



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

AVALIAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS NA ESTIMATIVA
DA ESTABILIDADE DE FLOCOS DE MILHO EM
EMBALAGENS FLEXÍVEIS

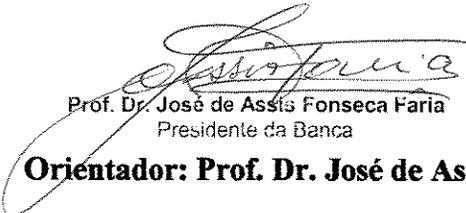
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Álvaro Barbosa Azanha** aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de março de 2003.

Campinas, 12 de março de 2003.

ÁLVARO BARBOSA AZANHA

Engenheiro de Alimentos


Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Presidente da Banca

Orientador: Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria

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

Campinas – Dezembro 2002

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	Az14a
V	EX
TOMBO BCI	54521
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/07/03
Nº CPD	

CM00189596-4

Sib id 300870

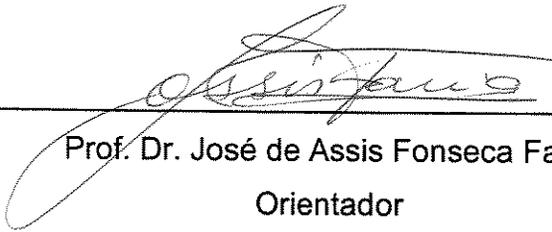
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

Az14a Azanha, Alvaro Barbosa
Avaliação de modelos matemáticos na estimativa da
estabilidade de flocos de milho em embalagens flexíveis / Alvaro
Barbosa Azanha – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: José de Assis Fonseca Faria
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

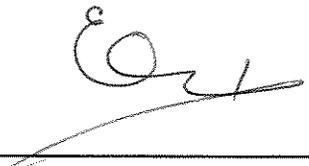
1.Flocos de milho. 2.Métodos de simulação. 3.Modelos
matemáticos. I.Faria, José de Assis Fonseca. II.Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos
Membro



Prof. Dr. Enrique Ortega
Membro



Profa. Dra. Fernanda Paula Collares
Membro

2008.5.2014

*Sucesso é...
conhecer o propósito de sua vida,
crescer para alcançar seu potencial máximo,
e lançar sementes que beneficiem outros.*

John C. Maxwell.

*Dedico este trabalho à minha querida filha Raíssa,
pela paciência e compreensão
nas muitas horas de ausência e sacrifícios.*

Agradecimentos

A Deus pela Sua Soberania, Bondade e Luz no meu caminho.

Ao Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria, pela orientação dedicada e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos, pelas discussões técnicas e observações oportunas.

Ao Sr. Paulo Eduardo Cabral, pelo apoio e possibilidade de dedicar o tempo necessário aos estudos.

Ao Prof. Dr. Ruben Hernandez (*in memoriam*), da School of Packaging – Michigan State University, pelo suporte técnico e confiança.

A Alice Kimie, técnica do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pelo ajuda na condução das análises laboratoriais.

Aos meus colegas José Quaresma, Renato Larocca e Camille Kaufmann, pelo apoio e colaboração.

Aos meus irmãos na fé Adriana, André, Antonio Carlos, Carlinhos, Giuliano, Paulinho, Raquel e Sidnei pela compreensão, paciência e suporte.

Aos colegas que participaram das análises sensoriais, em especial a Patrícia Matsunaga, pela coordenação das análises e também Maria Teresa, Flávia, Heloisa, Juliana e Cláudia.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	v
RESUMO.....	vi
SUMMARY.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Cereais Matinais	4
2.1.1. Definições e características.....	4
2.1.2. Principais mecanismos de alteração.....	7
2.2. Estabilidade.....	10
2.2.1. Definições	10
2.2.2. Atividade de água	12
2.2.3. Valores críticos de atividade de água	16
2.3. Isotermas de sorção	18
2.3.1. Definições	18
2.3.2. Ajustes matemáticos das isotermas.....	20
2.3.2.1 Equação BET.....	22
2.3.2.2 Equação GAB.....	23
2.4. Sistemas de Embalagem.....	25
2.5. Permeabilidade ao vapor de água.....	28
2.6. Estimativa da vida útil.....	31
2.6.1 Testes de estocagem.....	31
2.6.2 Testes acelerados.....	32
2.6.3 Estimulação por Simulação por modelos matemáticos.....	33
2.6.3.1 Modelo linear.....	37
2.6.3.2 Modelo do ponto médio.....	38
2.6.3.3 Modelo do intervalo logaritmo.....	40

3	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1.	Materiais.....	41
3.1.1.	Flocos de milho.....	41
3.1.2.	Embalagens para os testes.....	42
3.1.3.	Instrumentos e equipamentos utilizados.....	42
3.2.	Métodos.....	43
3.2.1.	Caracterização dos flocos de milho.....	43
3.2.1.1	Determinação da umidade inicial.....	43
3.2.1.2	Determinação da isoterma de sorção.....	43
3.2.1.3	Ajustes da isoterma.....	45
3.2.2.	Caracterização das embalagens.....	46
3.2.2.1	Determinação das dimensões das embalagens.....	46
3.2.2.2	Determinação das taxas de permeabilidades ao vapor de água.....	46
3.2.2.3	Determinação das constantes de permeabilidade.....	48
3.2.3.	Avaliação sensorial da textura.....	49
3.2.4.	Avaliação da textura em texturômetro.....	50
3.2.5.	Estudo experimental de estabilidade do produto.....	51
3.2.6.	Estimativa do ganho de umidade por modelos matemáticos.....	53
3.2.6.1.	Modelo Linear.....	54
3.2.6.2.	Modelo Ponto Médio.....	54
3.2.6.3.	Modelo Intervalo Logaritmo.....	54
4.	RESULTADOS	
4.1.	Caracterização do Produto.....	55
4.1.1	Determinação da umidade inicial.....	55
4.1.2	Determinação da isoterma de sorção de umidade.....	55
4.1.3	Determinação sensorial da umidade crítica.....	60
4.1.4	Determinação da Textura em texturômetro.....	62
4.2.	Caracterização da embalagem.....	65
4.2.1	Determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água.....	65
4.2.2	Determinação das espessuras dos materiais.....	66
4.2.3	Determinação das dimensões das embalagens.....	66
4.3.	Simulação por modelos matemáticos.....	67
4.3.1.	Curva de estabilidade do floco de milho.....	67
5.	CONCLUSÕES.....	74
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estratégias de análises de vida-de-prateleira em diferentes estágios do desenvolvimento de produtos.....	11
Figura 2	Diagrama da velocidade de transformações nos alimentos em função da atividade de água.....	13
Figura 3	Isoterma típica de adsorção de umidade de conteúdo de água <i>versus</i> a atividade de água (a_w) de cereais de milho.....	19
Figura 4	Ilustração dos dessecadores com soluções saturadas e flocos de milho para a determinação da isoterma.....	44
Figura 5	Amostra preparada para teste de estabilidade.....	52
Figura 6	Isoterma de sorção de flocos de milho com pontos experimentais à 23°C..	57
Figura 7	Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste pelo modelo GAB à 23°C.....	57
Figura 8	Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste Polinomial Cúbico à 23°C.....	58
Figura 9	Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste pelo modelo Linear à 23°C.....	58
Figura 10	Força de compressão dos flocos de milho em função da atividade de água.....	63
Figura 11	Número de picos (crocância) em função da atividade de água.....	63
Figura 12	Gráfico de ganho de umidade do produto experimental e simulado por modelos matemáticos a 23 °C e 75 % UR, em embalagem de PEAD de 20 μ m.....	69
Figura 13	Gráfico de ganho de umidade do produto experimental e simulado por modelos matemáticos a 23 °C e 75 % UR, em embalagem de PEAD de 40 μ m.....	70
Figura 14	Gráfico de ganho de umidade do produto experimental e simulado por modelos matemáticos a 23 °C e 75 % UR, em embalagem de PEAD de 50 μ m.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Equações para ajuste da isoterma de sorção.....	21
Tabela 2	Taxa de Permeabilidade ao vapor de água de filmes poliméricos simples	30
Tabela 3	Descrição das embalagens utilizadas no experimento de modelagem.....	42
Tabela 4	Valores estimados de umidade relativa das soluções salinas a 23°C.....	44
Tabela 5	Identificação das amostras para o teste de estabilidade.....	52
Tabela 6	Valores experimentais de umidade de equilíbrio (U_{eq}) em várias condições de umidade relativa.....	55
Tabela 7	Equações dos modelos de ajustes das isotermas de sorção de umidade de flocos de milho.....	56
Tabela 8	Valores calculados de umidade de equilíbrio (U_{eq}) em várias condições de Umidade Relativa.....	56
Tabela 9	Ganhos de umidade projetados e realizados para análise sensorial.....	60
Tabela 10	Notas médias de diferença e desvios padrão.....	61
Tabela 11	Características de textura instrumental de flocos de milho por atividade de água.....	62
Tabela 12	Valores de TPVA e Permeabilidade de cada embalagem a 23°C.....	65
Tabela 13	Comparativo dos modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 20 μm	67
Tabela 14	Comparativo dos modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 40 μm	68
Tabela 15	Comparativo dos modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 50 μm	68

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I	Ficha para avaliação sensorial - Teste de diferença do controle.....	86
ANEXO II	Histograma das notas de diferença de controle.....	87
ANEXO III	Box Plot das notas de diferença de controle.....	88
ANEXO IV	Gráficos de ganho de peso pelo tempo de estocagem.....	89
ANEXO V	Índice das abreviações dos materiais de embalagem.....	91

RESUMO

Este estudo avaliou a utilização de três modelos matemáticos (Linear, Ponto Médio e Intervalo Logaritmo) para estimar a vida útil durante a estocagem de flocos de milho em embalagens plásticas flexíveis. Para verificar a adequação dos modelos matemáticos, foram realizados alguns experimentos reais com o produto como subsidio para as devidas comparações. Para a caracterização do produto foram determinados a isoterma de adsorção e os teores de umidade inicial e crítica. Esta última foi obtida, utilizando-se um método sensorial (Diferença de Controle) e um método instrumental. Para os ajustes das isotermas foram utilizados os modelos linear, polinomial cúbico e GAB. Foram determinadas as taxas de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) das embalagens, as quais foram utilizadas nas simulações matemáticas. O modelo GAB foi o que apresentou melhor ajuste pelo valor de RMS (valor médio quadrático relativo). Dentre os modelos matemáticos estudados, o do Ponto Médio e o do Intervalo Logaritmo foram os que apresentaram uma melhor aproximação do modelo experimental real, com erro entre 4 a 6 %. A validação destes modelos para estimar a estabilidade de flocos de milho será muito valiosa para a indústria, pois se torna uma ferramenta importante no desenvolvimento de produtos, melhorias na formulação, processos e embalagens.

Palavras chaves: Previsão de vida útil; flocos de milho; isoterma de sorção; embalagem.

SUMMARY

The objective of this work was to evaluate three different mathematical models (Linear, Middle Point and Logarithm Interval) to predict the stability of commercial corn flakes in flexible packages. The limit factor of corn flakes shelf life is the gain of moisture from the external environment, which causes loss of crispness becoming unacceptable to the consumer. In order to verify the adequacy of the different models, some laboratory experiments were done with the product to provide the necessary information to compare the performance of each model. The sorption isotherm of the product was determined by the desiccator method and adjusted by the following methods: linear, GAB and cubic polynomial. The water vapor transmission rates of the packages (High Density Polyethylene) were determined. Among the mathematical models studied, the Middle Point and Logarithm Interval had the best approximation with the shelf life determined experimentally, with error from 4 to 6%. The validation of these models to estimate the shelf life of corn flakes will become a very powerful tool for the industry, once it will help the research and development of new products, processes and packaging.

Keywords: Shelf life prediction; corn flakes; moisture isotherm; package.

1. INTRODUÇÃO

A cada dia, mais pessoas de todas as idades incluem, em sua primeira refeição, porções de cereais matinais. Diferentes tipos de produtos, produzidos por vários processos e tecnologias, estão disponíveis no mercado nacional e internacional.

Um dos produtos mais populares desta categoria são os flocos de milho (*corn flakes*), sendo que os aspectos mais desejados pelos consumidores são o sabor, a textura e características nutritivas e funcionais.

Uma das características mais marcantes em flocos de milho é a sensibilidade à umidade, interferindo diretamente nas propriedades físicas e sensoriais. Flocos de milho requerem um sistema de embalagem adequado para manter, da melhor forma possível, as qualidades originais, diminuindo o ganho de umidade do ambiente.

Os tipos de embalagem mais encontrados para flocos de milho e cereais matinais, de modo geral, são sacos de polietileno de alta densidade (PEAD), que conferem proteção adequada contra a absorção de umidade, acondicionada em embalagens cartonadas, para impressão e proteção mecânica, durante o transporte e comercialização.

Com a crescente demanda de projetos na indústria alimentícia que agreguem melhorias, tanto em custos de processos e insumos quanto em custos de embalagens, faz-se necessário identificar e quantificar os impactos que estas alterações podem causar nas características dos produtos e, como consequência, na vida útil destes.

Normalmente, os prazos de validade desta categoria de produtos variam entre 9 a 12 meses. Isto torna um estudo completo de vida útil inviável do ponto de vista comercial, pois, além das despesas relacionadas ao próprio estudo, os prazos para implantação destas melhorias tornam-se muito extensos. Num mercado altamente competitivo, onde o tempo de resposta de projetos necessita ser reduzido ao máximo, é necessário lançar mão de ferramentas que ajudem a manter esta competitividade.

Existem os testes chamados “acelerados” baseados na análise da estabilidade do produto sob condições abusivas (alta temperatura e/ou altos valores de umidade relativa). Esta técnica consome menos tempo, porém sua exatidão é questionável. Os dados obtidos para estas condições são extrapolados para as reais, para a estimativa de vida útil. Infelizmente, na prática, a teoria às vezes não se confirma, pois sob condições aceleradas outras reações paralelas podem acontecer, as quais não ocorreriam sob condições normais, interferindo diretamente no estudo.

Para isso utilizam-se modelos matemáticos para previsão de vida útil. Os modelos existentes possuem em comum o objetivo básico de permitir a previsão da vida útil de um produto sem a necessidade de se executar um estudo experimental completo, reduzindo drasticamente seu custo, além de proporcionar maior agilidade e rapidez nos resultados. Pode-se efetuar diversas simulações, variando as condições de estocagem, o material e as dimensões da embalagem, características físicas dos produtos e processos, verificando o impacto no tempo de vida útil. Tais simulações, entretanto, só podem ser utilizadas após validação do modelo que se deseja utilizar, através da análise experimental real da estabilidade do produto.

A previsão da vida útil de um produto sensível à umidade se torna muito dependente da embalagem, onde são possíveis vários canais de distribuição e condições de estocagem.

A vida útil de um alimento acondicionado sensível à umidade pode ser simulada descrevendo dois fenômenos pertinentes ao sistema produto-embalagem, a saber: transporte de vapor de água através da embalagem e a absorção pelo produto.

Este estudo, portanto, visou identificar os modelos matemáticos que conseguissem prever, com certa precisão, a vida útil de flocos de milho, sob condições pré-estabelecidas de estocagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CEREAIS MATINAIS

2.1.1. Definições e características

Cereais matinais são popularmente conhecidos como alimento matinal, sendo geralmente ingerido com leite. Devido à sua conveniência e também por ser uma boa fonte de vitaminas e proteínas, a procura por este tipo de produto tem aumentado bastante, principalmente, nos grandes centros urbanos, onde a vida geralmente é bastante agitada, e o tempo para o preparo de refeições torna-se cada vez menor.

Segundo Fast (1987), cereais matinais têm sido definidos como grãos processados para o consumo humano. O constituinte principal de cereal matinal é o próprio grão cereal ou frações moídas deste, aproximando 100% no caso de cereais para cozimento. A proporção cai para menos de 50% em produtos aditivados com adoçantes nutritivos (sacarose ou frutose, dextrose e outros produtos a base de milho) como constituintes substanciais.

Em termos gerais, os ingredientes de cereais matinais podem ser classificados como: (1) grãos ou produtos em grãos; (2) adoçantes; (3) flavorizantes ou texturizantes; (4) aditivos de sabor, aroma e cor; e (5) aditivos para fortificação nutricional e conservantes (Caldwell e Fast, 1991).

De acordo com Labuza (1982), a classificação dos diversos tipos de cereais matinais pode ter como critérios: o tempo de preparo necessário para o consumo, a forma do produto e o cereal usado como matéria-prima na sua fabricação.

Segundo o mesmo autor, os tipos de cereais prontos para consumo compreendem: os floculados, os extrusados, os granulados e os em tiras, geralmente, feitos com trigo, amido de milho ou arroz, embora aveia e cevada também sejam utilizadas. Podem ser enriquecidos com açúcar, mel, frutas desidratadas, extrato de malte e outros. Existem aqueles que são cobertos por açúcar, que proporcionam uma cobertura rígida que não se torna pegajosa mesmo sob umidade relativa do ar elevada. Para estes tipos de produtos, utilizam-se cereais em flocos ou expandidos.

Walker (1989) revisou o uso de sacarose em cereais matinais, concluindo que os açúcares são ingredientes funcionais essenciais na maioria deles, formando uma parte substancial da composição de cereais pré-adoçados, além de influenciar nas características sensoriais.

Entre o trio: malte, açúcar e sal, o sal é usualmente utilizado em menor proporção e também o que apresenta menor custo, mas exerce um papel fundamental na formação do aroma e sabor do produto. Apresenta, entretanto, uma imagem nutricional bastante negativa, devido à sua associação com a hipertensão arterial (Toma e Curtis, 1989).

Segundo Fast (1991), o processamento de cereais prontos para comer (*ready-to-eat*), tipicamente, envolve o cozimento inicial do grão com aditivos flavorizantes e adoçantes. Algumas vezes, ingredientes nutricionais mais termo-estáveis são adicionados antes do cozimento.

De acordo com Harper (1981) e Björck e Asp (1984), o cozimento é uma etapa necessária em todos os processos de produção de cereais matinais prontos para comer. Além do desenvolvimento de aromas desejáveis e dos benefícios nutricionais, a etapa de cozimento agrega as propriedades físicas necessárias para o desenvolvimento da textura do produto, principalmente, pela gelatinização das frações de grãos de amido.

Os dois métodos mais comuns de cozimento empregados pelas indústrias, atualmente, são a injeção direta de vapor na massa de grãos em tacho rotativo e cozimento por extrusão contínua (Tressler e Sultan, 1975).

O processo por extrusão contínua oferece várias vantagens econômicas, incluindo a redução dos gastos com energia, como resultado do cozimento com menos umidade e da maior eficiência na troca térmica; uso mais eficiente do espaço da planta, uma vez que os espaços ocupados por equipamentos contínuos são normalmente menores; redução dos custos de mão de obra e, algumas vezes, redução dos custos de ingredientes, onde a menor manipulação mecânica pode ser compensada pelo uso de ingredientes de qualidades inferiores e de menor custo (Caldwell *et al.*, 1991).

2.1.2. Principais mecanismos de alteração em flocos de milho

Em produtos extrusados desidratados, as principais alterações de qualidade são a perda da textura ideal, provocada pelo ganho de umidade e o surgimento de aromas desagradáveis, provocado por reações oxidativas. Segundo Katz e Labuza (1981), para um alimento seco e crocante, o ganho de umidade até o nível de atividade de água (a_w) entre 0,35 a 0,50, torna o produto inaceitável do ponto de vista de textura.

Labuza (1982) identificou pelo menos cinco fatores de deterioração a se considerar no estudo da vida útil de flocos de milho: 1) ganho de umidade, resultando em perda de crocância; 2) oxidação de lipídios, resultando na rancidez e sabor desagradável; 3) perda de vitaminas; 4) perda de aroma dos produtos e 5) quebra, resultando em um produto esteticamente indesejável.

Os baixos teores de umidade destes tipos de produtos fazem com que tenham a tendência de absorver água e entrar em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente ao qual está inserido. Com isto, há um aumento na atividade de água do produto, levando a uma perda de crocância e favorecimento de reações indesejáveis, como o escurecimento não enzimático e crescimento de fungos (Ellis, 1996).

O mesmo autor menciona que um outro aspecto a ser considerado em alimentos secos é que os componentes sensíveis ao oxigênio tendem a ficar mais expostos, podendo sofrer oxidação mais facilmente, desenvolvendo sabor e odor rançoso.

Rizvi (1981) identificou que um incremento de umidade de 2 a 3% em cereais, usualmente, causa a perda de crocância e nos casos em que o produto é recoberto por açúcar, o mesmo torna-se pegajoso aglomerado.

Borenstein et al. (1990) comentaram que cereais matinais necessitam de proteção contra umidade e oxigênio, evitando a perda de crocância, empedramento, escurecimento não enzimático, além de produzir aromas e sabores indesejáveis.

Hardman (1989) relatou o efeito da água agindo como um plastificante sobre a matriz amido/proteína presente neste tipo de produto, resultando na redução da resistência à quebra e da qualidade sensorial de textura.

