cálculos**

Conforme mencionado no início, o programa Alikinetic.exe tem seu código subdivido em várias sub-rotinas. Estes cálculos são realizados de forma não interativa, isto é, não há envolvimento do usuário na realização deles, os quais ocorrem no pano de fundo do programa.

A divisão do programa em sub-rotinas é uma estratégia muito eficiente e prática, pois reduz a incidência de erros no código, diminui o tamanho do programa, e facilita principalmente a depuração do programa, pois se pode isolar melhor cada procedimento e verificar onde está ocorrendo algum erro.

A comunicação entre diferentes sub-rotinas pode ser feita com variáveis Públicas e Globais, sendo que as Públicas apenas interagem dentro de um mesmo formulário (terminologia do objeto que gera uma janela em MS Visual Basic 6.0®), isto é, a variável é comum a todas as sub-rotinas da janela na qual ela foi criada. Por outro lado, uma variável Global é comum a todo o programa. Deve-se ter muito cuidado ao trabalhar com ambos os tipos de variáveis, principalmente as Globais, no programa ALIKINETIC.EXE foram declaradas como Globais apenas os vetores dinâmicos que eram necessários para mais de uma sub-rotina, e as constantes, já que o valor destas sempre é o mesmo sendo recomendável informá-las de forma global evitando declarações redundantes.

### **Sub-rotina para calcular o Ponto Equivalente ( $T_e \times t_e$ )**

O cálculo do Ponto Equivalente realizado pelo Alikinetic.exe foi totalmente baseado nas recomendações de Nunes e Swartzel (1990), empregando o método da Regressão Linear Ponderada e a faixa de Energia de Ativação de Kyereme et al. (1999), tendo como dados de entrada: um vetor com os valores de Temperatura do produto durante o processamento (como variável de precisão simples) e outro vetor com os valores Tempo (como variável de precisão simples), nesta exata ordem. Retorna como resposta uma matriz ( $Pe$ ) contendo o Ponto Equivalente do processo ( $T_e \times t_{eq}$ ) representado pelo perfil térmico formado pelos vetores de tempo e Temperatura. Se este método estiver sendo empregado com apenas um processo (estimativa apenas do Ponto Equivalente), a matriz  $Pe$  terá apenas dois registros:  $Pe(0)$ , contendo o valor do tempo equivalente, e  $Pe(1)$  contendo a Temperatura ( $^{\circ}C$ ) equivalente. Por outro lado, o MS Visual Basic 6.0® permite o uso de vetores (matrizes) dinâmicos de forma bastante simplificada, fato que é muito explorado na implementação do Alikinetic.exe, porém há uma limitação neste redimensionamento dinâmico, apenas a última dimensão do “array” (vetor ou matriz) pode ser alterada. Portanto uma matriz ( $m \times n$ ) pode ser alterada para uma matriz ( $m \times (n+1)$ ) sem nenhum problema, mas de forma alguma para uma matriz ( $(m+1) \times n$ ); então no caso de estimativa de parâmetros cinéticos a matriz  $Pe$  tem duas dimensões:  $Pe$  ( [0-1], número de processos). Neste caso o valor da primeira dimensão é que define que tipo de dado está sendo armazenado, 0 (zero) indica que o valor armazenado é o tempo equivalente e 1 (um) a Temperatura ( $^{\circ}C$ ) equivalente de cada processo (referente a segunda dimensão de  $Pe$ ).

O EPM realiza a integração da Equação 1 para diversas Energias de Ativação (30 a 420 kJ/mol, com incrementos de 10 em 10 kJ/mol – Kyereme et al, 1999). A

Equação 1 trata-se da Equação de Arrhenius para cinética de primeira ordem com um valor conhecido de  $E_a$  e o eixo das abscissas deslocado em função de uma temperatura de referência arbitrária, com temperatura variável no tempo, sendo então gerada por uma função desenhada para realizar o cálculo da Equação de Arrhenius para esta situação (Arr.bas), e integrada por uma função baseada no algoritmo de integração de Simpson, gerando um valor  $G$  para cada Energia de Ativação. Após isso há um “loop”, dentro desta sub-rotina, para realizar regressão linear ponderada, como sugerido por Nunes e Swartzel (1990), e indiferente da temperatura de referência que tenha sido informada pelo usuário, nos cálculos internos desta sub-rotina é usado sempre  $121,1^\circ\text{C}$ .

$$G = \int_0^t k_{T_{ref}} \exp\left[\left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (1)$$

O peso da regressão ponderada é calculada por :

$$w = G^2 \quad (2)$$

O cálculo cinético realizado através do EPM é resultante da regressão da equação Arrhenius a partir dos valores dos binômios encontrados para vários processos, desde que sejam conhecidas as concentrações iniciais e finais de um composto termolábil. Deve ser ressaltado que o Método do Ponto Equivalente, conforme proposto por Swartzel – 1982, não calcula os parâmetros cinéticos diretamente, mas como é suposto que o binômio estabelecido pelo Ponto Equivalente seja único e independente da Energia de ativação para um processo não-isotérmico, seus valores ( $t_e \times T_e$ ) permitem que o cálculo cinético seja realizado da mesma forma como se fosse com um processo isotérmico, o valor de  $t_e$  (tempo equivalente) é usado para gerar o valor das constantes  $k$  que serão empregadas na regressão linear do

gráfico de Arrhenius, seguindo a Equação 3; portanto, a conclusão dos cálculos cinéticos quando baseados no EPM não se finaliza dentro da sub-rotina EqPoint.bas, requisitando um “loop” externo para gerar o vetor das constantes de reações e seus logaritmos naturais, para somente depois, chamar a sub-rotina de regressão linear do Alikinetic.exe para estimar os parâmetros cinéticos ( $E_a$ ,  $k_0$  ou  $k_{Tref}$ ).

$$k_e = \frac{\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)}{t_e} \quad (3)$$

### **Sub-rotina para estimar parâmetros cinéticos através do Método PEIE**

O método PEIE também é realizado em uma sub-rotina própria, que faz uso das mesmas funções para a Equação de Arrhenius e integração empregadas pela sub-rotina do EPM. Porém, requer mais dados de entrada: Energia de Ativação inicial, Vetor com as relações ( $N/N_0$ ) do fator termodegradável, Matriz de tempo dos processos, Matriz de Temperatura dos processos, nesta ordem. Os dois primeiros valores são com precisão dupla, e os valores de tempo e Temperatura de precisão simples assim como para o EPM. Este método requer pelo menos 3 processos para o cálculo dos parâmetros cinéticos com significado estatístico.

Diferente do EPM, o PEIE não pode ser aplicado a um único processo, e sua função é de fato a estimativa dos parâmetros cinéticos. Os procedimentos implementados foram os descritos por Welt et al. (1997 a e b). Cabe aqui ressaltar que este método não se vale da unicidade do ponto equivalente, usando os valores de tempo e Temperatura equivalentes apenas como dados para a regressão da Equação de Arrhenius de primeira ordem linearizada.

O PEIE também gera as linhas Ea-G, mas de forma diferente à do EPM. Agora, as interseções são calculadas (Exposições Isotérmicas Equivalentes – EIE) para cada par de processos, resultando em um binômio tempo x Temperatura Equivalentes (mas não considerado único) para cada EIE.

