



UNICAMP

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

**ALTERNATIVA PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO DE
EMBALAGENS INSTITUCIONAIS CONTENDO CUBOS DE CARNE EM SEU
CALDO**

**LISIANE DE MARSILLAC TERRA
RA - 865268**

**Profa. Orientadora: Dr^a Pilar Rodriguez de Massaguer
Abril de 2000**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Lisiane de Marsillac Terra, aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de abril de 2000.

Campinas, 19 de abril de 2000.

**Tese apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do grau de doutora
em Engenharia de Alimentos**


Prof. Dr. Pilar Rodriguez de Massaguer
Presidente da Banca

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

97800008316

UNIDADE BC
 N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
T275a
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 41412
 PROC. 278/00
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 07-07-00
 N.º CPD

CM-00142808-B

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

T275a

Terra, Lisiane de Marsillac

Alternativa para otimização do processamento térmico de
 embalagens institucionais contendo cubos de carne em seu caldo
 / Lisiane de Marsillac Terra. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Pilar Rodriguez Masssaguer
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Esterilização. 2.Carne. 3.Tiamina. 4.Alimentos – Textura.
 I.Massaguer, Pilar Rodriguez. II.Universidade Estadual de
 Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título

BANCA EXAMINADORA



ORIENTADORA: Drª PILAR RODRIGUEZ DE MASSAGUER



Dr. ALFREDO DE ALMEIDA VITALI



Dr. ANTÔNIO MARSAIOLI Jr.

Drª FERNANDA MURR



Dr. KIL JIN PARK

Dr. MARCELO CRISTIANINI



Dr. SATOSHI TOBINAGA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

À Deus,
*Pela graça do aprendizado contínuo;
e pela possibilidade de superar os próprios limites*

AGRADECIMENTOS

Ao Jorge e ao meu filho Pietro pela paciência, bem como ao resto de minha família pelo carinho e confiança;

À minha orientadora, PILAR RODRIGUEZ DE MASSAGUER, pela amizade, conhecimento e incentivo;

Ao apoio dado pelo INTI/CITECA que me permitiram a realização da parte experimental da minha tese referente ao processamento térmico do produto enlatado, na Argentina;

Ao apoio recebido do ITAL no corte dos cubos de carne, enlatamento e recravação das latas utilizadas nos experimentos de verificação na ALLPAX;

Ao imenso conhecimento e orientação do Dr. Teixeira quando da sua visita ao Brasil;

Ao Dr. Valduíno Estefanelo e ao professor Felipe, da UFSM, e ao Dr. Carvalho, pela inestimável ajuda quanto a estatística;

A Dr^a Helena Godoy, do Laboratório de Análise dos Alimentos, e à Kelly do Laboratório de Cereais da UNICAMP, pela inestimável colaboração na execução das análises de tiamina e de textura;

Aos amigos Marta e Estevão Martins de Oliveira pela grande ajuda na correção da tese, e a Renata Faccin pela hospedagem carinhosa em Campinas;

A todos os meus colegas da FEA e da UFSM pela amizade.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	<i>i</i>
ÍNDICE DE TABELAS.....	<i>v</i>
ÍNDICE DE FIGURAS.....	<i>viii</i>
ÍNDICE DE QUADROS.....	<i>x</i>
NOMENCLATURA.....	<i>xi</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
SUMMARY.....	<i>xvi</i>
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. JUSTIFICATIVA.....	02
3. OBJETIVOS.....	04
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
4.1. Processamento térmico da carne bovina.....	06
4.1.1. Efeito do calor sobre a retenção de tiamina em carnes termoprocessadas.....	07
4.1.2. Efeito do calor sobre a textura em carnes termoprocessadas.....	08
4.2. Penetração de calor em carnes enlatadas.....	16
4.3. Emprego de autoclaves rotativas no processamento térmico de carnes enlatadas.....	17
4.3.1. Variáveis de processo que afetam a taxa de transferência de calor em autoclaves agitadas.....	18
4.4. Uso de Perfis de Temperatura de Aquecimento Variáveis (PTV) processamento térmico de alimentos.....	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
5.1. Matéria-prima para os ensaios de penetração de calor.....	25
5.1.1. Composição centesimal.....	26
5.2. Testes de penetração de calor em autoclave estacionária, na linha de produção.....	26
5.3. Testes de penetração de calor em autoclave rotativa com perfil de aquecimento estacionário.....	28
5.3.1. Planejamento Experimental do Processamento Térmico em Autoclave Agitada.....	29
5.4. Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e peso de carne para cada tratamento.....	31
5.5. Simulação dos perfis de temperaturas de aquecimento constantes (PTC) da autoclave.....	32
5.6. Simulação dos perfis de temperaturas de aquecimento variáveis (PTV) da autoclave:.....	34
5.6.1. Planejamento experimental das simulações com	