O ganho de umidade é ainda mais crítico para produtos sensíveis ao oxigênio, onde o aumento da atividade de água para valores acima de 0,50 promove o aumento da taxa de oxidação na fração lipídica. Mesmo baixos níveis de oxidação podem levar ao aparecimento de odores estranhos, rancidez e outras conseqüências negativas, fazendo com que o produto seja rejeitado pelo consumidor (Faria, 1998). Segundo o autor, outras reações como escurecimento não enzimático e rancidez hidrolítica podem ocorrer durante a comercialização do produto. A hidrólise de lipídios é devido às enzimas lipolíticas do cereal original que não foram inativadas pelo processo de extrusão. Tais enzimas, agindo sobre o lipídio, liberam ácidos graxos, gerando odores indesejáveis.

De acordo com Howarth (1996), cereais matinais pertencem a uma categoria de alimentos que são inerentemente estáveis e têm uma longa vida útil. Desta forma, os requisitos para determinar sua estabilidade são bastante diferentes de produtos perecíveis, como por exemplo, carnes frescas e frangos *in natura* resfriados, que permanecem com qualidades aceitáveis por apenas alguns dias. Os fatores que afetam a estabilidade destes produtos são, também, bastante distintos. A deterioração, provavelmente, não afetará a segurança alimentar do produto, mas terá um impacto na satisfação sentida pelo consumidor.

Ainda, segundo o mesmo autor, os cereais matinais são produtos prontos para consumo, sem requererem qualquer preparo prévio. Cabe, então, ao produtor identificar os parâmetros mais críticos do produto e garantir que as características deste sejam preservadas durante toda a sua vida útil.

Devido à higroscopicidade dos cereais matinais, a especificação correta do material de embalagem (barreira ao vapor d'água), bem como um eficiente processo de fechamento são fundamentais para o sucesso no desempenho do produto durante a estocagem no consumidor, (Monahan e Caldwell, 1990 e Borenstein *et al.*, 1990).

Outro aspecto importante a ser considerado na especificação da embalagem é a troca gasosa. Além da barreira ao vapor d'água, a embalagem deve retardar a entrada de odores externos indesejáveis, provindos do ambiente externo de distribuição e estocagem (contaminantes), bem como a perda de aromas, principalmente, nos produtos aromatizados (Labuza, 1982).

2.2. ESTABILIDADE

2.2.1. Definições

O termo vida-de-prateleira decorre da tradução direta da expressão em inglês *shelf life*, porém, apesar de esta ser a expressão mais amplamente utilizada, é pouco entendida por não expressar exatamente o que ocorre com um produto alimentício durante o ciclo entre a produção e o consumo (Speigel e Brown, 1990). Outro termo bastante difundido é “vida útil”, porém, na verdade, não se trata de “vida” do ponto de vista biológico e sim do tempo em que este produto se mantém estável e a níveis aceitáveis do ponto de vista do consumidor, do revendedor, bem como do fabricante.

Desta forma, alguns outros termos têm sido utilizados por autores e pesquisadores brasileiros, como “estabilidade”, “tempo útil” e “tempo de prateleira” (Faria, 2002).

A determinação inicial da estabilidade de um produto, normalmente, é realizada durante o seu desenvolvimento, que dá algumas indicações da expectativa de estabilidade do produto. Um produto, porém, que permanece no mercado por um longo período de tempo, necessita ter periodicamente sua vida útil reavaliada, uma vez que, normalmente, ocorrem alterações neste produto, seja de insumos, matérias-primas, processos ou embalagens (Howarth, 1996).

Fu e Labuza (1998) comentaram que, no desenvolvimento de qualquer novo produto ou reformulação, alteração de embalagem ou condições de estocagem e distribuição, a estabilidade do produto é vital para seu sucesso no mercado. A vida útil deve, no mínimo, exceder o tempo requerido entre a produção e a distribuição até o consumidor final.

Segundo estes autores, a vida útil de um alimento pode ser definida como o período de tempo no qual o alimento é seguro e/ou apresenta qualidade aceitável ao consumidor.

Existem diferentes abordagens de análise da estabilidade de um produto, conforme ilustrado na Figura 1.

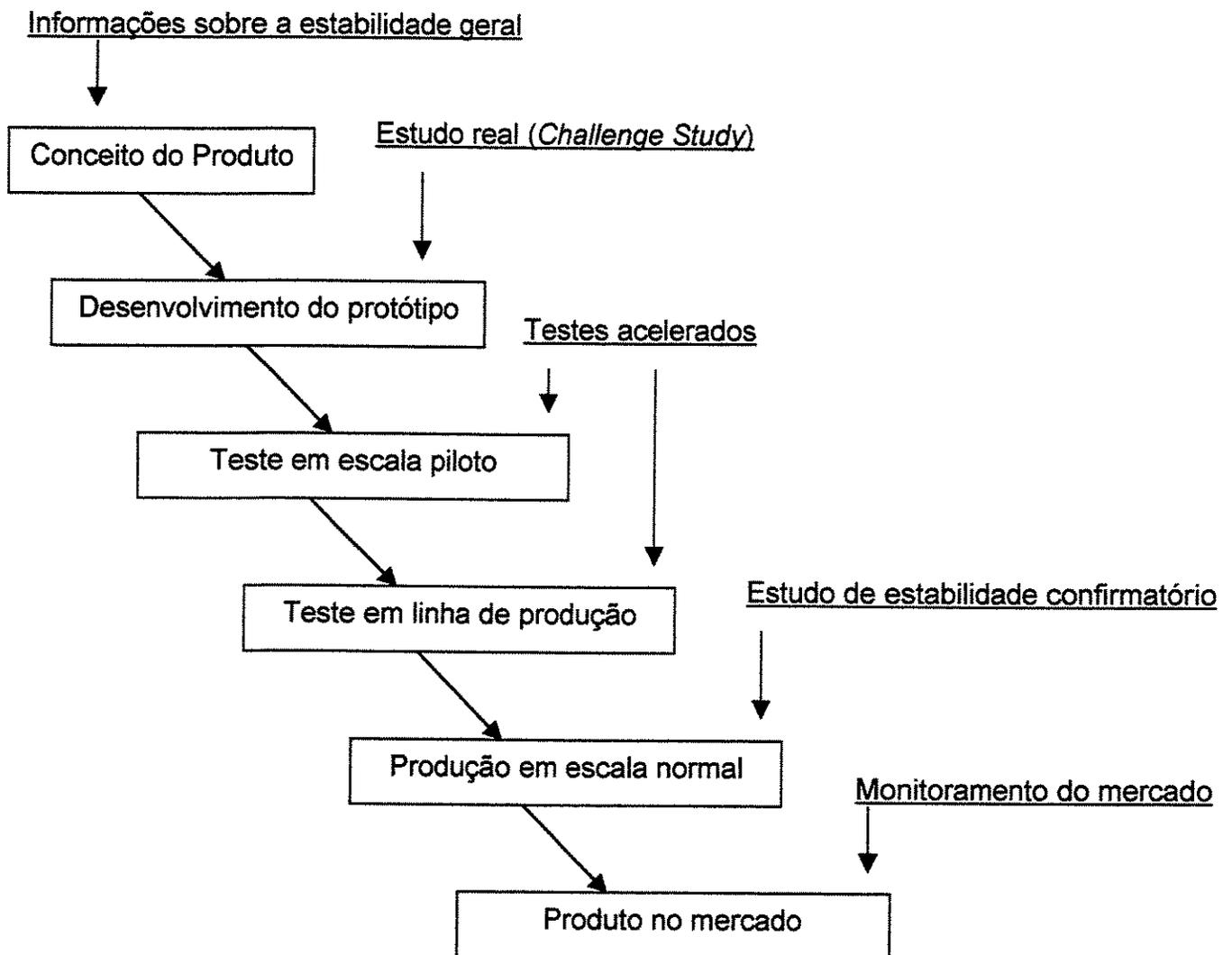


Figura 1. Estratégias de análises de vida útil em diferentes estágios do desenvolvimento de produtos (Fu e Labuza, 1998).

2.2.2. Atividade de água

Taoukis *et al.* (1988a) afirmaram que a redução da água disponível pela secagem ao sol ou pela adição de açúcares e sal é a base de algumas das técnicas mais antigas de preservação de alimentos.

De acordo com Fontana (1998), a propriedade mais importante da água em alimentos é a atividade de água (a_w). Atividade de água é a relação da pressão de vapor de água em equilíbrio com um alimento e a pressão de saturação na mesma temperatura.

Labuza (1977) menciona que a atividade de água de um alimento descreve o grau de ligação da água contida no alimento e, conseqüentemente, sua disponibilidade para atuar como solvente e participar em reações químicas e bioquímicas e no crescimento de microrganismos, sendo uma propriedade bastante importante para prever a estabilidade e segurança de alimentos, com relação a estes fatores de deterioração.

A Figura 2 é um diagrama de estabilidade global de alimentos, mostrando a velocidade de transformações em função da atividade de água, segundo Labuza (1977). Em muitos casos, o aumento do conteúdo de água em um produto alimentício favorece o crescimento bacteriano e reações diversas. Bourne (1987) verificou que, além dos aspectos relacionados às reações químicas e enzimáticas, os efeitos da atividade de água podem também ser observadas na textura dos alimentos. Alimentos com alta a_w têm texturas geralmente descritas como suculenta, macia e úmida. Quando a atividade de água destes produtos cai, alterações indesejáveis ocorrem com a textura, que se torna dura, seca e firme. Alimentos com baixa a_w , normalmente, têm texturas descritas como crocante e quebradiça, tornando-se “borrachentos” e esponjosos quando absorvem umidade.

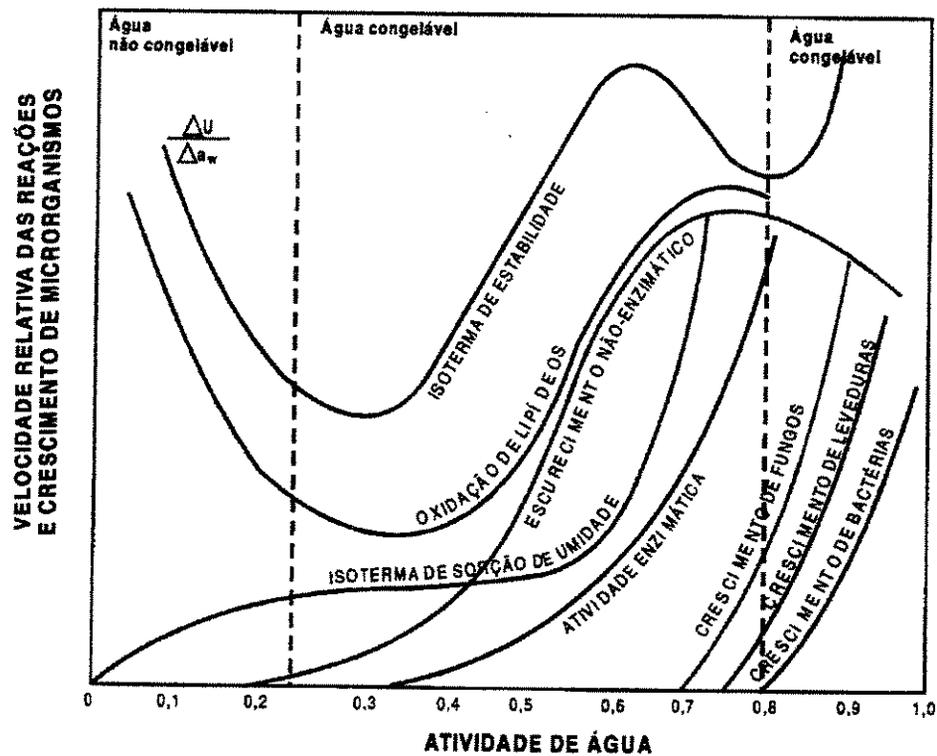


Figura 2. Diagrama da velocidade de transformações nos alimentos em função da atividade de água (Labuza, 1977).

Segundo Hernandez (2002), a água apresenta-se em três formas de associação com os componentes dos alimentos: iônica, covalente e livre, ou água capilar. De acordo com o autor, a valores muito baixos de atividade de água, esta se encontra fortemente ligada na matriz sólida do alimento. Estas ligações tornam mais difíceis a eliminação da água pelo simples abaixamento da umidade relativa do ambiente no qual o alimento está inserido. À medida que a atividade de água cresce, as ligações tornam-se um pouco mais fracas, e para altos valores de atividade de água, as moléculas associam-se preferencialmente umas as outras do que na matriz do alimento. Esta água livre é facilmente removida durante o processo de secagem.

Segundo Van den Berg e Bruin (1981), a propriedade mais importante da água em alimentos é a sua atividade, definida no estado em equilíbrio, que pode ser vista pela Equação (1):

$$\mu = \mu_o + RT \ln [f/f_o] \quad (1)$$

Onde μ é a atividade termodinâmica do sistema à temperatura absoluta T, μ_o é a atividade termodinâmica a um estado constante ou de referência, R é a constante universal dos gases ideais, f é a fugacidade do sistema em determinadas condições, e f_o é a fugacidade no estado de referência. Para todos os efeitos práticos, sob a maioria das condições relacionadas, tem-se a Equação (2):

$$f/f_o = p/p_o = a_w \quad (2)$$

Onde p é a pressão de vapor da água sobre o produto, num sistema fechado, e p_o é a pressão de vapor de saturação na mesma temperatura; a relação p/p_o é definida como a atividade de água, (a_w) do sistema.

A atividade de água é também definida conforme a Equação (3):

$$a_w = p/p_o = UR_e/100 \quad (3)$$

Em que:

a_w = atividade de água; p = pressão do vapor de água sobre o produto; p_o = pressão do vapor de água saturado à mesma temperatura; UR_e é a umidade relativa de equilíbrio.

A pressão de vapor de água de uma solução ideal é dada pela lei de Raoult (Lewicki, 2000), conforme a Equação (4):

$$p = p_o \cdot X_o \quad (4)$$

Onde:

X_o = fração molar de água no sistema, definida pela Equação (5):

$$X_o = n_o / (n_o + n_s) \quad (5)$$

Onde:

n_o = número de moléculas de água em uma determinada massa do sistema; n_s = número de moléculas de soluto no mesmo sistema

Os valores de atividade de água normalmente encontrados para cereais matinais são da ordem de 0,3 a 0,4, com teores de umidade correspondentes entre 3 a 5 % (Worobo e Zakour, 1999).

2.2.3. Valores críticos de atividade de água

Existem dois princípios básicos envolvidos nos estudos de alimentos e atividades de água que são relevantes (Duckworth, 1965; Rockland e Stewart, 1981): (1) existem certos valores críticos de a_w , e processos de ganho ou perda de umidade, acima ou abaixo destes valores, podem tornar o produto inaceitável sob o ponto de vista da qualidade sensorial, econômico ou de segurança; (2) até para aqueles alimentos nos quais a taxa de ganho ou perda de umidade é tão lenta que jamais atingirá o limite crítico, a alteração da a_w durante este período afeta a taxa de reação química, podendo levar a perdas de qualidade.

Os teores de umidade inicial (U_0) e crítica (U_c) do produto devem ser conhecidos para permitir um correto dimensionamento do sistema de embalagem e da cadeia de comercialização. Entende-se como umidade crítica de um cereal aquela onde o produto começa a diferir significativamente do padrão, a ponto de ser rejeitado pelo consumidor. O atributo sensorial avaliado, neste caso, é a textura, através da comparação com o padrão, que deve estar o mais próximo possível de suas características iniciais quando produzido (GIACIN *et al.*, 1998).

Segundo Saprú e Labuza (1996), cereais de modo geral com teores de umidade inicial de 1 a 3 % perdem a crocância a aproximadamente 5 % (umidade crítica), fator decisivo para identificar o fim da sua vida útil.

Quando o produto atinge a U_c , diz-se que o mesmo está impróprio para consumo ou com a vida útil vencida. Normalmente, neste ponto ainda não ocorreram outras deteriorações importantes, como as químicas ou microbiológicas, que venham a comprometer a segurança alimentar do produto, sendo o teor de umidade, desta forma, um bom indicador para se avaliar a qualidade do produto durante o estudo de estabilidade. Estas características foram estudadas por Labuza e Contreras-Medellin (1981), que identificaram a faixa de a_w crítica para crocância em cereais matinais está normalmente entre 0,35 e 0,45, enquanto que a a_w crítica para crescimento microbiano está normalmente acima de 0,60, onde começa a ocorrer o surgimento de bolores e leveduras.

2.3. ISOTERMAS DE SORÇÃO

2.3.1. Definições

De acordo com Hernandez (2002), a isoterma de sorção representa a relação entre o conteúdo de umidade de um produto e a umidade relativa (ou atividade de água) a uma dada temperatura: $M = f(UR)$ ou $M = f(a_w)$ onde: M = umidade do produto; UR = umidade relativa e a_w = atividade de água.

A determinação da isoterma de sorção, segundo o mesmo autor, fornece informações fundamentais para que se possa prever a vida útil de um produto cuja deterioração principal está baseada na troca de umidade com o meio. Quando o produto ganha umidade, tem-se a isoterma de adsorção e o inverso, produto perdendo umidade, tem-se a isoterma de dessorção.

Salwin e Slawson (1959) usaram isotermas de adsorção de ingredientes para prever a atividade de água e conteúdo de umidade de uma mistura no equilíbrio. Entretanto, a grande desvantagem deste método é o fato de assumir a linearidade de uma isoterma.

Iglesias *et al.* (1977) continuaram os estudos de Salwin e Slawson e obtiveram bom êxito ao prever a transferência de umidade em uma mistura de produtos desidratados acondicionados. Neste sentido, Bone (1987) demonstrou um bom ajuste entre valores previstos e experimentais, dividindo uma isoterma em várias porções lineares.

Hernandez (1998) mostrou que o conteúdo de umidade de equilíbrio (U_{eq}) de um produto é atingido depois que o teor de umidade entra em equilíbrio com o meio ambiente que o circunda. Colocando-se os resultados em um gráfico de U_{eq} versus atividade de água (ou Umidade Relativa) este descreve as características de adsorção ou dessorção do produto, ou seja, a isoterma de sorção.

Brunauer *et al.* (1938) demonstraram que a configuração e formato da curva dependem das propriedades do produto. Tipicamente, resulta em um formato sigmoidal, como descrito pela Equação de B.E.T. (*Brunauer Emmer and Teller*).

Para se obter uma curva de isoterma, devem ser coletados valores de umidade de equilíbrio sob várias UR. O ambiente de UR controlada é obtido através de soluções salinas saturadas em recipientes herméticos com capacidades volumétricas suficientes para conter amostras do produto (Hernandez, 2002).

Vários autores (Taoukis *et al.*, 1988a; Labuza, 1982; Labuza *et al.*, 1985), relatam que, a uma dada temperatura, existe uma relação única entre o conteúdo de umidade e a atividade de água de um determinado alimento, dependendo do processo de preparo (adsorção ou dessorção). Esta relação representa a curva de isoterma de sorção do alimento, conforme mostrado na Figura 3.

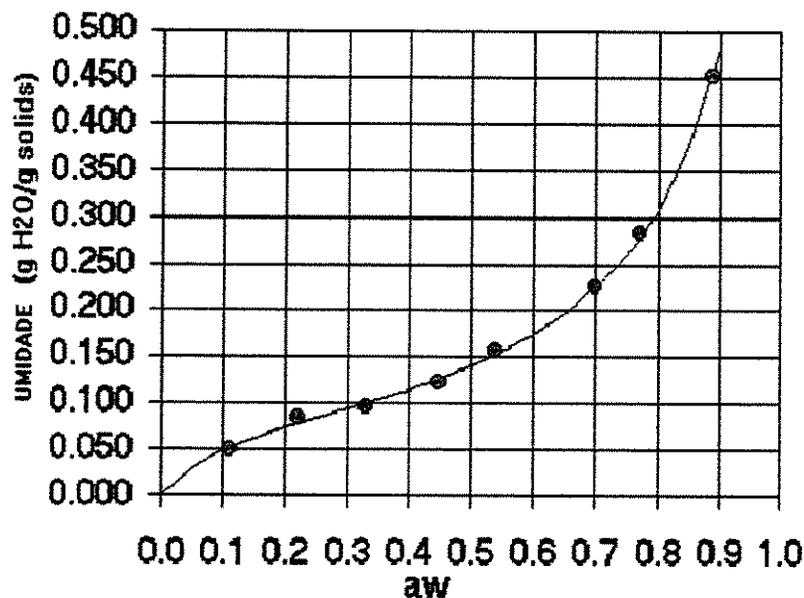


Figura 3 – Isoterma típica de adsorção de umidade de conteúdo de água *versus* a atividade de água (a_w) de cereais de milho. Fonte: Labuza, 1997.