Obtido as EIE, a sub-rotina calcula as constantes de reações equivalentes e um novo valor de Ea para cada par de processos. Quando a diferença entre Energias de ativação de um passo com o valor desta para um mesmo processo em um passo anterior for  $\leq 1$  J/mol (Welt et al., 1997 b), finaliza-se as iterações do PEIE para encontrar a Energia de Ativação que representa cada par de processos. Com os valores dos inversos das Temperaturas equivalentes e o logaritmo natural das constantes de reações equivalentes desta última iteração, procede-se uma regressão linear de  $\ln(k_{eq}) \times 1/T_{eq}$  (Gráfico da equação de Arrhenius linearizada), para obter finalmente os parâmetros cinéticos do fator termodegradável, Ea e  $k_0$  ou  $k_{Tref}$ . No caso de ter sido informado uma  $T_{ref}$  qualquer, o gráfico linearizado de Arrhenius será de  $\ln(k_{eq}) \times (1/T_{eq}) - (1/T_{ref})$ , onde a interseção da reta com o eixo das ordenadas será o valor de  $\ln(k_{Tref})$ .

A sub-rotina do PEIE isoladamente retorna como saída apenas a Energia de ativação estimada e um vetor contendo as taxas de reações equivalentes para cada processo. Para validar a sub-rotina empregou-se os valores de destruição térmica de tiamina, e as funções de históricos térmicos publicados em Welt et al. (1997 a). Contudo, como há uma chamada da sub-rotina de regressão linear, e esta apenas tem variáveis globais, os valores da soma dos mínimos quadrados e o coeficiente de correlação também são informados no final destes cálculos.

### Sub-rotina para geração de perfil de Temperatura (Tempprofile.bas)

Uma das formas que o Alikinetic.exe emprega para a entrada do perfil térmico do produto é pelo fornecimento das condições operacionais do processo contínuo, considerando como verdadeira a equação exponencial de Deindoerfer e Humphrey (1959), apresentada na Equação 4, e as simplificações de Swartzel(1986) para estimar o expoente J desta equação (Equação 5).

$$T_t = T_{(H,C)} \left[ 1 + \frac{T_o - T_{(H,C)}}{T_{(H,C)}} e^{-Jt} \right] \quad (4)$$

A primeira etapa desta sub-rotina é rastrear que seções foram de fato usadas, isto ocorre com um “loop” que percorre o vetor de tempo de residência não acumulado, e quando encontra um valor neste vetor sendo **0 (zero)**, os demais dados referentes a esta seção são ignorados. Obtido os valores de tempo de residência não acumulados das seções usadas, calcula-se o valor “J” para cada seção, seguindo a equação 5.

$$J = - \frac{\left( \ln|T(t) - T_{H,C}| - \ln|T_0 - T_{H,C}| \right)}{t} \quad (5)$$

O valor de t para estes cálculos é o valor do tempo de residência não acumulado em cada seção, portanto, T(t) é a temperatura que o produto tem na saída da seção, e T<sub>0</sub> a temperatura do produto na entrada da seção. Adota-se o módulo das diferenças entre as temperaturas para simplificar a implementação computacional desta equação,

caso contrário, no resfriamento deveria haver um outro sinal negativo precedendo os parênteses das diferenças de temperaturas.

Desta forma a sub-rotina Tempprofile.bas tem todas as informações necessárias para gerar o perfil térmico. O intervalo de tempo para o cálculo das temperaturas foi fixado em 0,01 s, e para se obter o número de pontos em cada seção empregada multiplica-se o valor de seu tempo de residência por 100, com isso foi evitado erros de truncamento que poderiam ser oriundos de dividir o tempo de residência por 0,01 s. Contudo, faz-se imperativo que o tempo de residência seja informado em segundos e com **no máximo** duas casas decimais, pois não há como gerar um vetor com número de posições que não seja **INTEIRO**. Tanto os valores de tempo assim como os de temperatura (gerados em graus Celsius) são calculados como variáveis de precisão simples; porém, como se trata de um histórico térmico estimado, os valores de temperatura são gerados com **6 casas decimais** para minimizar possíveis erros de truncamento ou arredondamento. Toda vez que o vetor tempo atinge o valor de residência não acumulado de uma seção, a sub-rotina muda o valor do expoente J para o valor da seção seguinte, e continua a geração do perfil até se atingir o tempo de residência não acumulado desta seção.

Conforme mencionado anteriormente a manipulação de vetores dinâmicos no MS Visual Basic 6.0® é muito explorada ao longo deste programa, principalmente nesta sub-rotina, mas isto pode levar a uma demora na resposta do programa, pois dependendo do valor de tempo de residência, o número de cálculos para gerar o perfil, e de vezes que estes vetores serão redimensionados pode ser demasiado grande, exigindo até a dedicação exclusiva do processador. Outro ponto importante sobre vetores dinâmicos, é que seu número máximo de posições é dependente da memória RAM do computador, portanto, caso seja gerado um vetor dinâmico que excede a

capacidade do computador, o Alikinetic.exe gera um alerta e direciona o usuário a uma documentação com sugestões para contornar este problema.

Após todos estes cálculos, os vetores de tempo e temperatura já estão disponíveis na memória do computador para os cálculos que necessitem deles, e é gerado um ou mais arquivos (caso esteja realizando estimativa cinética), no formato **texto (.txt) separados por caractere de tabulação (Tab), em duas colunas, sem linha nula alguma inclusive no final do arquivo, isto é, o fim do arquivo encontra-se nos últimos valores calculados**; contendo estes valores que perfazem um ou mais históricos térmicos. Caso o ALIKINETIC.EXE esteja apenas calculando o ponto equivalente de um único processo, o nome do arquivo automaticamente será “perfil.txt”, e todos os arquivos são armazenados no diretório de execução do ALIKINETIC.EXE.

### **Sub-rotina de regressão linear**

Trata-se de uma sub-rotina de mínimos quadrados lineares, implementados segundo descrito por Cunha (2000). Esta sub-rotina também realiza o cálculo do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) conforme é descrito em Press et al. (1990).

### **Funções para o cálculo da Equação de Arrhenius para uma determinada Energia de Ativação**

O programa Alikinetic.exe tem duas funções para o cálculo de G. Por limitação de como as funções são declaradas e chamadas, não permitindo a omissão de dados de entrada, isto é, se a função tiver 5 dados de entrada e 2 saída, sua chamada também deverá obrigatoriamente ter um conjunto de variáveis desta maneira, 5

variáveis fornecendo valores de entrada e 2 recebendo os valores de saída. A função Arr0.bas, que não usa  $T_{ref}$ , emprega a equação 6, enquanto que a função Arr.bas, onde é informado um valor de  $T_{ref}$ , emprega a equação 1.

$$G = \int_0^t k_{T_{ref}} \exp\left[\left(\frac{-Ea}{R \times T(t)}\right)\right] dt \quad (6)$$

O tempo nestas integrações é o valor total do processo que irá gerar a função G, isto é, o somatório de todos os tempos de residências não acumulados.