temperaturas de aquecimento variáveis e tempo final de processo fixo.....	34
5.6.2. PTV para simulações visando a redução do tempo final de processo.....	39
5.7. Verificação Experimental.....	40
5.7.1. Roteiro detalhado da metodologia aplicada nos testes de verificação.....	41
5.7.2. Experimentos propriamente ditos.....	43
5.8. Caracterização do alimento enlatado após processamento térmico em autoclave com perfil de aquecimento estático e dinâmico, para confirmação das simulações:.....	46
5.8.1. Microbiologia.....	46
5.8.2. Determinação da tiamina.....	46
5.8.3. Determinação da textura.....	47
5.9. Caracterização do processamento térmico aplicado.....	48
5.9.1. Cálculo dos valores de f_h , j_h e F_0	48
5.9.2. Medida do espaço de cabeça.....	48
5.9.3. Peso de enchimento.....	48
5.9.4. Relação sólido/líquido.....	49
5.9.5. pH.....	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
6.1. Caracterização da Matéria Prima.....	50
6.2. Ensaio de penetração de calor em autoclave estacionária na linha de produção.....	50
6.2.1. Estudo da penetração de calor.....	50
6.2.1.1. Determinação do ponto frio das latas.....	54
6.2.1.2. Penetração de calor para um único bloco de carne.....	56
6.2.2. Variáveis pós-processo medidas.....	57
6.2.2.1. Resultados experimentais.....	57
6.2.2.2. Estudo da relação entre as variáveis F_0 experimental, f_h e diferença entre a quantidade de sólido experimental e a programada.....	58
6.2.3. Verificação da eficiência do programa CAN-CALC na descrição dos resultados.....	68
6.2.3.1. Análise por comparação dos valores de esterilização experimentais e simulados.....	68
6.2.3.2. Análise por comparação dos valores de difusividade térmica efetiva obtidos a partir de dados de penetração de calor e valores simulados.....	70
6.3. Ensaio de penetração de calor em autoclave agitada.....	75
6.3.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	75
6.3.2. Estudo da penetração de calor.....	75

6.3.3. Análise de tiamina e textura, em função de concentração de sólidos e velocidade de rotação, para $F_0 > 12$, pelo Método de Superfície de Resposta (MSR).....	78
6.3.3.1. Tiamina.....	78
6.3.3.2. Textura.....	79
6.3.4. Variáveis pós- processo medidas.....	81
6.3.5. Verificação da eficiência do programa CAN-CALC na descrição dos resultados.....	81
6.3.5.1. Análise por comparação dos valores de esterilização experimentais e simulados.....	81
6.3.5.2. Análise por comparação dos valores de difusividade térmica efetiva determinada a partir de valores de f_h experimentais e simulados.....	82
6.4. Simulação dos perfis de temperatura de aquecimento constantes (PTC).....	84
6.5. Simulação dos perfis de temperatura de aquecimento variáveis (PTV).....	86
6.5.1. Otimização da retenção de tiamina.....	86
6.5.2. Otimização da textura remanescente.....	100
6.5.3. Minimização do tempo de processo requerido.....	103
6.6. Verificação experimental.....	110
6.6.1. Caracterização do alimento enlatado após os processamentos térmicos.....	110
6.6.1.1. Variáveis pós-processo.....	110
6.6.2. Caracterização dos processamentos térmicos:	111
6.6.2.1. Verificação da Esterilidade Comercial.....	111
6.6.2.2. Cálculo dos parâmetros de processamento térmico.....	111
6.6.2.3. Análise de tiamina.....	118
6.6.2.4. Análise de textura.....	118
7. CONCLUSÕES.....	123
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
10. APÊNDICES.....	135
Apêndice 1- Equipamento utilizado para aquisição dos dados de tempo e temperatura nos ensaios de penetração de calor na Argentina.....	136
Apêndice 2- Autoclave rotativa utilizada nos ensaios de penetração de calor no INTI/CITECA(Argentina).....	138
Apêndice 3- Colocação dos termopares dentro das latas.....	140
Apêndice 4- Planejamento experimental 3^4 utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,56 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{minuto}$ (grupo 1).....	142

Apêndice 5- Planejamento experimental 3 ⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{minuto}$ (grupo 2).....	145
Apêndice 6- Diagramas de fluxo do programa CAN-CALC para cálculo do valor de esterilização, retenção de nutrientes e distribuição de temperatura no interior do produto.....	148
Apêndice 7- Exemplos de relatórios de simulação, criados pelo CAN-CALC, para o caso de processamento com PTC e agitação.....	151
Apêndice 8- Exemplos de curvas de história de temperatura para processamento em autoclave agitada.....	154
Apêndice 9- Dados de penetração de calor referentes aos ensaios de verificação realizados na autoclave ALLPAX.....	158
Apêndice 10- Curvas de Letalidade x Tempo para os diferentes experimentos de verificação, constantes no apêndice 9.....	173