2.3.2. Ajustes matemáticos das isotermas

A isoterma pode ser ajustada a partir dos pontos experimentais, utilizando-se de modelos matemáticos, tais como: linear (Labuza, 1982); BET (Brunauer *et al.* 1938); Halsey (Boquet *et al.*, 1978; Tubert *et al.*, 1986); GAB (Bizot, 1991); Oswin (Chirife e Iglesias, 1978) e outros.

Segundo Tanprasert (1999), é necessário uma expressão matemática que descreva a curva da isoterma, sendo esta, geralmente, incorporada ao modelo de simulação da vida útil de um produto sensível à umidade. O autor comenta que o ajuste dos dados a uma determinada equação é vital para o uso da isoterma de sorção de um alimento.

Sopade e Ajisegiri (1994) relataram que as principais considerações na escolha de uma equação são o tipo de alimento, a facilidade de análise, simplicidade e a adequação para aplicação por toda a faixa de atividade de água de interesse no estudo.

Chirife e Iglesias (1978) compilaram e descreveram matematicamente várias equações para ajustes de curvas de isotermas de sorção. As equações avaliadas foram teóricas, semi-empíricas, ou obtidas de ajustes simples de dados experimentais. Muitas das equações mostraram-se equivalentes ou similares em aspecto, embora suas origens fossem diferentes. Algumas dessas equações têm sido largamente utilizadas, enquanto outras não obtiveram tanto sucesso.

Segundo Taoukis *et al.* (1988b), nenhuma equação para ajuste de isoterma de sorção é universalmente aceita e cada equação é aplicável até uma certa faixa de atividade de água e para algumas categorias de alimentos. Sabe-se que somente as expressões lineares e de Langmuir (Peppas e Kahna, 1980) têm soluções analíticas. As outras soluções são baseadas em integrações numéricas.

O ajuste linear de uma isoterma, geralmente satisfatório entre valores de a_w de 0,2 a 0,6, foi primeiro utilizado por Karel e Labuza (1969). A Tabela 1 apresenta esta equação linear, assim como algumas equações estudadas por vários autores ao longo dos últimos 65 anos. Dentre elas, a GAB e a BET são as mais indicadas para a estimativa da estabilidade de produtos sensíveis à umidade.

Tabela 1. Equações para ajuste da isoterma de sorção.

Nome da equação	Descrição	Referência
Oswin	$M = b[a_w/1 - a_w]^c$	Oswin (1945)
Ajuste gráfico	–	Heiss (1958)
Linear	$M = b \cdot a_w + c$	Karel e Labuza (1969); Labuza <i>et al</i> (1972); Veillard <i>et al</i> (1979); Nakabayashi <i>et al</i> (1980); Peppas (1980)
Dois parâmetros	$a_w = (b+c) / (c+m)$	Labuza <i>et al</i> (1972)
Kuhn	$M = b/(\ln a_w) + c$	Labuza <i>et al</i> (1972)
Langmuir	$a_w/m = c + (a_w/m_0)$	Peppas e Khanna (1980)
Freudlich	$M = b \cdot a_w$	Peppas e Khanna (1980)
Halsey	$a_w = \exp [-a/RT \cdot M^f]$	Iglesias e Chirife (1976b); Peppas e Khanna (1980); Tubert e Iglesias (1986)
Halsey modificada	$a_w = [- \exp (bT + c) M^f]$	Iglesias e Chirife (1976b)
BET	$M = m_0 \cdot c \cdot a_w / (1 - a_w)(1 - a_w + c \cdot a_w)$	Brunauer <i>et al.</i> (1938); Peppas e Khanna (1980);
Bradley	$\ln a_w = k_1 \cdot k_2^M$	Hoover e Mellon (1950); Sopade e Ajisegiri (1994)
Caurie	$\ln M = k_1 - 100/ k_2 \cdot a_w$	Caurie (1970)
Chen	$a_w = \exp [k_3 + k_1 \cdot e^{k_1 M}]$	Chen (1971); Boquet <i>et al.</i> (1979)
Harkins – Jura	$\ln a_w = B - A/M^2$	Labuza (1968)
Henderson	$1 - a_w = \exp -(kM^n)$	Henderson (1952); Mok e Hettiarachchy (1990); Sopade e Ajisegiri (1994)
GAB	$M_c/W_m = C \cdot k \cdot a_w / (1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)$	Van den Berg, (1983); Chuzel, e ZAKHIA (1991); Bizot (1991); Tanprasert (1999) Alves <i>et al.</i> (1996).

2.3.2.1. Equação BET

A equação BET, de Brunauer *et al.* (1938), é efetiva para estimar a quantidade de água ligada a pontos polares específicos em sistemas de alimentos desidratados (McLaren e Rowen, 1952; Duckworth e Smith, 1963).

Labuza (1968) relatou que, na expressão original de BET, o termo C está relacionado à energia de ativação da primeira camada. Iglesias e Chirife (1976a), entretanto, depois de examinar vários sistemas de alimentos, descartaram o uso desta equação para estimar a energia de sorção de água em alimentos.

Tanprasert (1999) relatou que a equação de BET foi desenvolvida para adsorção física localizada de gases inertes sobre superfícies sólidas, baseada no conceito da monocamada. A primeira molécula ou monocamada tem uma interação mais forte com o sólido do que as moléculas das camadas seguintes ou multicamadas.

$$M/W_m = (C_b * k * a_w) / (1 - a_w)(1 - a_w + C_b * a_w) \quad (6)$$

Onde: M é o teor de umidade inicial do produto; W_m é a conteúdo de água da monocamada; C_b é a constante relacionada com a energia de sorção, a_w é a atividade de água e k uma constante.

Segundo Labuza (1968), esta equação normalmente confere bons ajustes para valores de atividade de água entre 0,05 até 0,45, e também dados suficientes para que os valores de W_m e C possam ser calculados. Entretanto, Tanprasert (1999) relata que a equação BET é aplicável apenas para valores de atividade de água até 0,5.

Outros parâmetros foram incorporados por Van den Berg (1983) a esta equação para ampliar a aplicação da mesma as outras faixas de atividade de água.

2.3.2.2. Equação GAB

A equação GAB (*Guggenheim – Anderson – De Boer*) é uma das que se derivaram do modelo BET, para melhor ajustar a isoterma em outras faixas de atividade de água.

Van den Berg (1983), Chuzel e Zakhia (1991), Tanprasert (1999) e Alves *et al.* (1996) relataram que o modelo GAB é recomendado por prover o melhor ajuste da isoterma para alimentos com atividade de água até 0,9.

Bizot (1991) afirma ser o modelo GAB a melhor alternativa para ajustes de isotermas de sorção, devido a ampla faixa de aplicação com apenas três parâmetros, a despeito de ser limitado para a_w superiores a 0,9.

Alves *et al.* (1996) ajustaram a isoterma de biscoito tipo “*cream cracker*” via modelo GAB, linear e Halsey. Os valores de % RMS utilizado para verificar a qualidade dos ajustes indicaram que o modelo GAB apresentou o melhor ajuste.

Sapru e Labuza (1996) utilizaram a equação do modelo GAB para ajustar experimentos de determinação de isoterma em cereais, para análises de simulação de transferências de umidade em produtos acondicionados.

A equação de GAB pode ser expressa como na Equação (7) (Bizot, 1991):

$$M_c/W_m = (C.k.a_w) / [(1- k.a_w)(1- k.a_w + C.k.a_w)] \quad (7)$$

Onde: M_c = conteúdo de água na base seca (a ser calculado); W_m = conteúdo de água correspondente à saturação das monocamadas (primeiras camadas de adsorção); C = constante de Guggenheim; k = fator de correção; a_w = atividade de água;

A Equação (7) pode ser transformada na Equação (8) (Labuza *et al*, 1985; Schär e Rüegg, 1985; Hernandez,2002):

$$a_w/M_c = \alpha a_w^2 + \beta a_w + \gamma \quad (8)$$

onde:

$$\alpha = (k/W_m).(1/C - 1)$$

$$\beta = (1/W_m).(1 - 2/C)$$

$$\gamma = 1/(W_m.C.k)$$

Os coeficientes α , β , γ do modelo são determinados para cada temperatura, usando uma regressão quadrática e, a partir desta, as constantes de GAB (W_m , C e k) também são calculadas.

A confiabilidade do ajuste é verificada pelo valor de % RMS, conforme Equação (9) (Bizot, 1991):

$$\% \text{ RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(M_e - M_c)}{M_e} \right]^2}{N}} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

N é o número de pontos experimentais; M_e é o valor experimental do conteúdo de água na condição de equilíbrio; M_c é o valor calculado do conteúdo de água. Quanto menor o valor de RMS, melhor será o ajuste da isoterma.

2.4. SISTEMAS DE EMBALAGEM

A discussão sobre requisitos de embalagem para flocos de milho deve abranger o sistema integrado desde o acondicionamento do produto até seu consumo final, passando pelo equipamento de envase, encartuchamento, paletização, estocagem, distribuição, exposição no ponto-de-venda e uso pelo consumidor.

Howarth (1996) citou que a embalagem para cereais matinais serve para dois propósitos: proteção contra contaminação e proteção física. A forma mais comum em uso, segundo o autor, é um cartucho de cartão com revestimento plástico interno. A camada interna protege o produto contra a absorção de umidade, preservando suas características e o cartão externo confere proteção contra danos físicos.

Segundo Hernandez e Giacin (1997), a embalagem tem se tornado parte integrante do processo, preservação, distribuição e marketing. No início, a embalagem servia apenas para agrupar uma certa quantidade de produto e protegê-lo de contaminação externa durante a distribuição, estocagem e comercialização. O conceito de proteção incluía a presença de uma barreira física para isolar o produto das influências do ambiente externo.

Os mesmos autores classificam as embalagens em duas categorias gerais, de acordo com suas características funcionais. Primária, que são aquelas que estão em contato direto com o produto e têm a função de conter e proteger o mesmo. Secundária ou, em alguns casos, embalagem de distribuição, são aquelas usadas para conter uma ou mais embalagens primárias e, geralmente, também são utilizadas para distribuição e, em muitos casos, para transporte.

Faria (1998) identifica, além das categorias acima, outros possíveis componentes do sistema de embalagem que devem ser considerados, como embalagem terciária e os equipamentos utilizados na formação e fechamento da embalagem. Como embalagens terciárias, destaca-se o conjunto de acessórios para a unitização das caixas, como os paletes, cantoneiras, fitas de arquear e filmes envoltórios. Cita também que o sistema de embalagem deve ser dimensionado de tal forma a garantir ao consumidor as qualidades desejáveis ao menor custo possível. Para um correto dimensionamento do sistema, todos os fatores que possam ter alguma influência sobre a estabilidade do produto devem ser avaliados, tais como: temperatura, umidade relativa, radiação, tipo de transporte, movimentação, vibrações e choques. Acrescenta-se ainda a importância de se considerar as interações entre produto/embalagem/equipamento/ambiente.

Monahan e Caldwell (1990) relataram que, por volta de 1910, os primeiros cereais matinais prontos para consumo começaram a ser vendidos no mercado. As embalagens originais, descritas como “tamanho grande” (170 – 250 g) eram pré-fabricadas em sacos especiais de papel com revestimento de cera. Os sacos eram cheios manualmente, dobrados, fechados com cera à quente e colocados finalmente em caixas de cartão impressas. A proteção à umidade era adequada para a vida útil que se necessitava para o produto. As embalagens pequenas de 30 g, ou também chamada de “porção estilo restaurante”, surgiram mais tarde.

Os mesmos autores citam que os equipamentos automáticos apareceram somente nos anos 30, quando um fabricante desenvolveu uma máquina que mecanicamente formava pacotes a partir de um rolo de filme plástico.

Segundo Labuza (1982), outra importante consideração na especificação do sistema de embalagem é a variabilidade dos sistemas de distribuição bem como o tempo que leva para que os produtos cheguem até ao consumidor final. Isso pode levar de uma semana até três meses entre a fabricação e a chegada ao ponto de venda, dependendo do trajeto percorrido e da época do ano.

Faria (1998) descreveu que o material mais comumente utilizado para flocos de milho é o filme PEAD (Polietileno de Alta Densidade) na forma coextrusada com EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila). Nestes casos, na maioria das vezes, utiliza-se também um cartucho de cartão tipo duplex sem revestimento interno e externamente impresso com aplicação de verniz. O autor ainda relata que os laminados, normalmente, apresentam custos menores de compra, quando comparados com o conjunto saco e cartucho. Os custos de processos são também mais baixos, porém o sistema é um pouco mais restrito em relação à proteção física do produto, uma vez que se elimina o cartucho, podendo sofrer quebras durante o manuseio, transporte e comercialização.

Os materiais mais utilizados nestes casos são laminados do tipo PP/PEBD (Polipropileno *cast* ou Biorientado / Polietileno de baixa densidade), PET/PEBD (Polietileno Tereftalato / Polietileno de baixa densidade). Tais estruturas permitem que se tenha uma alta qualidade de impressão além da requerida barreira à umidade. Há também a possibilidade de se ter filme transparente, onde o produto pode ser visto pelo consumidor. Para melhor hermeticidade, pode-se utilizar uma camada interna de EVA sobre o PEBD (Brody, 1970 e Borenstein *et al.*, 1990).

2.5. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A permeação através de um filme polimérico é uma medida da taxa de transferência do estado estacionário do permeante e é normalmente expressa como constante de permeabilidade, P .

Esta constante pode ser descrita em termos de dois parâmetros fundamentais, nomeados constante de difusão (D) e coeficiente de solubilidade (S) (Fujita, 1961; Crank, 1975).

A permeação de um componente (permeante) pode ser descrita pela Equação (10):

$$P = D \cdot S \quad (10)$$

Onde:

P é a constante de permeabilidade; D é a constante de difusão; S é o coeficiente de solubilidade.

Funcionalmente, P descreve a permeação do estado estacionário através do filme, D descreve quão rapidamente as moléculas estão avançando e o tempo requerido para alcançar o estado estacionário, e S reflete quantas moléculas são solubilizadas pelo filme. A equação é aplicável somente nas situações onde D é independente da concentração do permeante e S segue a Lei de Henry (Hernandez, 1998).

Giacin *et al.* (1998) relatam que inicialmente ocorre uma **absorção** das moléculas de água pelo material da embalagem. Estas avançam por **difusão** no sentido da maior para a menor concentração e, finalmente, ocorre uma **dessorção** e **evaporação**, onde as moléculas de água entram em contato com o produto sendo absorvido por este. Quando o produto está em um ambiente seco, com concentração de umidade menor que no interior da embalagem, ocorre o inverso e o produto cede água ao meio.

Os mesmos autores citam que a permeabilidade de uma embalagem depende do tamanho e forma das moléculas penetrantes; das propriedades dos polímeros (% cristalinidade e aditivos); da interação entre permeante e polímero (estrutura química, ligações intra e intermoleculares); da espessura do material; da temperatura e, finalmente, da umidade relativa.

A Tabela 2 contém dados de TPVA (Taxa de Permeabilidade a Vapor de Água) de alguns filmes plásticos poliméricos.

A classe dos polímeros poliolefinicos é, em geral, boa barreira ao vapor de água, incluindo o PEBD, PEMD, PEAD, PP e suas respectivas "blendas". A família do polietileno é uma das que, além da boa resistência ao vapor de água, apresenta o menor custo, sendo que o polietileno de alta densidade é o mais utilizado para produtos tipo cereais matinais, por apresentar os menores valores de TPVA nesta classe de polímeros (ver Tabela 2) e boas características de maquinabilidade (Willhoft,1990). As poliamidas são consideradas de média barreira. O Polipropileno (PP) apresenta uma boa barreira ao vapor de água e quando na forma orientada (PPBO) essa barreira é ainda maior.

Tabela 2. Taxa de Permeabilidade ao vapor de água de filmes poliméricos simples (25 µm de espessura), a 38 °C / 90 % UR.

Filme	TPVA (g água/((m ² .dia)) a 38°C/90%UR	Referência
PVdC (copolímero de cloreto de vinilideno)	3,4	Hamilton (1985); high (1985); modern plastics (1985)
PEAD (Polietileno de Alta Densidade)	4,7	High (1985); Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PEMD (Polietileno de Média Densidade)	12,0	Hamilton (1985)
PEBD (Polietileno de Baixa Densidade)	15,5 – 23,0	Hamilton (1985); Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PP (Polipropileno)	11,0	Hamilton (1985); Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PPBO (Polipropileno Bi-orientado)	4,6 – 6,2	Hamilton (1985); high (1985); Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PVC RÍGIDO (Cloreto de Polivinila)	14 – 77	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PET (Polietileno Tereftalato)	15 – 20	Hamilton (1985); high (1985); Modern Plastics Encyclopedia (1985)
IONÔMERO	23 – 30	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PA-11 (nylon® - Poliamida 11)	62	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PA-12 (nylon® - Poliamida 12)	62	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PVC PLASTIFICADO	78 – 465	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PS (Poliestireno)	108 – 155	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
OPA-6 (nylon® - Poliamida Orientada 6)	155 – 170	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PC (Policarbonato)	170	Modern Plastics Encyclopedia (1985)
PA-6 (nylon® - Poliamida 6)	248 – 341	Modern Plastics Encyclopedia (1985)

2.6. ESTIMATIVA DE VIDA ÚTIL

A avaliação da vida útil pode ser feita através de: teste de estocagem; teste acelerado e simulação por estimativa, baseada em modelos matemáticos.

2.6.1. Teste de estocagem

Este teste envolve a estocagem do produto em condições típicas de temperatura e umidade relativa. As amostras são avaliadas em intervalos de tempo regulares quanto aos fatores de degradação, como, por exemplo, o ganho de umidade (Kirloskar, 1991).

Embora estes testes demandem tanto tempo e elevado custo, em alguns casos, é bastante recomendável, pois envolve relações complexas entre o produto, a embalagem e o ambiente (Hernandez e Giacín, 1997). Os testes reais de vida útil muitas vezes podem demorar meses e até anos, para os casos em que o produto avaliado é pouco perecível, como alguns tipos de cereais e produtos desidratados. Para estes tipos de produto, o estudo de vida útil é dispendioso e inviável.

2.6.2. Testes acelerados

São baseados na análise da estabilidade do produto em condições abusivas (por ex: alta temperatura e umidade relativa; ciclos alternados de temperatura e umidade relativa). Esta técnica consome menos tempo, porém sua exatidão é questionável, pois os dados obtidos destas condições são extrapolados para as condições reais para a estimativa de vida útil (Robertson, 1992; Labuza e Fu, 1993).

Speigel e Brown (1990) afirmaram que, teoricamente, sob condições aceleradas, as deteriorações no produto acontecem a uma velocidade maior e, conseqüentemente, o tempo de estudo se reduzirá. Por exemplo, se para um determinado produto, a vida útil em condições normais, se dá em 15 meses, e em condições extremas (aceleradas) o produto se deteriora em três meses, diz-se que a deterioração ocorre cinco vezes mais rápida em condições aceleradas.

De acordo com Mizrahi e Karel (1977a), infelizmente na prática a teoria muitas vezes não se confirma, pois em condições aceleradas outras reações paralelas podem acontecer, as quais não ocorreriam sob condições normais, o que interferirá diretamente no estudo.

2.6.3. Estimativa por simulação baseada em modelos matemáticos

Na revisão de literatura, não foram encontrados trabalhos específicos que estudassem a adequação de modelos para a estimativa da vida útil de produtos do tipo flocos de milho. Entretanto, por seu um produto que tem uma vida útil longa, próximo a um ano, onde a estimativa da estabilidade, via modelo matemático, seria interessante para a indústria.

Todavia, há vários artigos publicados, nos últimos trinta anos propondo modelos matemáticos para previsão da vida útil de produtos acondicionados, baseados nas dinâmicas de trocas gasosas e de umidade (Karel, 1973; Gyesly, 1982; Kwolek e Bookwalter, 1971; Labuza, 1980 e 1982). Muitos desses trabalhos apresentam os resultados das aplicações dos modelos matemáticos, comparados com os dados experimentais, mostrando boa correlação e maior confiabilidade dos modelos.

Mizrahi e Karel (1977 a,b) estudaram extensivamente modelos de simulação da vida útil, utilizando-se de soluções matemáticas para prever deteriorações químicas causadas pela interação da umidade e do oxigênio com os alimentos.

Karel e Labuza (1969) desenvolveram modelos para prever a vida útil de alimentos desidratados.

Quast e Karel (1972 a,b) e Quast *et al.* (1972) estudaram o desenvolvimento da oxidação lipídica em batatas fritas tipo *chips*.

Felt *et al.* (1945) compararam os dados experimentais de cereais com cálculos teóricos e obtiveram bons resultados estimados.

Segundo Kirloskar (1991), o conteúdo de umidade de um produto acondicionado, em qualquer tempo (t), sob condições constantes externas de temperatura e umidade relativa, depende do conteúdo de umidade de equilíbrio e da permeabilidade ao vapor de água da embalagem conforme a Equação (11).

$$M_t = f(M_{eq}, P) \quad (11)$$

Onde:

M_t é o teor de umidade do produto em qualquer tempo (t), M_{eq} é o conteúdo de umidade de equilíbrio do produto [$M_{eq} = f(UR)_{eq}$], e P é a constante de permeabilidade da embalagem.