### **Cálculo da Letalidade**

O ALIKINETIC.EXE, através de um módulo independente, calcula a letalidade integrada, tendo com dados de entrada os valores de D e z do composto a ser avaliado e o(s) perfil(s) térmico(s) e uma Temperatura de referência, seguindo a equação 7 abaixo

$$F_p = \int 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{z}\right)} dt \quad (7)$$

O cálculo desta integral é realizado pela fórmula de Simpson.

### **Interface do programa Alikinetic.exe**

Conforme mencionado antes, o Alikinetic.exe é um programa para ambiente MS-Windows® que utiliza janelas para interagir com o usuário. A seguir serão descritas as funções e usos de cada janela do Alikinetic.exe. Todos botões que compõem as diversas janelas deste programa também permitem que o usuário acesse suas

funcionalidades pressionando a tecla “Alt” + a letra sublinhada em sua legenda, assim como em outros programas para Windows.

### **Janela Inicial**

A primeira janela do Alikinetic.exe é um menu das possíveis tarefas que o programa realiza, as quais são (do canto superior esquerdo para o canto inferior direito da Figura 1): Calcular apenas o Ponto Equivalente, Estimar parâmetros cinéticos, Estimar Concentração Remanescente e Calcular a Letalidade.

**Erro! Vínculo não válido.**

Figura 1 – Tela inicial do Alikinetic.exe

### **Janela para estimar apenas o ponto equivalente ( $t_e$ x $T_e$ )**

O EPM (Equivalent Point Method) pode ser aplicado a um único histórico térmico (tempo x temperatura) para se estimar o Ponto Equivalente Isotérmico do processo representado por este histórico. Isto pode ser realizado de duas formas, importando **um arquivo de texto com duas colunas separadas por caractere de tabulação (Tab)**, a primeira coluna deve conter os valores do tempo do processo em segundos, e a segunda coluna de temperatura em graus Celsius, ou pela geração do perfil térmico determinado pela equação 4, esta tarefa é realizada pela sub-rotina Tempprofile.bas. Cada uma destas tarefas pode ser selecionada na janela para estimativa do Ponto Equivalente como mostrado na Figura 2.

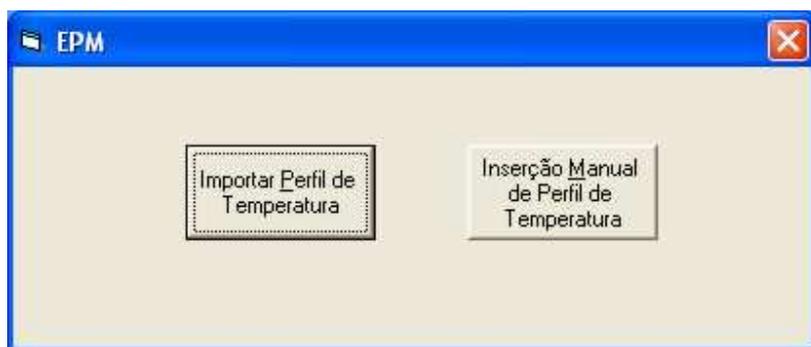


Figura 2 – Janela para optar por importação ou geração do perfil pela sub-rotina Tempprofile.bas (Inserção Manual)

### **Janela de Inserção Manual de Perfil de Temperatura**

Ao se optar pela inserção manual de perfil de temperatura, uma caixa de diálogo, questionando quantos pontos intermediários serão usados, irá surgir (Figura 3). Entende-se por pontos intermediários de leitura aqui, pontos entre a saída do aquecedor final e da retenção.

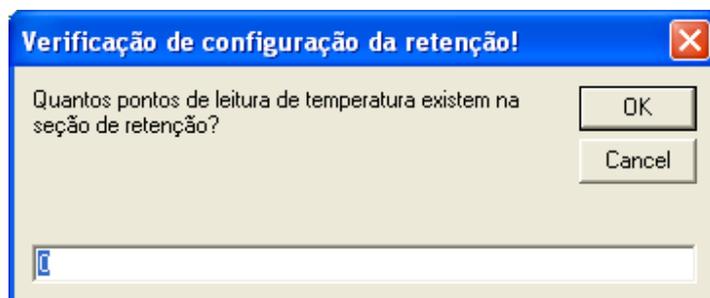


Figura 3 – Caixa de diálogo questionando quantidade de pontos adicionais de coleta de temperatura entre a saída do aquecedor final e da retenção.

Informado o número de pontos intermediários, será apresentada uma das janelas abaixo (Figuras 4 e 5). Nestas janelas os dados de temperaturas deverão ser fornecidos em graus Celsius, e os valores de tempo de residência em cada seção, isto é, tempo de residência não acumulado, em segundo com até duas casas decimais.

Esta observação das casas decimais em relação aos tempos de residências deve-se a forma como foi implementada da sub-rotina Tempprofile.bas.

Seção	Temperatura (°C)	Temperatura da Utilidade (°C)	Tempo de residência (s)
Produto			
Pré-aquecedor			
Aquecedor			
Retenção			
Resfriamento			

Proceder cálculos      Reiniciar o programa

Figura 4 – Janela para inserção das condições operacionais para um único processo

Seção	Temperatura (°C)	Temperatura da Utilidade (°C)	Tempo de residência (s)
Produto			
Pré-aquecedor			
Aquecedor			
Retenção			
Resfriamento			

Entrar com dados do próximo processo

Figura 5 – Janela para inserção das condições operacionais para diversos processos

A figura 4 é a janela que surge no momento do cálculo de apenas um único Ponto Equivalente. A figura 5, por sua vez, representa a primeira janela que surge quando serão fornecidas as condições operacionais de vários processos (note que no título desta janela está escrito “, Processo A”) para gerar seus respectivos históricos nos procedimentos de estimativa cinética. Ao se chegar no último processo que será empregado nos cálculos cinéticos o botão “Entrar com dados do próximo processo” desaparece e surge o botão “Concluir” (Figura 6). Podem ser inseridos dados de até 26 processos.

Seção	Temperatura (°C)	Temperatura da Utilidade (°C)	Tempo de residência (s)
Produto			
Pré-aquecedor			
Aquecedor			
Retenção			
Resfriamento			

Concluir

Figura 6 – Exemplo de janela de entrada de último processo para estimativa cinética.

O Alikinetic.exe permite que sejam gerados perfis de temperaturas por seções, isto é. sem que se empregue todas as seções da unidade de processo contínuo. Para isto basta digitar o valor **0**(zero) no tempo de residência correspondente às seções não

empregadas, **porém nenhum campo desta tela pode permanecer em branco**, caso isso ocorra, será gerado um alerta de erro de discordância de tipo de dados. A Figura 7 apresenta a entrada de dados para um produto que apenas percorreu o pré-aquecedor.

Seção	Temperatura (°C)	Temperatura da Utilidade (°C)	Tempo de residência (s)
Produto	25		
Pré-aquecedor	92,42	94,60	31,30
Aquecedor	102,82	106,42	0
Retenção	102,30	97,82	0
Resfriamento	20,86	12	0

Concluir

Figura 7 – Exemplo de entrada de dados operacionais para um produto que apenas percorreu o pré-aquecedor

Além desta forma de entrada de dados para o perfil térmico, há também a importação de arquivos textos (.txt). O formato adotado do arquivo texto a ser importado pelo Alikinetic.exe é de **duas colunas separado por caractere de tabulação (Tab)**, **deve-se tomar muito cuidado para que não haja linhas nulas em parte alguma deste arquivo para que não ocorra erros nos cálculos**. A interface de importação trata-se de uma caixa de diálogo para abertura de arquivos padrão em ambiente Windows, porém quando se está estimando dados cinéticos, esta caixa de diálogo permite a seleção múltipla de arquivos.