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Desenho experimental empregado no processamento térmico em autoclave rotativa e peso de carne correspondente para cada tratamento.....	32
Tabela 2 – Exemplo de criação de um PTV utilizado no experimento 42.....	35
Tabela 3 – Composição centesimal do <i>m. semitendinosus</i> utilizado nos experimentos com autoclave estacionária e agitada, com perfil de temperatura de aquecimento constante.....	50
Tabela 4 – Dados de penetração de calor em autoclave estacionária.....	51
Tabela 6 – Parâmetros estatísticos relativos à determinação do ponto frio.....	55
Tabela 7 – Ensaio adicional para um único pedaço de carne processado sob as mesmas condições anteriores.....	56
Tabela 8 – Variáveis medidas após o final dos processamentos térmicos.....	57
Tabela 9 – Coeficientes de Correlação de Pearson.....	58
Tabela 10 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da concentração de sólidos.....	60
Tabela 11 - Análise da variação de F_0 experimental com a posição dos termopares.....	64
Tabela 12 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da quantidade de sólidos.....	64
Tabela 13 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação de f_h	65
Tabela 14 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da concentração de sólidos e f_h	65
Tabela 15 - Análise de variância, para F_0 experimental, em relação à concentração de sólidos e à altura de colocação dos termopares.....	66
Tabela 16- Teste de comparações múltiplas segundo Ryan, Gabriel, Welsch e Quenouille.....	67
Tabela 17 – Comparação entre os valores de F_0 experimental e de F_0 simulado.....	68
Tabela 18 – Valores das difusividades térmicas efetivas.....	70
Tabela 19 – Relação entre difusividade térmica experimental aparente e difusividade térmica simulada aparente.....	72
Tabela 20 – Dados de penetração de calor em autoclave agitada.....	76
Tabela 21 – Coeficientes de Correlação de Pearson para processamento com autoclave agitada.....	77
Tabela 22 – Análise de Superfície de Resposta para tiamina.....	78
Tabela 23– Análise de Superfície de Resposta para textura.....	79
Tabela 24– Análise de Superfície de Resposta para variação da textura com concentração de sólidos e velocidade de rotação.....	79

Tabela 25– Análise de Superfície de Resposta para variação da textura (modelo simplificado).....	79
Tabela 26– Ajuste do modelo para variação da textura (modelo simplificado).....	80
Tabela 27– Análise canônica da Superfície de Resposta para a textura.....	80
Tabela 28 – Valores medidos após o final dos processamentos térmicos.....	81
Tabela 29 – Valores das difusividades térmicas aparente.....	83
Tabela 30- Otimização através do uso de perfis de aquecimento constantes (PTC).....	85
Tabela 31 – Resultado das simulações estabelecidas no planejamento experimental 3 ⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e textura remanescente, tempo final do processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{min}$ grupo 1).....	87
Tabela 32 – Resultado das simulações estabelecidas no planejamento experimental 3 ⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e textura remanescente, tempo final do processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{min}$ (grupo 2).....	89
Tabela 33 – Análise pelo MSR para o grupo 1.....	91
Tabela 34 – Análise pelo MSR para o grupo 2.....	92
Tabela 35 – Análise canônica para grupo 1.....	93
Tabela 36 – Análise canônica para grupo 2.....	94
Tabela 37- Análise de Ridge para valores máximos de F_0 (grupo 1).....	94
Tabela 38- Análise de Ridge para valores máximos de F_0 (grupo 2).....	95
Tabela 39– Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 1).....	95
Tabela 40– Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 2).....	96
Tabela 41 – Análise canônica para grupo 1.....	97
Tabela 42 – Análise canônica para grupo 2.....	98
Tabela 43- Análise de Ridge para valores máximos de tiamina (grupo 1).....	98
Tabela 44- Análise de Ridge para valores máximos de tiamina (grupo 2).....	99
Tabela 45– Análise pelo MSR para a retenção de textura (grupo 1).....	97
Tabela 46– Análise pelo MSR para a retenção de textura (grupo 2).....	98
Tabela 47 – Análise canônica para grupo 1.....	100
Tabela 48 – Análise canônica para grupo 2.....	100
Tabela 49- Análise de Ridge para valores mínimos de textura (grupo 1).....	104
Tabela 50- Análise de Ridge para valores mínimos de textura (grupo 2).....	105
Tabela 51 – Simulações com PTV, mantendo-se F_0 aquecimento = 12, $\alpha = 2,56 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{min}$., tempo total de processo variável.....	106
Tabela 52 – Simulações com PTV, mantendo-se F_0 aquecimento = 12, $\alpha = 2,56 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{min}$., tempo total de processo variável.....	103
Tabela 53 - Variáveis pós-processo.....	110
Tabela 54 – Peso das latas antes e depois do processo.....	110
Tabela 55– Parâmetros relativos ao processamento térmico em autoclave ALLPAX.....	111
Tabela 56-Comparação entre os valores de F_0 calculados utilizando-se os programas CAN-CALC e FPEXP, a partir dos dados de penetração de calor obtidos nos ensaios realizados na ALLPAX.....	112