Para que esta equação possa ser utilizada, deve-se presumir que a vida útil do produto dependerá exclusivamente dos fatores físicos e químicos que estão relacionados ao conteúdo de umidade.

De acordo com Kirloskar (1991), outras suposições para uso de simulações para prever vida útil incluem: o conteúdo de umidade da embalagem atinge rapidamente o equilíbrio com a umidade relativa interna; a umidade relativa no interior da embalagem é determinada pela sua permeabilidade; a relação entre o conteúdo de umidade do produto e a umidade relativa interna pode ser representada por uma curva de equilíbrio de isoterma.

Conceitos de transferência de massa para avaliações de vida útil foram apresentados por Heiss (1958), que desenvolveu um modelo matemático que considerava as propriedades de absorção de umidade de um alimento e as condições ambientais ao qual estava inserido.

Hernandez (1998) afirmou que os modelos existentes têm em comum o objetivo básico de permitir a previsão da vida útil de um produto sem a necessidade de se executar um estudo experimental completo do tipo extensivo, reduzindo drasticamente seu custo, além de proporcionar maior agilidade e rapidez nos resultados.

O mesmo autor reafirma que uma vez definido o modelo a ser utilizado, pode-se efetuar diversas simulações, variando desde o material de embalagem, tamanho e peso, propriedades de barreira à água e a gases, condições de estocagem (T e UR), além de outros. Os resultados das simulações são a base para as especificações do produto, processo, embalagem, sistemas de distribuição e outros.

Giacin *et al.* (1998) mostram que os resultados das simulações matemáticas permitem chegar, no caso das embalagens, a valores mais precisos de propriedades de barreira do que os testes reais, onde se utilizam embalagens comerciais, que na maioria das vezes são “super” ou “sub” dimensionadas para o atendimento das exigências do produto.

Modelos matemáticos para estimar vida útil devem ser validados através do estudo real da estabilidade do produto. Se os resultados obtidos na simulação do modelo matemático representarem de forma satisfatória os resultados do estudo real, o modelo poderá ser utilizado. Os limites de erro entre os dois modelos (experimental e matemático) podem ser estabelecidos pelo próprio usuário (Hernandez, 1998).

Durante o estudo de vida útil de produtos sensíveis à umidade podem ser discernidas as embalagens com pressão parcial constante no espaço livre e com pressão parcial variável. A vida útil, em ambos os casos, pode ser calculada baseada no estado estacionário de transferência de vapor d'água através da parede da embalagem, pela Equação (12) (Hernandez, 1998):

$$dt = [e / (P.A.\Delta p)] . dq \quad (12)$$

Onde t é o tempo; e é a espessura do material de embalagem; P é a constante de permeabilidade; A é a área útil de transferência; Δp é a pressão parcial através da parede da embalagem e q é a quantidade de umidade ganha ou perdida.

Segundo Tanprasert e Hernandez (1999), as considerações básicas para assumir a Equação (12) são:

- O sistema produto / embalagem / ambiente representa um estado estacionário;
- A vida útil do produto está baseada no estado estacionário de transferência de vapor de água;
- A quantidade do permeante (água) no espaço livre será desprezível;
- O material de embalagem é íntegro, sem furos ou vazamentos;
- A constante de difusão do produto (D_{produto}) será muito maior que a constante de difusão da embalagem ($D_{\text{embalagem}}$), o que significa que a água permeada será rapidamente absorvida por todo o produto;
- Sempre haverá equilíbrio entre o produto e o espaço livre;
- A vida útil do produto dependerá do conteúdo de umidade;
- A pressão parcial de vapor d'água no produto e no espaço livre será a mesma, ocorrendo um equilíbrio termodinâmico dentro da embalagem;
- O conteúdo de umidade do produto e a umidade relativa interna (ou atividade de água) estarão relacionados a uma isoterma de sorção;
- Quaisquer efeitos de histereses são desprezíveis.

Conforme estes autores, na maioria dos alimentos sólidos, a pressão parcial de vapor d'água no espaço livre, (p_i) será função do conteúdo de umidade do produto e está relacionada diretamente com a isoterma de sorção, podendo a Equação 12 ser reescrita da seguinte forma:

$$dt = e / [(P.A. (p_0 - p_i(M)))] \cdot dq \quad (13)$$

Onde p_0 é a pressão parcial de vapor da água na estocagem e $p_i (M)$ indica que a pressão parcial de vapor d'água é função do conteúdo de umidade (M) do produto a uma dada temperatura. De acordo com as suposições acima, toda a umidade permeada, dq , é absorvida ou perdida pelo produto. A quantidade dq pode ser expressa pelo peso seco do produto (W_s) multiplicado pela alteração no conteúdo de umidade (base seca), dM , então $dq = W_s \cdot dM$, e, por definição, $p_0 = p_s \cdot a_w$ resulta na Equação (14):

$$dt = e \cdot W_s / [(P.A. p_s (a_{w0} - a_{wi}(M)))] \cdot dM \quad (14)$$

A equação acima pode ser integrada de duas maneiras, dependendo do ajuste da isoterma (linear ou não linear).

2.6.3.1. Modelo linear:

É o modelo mais simples, aplicável quando a isoterma do produto na faixa de interesse para o estudo pode ser aproximada para uma reta e quando há no mínimo dois pontos disponíveis (Iglesias et al., 1977; Tanprasert e Hernandez, 1999; Hernandez, 2002). Em tal caso a isoterma será expressa pelas Equações (15) e (16):

$$M = \beta \cdot a_{wi} + \alpha \quad (15)$$

ou

$$a_{wi} = M/\beta + \alpha \quad (16)$$

O tempo (t) de vida útil, a partir da isoterma de sorção, se dá pela aproximação de uma reta.

Substituindo a Equação (16) na Equação (14), resulta na Equação (17):

$$dt = e \cdot W_s / [(P \cdot A \cdot p_s (a_{wo} - ((M/\beta) + \alpha))] \cdot dM \quad (17)$$

Integrando-se a Equação (21) de $t=0 \rightarrow t=t$ e $M = M_{t=0} \rightarrow M = M_{t=t}$, resultará na Equação (18):

$$t = \frac{e \cdot W_s \cdot \beta}{P \cdot A \cdot p_s} \ln \left[\frac{a_{wo} - (M_{t=0}/\beta + \alpha)}{a_{wo} - (M_{t=t}/\beta + \alpha)} \right] \quad (18)$$

Onde:

t = tempo; e = espessura da embalagem; W_s = peso seco do produto; β = coeficiente angular da reta; P = coeficiente de permeabilidade a vapor de água da embalagem; A = área de exposição; p_s = pressão de saturação de vapor na temperatura de estocagem; a_{wo} = (UR/100) nas condições de estocagem; $M_{t=0}$ = umidade inicial do produto; $M_{t=t}$ = umidade final do produto (crítica).

2.6.3.2. Modelo do ponto médio

Este modelo, diferentemente do modelo linear, considera que Δp (diferença da pressão de vapor) entre o ambiente e o produto, ao longo da estocagem, não é constante, mas sim, função da umidade no espaço livre (*headspace*). É um modo mais correto de interpretação, pois a umidade do produto varia ao longo do tempo de estocagem (Hernandez, 2002).

A faixa total de umidade relativa $UR_{it=0}$ até $UR_{it=t}$ é dividida em 'n' intervalos e o valor total de tempo necessário para alterar o conteúdo de umidade do produto, entre os limites de intervalo t_j , é calculado. Quanto maior for o número de intervalos (n), maior será a precisão do resultado. O tempo total de vida útil do produto será a somatória dos tempos intermediários (Equação 19).

$$t = \sum_{j=1}^n t_j \quad (19)$$

O valor total de cada t_j é calculado substituindo cada intervalo de atividade de água pelo ponto médio com seus respectivos valores médios de pressão parcial de vapor e aplicando a Equação (12) para cada intervalo (Equação 20).

$$t_j = (l/P) \cdot (W_s/A) \cdot (\Delta M_j / \Delta p_j) \quad (20)$$

Onde ΔM_j é a alteração no conteúdo de umidade em cada intervalo 'j', e Δp_j é a diferença de pressão parcial de vapor d'água no intervalo 'j', calculado conforme a Equação (21):

$$\Delta p_j = p_0 - [(p_j(M) + p_{j+1}(M))/2] = p_s \{a_{wo} - [a_{wj}(M) + a_{wj+1}(M)]/2\} \quad (21)$$

Onde a_{wj} e a_{wj+1} são os limites das atividades de água no intervalo 'j'.

A vida útil do produto pode, finalmente, ser calculada através da Equação (22):

$$t = \sum_{j=1}^n t_j = (e \cdot W_s) / (P \cdot A \cdot p_s) \cdot \sum_{j=1}^n \left[\frac{\Delta M_j}{a_{wo} - (a_{wj} + a_{wj+1})/2} \right] \quad (22)$$

2.6.3.3. Modelo do intervalo logaritmo

Semelhantermente ao modelo do ponto médio, a faixa total de atividade de água é dividida em “n” intervalos. Entretanto, neste modelo, a proposta é calcular a vida útil de cada intervalo, t_j , através do coeficiente angular de cada intervalo β_j (Hernandez, 2002), sendo usada, portanto a Equação (23), mostrada a seguir:

$$t = \frac{e \cdot W_s}{P \cdot A \cdot p_s} \sum_{j=1}^n \left\{ \beta_j \cdot \ln \left[\frac{a_{w_0} - a_{wt=t_j}}{a_{w_0} - a_{wt=t(j+1)}} \right] \right\} \quad (23)$$

Onde a_{w_0} é a atividade de água nas condições de estocagem; $a_{wt=t_j}$ é a atividade de água no *headspace* no início do intervalo, e $a_{wt=t(j+1)}$ é a atividade de água final no *headspace* no final do intervalo “j”.

Os modelos do ponto médio e do intervalo logaritmo permitem o uso de isotermas de sorção ajustadas ou não. A precisão destes métodos depende da precisão dos pontos experimentais na determinação da isoterma, bem como do número de intervalos adotados. Quanto maior o número de intervalos, maior a precisão e menor o erro (Tanprasert e Hernandez, 1999; Hernandez, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Flocos de milho

Os flocos tostados de milho foram adquiridos diretamente do fabricante, com 10 % da vida útil declarada na embalagem, contendo os seguintes ingredientes: milho, açúcar, extrato de malte, sal, ácido ascórbico (Vitamina C), niacinamida (niacina), ferro reduzido (ferro), óxido de zinco (zinco), palmitato de retinol (Vitamina A), cloridato de piridoxina (Vitamina B6), mononitrato de tiamina (Vitamina B1), riboflavina (Vitamina B2), ácido fólico (vitamina do Complexo B), cobalamina (Vitamina B12) e glúten (proveniente do extrato de malte).

A embalagem do produto colocado no varejo era composta por saco de polietileno de alta densidade (PEAD) de 45 μm , termosselado pelo sistema *form-fill-seal* (forma-enche-sela), e cartucho de cartão duplex não revestido internamente e impresso externamente com acabamento de verniz, com peso líquido de 500 g.

3.1.2. Embalagens para os testes

Foram utilizados os materiais de embalagem descritos conforme a Tabela 3, para os estudos de modelagem. O peso médio das amostras indicou a soma do produto e embalagem.

Tabela 3. Descrição das embalagens utilizadas no experimento de modelagem.

Especificações	Embalagem	Embalagem	Embalagem
	1	2	3
Espessura nominal (μm)	$20 \pm 1,0$	$40 \pm 1,0$	$50 \pm 1,0$
Dimensões das embalagens (mm x mm)	150 x 230	150 x 230	150 x 230
Peso médio das amostras (g)	$65 \pm 2,0$	$65 \pm 2,0$	$65 \pm 2,0$

3.1.3. Instrumentos e equipamentos utilizados

- Balança analítica com precisão de $\pm 0,0005$ g (Mettler Toledo – AB204);
- Micrômetro (exatidão $\pm 0,1$ μm): Mitutoyo N°. 7301 – Modelo ID-C112B;
- Câmara incubadora (B.O.D. Modelo 347.CD);
- Seladora (Selovac Modelo 200-B);
- Texturômetro (Texture Expert TA XT2i da Stable Micro Systems);
- Determinador de atividade de água (Aqualab Série 3TE da Decagon Devices Inc).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Caracterização dos flocos de milho

3.2.1.1. Determinação da umidade inicial do produto

Para a determinação da umidade inicial dos flocos de milho, utilizou-se a metodologia indicada pela AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS - método 44-32 (AACC, 1983). O resultado (em triplicata) foi expresso em percentagem de umidade na base seca.

3.2.1.2. Determinação da isoterma de sorção

A isoterma de adsorção foi determinada a $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ e o produto foi utilizado na sua condição inicial de umidade encontrado no mercado, sem pré-secagem. Desta forma, não se alteraram as características físicas do produto, que, eventualmente, ocorreriam em uma pré-secagem em estufa, simulando melhor uma condição de estocagem. Este procedimento também foi usado por Tanprasert (1999) em seus experimentos com leite em pó e por Alves *et al.* (1996) e (1998) em experimentos com biscoitos tipo *cream crackers* e café solúvel, respectivamente.

No levantamento dos pontos críticos da isoterma, amostras do produto (em triplicata) foram mantidas sob seis diferentes condições de umidade relativa e seus pesos anotados a cada dois dias até peso constante (Figura 4).

As condições estudadas em dessecadores foram preparadas com soluções salinas saturadas (Tabela 4), que proporcionaram os valores de umidade relativa necessários para a determinação dos pontos da isoterma.

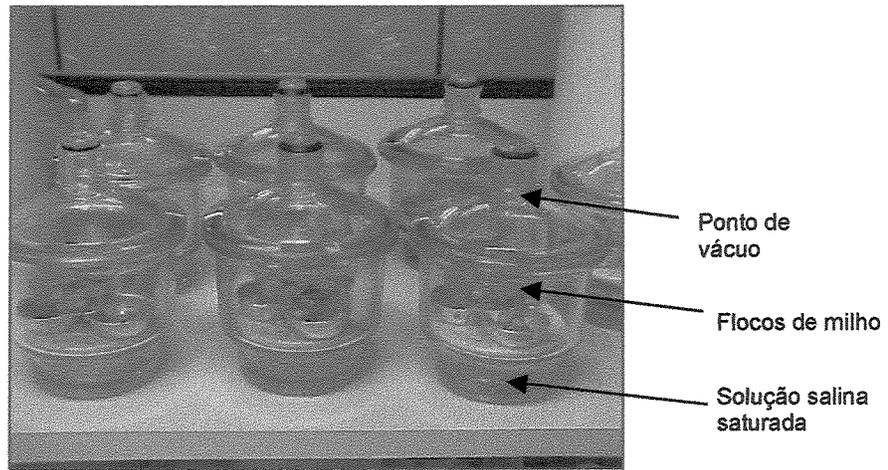


Figura 4. Ilustração dos dessecadores com soluções saturadas e flocos de milho para a determinação da isoterma e pontos críticos.

Tabela 4. Valores estimados de umidade relativa das soluções salinas a 23 °C.

Solução Saturada	Umidade Relativa (%)
Cloreto de Lítio	12,0
Acetato de Potássio	22,7
Cloreto de Magnésio	33,2
Nitrito de Potássio	48,1
Nitrito de Sódio	64,3
Cloreto de Sódio	75,8
Cloreto de Potássio	85,0
Cloreto de Bário	90,0

Fonte: Karel *et al.* (1977)

A condição de equilíbrio foi assumida quando não houve mais diferença de peso entre duas pesagens consecutivas (Kim *et al.*, 1999). Neste momento, assumiu-se que o equilíbrio havia sido atingido.

3.2.1.3. Ajustes da isoterma

As isotermas foram ajustadas matematicamente, utilizando-se das equações de GAB, linear e polinomial cúbica (Tanprasert, 1999; Alves, 1998; Hernandez e GIACIN, 1997):

- **Ajuste GAB:** conforme Equação (7)

- **Ajuste Linear**

Os pontos experimentais foram ajustados por uma reta, conforme Equações (15) e (16), dentro da faixa de atividade de água de interesse de estudo, até 0,45, que é a faixa de a_w crítica para crocância em cereais matinais (Labuza e Contreras-Medellin, 1981).

- **Ajuste polinomial cúbico**

Os pontos experimentais foram ajustados por uma regressão polinomial de 3º grau (Tanprasert, 1999), utilizando-se uma planilha Excel® (Microsoft ®).

$$M_c = \alpha \cdot a_w^3 + \beta \cdot a_w^2 + \gamma \cdot a_w + \delta \quad (24)$$

Onde:

M_c = conteúdo de água na base seca (a ser calculado);

W_m = conteúdo de água correspondente à saturação das monocamadas

C = constante de Guggenheim, e $C = C_o \exp (H_1 - H_m)/RT$

k = fator de correção, e $k = k_o \exp (H_1 - H_q)/RT$

H_q = calor total de adsorção das multicamadas

H_m = calor total de adsorção da monocamada

a_w = atividade de água;

β' = coeficiente angular da reta;

α' = constante da equação;

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = constantes da equação polinomial

3.2.2. Caracterização das embalagens

3.2.2.1. Determinação das dimensões das embalagens

O objetivo deste ensaio foi determinar o comprimento e a largura das embalagens utilizadas nos experimentos. Os valores foram utilizados para o cálculo de área efetiva de permeação de umidade. O procedimento utilizado foi o recomendado por Padula et al. (1989). Foram analisadas dez amostras de cada tipo e calculou-se a média aritmética e o desvio padrão.

A espessura foi definida como a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material. Utilizou-se a norma ASTM D374-94 no procedimento que demonstra a metodologia para determinação de espessura em filmes e chapas plásticas. Calculou-se a média aritmética e o desvio padrão.

3.2.2.2. Determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), comumente expressa em g água/(m². dia) foi determinada segundo metodologia descrita na ASTM E-96-00 (2000).

Para este experimento, utilizou-se uma variação do método gravimétrico, que consiste no ensaio de embalagens termoseladas ao invés do filme nas cápsulas (ASTM D3079-94, 2001). Esse ensaio avalia a permeabilidade através do material, considerando-se termoselagem eficiente. O dessecante foi colocado diretamente nas embalagens antes do fechamento e o restante do procedimento não diferiu do citado acima.

Avaliou-se a taxa de permeabilidade ao vapor de água da embalagem como um todo, ou seja, o que permeou pelo material e pelas áreas termoseladas.

- **Procedimento para preparo das amostras:**

Aproximadamente 25 g de cloreto de cálcio anidro (dessecante), em grânulos, foram colocados nas amostras de embalagem descritas no item 3.1.2 e seladas por barras aquecidas. A altura da selagem no corpo-de-prova foi previamente calculada de modo a se obter sempre a mesma área de permeação para todas as amostras. O experimento foi realizado em triplicata para cada tipo de embalagem.

A fim de assegurar as condições da seladora para que as selagens estivessem satisfatórias, algumas amostras foram submetidas ao ensaio de penetração de solução colorida, como indicado por OLIVEIRA et. al (1996).

A seguir, os sacos foram condicionados nas câmaras a 75 % de umidade relativa (solução saturada de cloreto de sódio), de modo que as superfícies ficassem expostas ao ar que circula pela câmara (posicionamento vertical). As câmaras, por sua vez, foram mantidas à temperatura constante de 23 °C em estufa.

Foram realizadas pesagens sucessivas em intervalos de 48 horas, até que se obtivesse uma taxa constante de ganho de peso e, imediatamente após cada pesagem, os sacos eram colocados de volta na câmara de condicionamento.

Elaborou-se um gráfico do tempo versus o ganho de peso (g) de cada embalagem, a partir dos dados obtidos nas pesagens. A parte linear da curva está associada ao estado estacionário de transferência de vapor de água através da embalagem. O valor médio da taxa de permeabilidade ao vapor de água através da área exposta de cada embalagem (TPVA) foi calculado a partir dos coeficientes angulares das curvas (Hernandez, 1998).

3.2.2.3. *Determinação da constante de permeabilidade.*

A constante de permeabilidade ao vapor de água (P) foi calculada a partir da TPVA, como se segue nas Equações 25 e 26:

$$P = (TPVA \cdot e) / \Delta P \quad (25)$$

Ou

$$P = (TPVA \cdot e) / [p_s \cdot (UR_1 - UR_2)] \quad (26)$$

Onde: P = constante de permeabilidade do material (g água.μm/(m².dia.mmHg)); TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/(m².dia)); e = espessura média do corpo-de-prova (μm); ΔP = gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do corpo-de-prova (mmHg); p_s = pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (mmHg); UR₁ = umidade relativa da câmara; UR₂ = umidade relativa no interior da embalagem.

3.2.3. Avaliação sensorial da textura

O objetivo desta análise foi avaliar sensorialmente a umidade crítica (U_c) do produto, onde se percebeu diferença estatisticamente significativa na textura. Para isso, utilizou-se um teste sensorial de diferença de controle (Damásio & Silva, 1996; Meilgaard, 1999), verificando diferenças de textura entre várias amostras com diferentes teores de umidade e uma amostra padrão. Foi utilizada uma equipe de 32 provadores treinados pela gerência de análise sensorial da empresa Sadia S.A.