Os perfis térmicos, sendo importados ou inseridos através da janelas descritas acima, são sempre os últimos valores a serem introduzidos antes de se iniciar qualquer

cálculo. Adotou-se este procedimento, pois a entrada de dados de concentrações remanescentes ou da população de sobrevivente requer menos cálculos, é mais simples, e comum a todas as situações nos cálculos cinéticos (importando o perfil ou inserindo-o) como será visto a seguir.

### **Estimando parâmetros cinéticos**

A seguir é descrito o procedimento para estimar os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius para reações de 1ª ordem de produtos termosensíveis. Na tela inicial do programa Alikinetic.exe deve-se clicar no botão “Estimar parâmetros cinéticos”, feito isso, surge a caixa de diálogo perguntando quantos processos serão usados Figura 8.

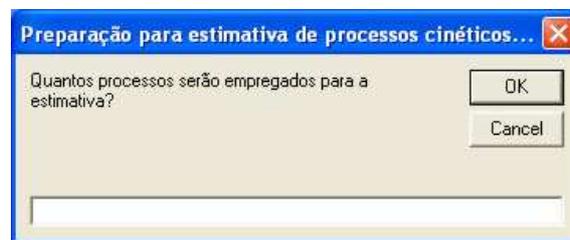


Figura 8 – Caixa de diálogo requisitando números de processos a serem empregados.

O número mínimo de processos a serem empregados é 3, caso seja informado um valor inferior, o ALIKINETIC.EXE, apresenta um alerta e se reinicia. Caso contrário, segue uma mensagem informando que os processos serão nomeados automaticamente com letras, e então, surge a janela de entrada de dados de concentrações remanescentes ou população de sobreviventes (Figura 9).

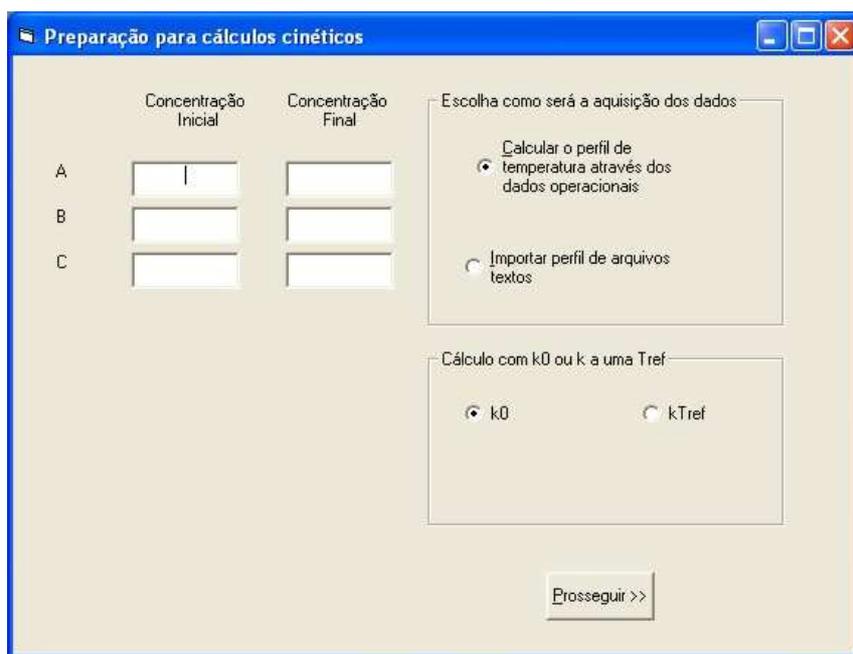


Figura 9 – Janela para entrada dos dados de concentrações remanescentes ou população de sobreviventes, seleção da forma de entrada de perfil térmico, e a forma como será gerado o eixo das ordenadas da equação de Arrhenius com deslocamento em função de uma  $T_{ref}$  ( $k_{Tref}$ ) ou não ( $k_0$ ).

Esta janela é a parte crucial do funcionamento do Alikinetic.exe no que se refere aos cálculos cinéticos. Aqui serão informados os valores da concentração inicial e final do componente em estudo que foi degradado pelo calor em cada processo, a forma como será fornecido os perfis térmicos (vide seção Tempprofile.bas para maiores detalhes), e se o cálculo da regressão da equação linearizada de Arrhenius de 1ª Ordem irá fornecerá o valor da constante de reação a uma temperatura de referência a ser estipulada ( $k_{Tref}$ ) ou o fator pré-exponencial de Arrhenius ( $k_0$ ); isto é, determina-se se o eixo das ordenadas será ou não deslocado em função de um Temperatura de referência qualquer. Na Figura 9, aparece apenas 3 linhas para entrada de valores de concentrações, porém caso haja mais a janela se ajusta automaticamente para

comportar um maior número de processos, sendo o limite de 26 processos (número de letras do alfabeto latino). Não há necessidade alguma de que todos os processos que sejam empregados para os cálculos de cinética apresentem a mesma concentração inicial, mas de forma alguma podem ser usadas situações onde não houve concentração remanescente ou não tenha ocorrido destruição alguma do fator em estudo. Contudo, a ordem em que os valores de concentrações forem inseridos, deve coincidir com a ordem dos perfis térmicos, por isso, há duas recomendações:

III. Caso os perfis sejam inseridos por digitação, **o primeiro processo deve ser sempre o de maior impacto térmico**. Esta condição é primordial para os cálculos do PEIE;

IV. Se os perfis forem importados, antes de estimar os parâmetros cinéticos, **deverão ser renomeados alfa-numericamente, para que a ordem seja sempre decrescente em relação ao efeito térmico**. Infelizmente, não é possível a importação de vários arquivos em ordem aleatória.

A forma como os valores são inseridos nas células desta janela é bastante flexível, pode ser usado o formato de notação científica (X,XXXe+/-YY, X,XXXE+/-YY) ou valores numéricos. Nas Figuras 10 e 11 são apresentados exemplos de preenchimentos da janela apresentada na Figura 9.

	Concentração Inicial	Concentração Final
A	1,123e3	0,5
B	1,123e3	1
C	1,123e3	7,0e2

Escolha como será a aquisição dos dados:

Calcular o perfil de temperatura através dos dados operacionais

Importar perfil de arquivos textos

Cálculo com  $k_0$  ou  $k$  a uma  $T_{ref}$ :

$k_0$         $k_{Tref}$

Prosseguir >>

Figura 10 – Preenchimento com os diferentes formatos numéricos, selecionando inserção manual de perfis térmicos e cálculo do fator pré-exponencial ( $k_0$ ).

	Concentração Inicial	Concentração Final
A	1,123e3	0,5
B	1,123e3	1
C	1,123e3	7,0e2

Escolha como será a aquisição dos dados:

Calcular o perfil de temperatura através dos dados operacionais

Importar perfil de arquivos textos

Cálculo com  $k_0$  ou  $k$  a uma  $T_{ref}$ :

$k_0$         $k_{Tref}$

Temperatura de referência (°C): 98

Prosseguir >>

Figura 11 – Preenchimento com os diferentes formatos numéricos, selecionando importação de perfis térmicos e cálculo da constante de reação a uma temperatura de referência a ser estipulada ( $k_{Tref}$ ).