Tabela 57 - Teor de tiamina experimental.....	118
Tabela 58 - Teor de tiamina experimental x simulado.....	118
Tabela 59 - Análise de textura experimental.....	119
Tabela 60 – Valores de textura experimental x simulado.....	120
Tabela 61 – Parâmetros estatísticos para comparação entre os diferentes resultados experimentais.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico com as temperaturas da autoclave para os diferentes tempos de processo.....	37
Figura 2 - Gráfico tridimensional com as temperaturas da autoclave para os diferentes tempos de processo.....	38
Figura 3 - Gráf. de 66% de sólidos/0,04m.....	53
Figura 4 - Gráf. de 66% de sólidos/0,06m.....	53
Figura 5 - Gráf. de 66% de sólidos/0,08m.....	53
Figura 6 - Gráf. de 75% de sólidos/0,04m.....	53
Figura 7 - Gráf. de 75% de sólidos/0,06m.....	53
Figura 8 - Gráf. de 75% de sólidos/0,08m.....	53
Figura 9 - Gráf. de 82% de sólidos/0,04m.....	53
Figura 10 - Gráf. de 82% de sólidos/0,06m.....	54
Figura 11 - Gráf. de 82% de sólidos/0,08m.....	54
Figura 12 - Gráf. de um bloco único de carne (82%)/0,08m.....	54
Figura 13 - Gráfico dos valores de f_h para os ensaios em autoclave fixa dentro da indústria.....	55
Figura 14 - Gráfico de F_{0exp} *Concentração de sólidos.....	61
Figura 15 - Gráfico de F_{0exp} *ALTURA (Posição do termopar) F_{0exp} (min).....	62
Figura 16 - Gráfico de F_{0exp} * f_h	63
Figura 17 - Gráfico comparativo entre os valores de F_0	69
Figura 18 - Gráfico de Resíduo x Valor Predito.....	72
Figura 19 - Gráfico de resíduo x Valor da difusividade térmica efetiva.....	73
Figura 20 - Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,04 m do fundo da lata.....	73
Figura 21 - Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,06 m do fundo da lata.....	74
Figura 22 - Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,08 m do fundo da lata.....	74
Figura 23 - Comparação entre as difusividades térmicas efetivas.....	75
Figura 24 - Gráfico comparativo entre os valores de F_0	82
Figura 25 - Curvas de história térmica para processamento com 70% de sólidos e zero rpm.....	83
Figura 26 - Gráfico comparativo entre as difusividades térmicas efetivas dos experimentos em autoclave agitada.....	84
Figura 27 - Gráfico dos processamentos térmicos à temperatura constante (PTC).....	85
Figura 28 - Gráfico dos PTV para maximização de tiamina para tempo fixo de processo de 75 minutos.....	100
Figura 29 - Gráfico do PTV para redução máxima da textura.....	109
Figura 30 - Gráfico com perfis ótimos de aquecimento (PTC e PTV).....	107
Figura 31 - Retenção Global de tiamina versus tempo total de processo,	

para F_0 do aquecimento = 12 minutos.....	109
Figura 32 – Retenção Global de textura versus tempo total de processo, para F_0 do aquecimento = 12 minutos.....	109
Figura 33 – Gráfico do experimento 1(PTC, com agitação – lata T5).....	114
Figura 34 – Gráfico do experimento 1(PTC, com agitação – lata T8).....	114
Figura 35 – Experimento 2 (PTV, sem agitação – lata T3).....	115
Figura 36 – Experimento 2 (PTV, sem agitação – lata T4).....	115
Figura 37 – Experimento 3 (PTC, sem agitação – lata T2).....	115
Figura 38 – Comparação entre os teores de tiamina residual para os diferentes experimentos.....	116
Figura 39 – Comparação entre os valores de textura residual para os diferentes experimentos.....	117
Figura 40 – Curvas de história térmica para processamento com 60% de sólidos e seis rpm.....	155
Figura 41 – Curvas de história térmica para processamento com 70% de sólidos e dez rpm.....	155
Figura 42 – Curvas de história térmica para processamento com 80% de sólidos e seis rpm.....	155
Figura 43 – Curvas de história térmica para processamento com 84,14% de sólidos e dez rpm.....	156
Figura 44– Curvas de história térmica para processamento com 55,86% de sólidos e dez rpm.....	156
Figura 45 – Curvas de história térmica para processamento com 60% de sólidos e dezessete rpm.....	156
Figura 47 – Curvas de história térmica para processamento com 80% de sólidos e dezessete rpm.....	157

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Localização das latas com cubos de carne e caldo, dentro do cesto da autoclave ALLPAX e análises pós-processo que foram efetuadas...	43
Quadro 2 - Disposição das latas dentro da autoclave ALLPAX no experimento 1: Ensaio com agitação (66% de sólido/20 rpm)- 85 minutos a 115°C.....	44
Quadro 3- Programação do processo usado no experimento 1 (ensaio com agitação - 66% de sólido/20 rpm/85 minutos a 115°C).....	44
Quadro 4 - Disposição das latas dentro da autoclave no experimento 2: Ensaio com perfil de aquecimento variável.....	44
Quadro 5 -Programação do processo usado no experimento 2 (Ensaio com perfil de aquecimento variável).....	45
Quadro 6 - Disposição das latas dentro da autoclave no experimento 3: Ensaio à temperatura constante, sem agitação por 26,5 minutos a 123,5°C..	45
Quadro 7 - Programação do processo usado no experimento 3 (Ensaio à temperatura constante, sem agitação por 26,5 minutos a 123,5°C).....	46