Os diferentes teores de umidade foram obtidos, mantendo-se o produto sob condições controladas (100 % UR e 23 °C). Ao longo do tempo, amostras foram sendo retiradas da câmara e o teor de umidade e a atividade de água de cada amostra sendo determinados.

Além do padrão (umidade original), foram escolhidas quatro faixas de ganhos de umidade (0,5, 1,5, 2,5 e 3,5%) com base nos valores de umidade inicial e crítica sugeridas na revisão bibliográfica, de forma que a amostragem cobrisse toda a faixa de interesse do estudo.

Um teste exploratório prévio foi efetuado previamente, para se determinar os tempos médios necessários para cada faixa de ganho esperada, bem como, também, as alterações de textura para cada faixa de umidade.

Após o preparo das amostras, estas foram acondicionadas em sacos laminados de alta barreira a vapor de água, com 20 g de produto cada, suficiente para 2 provadores e estocadas até o momento da análise. Somente o produto padrão não foi acondicionado desta forma, sendo utilizado a partir da própria embalagem original. Para se ter certeza de que não houve troca de umidade adicional, o peso total de cada amostra foi anotado e conferido no momento da análise.

3.2.4. Avaliação da textura em texturômetro

A força de ruptura ou “textura instrumental” foi avaliada paralelamente utilizando-se um texturômetro, sob diferentes teores de umidade do produto. Semelhantemente ao preparo das amostras para a análise sensorial, o produto foi mantido sob condições controladas (80% UR, 23 °C) e amostras (triplicata) foram coletadas ao longo das 24 horas, determinando-se a atividade de água.

O equipamento utilizado (Texture Expert TA XT2i) consistiu de um disco plano que comprimiu uma certa quantidade de produto verificando a força máxima de compressão. As configurações do teste foram as seguintes: capacidade máxima da célula de carga = 50 kg; probe acrílico TA-25^A(50x20 mm), compressão de 50%, velocidade de pré-teste = 3,0 mm/s; velocidade do teste = 2,0 mm/s; velocidade pós-teste = 10,0 mm/s; distância = 15,0 mm. A dureza do cereal foi medida pela força máxima (pico) em gf e a textura (crocância) avaliada comparativamente pelo número total de picos positivos ao longo do teste (Stable Micro Systems, 1995).

CHIRIFE (2002) estudou o efeito da a_w na crocância de cereais matinais, concluindo ser possível identificar sensorialmente um ponto crítico onde se percebe a queda nas qualidades de textura do produto. Os dados apresentados indicam que para valores de a_w de 0,1 até 0,4 a queda da crocância tem um perfil relativamente suave, se acentuando após esta faixa.

3.2.5. Estudo experimental de estabilidade do produto

Este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento do produto durante a estocagem, em condições pré-estabelecidas de temperatura e umidade relativa. Os dados obtidos serviram para a comparação das condições reais com os modelos matemáticos. O seguinte procedimento foi adotado:

- A) foram preparadas três amostras de cada tipo (Figura 5) conforme descrito no item 3.1.2., e relacionados conforme a Tabela 5;
- B) foi anotado o peso de cada amostra;
- C) as amostras foram estocadas em câmara a 23°C e umidade relativa de 75%;
- D) foram realizadas sucessivas pesagens das amostras a cada três ou quatro dias durante 50 dias;
- E) o conteúdo de umidade do produto foi calculado utilizando a Equação (27):

$$M_t = \{[(P_f - P_i) + (P_i \cdot M_i)] / P_f\} \cdot 100 \quad (27)$$

Onde:

M_t = conteúdo de umidade do produto no tempo de estocagem t ; P_i = peso inicial do produto (g); P_f = peso final do produto (g); M_i = umidade inicial do produto (g água / g de peso total do produto).



Figura 5. Amostra preparada para teste de estabilidade.

Tabela 5. Identificação das amostras para o teste de estabilidade.

TIPO DE AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
Embalagem 1 - (20 μm)	20 - 1
	20 - 2
	20 - 3
Embalagem 2 - (40 μm)	40 - 1
	40 - 2
	40 - 3
Embalagem 3 - (50 μm)	50 - 1
	50 - 2
	50 - 3

3.2.6. Estimativa do ganho de umidade por modelos matemáticos

Para os cálculos de vida útil, via simulação matemática, foram utilizados três diferentes modelos (Linear, Ponto médio e Intervalo logaritmo) (Hernandez, 2002; Ellis, 1996; Giacín et al., 1998), sendo necessários os seguintes dados de entrada:

- Dados experimentais da isoterma de sorção;
- Umidade relativa (%) do ambiente de estocagem das amostras;
- Pressão parcial de vapor na temperatura de estocagem (mmHg)
- Área útil de embalagem (m^2) utilizada para cada amostra;
- Peso líquido (g) do produto na embalagem;
- Espessura (μm) do material de embalagem;
- Umidade inicial do produto (g água / 100 g de peso seco do produto)
- Constantes de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais de embalagem ($g.\mu m/m^2.dia.mmHg$ a 23 °C).

3.2.6.1 *Modelo Linear*

Como revisto na literatura, para o cálculo da vida de prateleira do produto pelo modelo linear foi utilizada a Equação (18).

3.2.6.2 *Modelo do ponto médio*

O tempo de vida de prateleira do produto foi estimado pelo método do ponto médio utilizando-se a Equação (22).

3.2.6.3 *Modelo do intervalo logaritmo*

Neste modelo o tempo (t) de vida útil é dado pela Equação (23).

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO

4.1.1. Determinação da umidade inicial

O valor médio da umidade inicial do floco de milho foi de $3,5730 \pm 0,0005$ % (base seca), este resultado foi um pouco acima da faixa de valor normalmente encontrado no momento do acondicionamento (1 a 3 %), segundo Fast (1991) e Puppala (1998). Este valor pode estar associado com o tempo e as condições de estocagem decorridos entre o acondicionamento do produto e a análise.

4.1.2. Determinação da isoterma de sorção de umidade

O conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca foi determinado para cada valor de umidade relativa de equilíbrio. Os valores experimentais estão apresentados na Tabela 6. A amostra que permaneceu na condição de 11 %UR perdeu umidade devido ter-se utilizado o produto na sua condição original, sem pré-secagem.

Tabela 6. Valores experimentais de umidade de equilíbrio (U_{eq}) em várias condições de umidade relativa, a 23 °C.

Umidade relativa (%)	Umidade de equilíbrio (% base seca)
11	$3,250 \pm 0,0170$
22	$5,059 \pm 0,0355$
33	$5,158 \pm 0,0309$
43	$9,353 \pm 0,1946$
58	$10,045 \pm 0,0400$
75	$15,670 \pm 0,3702$
85	$20,603 \pm 0,3916$
90	$27,855 \pm 0,4199$

As equações e os valores médios quadráticos relativos dos ajustes matemáticos pelos métodos **GAB**, **polinomial cúbica** e **linear** estão descritos na Tabela 7 e os novos valores calculados para os conteúdos de umidade de equilíbrio (U_{eq}) estão mostrados na Tabela 8, onde se assumiu que, para a condição de 0 %UR, a umidade de equilíbrio do produto também fosse 0 % (Hernandez, 1997; Tanprasert, 1999).

Tabela 7. Equações dos modelos de ajustes das isotermas de sorção de umidade de flocos de milho.

Modelo para ajuste da isoterma	Equação	RMS
GAB	$U_{eq} = (0,48962 \cdot a_w) / (1 - 0,88857 \cdot a_w) \cdot (1 + 9,17453 \cdot a_w)$	29,023
Polinomial cúbica	$U_{eq} = 103,27 a_w^3 - 116,73 a_w^2 + 52,793 a_w - 1,6938$	36,501
Linear	$U_{eq} = 27,443 \cdot a_w - 2,1805$	83,098

Onde: U_{eq} é a umidade de equilíbrio para cada valor de atividade de água.; a_w é a atividade de água

Tabela 8. Valores calculados de umidade de equilíbrio (U_{eq}) em várias condições de umidade relativa.

Umidade relativa (%)	U_{eq} (%) experimental	U_{eq} (%) GAB	U_{eq} (%) Polinomial	U_{eq} (%) Linear
0	0,000	0,000	0,000	0,000
11	3,250	3,165	2,838	0,838
22	5,059	4,831	5,371	3,857
33	5,158	6,250	6,727	6,876
43	9,353	7,635	7,635	9,620
58	10,045	10,333	9,807	13,736
75	15,670	15,637	15,807	18,402
85	20,603	21,678	22,264	21,146
90	27,855	26,675	26,552	22,518

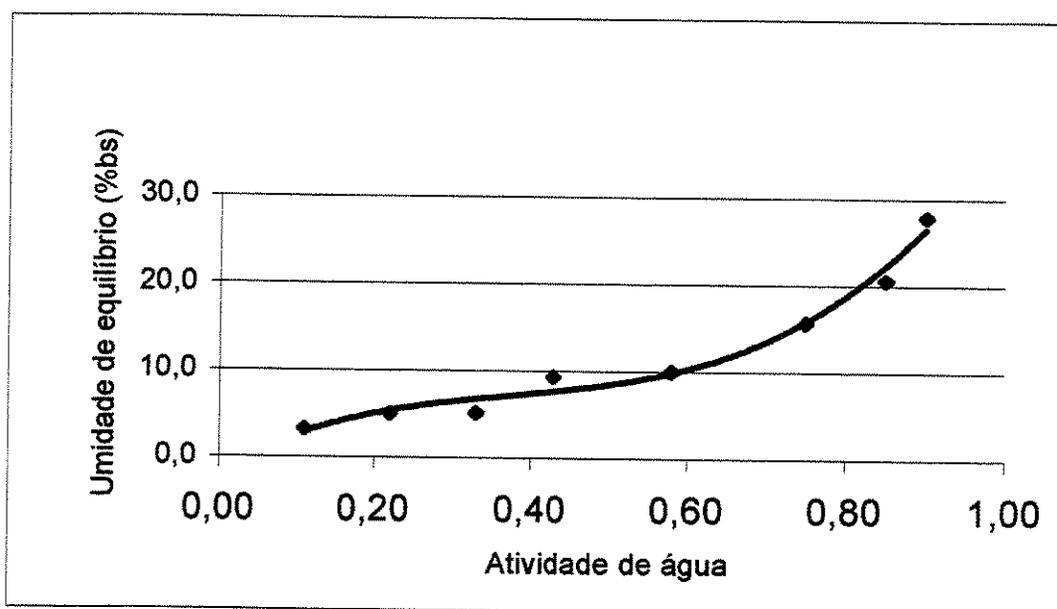


Figura 6. Pontos experimentais da isoterma de sorção dos flocos de milho a 23 °C.

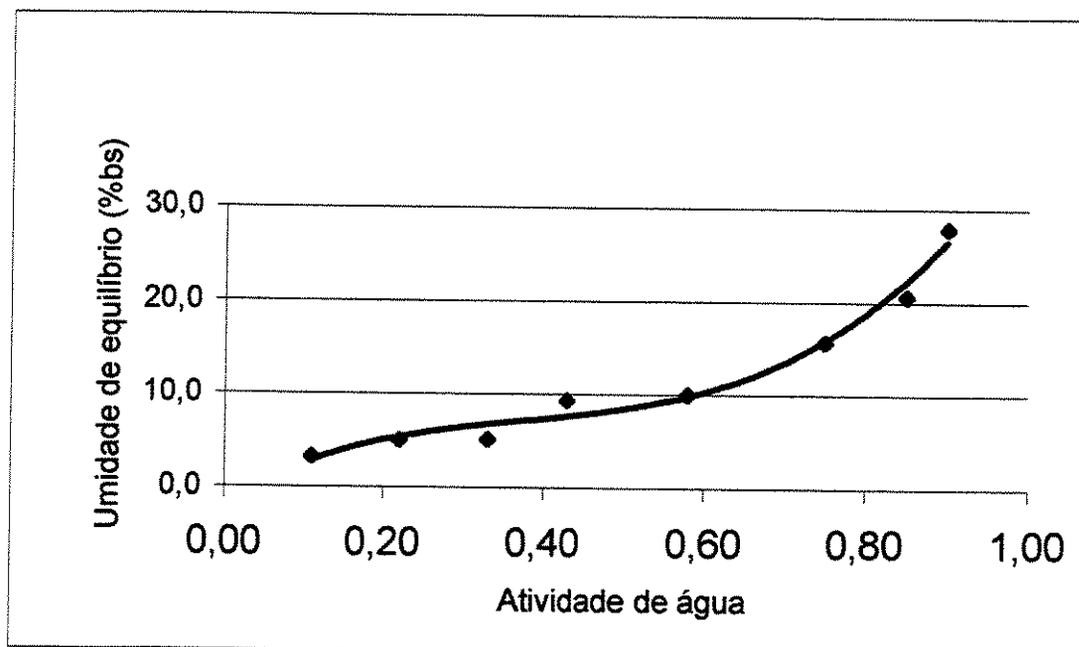


Figura 7. Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste pelo modelo GAB a 23 °C.

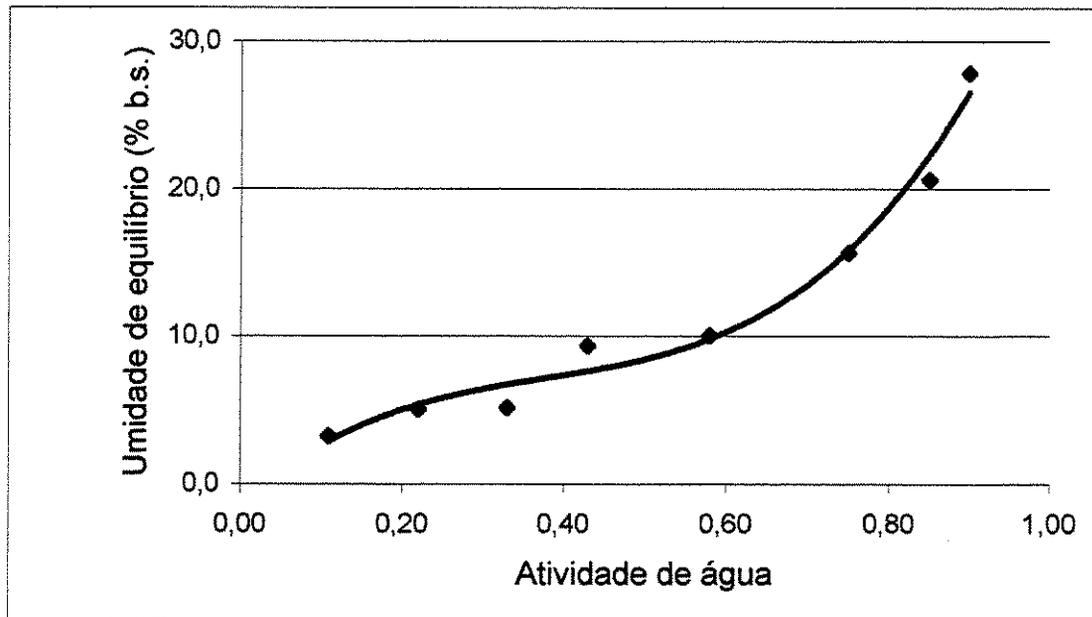


Figura 8. Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste polinomial cúbico a 23 °C.

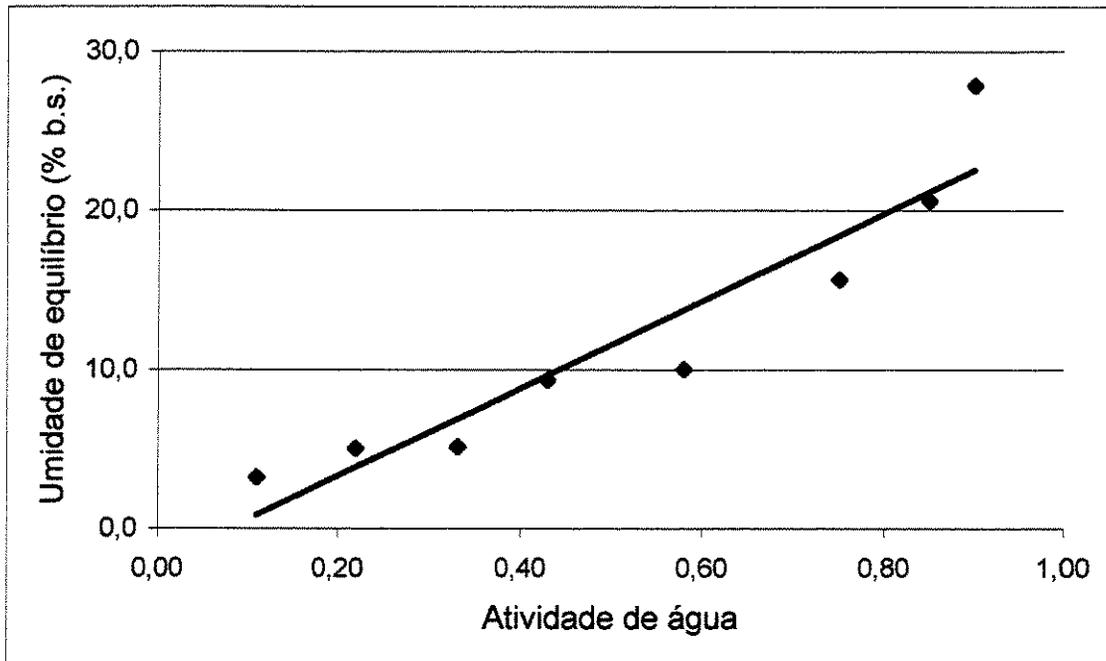


Figura 9. Isoterma de sorção dos flocos de milho com ajuste linear a 23 °C.

O ajuste GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais, apresentando um valor de RMS menor que os demais modelos. Isto pode ser observado, tanto pela análise dos valores de RMS, quanto pelos gráficos apresentados acima. Os pontos experimentais estão bem descritos pelo modelo GAB, comprovando as afirmações dos autores mencionados na revisão bibliográfica, de que tal modelo representa a melhor alternativa para ajustes de isotermas de sorção, devido a ampla faixa de aplicação com apenas três parâmetros, a despeito de ser limitado para a_w superiores a 0,9.

4.1.3. Determinação sensorial da umidade crítica

Os ganhos de umidade obtidos para as análises sensoriais estão apresentados na Tabela 9. Conforme mencionado anteriormente no item 3.2.3., além do padrão (umidade original), foram escolhidas quatro faixas de ganhos de umidade (0,5, 1,5, 2,5 e 3,5%) que representam a coluna “Projetado” enquanto a coluna “Realizado” apresenta os valores obtidos após o preparo das amostras.

A Tabela 10 apresenta as notas médias das diferenças sensoriais entre as amostras avaliadas em relação ao controle (padrão), assim como os valores de desvio padrão das mesmas. Nos testes exploratórios, a amostra 1 não apresentou diferenças em relação ao padrão, sendo descartada.

A amostra 2 não apresentou diferença significativa em relação ao padrão, entretanto, as amostras 3 e 4 apresentaram diferença significativa ao nível de 5 %, sendo o teor de umidade da amostra 3 (6,201 %), portanto, considerado crítico, onde o produto ficou significativamente diferente do padrão. Este valor será considerado para as simulações matemáticas como o fim da vida útil do produto. O histograma das notas sensoriais pode ser visto no Anexo II.

Tabela 9. Ganhos de umidade projetados e realizados para análise sensorial.

Amostra	Projetado		Realizado *	
	Ganho de umidade (%)	Umidade final (%)	Ganho de umidade (%)	Umidade final (%)
Padrão	Original	3,57	Original	3,573 ± 0,0004
Amostra 1	+ 0,5	4,07	+ 0,424	3,997 ± 0,104
Amostra 2	+ 1,5	5,07	+ 1,431	5,004 ± 0,273
Amostra 3	+ 2,5	6,07	+ 2,628	6,201± 0,365
Amostra 4	+ 3,5	7,07	+ 3,722	7,295± 0,516

* Média de 6 repetições.

Tabela 10. Notas médias das diferenças sensoriais e desvios padrão.

Amostra	Umidade final (%)	Média	Desvio Padrão
Padrão	3,573 ± 0,0004	1,25 ^a	1,44
Amostra 2	5,004 ± 0,273	2,16 ^a	1,72
Amostra 3	6,201 ± 0,365	3,28 ^b	1,84
Amostra 4	7,295 ± 0,516	5,56 ^c	1,32
DMS *	0,99		

*DMS - diferença mínima significativa.

^{a,b,c} letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5 %, pelo Teste de Tukey.

4.1.4. Determinação da textura em texturômetro

Foram comparados os valores de força máxima necessária para comprimir o produto, bem como o número de picos (veja exemplo no Anexo V), representando a crocância do cereal, em função da atividade de água. Os resultados obtidos são valores únicos e estão mostrados na Tabela 11. A representação gráfica destes resultados pode ser vista nas Figuras 10 e 11. Os experimentos foram realizados com texturômetro Texture Expert TA XT2i (Stable Micro Systems, 1995).