A Figura 11 apresenta uma célula adicional que não aparece na Figura 10, a célula onde deve ser informada a Temperatura de referência (em graus Celsius) a ser empregada nos cálculos. Foi adotada esta estratégia de requisitar uma temperatura de referência para tornar o ALIKINEITC.EXE mais flexível, caso a Temperatura de referência seja diferente de 121,1°C.

Caso o usuário opte pelo “Calcular o perfil de temperatura através das condições operacionais”, o Alikinetic.exe antes de abrir a primeira janela de inserção de dados apresentará uma caixa de diálogo requisitando o nome do experimento Figura(12).

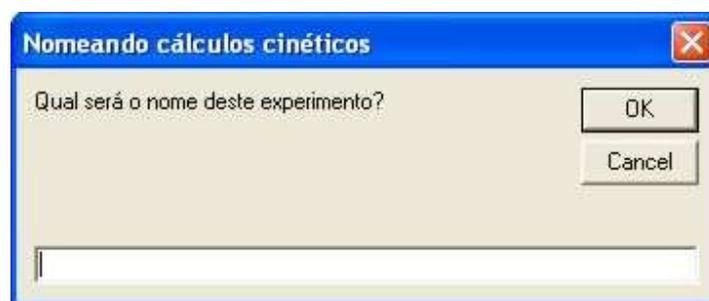


Figura 12 – Caixa de pergunta para nomear experimentos cinéticos

Os nomes dos arquivos que armazenarão os perfis empregados em um cálculo cinético com a inserção por digitação dos perfis de temperaturas será composto pelo nome do experimento, adicionado da letra que se encontra após a palavra “Processo” no título da janela na Figura 5; por exemplo: caso o experimento seja nomeado de “Laranja98”, então o perfil do “Processo A” será armazenado em “Laranja98A.txt”, e assim por diante.

### **Janelas de apresentação dos resultados dos parâmetros cinéticos**

Inserido os dados de remanescentes, os perfis térmicos, selecionado o parâmetro  $k_0$  ou  $k_{Tref}$  a ser calculado, o ALIKINETIC.EXE inicia então os cálculos

usando as sub-rotinas necessárias. Se for optada a inserção por digitação dos dados operacionais, os resultados serão apresentados numa janela como a que aparece na Figura 13.

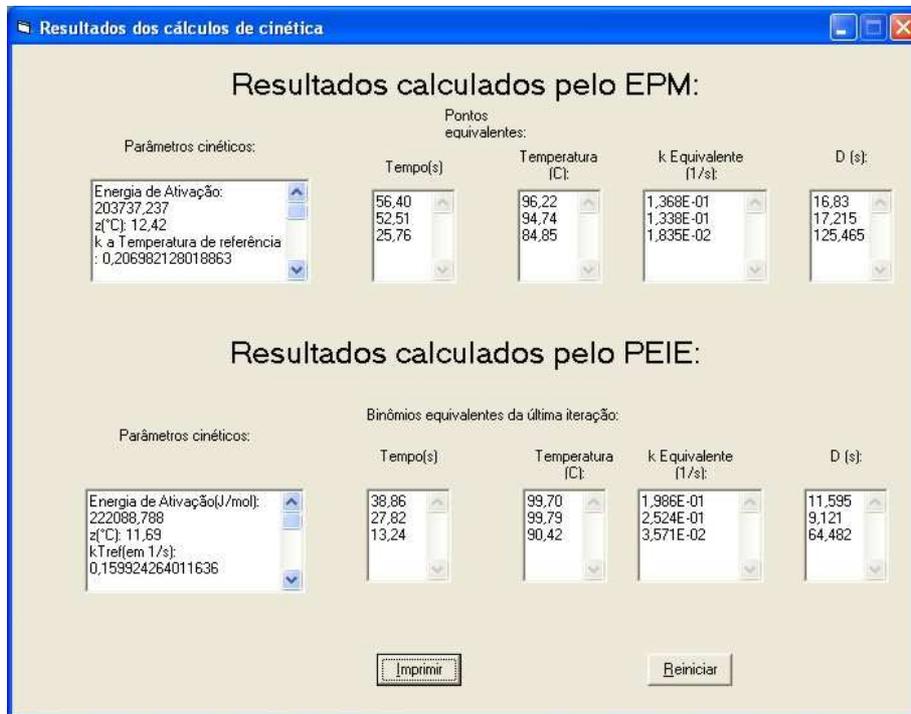


Figura 13 – Apresentação dos resultados finais do Alikinetic.exe quando se insere manualmente os perfis térmicos.

A apresentação dos resultados quando se importa os perfis não é muito diferente, porém, antes de se iniciar os cálculos o Alikinetic.exe, neste caso, permite ao usuário verificar se selecionou os arquivos corretos, e se as proporções das concentrações remanescentes em função da concentração inicial estão associados aos arquivos devidos (Figura 14). Após a execução dos cálculos, os resultados são apresentados nesta mesma janela (Figura 15).

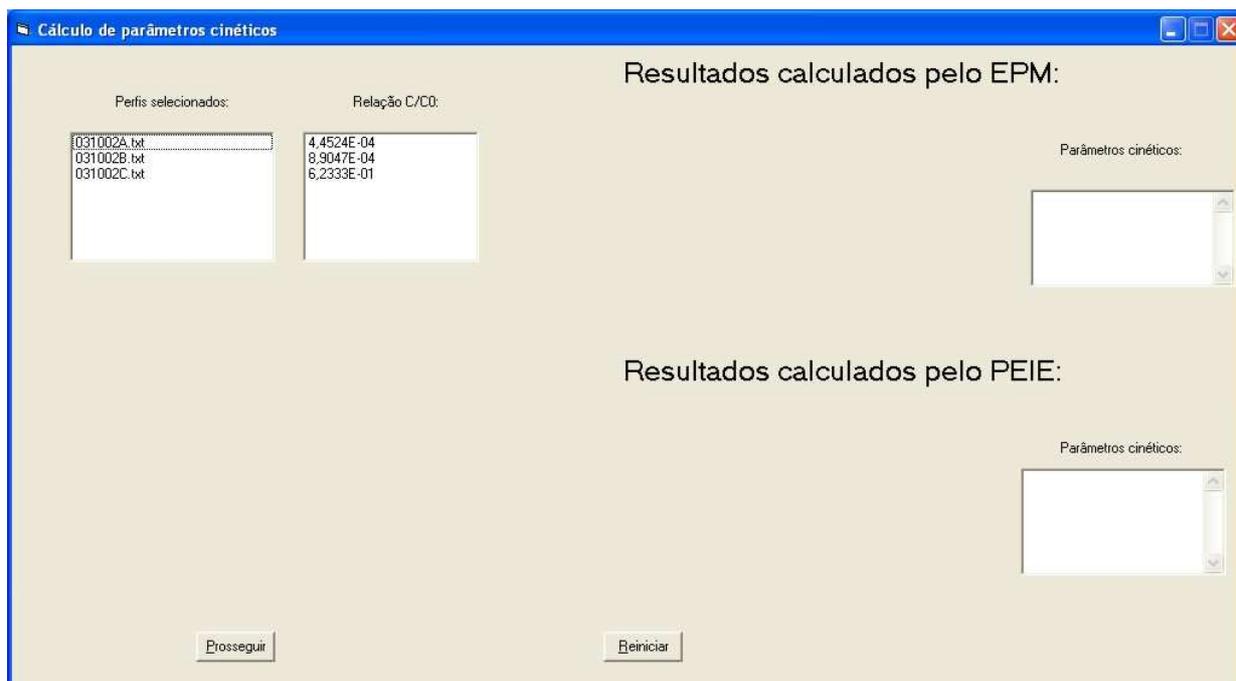


Figura 14 – Janela de apresentação dos resultados do Alikinetic.exe, antes dos cálculos serem realizados.