NOMENCLATURA

DSC -	Differential Scanning Calorimetry
PTV -	Perfis de temperatura variável
PTC -	Perfis de temperatura constante
HPLC -	High Performance Liquid Chromatography
HTST -	High Temperature Short Time
MSR -	Metodologia de Superfície de Resposta
WB -	Warner Bratzler
N.C.A. -	National Canners Association
Ea -	Energia de Ativação (kJ/mol)
m -	Coeficiente angular da reta
b -	Coeficiente linear da reta
Z -	Intervalo de temperatura necessário para que a Curva Fantasma TDT do fator em questão passe por um ciclo logarítmico (°C)
D -	Tempo de Redução Decimal. Tempo para reduzir em 90% a concentração inicial de microrganismos, nutrientes ou fatores de qualidade (min)
f -	Tempo requerido para que a porção linear da curva de aquecimento ou resfriamento passe por um ciclo logarítmico (min). Equação da reta: $[\log(T_{\text{autoclave}} - T_{\text{produto}}) = (-t/f) + \log(T_{\text{autoclave}} - T_{\text{pseudo-inicial}})]$
j -	Fator de atraso ("lag") $[(T_{\text{autoclave}} - T_{\text{pseudo-inicial}}) / (T_{\text{autoclave}} - T_{\text{inicial}})]$
R -	Constante dos Gases (J/kmol K)
T -	Temperatura (°C ou K)
t -	Tempo (min ou s)
k ₀ -	fator de frequência (min ⁻¹)
k -	constante de velocidade de reação (min ⁻¹)
L -	Letalidade ($=10^{(T-T_{\text{ref}})/Z}$)
F ₀ -	Valor de Esterilização. Tempo em minutos necessário para inativar determinado número de microrganismos, a uma temperatura constante de 121°C, quando Z= 10°C. Serve de referência na determinação do efeito letal de qualquer combinação tempo e temperatura (min) $[= \text{Área sob a curva de } L \cdot t]$
C ₀ -	Valor de Cozimento (min)
U ₀ -	Coeficiente Global de Transferência de Calor (W/m ² °C)
p -	Nível de Significância
R ² -	Coeficiente de Correlação
F _s -	Valor de Esterilização Médio da Massa (min)
T _{AUT(t)} -	Temperatura da autoclave variável com o tempo (°C)
V _T -	volume total (m ³)
T ₀ -	temperatura inicial (°C)
X _T -	tempo de processo total (min ou s)

C -	concentração (% de sólidos)
Fr	Número de Froud rotacional $[(\text{Diâmetro de rotação} * \text{Velocidade de rotação})/\text{aceleração da gravidade}]$
h -	Coeficiente de Transferência de Calor ($\text{W}/\text{m}^2\text{°C}$)
V -	Volume (m^3)
α -	difusividade térmica efetiva (m^2/s)
k^* -	Número de fatores de um desenho experimental
α -	Valor codificado dos pontos axiais de um desenho experimental fatorial composto
β -	Coeficientes dos modelos obtidos com MSR

SUB-ÍNDICES

REF – referência

h - aquecimento

c – resfriamento

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido tendo por objetivo buscar alternativas para a otimização do tratamento térmico de cubos de carne imersos em seu próprio caldo, e processados em latas institucionais de 2,721 kg (6 lb). Esta otimização visou a obtenção de um produto final com uma maior retenção de nutrientes (tiamina), um maior grau de amolecimento e uma redução no tempo final de processo. A tiamina foi escolhida em função da carne ser uma excelente fonte deste nutriente, que é severamente afetado pelo calor, e a textura por ser o critério de qualidade que o consumidor mais facilmente identifica.

Três formas de processamento foram testadas: processamento com perfil de aquecimento constante, com e sem agitação, e perfil de aquecimento variável sem agitação. Os dados experimentais de penetração de calor obtidos foram utilizados para validar a eficiência do programa CAN-CALC em simular tais processamentos térmicos. Este programa de simulação foi escolhido em função da sua versatilidade. Em todos os casos o valor de esterilização mínimo requerido foi 12 minutos.

O estudo de penetração de calor realizado na planta industrial de um frigorífico, com perfil de temperatura constante e sem agitação, mostrou que considerando-se o produto como sendo um único bloco de carne no lugar de cubos, mantendo-se a mesma concentração de carne, aumenta-se o valor de f_h em 86,4% e com isto o valor de esterilização foi 79% maior do que o requerido, sobreprocessando a carne. Tratando-se estatisticamente os dados observou-se que não existem diferenças significativas no valor de esterilização aplicado com relação à posição do termopar. Esta foi a base deste trabalho, por permitir a extrapolação dos resultados, obtidos a partir de um cubo pequeno, para a lata inteira. O coeficiente de correlação entre os valores de esterilização e os simulados foi de 95%, embora o programa de simulação superestime o valor de esterilização. Isto exige cautela no emprego deste programa.