Tabela 11. Características de textura instrumental de flocos de milho em função da atividade de água.

Tempo de condicionamento (h)	Atividade de água	Força máxima compressão (gf)	Número de picos (crocância)
t= 0 (início)	0,433	14.037,5	23
1	0,514	15.360,9	19
2	0,514	9.407,1	20
3	0,526	17.783,8	15
4	0,554	11.444,4	14
6	0,568	9.710,4	10
7	0,568	6.170,4	9
8	0,586	14.144,6	7
16	0,716	11.104,7	4
17	0,672	26.160,8	3
18	0,656	20.650,5	2
19	0,648	23.757,2	1
20	0,661	25.685,1	2
21	0,644	26.675,6	4
22	0,625	15.859,9	1
23	0,648	20.303,5	1
24	0,664	25.809,9	2

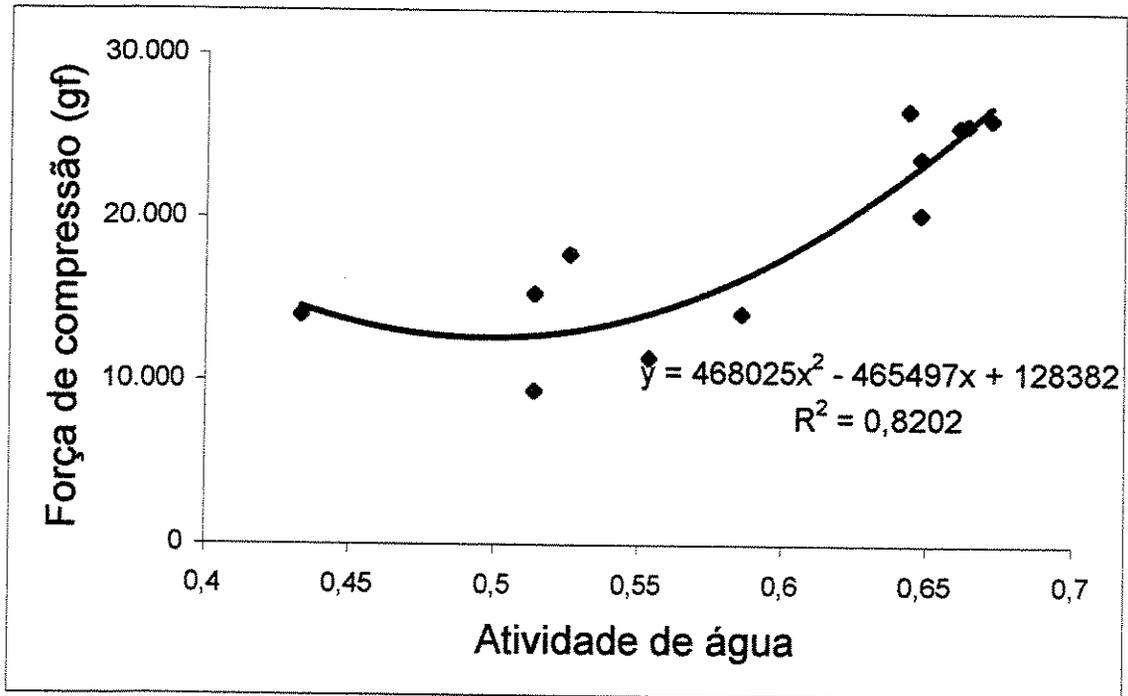


Figura 10. Força de compressão dos flocos de milho em função da atividade de água a 23 °C.

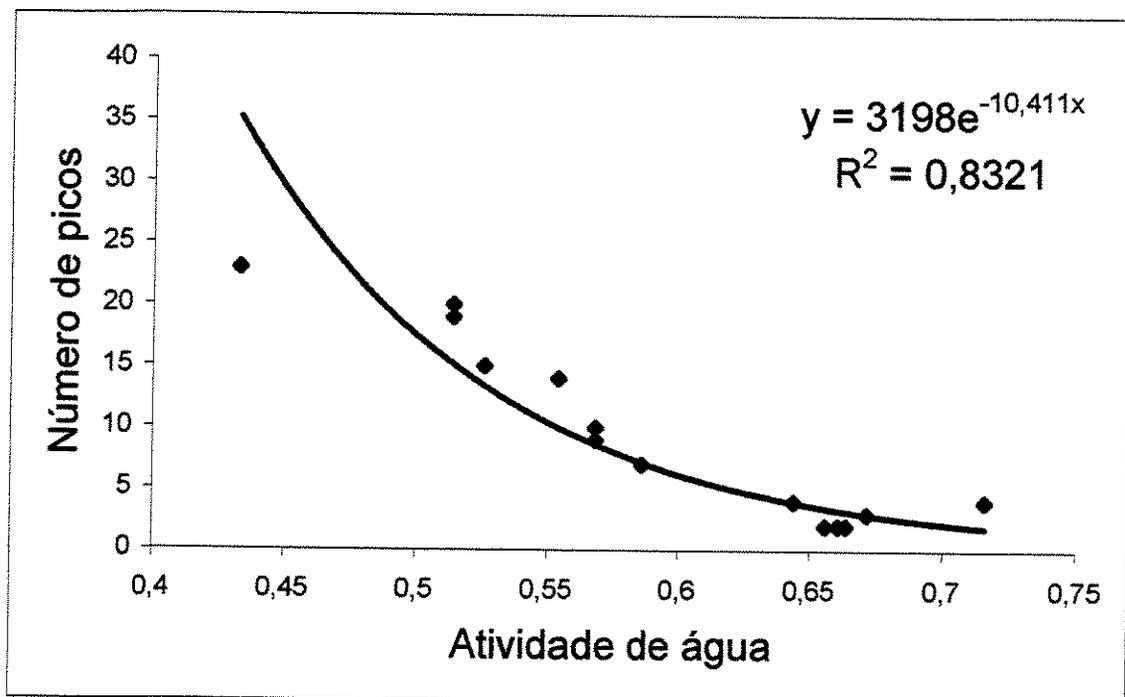


Figura 11. Número de picos (crocância) dos flocos de milho em função da atividade de água a 23 °C.

Aparentemente, os resultados acima indicam haver uma relação entre a atividade de água com a textura instrumental. Na Figura 10, percebeu-se que houve uma tendência de aumento da compressão em função do aumento da atividade de água do produto. Este comportamento pode parecer o inverso do esperado, porém um aumento no teor de umidade do produto, leva a uma perda da estrutura crocante, resultando em uma estrutura “emborrachada” e, supostamente, uma maior força de compressão (Cornillon e Salim, 2000).

A crocância, representada pelo número de picos do gráfico (Figura 11), tem uma relação inversa ao aumento da atividade de água, numa relação exponencial. Esta perda de crocância afeta diretamente a aceitação do produto pelo consumidor, reduzindo a vida útil do produto. O conhecimento deste fenômeno com a correta interpretação dos resultados instrumentais de textura pode se tornar uma ferramenta bastante útil em avaliar a eficiência do sistema de embalagem durante a estocagem. Infelizmente tal interpretação foi dificultada por não se acharem, até o momento, trabalhos específicos que relacionassem dados objetivos (instrumentais) com subjetivos (sensoriais).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM

4.2.1. Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA)

Os produtos acondicionados nas embalagens com espessura de 20 μm , foram avaliados durante 40 dias, resultando em um gráfico com 16 pontos. Os acondicionados nas embalagens com espessuras iguais a 40 e 50 μm foram avaliadas durante 77 dias, resultando em gráficos com 31 pontos.

Os valores de TPVA foram obtidos através do coeficiente angular médio de cada conjunto de dados, para cada embalagem (Hernandez, 1998), cujos valores estão indicados na Tabela 12. Dividindo-se pela área de exposição, obteve-se o valor da TPVA por m^2 , o que permitiu comparação com os valores encontrados em literatura. Para estas condições de temperatura e umidade relativa, encontram-se valores entre 0,9 até 5,4 $\text{gH}_2\text{O}/\text{m}^2.\text{dia}$ (HIGH, 1985; MODERN PLASTICS, 1985), estando, portanto compatíveis com os dados experimentais. Nesta Tabela, também são apresentados os valores dos coeficientes de permeabilidade de cada material de embalagem.

Tabela 12. Valores de TPVA e permeabilidade de cada embalagem a 23 °C / 75 % UR.

Embalagem	TPVA		Permeabilidade ($\text{g H}_2\text{O}.\mu\text{m} / \text{m}^2.\text{dia}.\text{mmHg}$) – material
	($\text{g H}_2\text{O} / \text{dia}$)	($\text{g H}_2\text{O} / \text{m}^2.\text{dia}$)*	
(1) – 20 μm	0,1551 \pm 0,0154	2,5850 \pm 0,2569	3,109
(2) – 40 μm	0,0406 \pm 0,0038	0,6767 \pm 0,0626	1,649
(3) – 50 μm	0,0323 \pm 0,0017	0,5383 \pm 0,0287	1,635

* Valores de TPVA normalizada por m^2

4.2.2. Determinação das espessuras dos materiais

Os valores médios de 20 repetições das espessuras dos filmes apresentaram os seguintes valores: Filme 1 = $19,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$; Filme 2 = $38,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$; Filme 3 = $48,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$.

4.2.3. Determinação das dimensões das embalagens

Todas as amostras de embalagem foram preparadas para que tivessem a mesma área útil, com comprimento de 200 mm e largura de 150 mm, sendo a área útil de cada amostra de $0,060 \text{ m}^2$, valor utilizado para todos os cálculos do experimento.

4.3. SIMULAÇÃO POR MODELOS MATEMÁTICOS

4.3.1. Curva de estabilidade do floco de milho

As amostras acondicionadas em sacos com 20 μm de espessura foram analisadas durante 50 dias, enquanto que amostras nos sacos de 40 μm e 50 μm seguiram até 85 dias. Isto se deu devido a maior TPVA dos sacos com 20 μm , que permitiu maior ganho de umidade do que as outras duas amostras. Os resultados estão representados nas Figuras 12, 13 e 14.

Os modelos Linear, Ponto médio e Intervalo logaritmo foram utilizados para a simulação da vida útil do cereal conforme Equações (22), (26) e (27) respectivamente. A isoterma utilizada foi àquela ajustada pelo método GAB conforme a Equação (7), por ter apresentado um melhor ajuste quando avaliado pelo valor de R^2 . As Tabelas 13, 14 e 15 apresentam os valores dos tempos simulados de vida útil do produto, comparados com os valores experimentais para as embalagens de 20, 40 e 50 μm , respectivamente.

Tabela 13. Comparativo entre os modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 20 μm .

Modelo matemático	Tempo de vida útil (dias)	Número de intervalos	Diferença do real	
			(dias)	(%)
Experimental (real)	18,5	-	-	-
Linear	19,6	-	+1,1	5,8 (acima)
Ponto Médio	15,0	3	- 3,5	-19,1 (abaixo)
Intervalo Logaritmo	15,0	3	- 3,5	-19,1 (abaixo)

Tabela 14. Comparativo entre os modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 40 μm .

Modelo matemático	Tempo de vida útil (dias)	Número de intervalos	Diferença do real	
			(dias)	(%)
Experimental (real)	62,0	-	-	-
Linear	75,8	-	+13,8	22,5 (acima)
Ponto Médio	57,9	3	- 4,1	-6,6 (abaixo)
Intervalo logarítimo	58,0	3	- 4,0	-6,4 (abaixo)

Tabela 15. Comparativo entre os modelos matemáticos para a embalagem com espessura de 50 μm .

Modelo matemático	Tempo de vida útil (dias)	Número de intervalos	Diferença do real	
			(dias)	(%)
Experimental (real)	73,0	-	-	-
Linear	91,3	-	+18,3	25,0% (acima)
Ponto Médio	69,8	3	- 3,2	-4,4% (abaixo)
Intervalo logarítimo	69,9	3	- 3,1	-4,2% (abaixo)

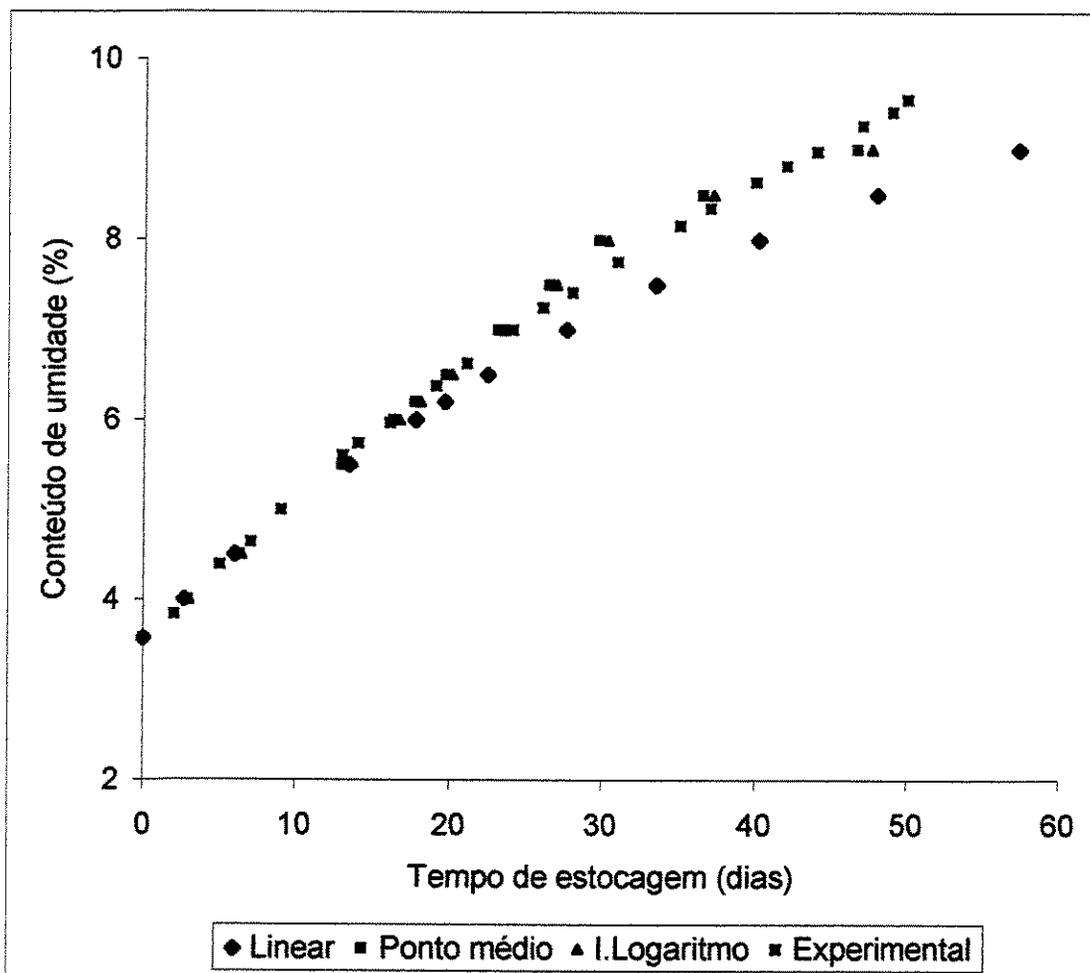


Figura 12. Ganho de umidade do floco de milho experimental e simulado por modelos Linear, Ponto Médio e Intervalo Logaritmo durante a estocagem a 23 °C e 75 % UR, acondicionado em embalagem de PEAD de 20 μ m.

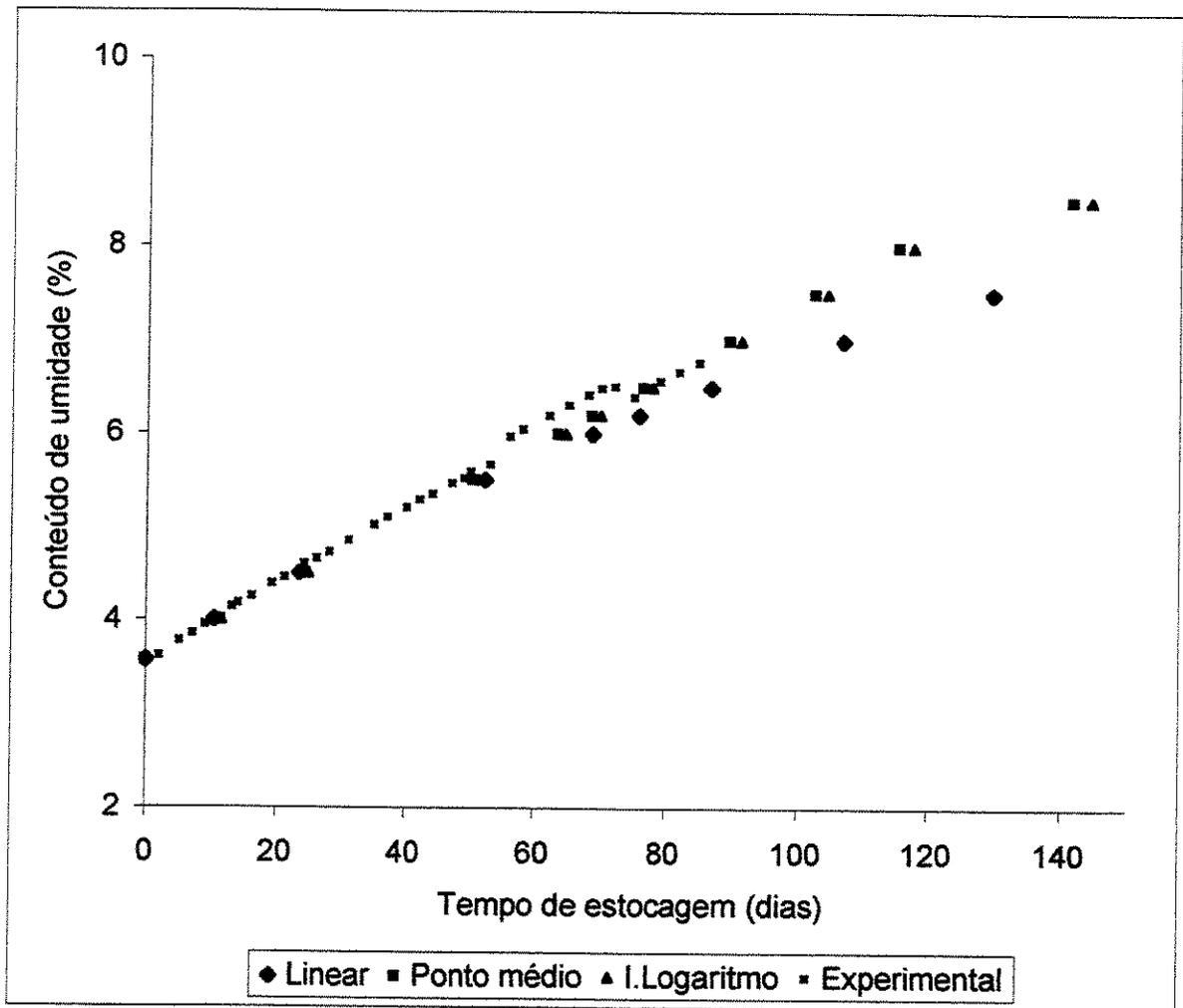


Figura 13. Ganho de umidade do floco de milho experimental e simulado por modelos Linear, Ponto Médio e Intervalo Logaritmo durante a estocagem a 23 °C e 75 % UR, acondicionado em embalagem de PEAD de 40 μ m.