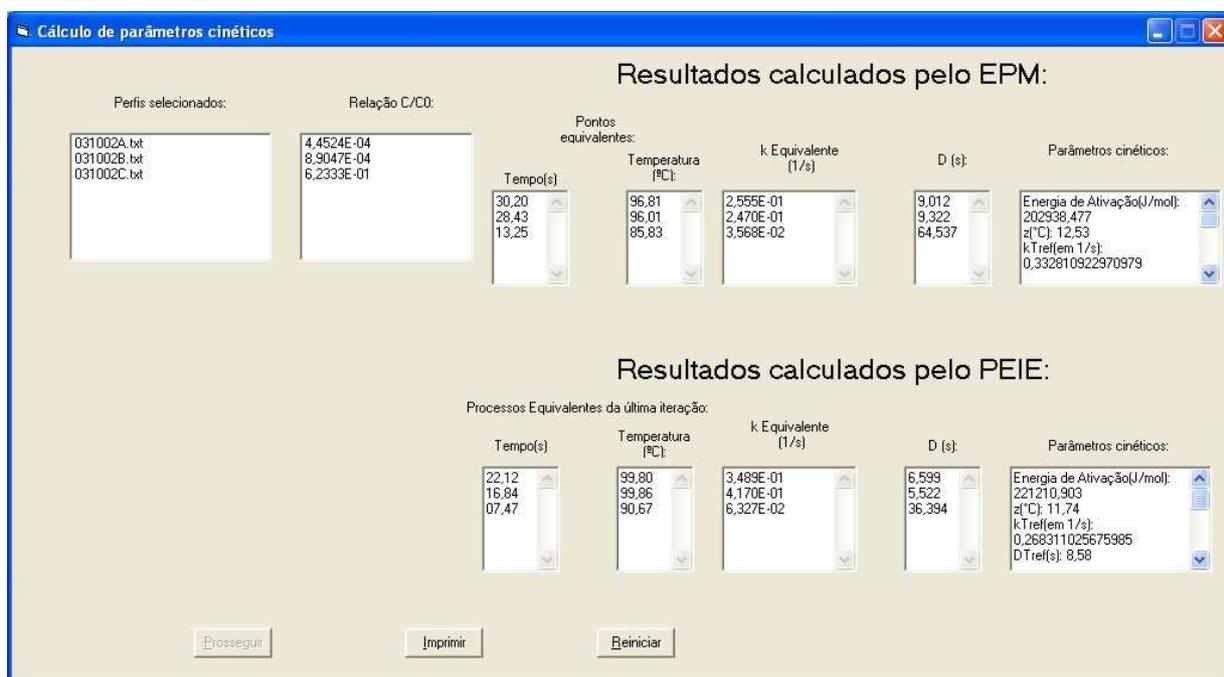


Figura 15 – Janela de apresentação dos resultados do Alikinetic.exe, após os cálculos serem realizados.

Tanto na Figura 13 quanto na 15, as células que contém os resultados apresentam barras de rolagem, se estas estiverem ativadas (coloração nítida), significa que há mais informação nelas, e estas barras permitem ao usuário rolar o texto apresentado nas células para recuperar tais informações; na Figura 15 há uma outra alteração em relação à Figura 14, o botão “Prosseguir” tornou-se inativo (letras com cores apagadas), isto é, ele não tem mais funcionalidade, pois deste ponto deve-se reiniciar o programa, ou imprimir os resultados.

Antes de imprimir os resultados o ALIKINETIC.EXE apresenta uma prévia da impressão (Figura 16). Ao pressionar o botão “Ok”, aparece a tela de configuração da impressora, permitindo ao usuário ajustar a impressora antes de imprimir.