Para os ensaios de penetração de calor em autoclave agitada, com temperatura de aquecimento constante, estabeleceu-se um desenho experimental central composto com dois fatores: concentração de sólidos e velocidade de rotação. A análise dos resultados por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) indicou que a tiamina não depende de forma significativa nem da concentração de sólidos e nem da agitação. Por outro lado, a textura mostrou-se função da rotação. Verificou-se que um aumento na velocidade de rotação de 0 para 10 rpm, para uma mesma concentração de sólidos, era suficiente para reduzir o tempo de processo em 22,8%. A correlação entre os valores de esterilização experimentais e simulados foi de 94%, e persiste a exemplo do caso anterior, a sobrevalorização dos valores de esterilização.

As simulações com perfil de temperatura de aquecimento variável (PTV), sem agitação, mostraram que pode-se aumentar em 5,8% a retenção de tiamina e reduzir-se em 2,5% a textura remanescente, em relação à máxima retenção possível do processo com temperatura de aquecimento constante (PTC). Tais valores são pequenos para justificar o emprego do PTV. A grande vantagem do PTV está na redução do tempo de processo, mantendo-se a máxima retenção obtida no PTC, que foi de 26,3%, o que pode significar uma aumento da ordem de 20% na capacidade de enlatamento de uma indústria.

A verificação experimental mostrou uma boa correlação entre os resultados experimentais e simulados. Exceção a isto, foram os valores de textura para o caso do processamento térmico com agitação. O movimento de rotação exerceu uma ação mecânica que provocou uma modificação na textura do produto, fazendo com que os valores simulados sem o efeito da rotação fossem bem superiores aos obtidos na prática.

Com base nos dados obtidos, especificamente para este produto, o PTV foi o que trouxe maiores vantagens do ponto de vista de economia de tempo de processo, o que implica em menor consumo de energia e aumento da produtividade, embora os benefícios relativos a uma maior retenção de nutrientes e fatores de qualidade não sejam muito grandes. Uma das possíveis desvantagens para implementação prática destes PTV é o controle de temperatura preciso para se alcançar o máximo de retenção e ao mesmo tempo atingir o valor de esterilização correto no centro do alimento, embora com o advento dos computadores, o controle "on-line" de processos está ficando comum, uniformizando a qualidade do produto ao mesmo tempo em que minimiza o trabalho de empregados, erro humano, e perda de energia.

SUMMARY

This work was developed with the objective to look for alternatives for the optimization of thermal treatment of canned meat cubes in their own broth, processed in institutional cans of 2.721 kg (6 lb). We aimed to obtain a final product with a larger nutrients retention (thiamine), a larger softening degree and a reduction in the final processing time. Thiamine was chosen since meat is an excellent source of this thermal labile nutrient, and the texture once it is a quality criterion that consumer easier identify.

Three processing forms were tested: heating process with constant temperature profile (PCT), with and without agitation, and variable heating temperature profile (PVT) without agitation. The obtained heat penetration experimental data was used to validate the efficiency of the program CAN-CALC in simulating such thermal processings. This program was chosen because its flexibility. In all the cases the requested constrain sterilization value was 12 minutes.

For the study of heat penetration accomplished in an industrial plant, we used constant temperature profile, without agitation. It showed that considering the product as being a single block instead of cubes, at the same meat concentration, the f_h value was increased in 86,4% and thus, the sterilization value was 79% larger than the required value, overprocessing the meat. Statistical treatment of data has showed that no significant differences exist in the applied sterilization value regarding to thermocouple position. Based on this results it was possible to extrapolate from the results obtained with a small meat cube to the whole can. The correlation coefficient between the sterilization values and the simulated ones was 95%, although the simulation program overestimates the sterilization value. This demands caution in the employment of this program.

From the heat penetration experimental data in agitated retort, with constant heating temperature, a central composed experimental design with two factors: solids concentration and rotation speed was established. The analysis of the results through the Response Surface Methodology (RSM) indicated that the thiamine does not depend in a significant way of the solids concentration nor of the agitation. On the other hand, the texture was a function of the rotation. It was verified that an increase in the speed of rotation from 0 to 10 rpm, to the a same concentration of solids, it was enough to reduce the time of process in 22,8%. The correlation among the experimental and simulate sterilization values was 94%, and it persists, as in the previous case, the overestimation of the sterilization value.

The simulations with variable heating temperature profiles (PVT), without agitation, showed that it is possible to increase in 5,8% the thiamine retention and to reduce in 2,5% the remaining texture, in relation to the maximum possible retention of the process with constant temperature heating profile (PCT). Such values are too small

to justify the employment of PVT. The great advantage of PVT is the reduction of the process time, keeping the maximum retention obtained in PCT, that was of 26,3%, which means an increase of the order of 20% in the capacity of a canning industry.

The experimental verification exhibited a good correlation between the experimental and simulate results. Exception to this, were the texture values for the case of the thermal processing with agitation. The rotation movement had a mechanical action that originated a modification on the texture, making the simulate values higher than those obtained in practice.