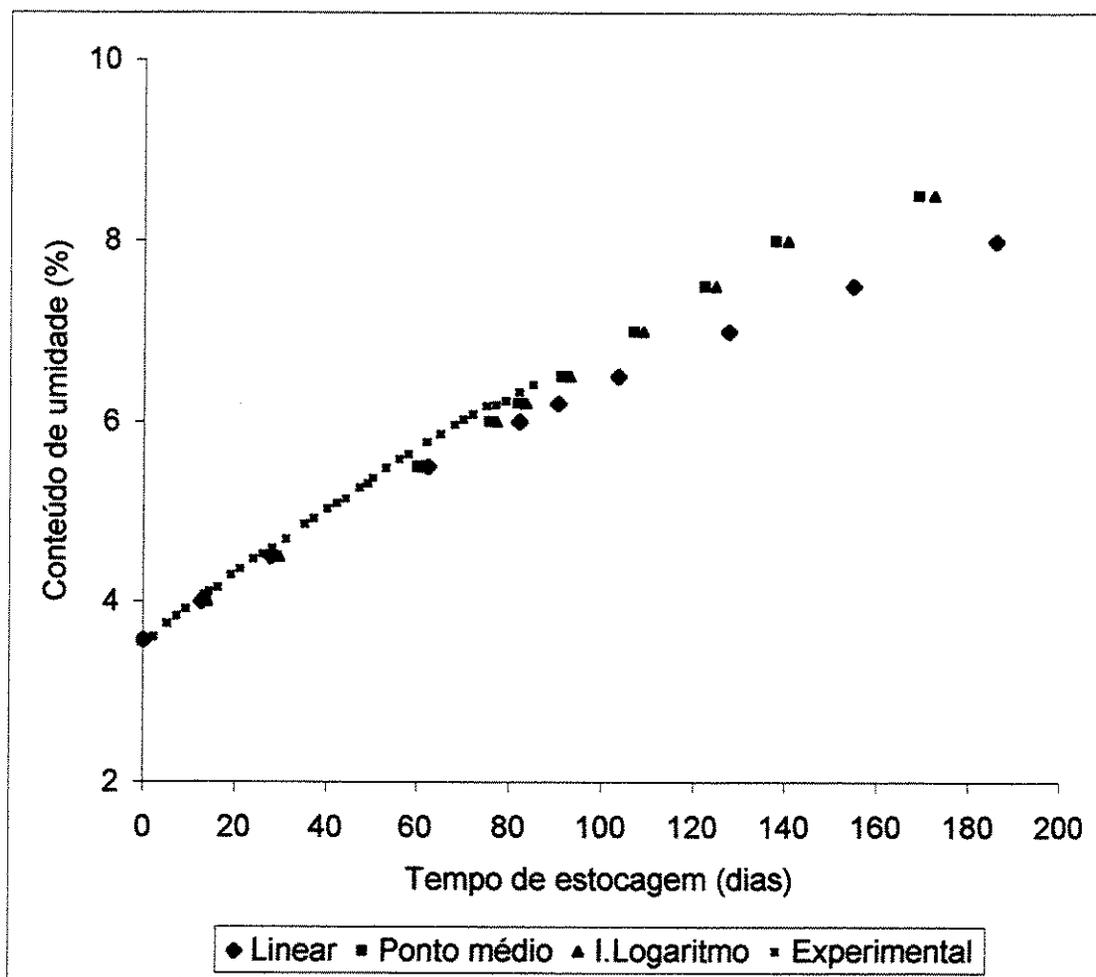


Figura 14. Ganho de umidade do floco de milho experimental e simulado por modelos Linear, Ponto Médio e Intervalo Logaritmo durante a estocagem a 23 °C e 75 % UR, acondicionado em embalagem de PEAD de 50 µm.

As simulações matemáticas da estabilidade do flocos de milho se mostraram bastante satisfatórias para as embalagens com 40 μm e 50 μm , quando se utilizou os modelos do Ponto Médio e Intervalo Logaritmo. As diferenças com o experimental encontradas ficaram entre 4 e 6 %, o que pode ser considerado um resultado bastante bom, uma vez que, segundo Hernandez (2002), para estas aplicações podem-se esperar desvios da ordem de 10 a 50 %. Os resultados entre estes dois modelos praticamente foram os mesmos (Tabelas 13 e 14), podendo ser utilizado qualquer um deles para a estimativa da estabilidade.

O modelo Linear estimou bem apenas para o produto na embalagem com 20 μm , resultando em um erro aproximado de 6 %. O tempo de vida útil experimental, neste caso, foi de apenas 18 dias, o que não é significativo comercialmente, já que a expectativa de estabilidade é de cerca de 12 meses. Em razão da alta estabilidade desta categoria de produto, o desejável é que o modelo matemático estudado seja adequado a períodos mais longos de estocagem, como nos casos dos modelos do Ponto Médio e Intervalo Logaritmo. A não adequação do modelo linear pode estar associada ao fato de a umidade crítica do produto estar fora do intervalo linear da isoterma, onde este modelo pode conferir uma aproximação melhor.

Alves et al. (1996) obtiveram resultados de estimativa variando entre 4 a 16 % do experimental e consideraram que a estimativa da vida útil através do ganho de peso poderia ser utilizada com segurança em experimentos de vida útil de produtos como o biscoito tipo água e sal (*cream cracker*).

Deve-se considerar que a relação quantidade de produto por área de exposição foi bastante diferente entre as amostras avaliadas e aquelas encontradas no mercado. No caso das amostras, para uma massa de 65 g de produto utilizou-se uma embalagem com 0,060 m², resultando numa relação de 1083 g/m². No caso da embalagem original com 500 g, a área encontrada foi de 0,182 m², resultando numa relação de 2751 g/m². Desta forma, sugere-se que no experimento ocorreu a possibilidade de um efeito maior sobre o produto na absorção de vapor de água durante a estocagem. Para se trabalhar com as embalagens originais não era viável, uma vez que não se dispunha de câmaras controladas nas dimensões que seriam necessárias. Desta forma, o ideal seria estudar o impacto destas considerações e aproximações para, de algum modo, compensá-las na estimativa de vida útil.

5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

- Os resultados obtidos com este estudo comprovaram que os modelos matemáticos, “Ponto médio” e “Intervalo logaritmo”, podem ser utilizados para a estimativa de estabilidade de flocos de milho com uma boa aproximação. É importante salientar que os resultados se aplicam exclusivamente às condições testadas neste experimento, não servindo, para outros tipos de cereais como, por exemplo, os do tipo “musli”, com vários componentes e/ou cobertos de açúcar. Nestes casos o estudo torna-se mais complexo, sendo necessário conhecer o comportamento de cada componente do produto no sistema (embalagem, ambiente) (HYMAN e LABUZA, 1998).
- O modelo de ajuste da isoterma para flocos de milho que melhor representou os pontos experimentais foi o GAB, confirmando a afirmação de vários autores sobre a adequação destes modelos para uma série de alimentos sensíveis à umidade (Van den Berg (1983), Chuzel *et al.* (1991), Tanprasert (1999), Bizot (1991); Sapru e Labuza (1981)).
- Pelos resultados, comprova-se um dos princípios do uso de simulações matemáticas que é o de que, quanto maior a precisão desejada, maior será a complexidade (Hernandez, 2002), uma vez que, tanto para os modelos para o ajuste da isoterma (GAB, polinomial ou linear) quanto para os modelos das simulações da estabilidade, os que melhor se adequaram foram aqueles de resoluções matemáticas mais complexas, com maior número de variáveis, intervalos de estudo mais específicos e aproximações mais detalhadas dos resultados.

- O conhecimento dos fatores de deterioração do alimento estudado (ganho de umidade com perda de textura) foi fundamental para a validação dos modelos, pois, somente desta forma, foi possível estabelecer os limites para a verificação da estabilidade. Assim sendo, a umidade crítica, identificada através da análise sensorial de textura deve ser feita com muito cuidado e precisão, pois interfere diretamente nos resultados.
- Os valores instrumentais determinados pelo texturômetro serviram para visualizar a perda de crocância do produto durante a simulação de estocagem, porém, não foram úteis para quantificar, com o conhecimento atual disponível, as perdas de qualidade do produto até seu nível crítico. Estudos posteriores, neste sentido, relacionando atributos sensoriais e instrumentais, podem ser realizados, conferindo maior agilidade e precisão nas simulações de estabilidade.
- Neste experimento não se considerou a embalagem secundária (cartucho) que, apesar de suas funções principais de proteção mecânica e de impressão, funcionaria como uma barreira a mais na absorção de água pelo produto. Algumas marcas do mercado já utilizam apenas a embalagem primária, sem cartucho, sendo normalmente produtos de qualidade inferior.
- Com relação às embalagens, o polietileno de alta densidade tem sido e continuará a ser utilizado amplamente para este tipo de produto, devido ao seu baixo custo benefício. A espessura de 20 μm demonstrou ser, além de inadequada em termos de barreira ao vapor de água, bastante frágil do ponto de vista de resistência mecânica, podendo prejudicar o desempenho do produto ao longo da vida útil. As espessuras de 40 e 50 μm se mostraram mais adequadas, sendo a sua escolha dependente do sistema de acondicionamento utilizado, dos equipamentos disponíveis, das condições de manuseio do produto após a produção, além de outros fatores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. ALVES, R. M. V.; BORDIN, M.R. GARCIA, E. E. C. Aplicação de um Modelo Matemático na Estimativa da vida-de-prateleira de Biscoitos "Cream Cracker". **Coletânea do ITAL**, Campinas, v.26 (1): 80-101, 1996.
2. ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. Estimativa da Vida Útil de Café Solúvel por Modelo Matemático. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18 (1): 19-24, jan-abr, 1998.
3. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – AACC. Moisture and Volatile Matter – Vacuum-Oven Method – Method 44-32. In: **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**, v.2, Salem: AACC, 1983. 1p.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D –379 –79. **Standards test methods for thickness of Solid Electrical Insulation** – Philadelphia: ASTM, (1980 Annual Book of ASTM Standard. Part 35, 1979. p.137-147.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standards test methods for water vapor transmission of materials – ASTM E 96-00**. Philadelphia: 2000. 8p.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for water vapor transmission of flexible heat-sealed packages for dry products. ASTM D-3079-94**. (Reapproved 1999). In: **ASTM Standards on Disc**. Philadelphia: ASTM, 2001. v.15. -09, 2p.
7. BIZOT, H. Using the 'G.A.B.' Model to Construct Sorption Isotherms. Edited by JOWITT, R.; ESCHER F.; HALLSTROM B., MEFFERT, W. E. L.; In: **Physical Properties of Foods**. London. Ed Spiess and G. Vos, 1991. Applied Science Publishers.Cap. 4. p.43-47.
8. BJÖRCK, I., ASP, N. G. The effects of extrusion cooking on nutritional value – A literature Review. In: JOWITT, R. **Extrusion Cooking Technology**. New York. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p.181-208.
9. BONE, D. P. Practical applications of water activity on sporulation, germination, outgrowth and toxin production, In ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R.; Marcel Dekker, Inc **Water Activity: Theory and Applications to Food**. New York, 1987. p.369-395.

10. BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods II. Evaluation of various two parameter models. **Journal of Food Technology**, London: Institute of Food Science and Technology. v.13, n. 4, p.319-327, 1978.
11. BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods III. Evaluation of various three parameter models. **Journal of Food Technology**, London: Institute of Food Science and Technology (UK), v.14. p.527-534, 1979.
12. BORENSTEIN, B.; CALDWELL, E.F.; GORDON, H.T.; JOHNSON, L.; LABUZA, T.P. "Fortification and Preservation of Cereals," In: **Breakfast Cereals and How They Are Made**, FAST, R. B.; CALDWELL, E. F. eds. American Association of Cereal Chemists, 1990. St. Paul, Minnesota, p.273 – 299.
13. BOURNE, M.C., "Effects of water activity on textural properties of food," In: **Water Activity: Theory and Applications to Food**. ROCKLAND, L.B. and BEUCHAT, L. R. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1987. p.75-99.
14. BRODY, A. L. **Flexible Packaging of Foods**, CRC Press Inc, 1970. 103 p.
15. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. and TELLER, E. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemistry Society**. 60:309, 1938.
16. CALDWELL, E.F.; FAST, R.B. The Cereal Grains. in **Breakfast Cereals and How They Are Made**, FAST, R. B.; CALDWELL, E. F.; eds., American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minnesota, 1991. Cap. 1; p.1-13.
17. CALDWELL, E.F.; FAST, R.B.; LAUHOFF, C.; MILLER, R. C. Unit Operations and Equipment I: Blending and Cooking. In: **Breakfast Cereals and How They Are Made**. FAST, R. B.; CALDWELL, E. F. Ed. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minnesota, 1991. Cap 3; p.43-86.
18. CAURIE, M. A New Model Equation for Predicting Safe Storage Moisture Levels for Optimum Stability of Dehydrated Foods. **Journal of Food Technology**, v.5, p.301, 1970.
19. CHEN, C.S. Equilibrium Moisture Curves for Biological Materials. Trans. of the ASAE. v.14, p.924, 1971.

20. CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part I – a review. **Journal of Food Technology**, London, v.13, n.3, p.159-174, 1978.
21. CHIRIFE, J. Aplicação de Atividade de Água na Garantia da Qualidade de Alimentos com A_w Baixa e Intermediária. **Seminário promovido pela BRASEQ – DECAGON DEVICES**. São Paulo. Setembro 2002.
22. CHUZEL, G. and ZAKHIA, N. – Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged shelf-life – **Journal of Food Science and Technology**, v.26, p.583 – 593, France, 1991.
23. CORNILLON, P.; SALIM, L. C. Characterization of Water Mobility and Distribution in low- and intermediate-moisture food systems. **Magnetic Resonance Imaging**. V18, p. 335-341, 2000.
24. CRANK, J. The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., **Clarendon Press**, Oxford, England, 1975.
25. DAMÁSIO, M.H., SILVA, M.A.A.P - Apostila de curso de treinamento Análise Sensorial de Alimentos. **Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello**. 1996.
26. DUCKWORTH, R. B.; SMITH, G. M. Recent Advances in Food Science. **Process Nutrition Society**. 1963, 22. p.182.
27. DUCKWORTH, R. B.; Water Relations in Foods. **Academic Press**. New York 1965.
28. ELLIS, M.J. – The Methodology of Shelf Life Determination. In: **Shelf Life Evaluation of Foods**, 1996. Cap.2; p.27-39.
29. FARIA, J.A.F.; Packaging and Shelf Life of Extruded Products in: **Advances in Extrusion technology**, 1998. Cap.9; p.321-335.
30. FARIA, J.A.F. Consulta pessoal, Campinas Unicamp / FEA. Junho de 2002.
31. FAST, R.B. Breakfast cereals: Processed grains for human consumption. **Cereal Foods World**, v.32: p.241. 1987
32. FAST, R.B. Manufacturing Technology of Ready-to-eat Cereals. In: **Breakfast Cereals and How They Are Made**. FAST, R. B.; CALDWELL E. F. Ed. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minnesota, 1991. Cap.1; p.15-42.

33. FELT, C.E.; BUECHELE, A.C.; BORCHARDT, L.F.; KOEHN, R.C. COLLATZ, F.A.; and HILDEBRAND, F.C. Determining Shelf Life of Packaged Cereals. **Cereal Chemistry**. 1945. 22:261.
34. FONTANA, A.J. Water Activity: Why it is important for food safety. In: **The First NSF International Conference of Food Safety**, Albuquerque, NM November, 1998.
35. FU, B.; LABUZA, T. P. Shelf Life Testing: **Procedures and Prediction Methods for Frozen Foods**. Department of Food Science and Nutrition, University of Minnesota, MN. USA. 1998.
36. FUJITA, J. Diffusion in polymer-diluent's systems, *Fortsch-Hochpolym-Forsch*, 1961. v.3, 1.
37. GIACIN, J. R.; HERNANDEZ, R. J.; LEE, J. L.; Transport Properties of Packaging. In: **Permeability and Shelf Life – laboratory manual – School of Packaging – Michigan State University**, 1998.
38. GYESLY, S.M. Permeability and the Shelf Life. **The 1982 Packaging Encyclopedia**, Cannors Publishing, Denver CO., 1982.
39. HAMILTON, W.E. Food Packaging Opportunity For Barrier Coextrusions. In: **Polymers, Lamination and Coating Conference**, Atlanta, 1985. Proceedings... Cologne, Scotland Business Research, 1986. p.21-69.
40. HARDMAN, M.T. Water and Food Quality, **Elsevier Applied Science**, London, 1989. p.1-31.
41. HARPER, J. M. **Extrusion of Foods**. CRC Press, Boca Raton FL, 1981.
42. HEISS, R. Shelf life determinations. **Modern Packaging**, 1958. v.8, p.119.
43. HENDERSON, S.M. A Basic Concept of Equilibrium Moisture. **Agriculture Engineering**. 33, 1952. p.29.
44. HERNANDEZ, R. J.; Anotações de Aula do Curso PKG 815 Permeability and Shelf Life – **School of Packaging – Michigan State University**. Spring Semester 1998.
45. HERNANDEZ, R. J.; GIACIN, J. R. – Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package – product systems, in **Food Storage Stability**, 1997. Cap.10. p.270-277.

46. HERNANDEZ, R. J. Shelf life modeling of moisture sensitive products. – **School of Packaging – Michigan State University**. 2002. 38p
47. HOWARTH, J.A.K. **Ready-to-eat Breakfast Cereals**. In: Shelf Life Evaluation of Foods, 1996. Cap.12; p.235-255.
48. HYMAN, C.R.; LABUZA, T.P. Moisture Migration and Control in Multi-Domain Foods. **Trends in Food Science and Technology**, 1998. 9(2). p.47-55.
49. IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; B.E.T. **Monolayer Values in Dehydrated Foods and Food Components**. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, v.9, 1976a. p.107.
50. IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; **Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials**. J. Food Technology. 1976b. v. 11, 109.
51. IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. **Evaluation of some factors useful for the mathematical prediction of moisture gain by packaging dried beef**. J. Food Technology. 1977. v.12(5). p. 505-513.
52. KAREL, M. and LABUZA, T.P. **Optimization of Protective Packaging of Space Foods**, Air Force Contract F. 1969. v.41-609-68-C-0015.
53. KAREL, M. **Quantitative Analysis of Food Packaging and Storage Problems**, AIChE Symp. Series, 1973. v.69 (132), p. 107.
54. KAREL, M. FENNEMA, O.R. and LUND, D.B. **Physical Principles of Food Preservation**, Cap. 8, 1977.
55. KATZ, E. and LABUZA, T.P. "Effect of Water Activity on the Sensory Crispness and Mechanical Deformation oh Snack Food Products", **Journal of Food Science**. 1981. v.46: p.403.
56. KIM, S.S.; KIM, S.Y.; SHIN, S.G.; CHANG, K.S.; Moisture Sorption Characteristics of Composite Foods Filled with Chocolate. **Journal of Food Science**. 1999. v.64, n. 2, p.300-302.
57. KIRLOSKAR, M. **Shelf life prediction of a packaged moisture sensitive solid drug product over a range of temperature and relative humidity values**. 1991. 115p. A thesis for Master of Science. Michigan State University, MI, EUA.
58. KWOLEK, W.F. and BOOKWALTER, G.N. Prediction Storage Stability From Time-Temperature Data. **Food Technology**, April 1971. v.25, p.36-41.

59. LABUZA, T.P., Sorption phenomena in foods. **Food Technology**. 1968. v.22, p.263 – 272.
60. LABUZA, T.P., "The properties of water in relationship to water binding in foods: A review," **Journal of Food Process Preservation**. 1977. v.1, p.167-190.
61. LABUZA, T.P. – Water and Food Stability. **Proc. 3rd International Congress of Food Science and Technology**. Institute of Food Technology Press, Chicago, 1980.
62. LABUZA, T.P. – Scientific evaluation of shelf life. In: **Shelf life dating of foods, Food and Nutrition Press**, Westport CT, 1982. p.99-103.
63. LABUZA, T.P. – Water Analyzer Series User's Manual, **University of Minnesota**, 1997.
64. LABUZA, T.P.; CONTRERAS-MEDELLIN, R. Prediction of Moisture Protection Requirements for Foods. **Cereal Foods World**. 1981. v.26: 335.
65. LABUZA, T.P.; FU, B. Growth kinetics for shelf life prediction: theory and practice. **Journal of Industrial Microbiology**. 1993. v.12: p. 309-323.
66. LABUZA, T.P., KAAANANE, A. and CHEN, J.Y. Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherms and the Water Activity Shift of Two Dehydrated Foods. **Journal of Food Science**, 1985. v.50, p. 385-391.
67. LABUZA, T.P.; MIZRAHI, S.; KAREL, M. Mathematical models for the optimization of flexible film packaging of foods storage. **Trans. of ASAE**, January 1972. v.15, p. 150-155.
68. LEWICKI, P. P. Raoult's Law Based Food Sorption Isotherm. **Journal of Food Engineer**. 2000. v.43, p. 31-40.
69. MCLAREN, A. D.; ROWEN, J. W. **Journal of Polymer Science**. 1952 .v.7. p. 289.
70. MEILGAARD, M; CIVILLE, B.S.; CARR, M.S. – **Sensory Evaluation Techniques**, CRC Press 1999.
71. MIZRAHI, S.; KAREL, M. Accelerated Stability of Moisture Sensitive Products by Programming Rate of Moisture Content Increase. **Journal of Food Science**, Chicago: Institute of Food Science, v. 42, n.4; p.958-963 Jul./Aug. 1977a.