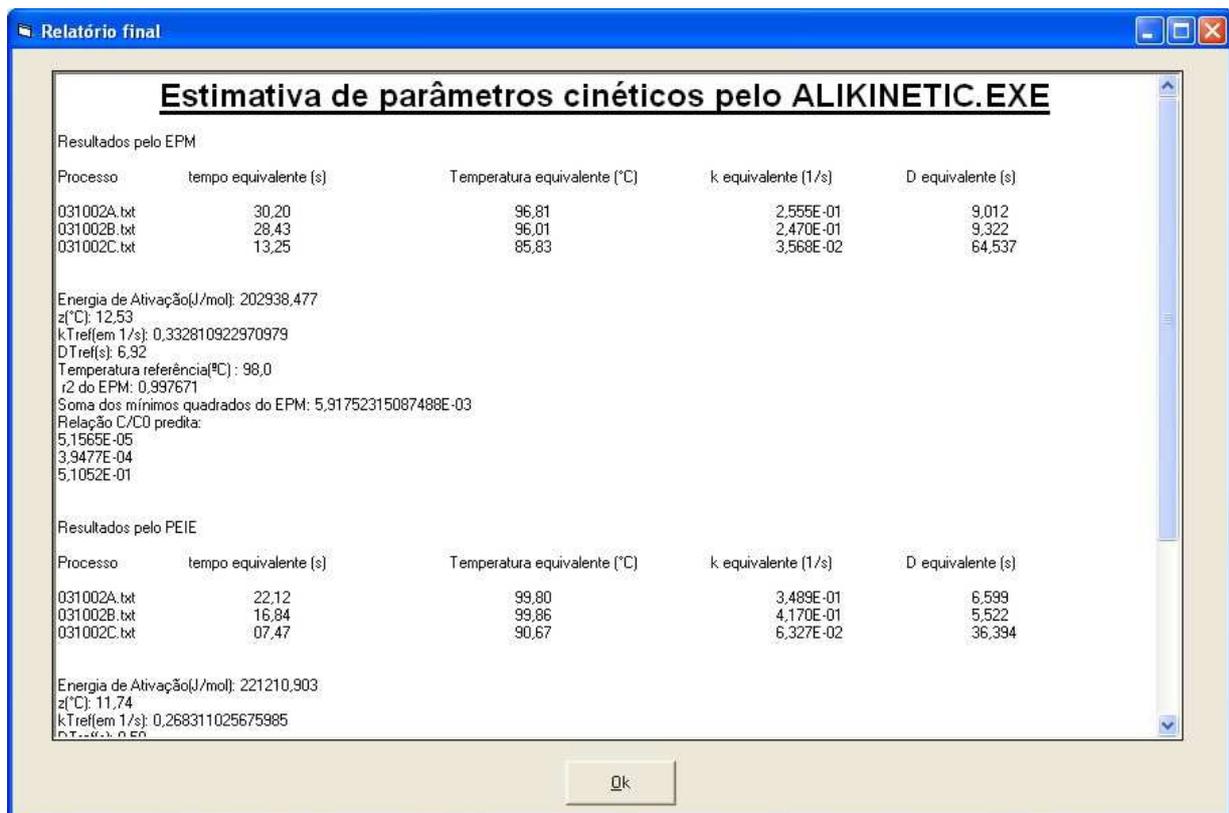


Figura 16 – Prévia do relatório de impressão do Alikinetic.exe

## Janelas para estimar a concentração remanescente de um fator termodegradável

Ao clicar no botão “Estimar Concentração Remanescente” na Figura 1, o ALIKINETIC.EXE é direcionado para os cálculos de predição da quantidade restante do fator após um (ou mais) processos térmicos. O primeiro passo é selecionar se os parâmetros a serem informados serão os do modelo de Arrhenius de 1ª ordem, ou de Bigelow (D e z), conforme se observa na Figura 17.

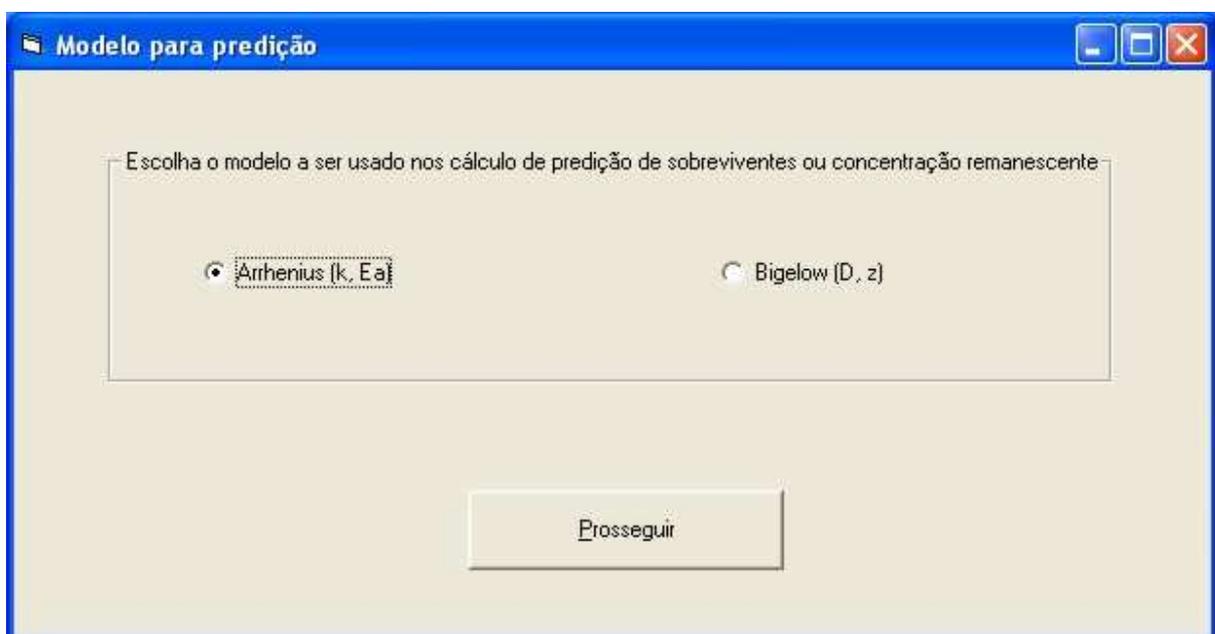


Figura 17 – Janela de seleção do modelo para ser utilizado nos cálculos de predições de sobreviventes ou concentração remanescente.

Sendo selecionada a opção do modelo de Arrhenius, o programa abre a janela para entrada dos dados deste modelo (Figuras 18 e 19), podendo ser selecionada ou não se o valor de k foi calculado a uma temperatura de referência. Os cálculos aqui realizados partem do princípio que a cinética do fator termodegradável seja de 1ª ordem, pois se efetua uma integração da equação de sobreviventes baseada em

cinética de primeira ordem, representada pela Equação 8 quando a cinética é empregada o fator pré-exponencial, e na Equação 9 quando se utiliza um  $k_{Tref}$  nos cálculos da taxa de reação. A integração é realizada seguindo a regra de Simpson, sendo o valor de  $t$  (tempo) o valor acumulado na última posição do vetor tempo que compõe o histórico térmico do processo.

$$N = N_0 \int_0^t k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT(t)}\right) dt \quad (8)$$

$$N = N_0 \int_0^t k_{Tref} \exp\left[\left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (9)$$

Figura 18 – Janela para inserção de parâmetros cinéticos ( $Ea$ ,  $k_0$ ) para predição da concentração remanescente de um fator termolábil.

**Erro! Vínculo não válido.**

Figura 19 – Janela para inserção de parâmetros cinéticos ( $Ea$ ,  $k_{Tref}$ ) para predição da concentração remanescente de um fator termolábil.

Novamente a célula para informar a temperatura de referência aparece somente, quando é selecionada a opção  $k_{Tref}$ . Os resultados destes cálculos são apresentados de

duas formas: em uma caixa de diálogo padrão, quando se analisa apenas um processo, e uma janela auxiliar, quando são analisados mais de um processo (Figura 20).



Figura 20 – Janela de apresentação dos resultados da predição de concentração remanescente em 4 (quatro) processos realizadas pelo Alikineitc.exe.

Entre a finalização da entrada de dados por estas janelas apresentadas até aqui, e o surgimento das janelas com os resultados, é que são realizados todos os cálculos cinéticos e de regressão embutidos no Alikinetic.exe.

Há também a possibilidade de se utilizar os valores D e z (modelo de Bigelow) para realizar predições de sobreviventes, para isso basta selecionar na janela de seleção de modelo o modelo de Bigelow, que fará com que o Alikinetic.exe abra a janela exposta na Figura 21. Os cálculos realizados nesta etapa do programa seguem a equação 10, sendo que a integração é realizado pela fórmula de Simpson.

$$N = \frac{N_0}{10^{\left( \int_0^t \frac{10^{\left( \frac{T - T_{ref}}{z} \right)} dt}{D} \right)}} \quad (10)$$

Figura 21 – Janela para inserção de parâmetros do modelo de Bigelow para a predição de sobreviventes ou concentração remanescente.

### **Janela para estimar a Letalidade integrada de um processo**

O Alikinetic.exe também calcula a Letalidade integrada de um processo. Esta tarefa inicia-se ao clicar o botão “Calcular a Letalidade”, seguido de uma caixa de diálogo padrão para selecionar um (ou mais) arquivo(s) que contenha(m) os valores (tempo x Temperatura) que compõem seu perfil térmico, no formato de arquivo texto (.txt) separado por caracteres de tabulação (Tab).

Selecionado os arquivos, surge uma janela (Figura 22) que requisitará do usuário os valores de  $z$  e Temperatura de referência (ambos em graus Celsius) que serão usados no cálculo segundo a equação 10.