Accordingly to obtained data, specifically for this product, PVT brought larger advantages by the point of view of process time reduction, that implicates in smaller consumption of energy and increase of productivity, although the benefits relative to a larger retention of nutrients and quality factors were not very important. One of the possible disadvantages for practical implementation of these PVT is the necessary temperature control to reach the maximum retention and at the same time to get the correct sterilization value in the center of the food. However, with the advancement in computer development, the control "on-line" of processes is becoming common, uniformizing the quality of the product and minimizing the employees' work, human error, and loss of energy as well.

1. INTRODUÇÃO

Quando se fala em esterilização de alimentos de baixa acidez, a grande preocupação atual reside na tentativa de se garantir a segurança microbiológica do produto, aliada a uma maior qualidade nutricional. (TEIXEIRA *et alii*, 1969; SILVA *et alii*, 1992^{a, b}).

Devido à tendência da sociedade moderna em passar de totalmente dependente da agricultura para uma altamente urbana/industrializada, aliada a uma escassez de alimentos, aumenta a importância e a necessidade de otimização dos processamentos térmicos em função da perspectiva dos consumidores atuais e das recentes mudanças na tecnologia.

A otimização do processo térmico tem evoluído tanto a nível de equipamentos como de metodologia e controle de processos. A nível de equipamentos, um avanço neste sentido, é o uso de autoclaves rotativas que devido a um aumento da taxa de aquecimento em certos produtos, proporcionado pelo princípio de agitação deste sistema, induz à convecção dentro da lata e reduz efetivamente o tempo de processamento. Com isto melhora-se a qualidade nutricional e a homogeneidade destes produtos (RAO *et alii*, 1985; EISNER, 1988). Com relação à metodologia, o uso de perfis de aquecimento dinâmicos tem começado a ser explorado, em função da possibilidade de um controle de temperatura mais preciso (BANGA *et alii*, 1991, 1993, 1994^{a, b}).

Cubos de carne envasados em seu próprio caldo em latas de 2,721 kg (6 lb) têm sido processados, na Argentina, em autoclaves estacionárias demandando um grande tempo de processo. Devido ao seu valor comercial tem-se buscado uma melhoria no processamento, bem como um melhor entendimento das variáveis envolvidas. Desta forma, a busca de métodos alternativos torna-se de grande interesse, inclusive para a indústria brasileira, que tem crescido no setor de exportação de produtos cárneos, e que pode vir a fazer uso destes.

Utilizou-se o programa CAN-CALC (BALABAN, 1997) para simular as curvas de história térmica do produto, durante os ensaios de penetração de calor. A escolha deste ocorreu em função da visita do Dr. Teixeira, da Universidade da Flórida, que foi um dos colaboradores na criação do programa. Além disto, o CAN-CALC apresenta uma grande versatilidade quanto ao uso e aplicações, o que permitiu que, pela primeira vez, fosse usado com perfis de temperatura de aquecimento variáveis da autoclave.

2. JUSTIFICATIVA

Em termos de engenharia de alimentos costuma-se trabalhar no desenvolvimento e otimização de novos processos e produtos para uma melhor retenção de nutrientes, eficiência energética e maior grau de automação, bem como na busca de novos sensores para monitoramento e controle de parâmetros críticos de processamento de alimentos. O processo de globalização da economia mundial faz com que a busca pela qualidade seja uma preocupação constante.

A carne é uma fonte de proteína e vitaminas (B, D, A) muito importante e portanto necessita de um tratamento particularmente cuidadoso durante o processamento térmico. Tecido muscular, e particularmente tecido gorduroso são contudo pobres condutores de calor, e como a maioria da penetração de calor nas carnes enlatadas ocorre em função da composição e da consistência, o mecanismo predominante costuma ser a condução (WIRTH, 1979). Nas simulações envolvendo cozimento da carne têm sido considerado aquecimento com ar (BURFOOT & SELF, 1988). Contudo, uma grande proporção de carne usada em recheios e refeições prontas é cozida em água ou em molho, e as mudanças de temperatura neste processo não têm sido simuladas, o que cria a necessidade de estudos com esta finalidade.

O enlatamento dos cubos de carne agrega valor comercial a um corte, vulgarmente conhecido como "coxão de fora", que é um dos menos preferidos pela sua dureza. Como o produto é preparado para um novo processamento posterior e enlatado em embalagens institucionais, ele pode ser empregado em programas nacionais de alimentação, restaurantes de escolas e indústrias, bem como pelas Forças Armadas, além de ter uma considerável demanda em outros países, como os Estados Unidos.

Com o advento do MERCOSUL tem se tornado imprescindível não apenas a parceria econômica, mas também a parceria tecnológica. Neste sentido, em função do potencial mercadológico do produto cubos de carne envasados em seu próprio caldo, em latas de 2,721 kg (6 lb), o Departamento de Termotécnica, Processos e Operações Industriais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) tem trabalhado na melhoria do seu processamento térmico, em conjunto com o CENTRO DE INVESTIGACION Y TECNOLOGIA DE CARNES (CITECA), pertencente ao INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (INTI) de Buenos Aires (Argentina). O estabelecimento de um processo térmico adequado, utilizando autoclave rotativa e autoclave fixa com perfis de temperatura do meio de aquecimento estacionário e

dinâmico, pode significar, além de uma economia energética, uma melhoria na qualidade do produto.