72. MIZRAHI, S.; KAREL, M. Accelerated Stability of Moisture Sensitive Products in Permeable Packages at High Rates of Moisture Gain and Elevated Temperatures. **Journal of Food Science**, Chicago: Institute of Food Science, v.42, n.6; p.1575-1579, 1589, Nov./Dec., 1977b.
73. MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. Data Bank 62 (10A): 481-485, New York, Mc Graw-Hill Inc. 1985-1986.
74. MOK, C.; HETTIARACHCHY, N. S. Moisture Sorption Characteristics of Ground Sunflower Nutmeal and its Products. **Journal of Food Science**. **55**(3): p. 786-789.1990.
75. MONAHAN, E. J.; CALDWELL, E. F. Package Materials and Packaging of Ready-to-Eat Breakfast Cereals in **Breakfast Cereals and How They Are Made**, FAST, R. B.; CALDWELL E. F. Ed. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minnesota. Chap 8; p.221-242, 1990.
76. NAKABAYASHI, K.; SHIMAMOTO, T.; MIMA, H. Stability of Packaged Solid Dosage Forms. I. Shelf life Prediction for Packaged Tablets Liable to Moisture Damage. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**. **28**. p.1090-1098. 1980.
77. OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTOPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; COULTRO, L. **Ensaio para avaliação de Embalagens Plásticas Flexíveis**. CETEA / ITAL – Centro de Tecnologia de Embalagens – Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1996.
78. OSWIN, C. R.; The Kinetics of Package Life. J. Soc. Chemistry Industry Trans. v. 64: 419. 1945.
79. PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V. **Embalagens Plásticas: Controle de Qualidade**. CETEA / ITAL – Centro de Tecnologia de Embalagens – Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1989.
80. PEPPAS, N.A.; KHANNA, R. **Polymer Engineer Science**., v.20, p. 1147-1156. 1980.
81. PUPPALA, V. Texture Comparison of Traditional and Extruded Cornflakes. **Cereal Foods World**, **43** (8), 650-652. 1998.
82. QUAST, D.G. and KAREL, M. Effect of Environmental Factors on the Oxidation of Potato Chips. **Journal of Food Science**, v.37, 584. 1972a.

83. QUAST, D.G. and KAREL, M. Computer Simulation of Storage Life of Foods Undergoing Spoilage by Two Interacting Mechanisms. **Journal of Food Science**, v.37, 679-83, May, 1972b.
84. QUAST, D.G. KAREL, M. and RAND, W.M. Development of a Mathematical Model for Oxidation of Potato Chips as a Function of Oxygen Pressure Extent of Oxidation and Equilibrium Relative Humidity. **Journal of Food Science**, v.37, 673. 1972.
85. RIZVI, S.S.H. "Requirements for Food Packaged in Polymeric Films", **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 111-134. 1981.
86. ROBERTSON, G. L. Food Packaging – Principles and Practice. **New York: Marcel Decker, Inc.** 1992, 676 p.
87. ROCKLAND, L. and STEWART, G.F. "Water Activity: Influences on Food Quality". **Academic Press.** New York. 1981.
88. SALWIN, H. and SLAWSON, V. Moisture Transfer in Combinations of Dehydrated Foods. **Journal of Food Technology**. 1959. v.13, p. 715-718.
89. SAPRU, V.; LABUZA, T.P. Moisture Transfer Simulation in Packaged Cereal - Fruit Systems. **Journal of Food Science**. 1996. v.27. p.45 – 61.
90. SCHÄR, W. and RÜEGG, M. The Evaluation of G.A.B. Constants From Water Vapour Sorption Data. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, 1985.v.18, p.225-229.
91. SOPADE, P. A.; AJISEGIRI, E. S. Moisture Sorption Study on Nigerian Foods: Maize and Sorghum. **Journal of Food Process Engineer**, 1994.v.17(1): p. 33-56.
92. SPEIGEL, A. and BROWN, W.E. Shelf life Testing, lecture, **Flexible Packaging Technology**. The Center Professional Advancement, E. Brunswick NJ. 1990.
93. STABLE MICRO SYSTEMS. 1995. Texture Expert for Windows™ Version 1.0 Haslemere, Surrey, U.K.
94. TANPRASERT, K. Moisture Shelf Life of Packaged Milk Powder – A Thesis submitted to Michigan State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. 1999. 118p.

95. TANPRASERT, K.; HERNANDEZ, R.J. Shelf life Spreadsheet Analysis for Moisture Sensitive Products Applied to Skim Milk Powder in F-flute Packages. 1999.
96. TAOUKIS, P.; BREENE W.; LABUZA, T.P. "Intermediate Moisture Foods". In: **Advances in Cereal Science and Technology**, 1988a. v. 9: p.91-128.
97. TAOUKIS, P.S.; MESKINE A. El.; LABUZA, T.P. "Moisture Transfer and Shelf Life of Packaged Foods", in **Food and Packaging Interactions**, **American Chemical Society**, 1988b.v.19: p.243-261.
98. TOMA, R. B., and CURTIS, D. J. Ready-to-eat Cereals: Role in a Balanced Diet. **Cereal Foods World**, 1989. v.34: p. 387.
99. TRESSLER, D. K., and SULTAN, W. J. **Food Products Formulary**, Vol. 2: **Cereals, Baked Goods, Dairy and Egg Products**. AVI Publishing Co., Westport, CT. 1975.
100. TUBERT, A.H., IGLESIAS, H.A. Water Sorption Isotherms and Prediction of Moisture Gain During Storage of Packaged Cereal Crackers. **Lebensmittel – Wissenschaft – und Technologie**, s.l., 1986. v.19, n.5, p.365-368.
101. VAN DEN BERG, C., and BRUIN, S. Water Activity and its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects. In: **Water Activity: Influences on Food Quality**. L. Rockland and G. F. Stewart, Eds. Academic Press, New York. 1981. p. 1-64.
102. VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. - Like Models For Sorption of Water on Foods Theory and Relevance. In: **Properties of Water in Foods**, Nato Asi Series, no. 90 (edited by Simatos D. and Multon J.L.). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers. 1983. p. 119-131.
103. VEILLARD, M.; BENTEJAC, R. DUCHENE, D.; CORSTENSEN, J. T. Moisture and Transfer Tests in Blister Package Testing in: **Drug Devices Industry Pharmaceutical**. 1979. 5, v. (3) p 227.
104. WALKER, C. E. The Use Of Sucrose in Ready-to-Eat Breakfast Cereals. In: **Cereal Foods World**, 1989. v.34: p. 398.
105. WILLHOFT, E. M. A.; Packaging for Preservation of Snack Food, in: **Snack Foods**, BOOTH R. G.(ed), Van Nostrand Reinhold, New York, p. 349-371. 1990.

106. WOROBO, R.; ZAKOUR, O.P. Water Activity: Another Critical Factor for Safety of Food Products. **Venture – the Newsletter of the New York State Food Venture Center**. Vol. 1 (4). 1999.

ANEXO I – Ficha para avaliação sensorial - Teste de diferença do controle

Objetivo: Verificar se existe diferença entre várias amostras e uma amostra padrão (ou controle); estimar grau da referida diferença, se ela existir.

As cabinas eram dotadas de monitor de computador onde o provador fazia sua avaliação diretamente por ele, como ilustrado

CINCO Test COMPLETAR

DIFERENÇA DE CONTROLE

Avalie a amostra comparativamente com o padrão memorizado, com relação à TEXTURA, utilizando a escala abaixo:

amostra 507

- Nenhuma diferença com o padrão
- Levemente diferente do padrão
- Moderadamente diferente do padrão
- Muito diferente do padrão
- Extremamente diferente do padrão

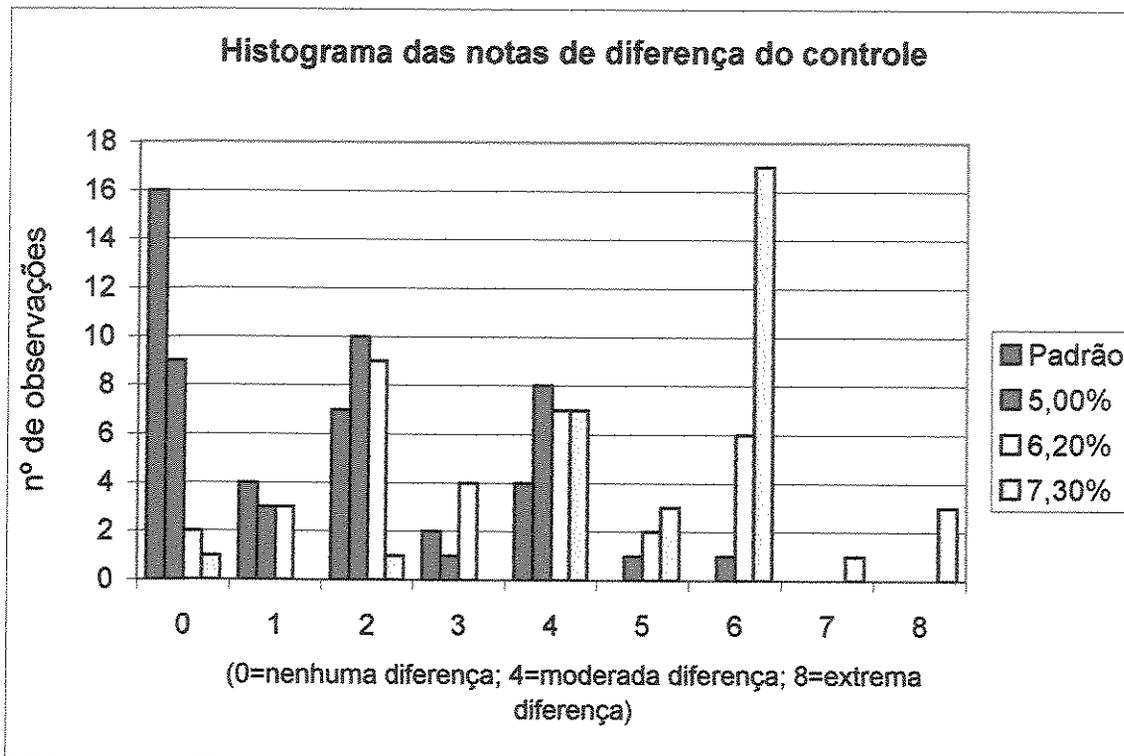
Rever instruções

Pergunta 1 de 1
Amostra 1 de 4

Exemplo da tela apresentada ao provador para o teste sensorial com 9 pontos, indo desde nenhuma diferença em relação ao padrão até extremamente diferente do padrão.

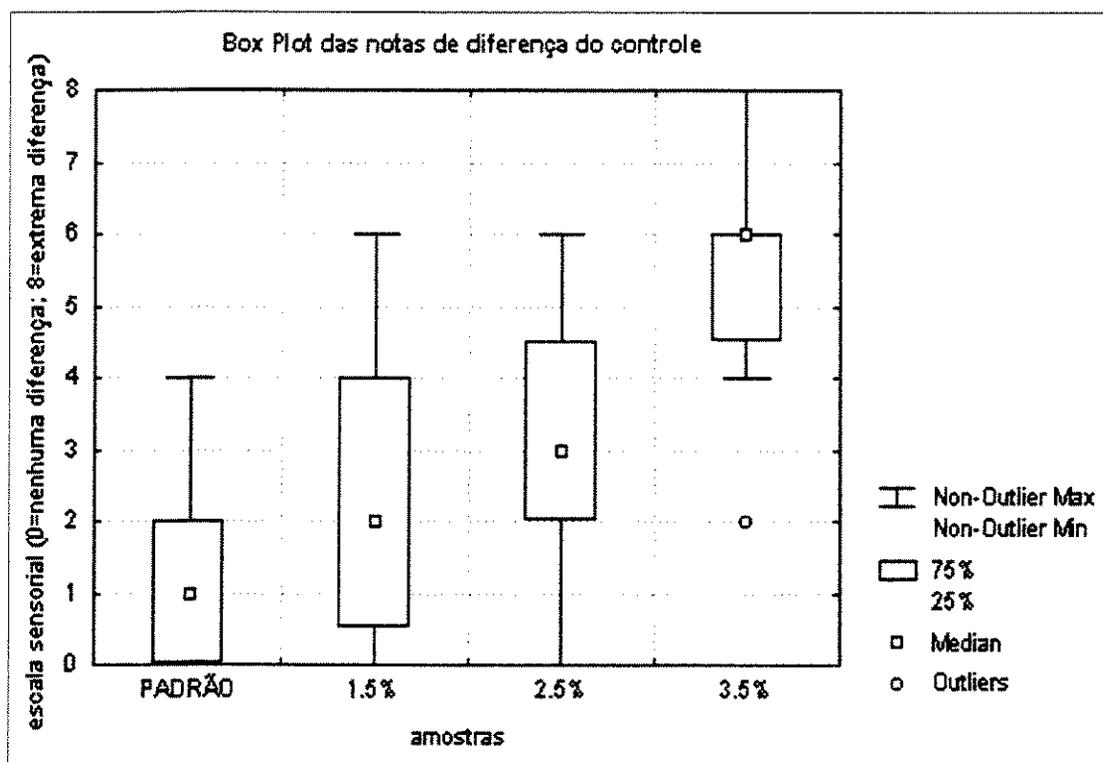
ANEXO II – Histograma das notas de diferença de controle

O histograma apresenta o número de observações para cada ponto da escala sensorial. Pode-se observar que houve uma larga distribuição das notas, embora se verifiquem picos principalmente para o produto Padrão, que indica nenhuma diferença do controle e para o produto com 3,5% de ganho de umidade, com pico na nota seis, equivalente a muito diferente do controle.

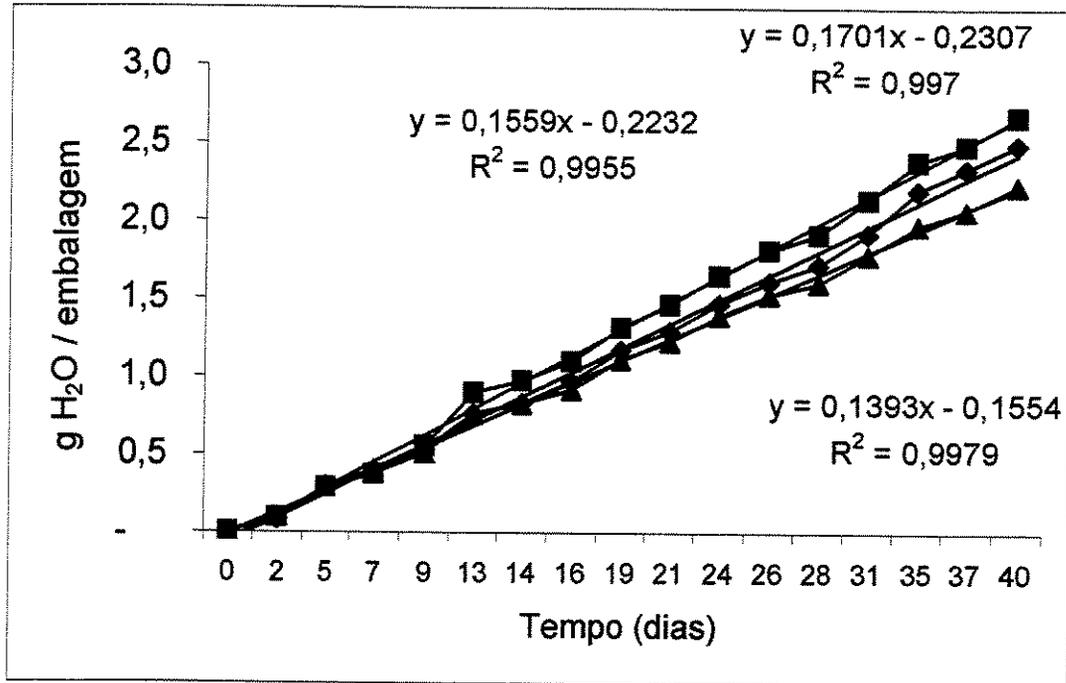


ANEXO III – Box Plot das notas de diferença de controle

A figura apresenta a distribuição das notas e os valores de mediana. Neste gráfico, pode-se observar claramente que o ganho de umidade vai aumentando a percepção de diferença de textura em relação ao controle, embora se verifique um salto maior de percepção de diferença da amostra com ganho de 2,5% e 3,5% de umidade, em termos de mediana.



ANEXO IV – Gráficos de ganho de peso pelo tempo de estocagem



Ganho de água (g) pelo tempo de estocagem em saco de 20 µm de espessura.

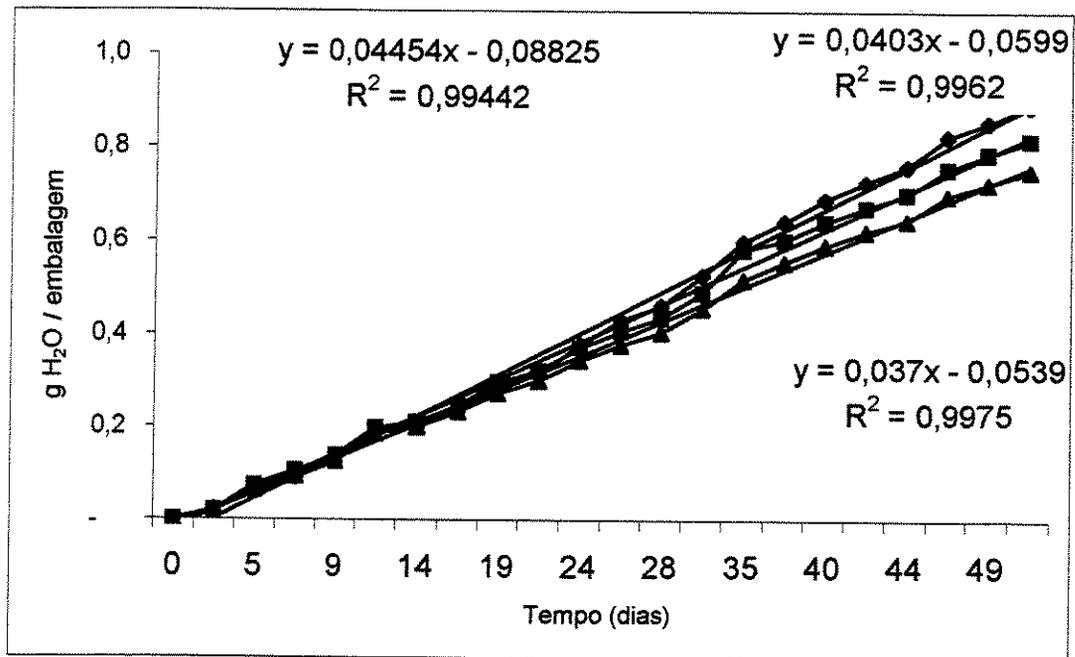


Figura 20. Ganho de peso (g) pelo tempo de estocagem em saco de 40 µm de espessura.

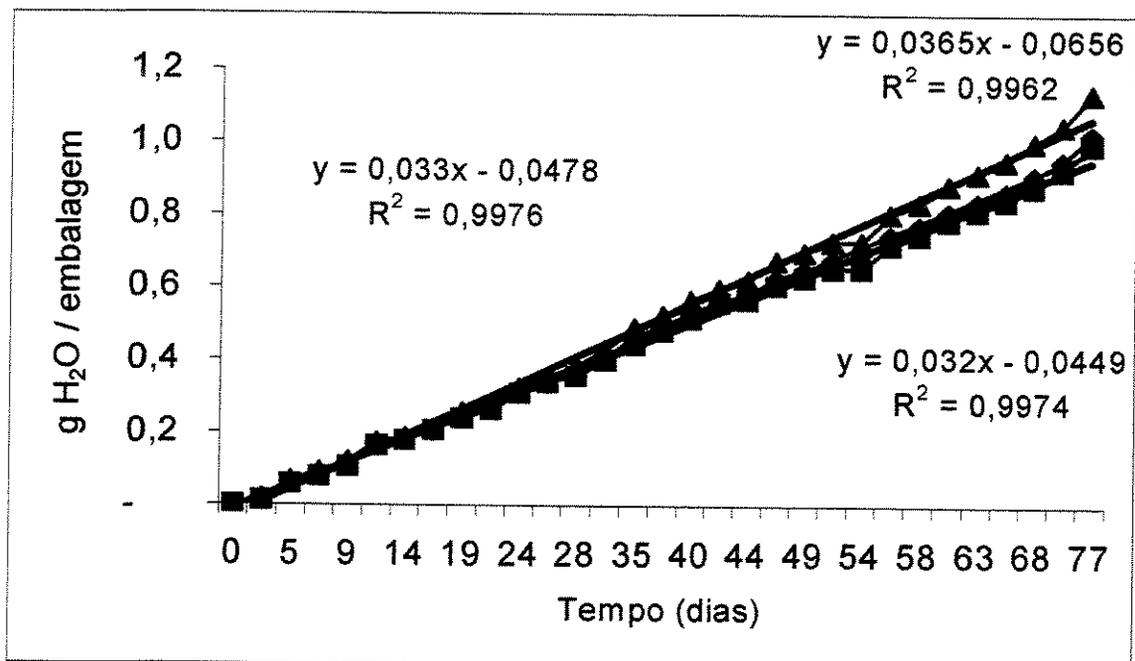


Figura 21: Ganho de peso (g) pelo tempo de estocagem em saco de 50 μm de espessura.

ANEXO V – Índice das abreviações dos materiais de embalagem

FILME	DESCRIÇÃO DO MATERIAL
PA – 6 (nylon®)	Poliamida 6
PA – 11 (nylon®)	Poliamida 11
PA – 12 (nylon®)	Poliamida 12
PC	Policarbonato
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEMD	Polietileno de Média Densidade
PET	Polietileno Tereftalato
PP	Polipropileno
PPBO	Polipropileno Bi-orientado
PS	Poliestireno
PVdC	
PVC	Cloreto de Polivinila
OPA-6 (nylon®)	Poliamida Orientada 6