**Erro! Vínculo não válido.**

Figura 22 – Janela para inserção dos valores de  $z$  e Temperatura de referência para os cálculos de letalidade integrada.

Inserido os valores de  $z$  e  $T_{ref}$ , o Alikinetic.exe realiza a integração da equação 18 por Simpson, retornando na caixa de texto localizada abaixo da legenda “Letalidade (s a Tref)”, o valor da Letalidade integrada correspondente a cada processo utilizado (Figura 23).

**Erro! Vínculo não válido.**

Figura 23 – Apresentação dos resultados do cálculo da Letalidade Integrada pelo Alikinetic.exe

O botão “Calcular” torna-se inativo (coloração não nítida), e caso houvesse um número maior de resultados que não coubesse na caixa de texto onde aparece as resposta, a barra de rolagem se tornaria ativa, permitindo obter os dados que estariam mais abaixo nesta caixa de texto. O local onde aparece os processo não tem barra de rolagem, pois se trata uma caixa de listagem, a qual automaticamente adiciona uma barra de rolagem vertical se necessário.

### **Sugestão**

Os parâmetros calculados pelo programa Alikinetic são baseados no modelo de Arrhenius ( $E_a$ ,  $k_0$  ou  $k_{ref}$ ), porém, estes podem ser convertidos para valores de  $D$  e  $z$  do modelo de Bigelow. A Eq. 11 traz a relação que converte o valor de  $k$  em  $D$ , e o valor  $z$  pode ser obtido pela equação de Ramaswany et al.(1989):

$$D_T = \frac{\ln(10)}{k_T}$$

$$z = \frac{\ln(10) \times R \times T_{\min} \times T_{\max}}{Ea} \quad (12)$$

As temperaturas  $T_{\min}$  e  $T_{\max}$  são a mínima e máxima temperatura empregadas nos cálculo para se encontrar o valor de  $Ea$  em Kelvin.

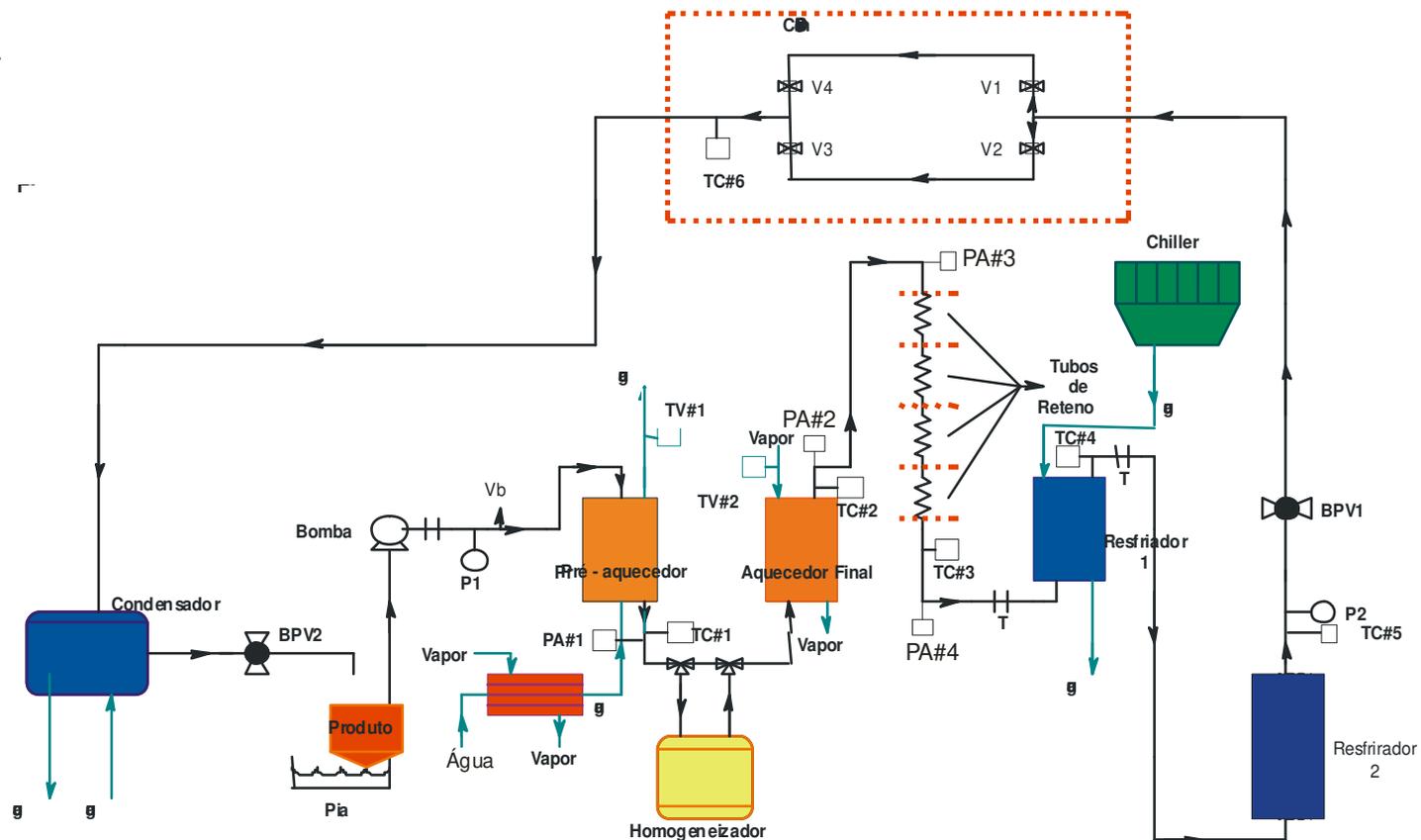
**Anexo 3:**

**Fluxograma da  
Unidade Piloto de  
Esterilização  
Contínua**

## Fluxograma da Unidade Asséptica MicroThermics (Gressoni Jr., I – comunicação pessoal, 2002)

### Legenda

- PA: Porta Asséptica
- TC: Termopar
- BPV: Válvula de contra-pressão
- #n: Numeração da porta asséptica



# **Anexo 4:**

## **Meios de cultura**

## Meio K:

Componente	Quantidade
Peptona	5 g
Glicose	1 g
Extrato de levedura	2,5 g
Tween-80	1 g
Agar	15 g
Água destilada	1,0 l

O meio foi esterilizado a 121°C por 15 minutos e o pH ajustado para 3,7 com ácido málico 25% esterilizado por filtração, o qual é adicionado apenas no momento de uso.

## Meio AAM (*Alicyclobacillus acidocaldarius* Médium – Yamassaki et. al 1996) :

Componente	Quantidade
MnCl <sub>2</sub> 4 H <sub>2</sub> O	0,5 g
Extrato de levedura	1,0 g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 g
MgSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	0,5 g
Ca Cl <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O	0,25 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,60 g
glicose	1,0 g
Água destilada	1,0 l
Agar	15 g

O pH deve ser ajustado a 4,0

### Preparo :

Dissolve-se a quantidade total de Agar em 500 ml de Água destilada (Parte A), e os demais componentes em outros 500 ml de Água destilada (Parte B). O pH do meio é ajustado apenas na Parte B por adição de ácido sulfúrico a 1 N. Esteriliza ambas as partes separadamente, e as mistura no momento de uso