Em 1995, em termos de carnes termoprocessadas, as exportações portenhas foram: carne cozida e congelada (US\$ 176 milhões), "corned beef" (US\$ 125,30 milhões) e especialidades (US\$ 67,50 milhões). Por outro lado, o preço médio das especialidades, onde situa-se o produto em questão, aumentou de US\$ 2.571 (FOB/ton) em 1991, para US\$ 4.331 (FOB/ton) em janeiro de 1996. Isto representou um aumento de 68%, enquanto que as carnes cozidas tiveram um aumento médio de apenas 11,6% (preço/ton) e de 2% (preço/ton) para o "corned beef", no mesmo período considerado (PROCAR, 1996).

A produção de carne bovina no Brasil aumentou de 4.660.000 ton em 1996 para 4.750.000 ton em 1997, e a da Argentina tendeu a diminuir de 2.550.000 para 2.500.000 ton para os mesmos anos (PROBST, 1997). Em 1998 o Brasil produziu ainda mais – 6.054.000 ton (NUNES, 1999). Todos estes dados demonstram a viabilidade de se produzir este tipo de alimento no país e assim, conquistar novos mercados até então inexplorados.

É importante ressaltar que o trabalho aqui desenvolvido poderá também ser útil a indústria brasileira do setor, a qual vem crescendo de forma bastante acentuada, sendo que a mesma metodologia aqui empregada pode ser estendida a outros tipos de alimentos processados termicamente.

3. OBJETIVOS

O estudo aqui desenvolvido propôs a otimização do processamento térmico de um produto composto por cubos de carne em seu caldo. Buscou-se um produto seguro do ponto de vista microbiológico e de melhor qualidade que o obtido da forma convencional. Assim pretendeu-se:

- a) Estudar a penetração de calor no produto durante o processamento térmico na linha de produção de uma indústria Argentina, da forma como vem sendo usualmente realizada;
- b) Analisar a viabilidade de se empregar autoclave agitada no seu processamento térmico;
- c) Determinar o(s) perfil(s) ótimo(s) de temperatura do meio de aquecimento para obter redução do tempo do processo e otimizar a textura do produto e a retenção do seu valor nutricional (tiamina); assegurando também a estabilidade microbiológica do produto;
- d) Comparar os produtos obtidos nas diferentes condições de processo empregadas: perfil de aquecimento constante, sem e com agitação, e perfil de temperatura de aquecimento variável sem agitação.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro objetivo no desenho de processos de esterilização pelo calor é alcançar a redução do número de microrganismos indesejáveis, obtendo-se um produto seguro e com uma maior vida de prateleira. Devido à aplicação do tratamento térmico observa-se uma diminuição concomitante nos atributos de qualidade (nutrientes essenciais, cor, etc..) (LUND, 1982^a; HALLSTRÖM *et alii*, 1988).

Devido ao diferente comportamento entre a inativação de esporos e a degradação de fatores de qualidade frente à temperatura (LUND, 1977), o uso de altas temperaturas por um curto intervalo de tempo leva a produtos esterilizados com uma maior retenção de qualidade. Isto é verdadeiro no processamento asséptico de líquidos ou outros alimentos bombeáveis, ou no caso de autoclaves rotativas, onde a velocidade de penetração de calor é relativamente alta. Contudo, para alimentos sólidos compactos, a velocidade de propagação do calor é baixa não permitindo o uso deste procedimento (HOLDSWORTH, 1985). Temperaturas muito altas iriam causar degradações térmicas severas no alimento próximo a superfície, antes mesmo que a temperatura do centro começasse a se elevar (TEIXEIRA *et alii*, 1969). Por outro lado, uma temperatura da autoclave relativamente baixa provocaria uma perda de qualidade acentuada em função do longo tempo requerido para atingir a esterilidade comercial (OHLSSON, 1980^{a,b}). Conseqüentemente, existe uma relação ótima entre tempo e temperatura que minimiza as perdas de qualidade ao mesmo tempo em que garante a segurança microbiológica do alimento.

A energia de ativação (E_a) de uma reação está diretamente relacionada à sensibilidade desta reação a mudanças na temperatura. Quanto maior o valor da E_a mais sensível é a reação a mudanças na temperatura. Sabe-se que E_a é inversamente proporcional à inclinação da curva de morte térmica (Z), mas não ao Tempo de Redução Decimal (D). Uma reação que tem um alto valor de E_a não ocorre necessariamente mais rápido, a uma dada temperatura, do que outra com um menor valor. A velocidade da reação é dada pela constante de velocidade k a uma dada temperatura (ARTEAGA *et alii*, 1994). Na teoria de Arrhenius a velocidade ou taxa da reação é determinada por dois fatores: a razão entre E_a e a temperatura, e a frequência das colisões efetivas para produzir a reação. A temperaturas elevadas a razão entre E_a e a temperatura é pequena, então a expressão $\exp(-E_a/RT)$ é maior, e a velocidade da reação é grande. Não existe significado físico para k_0 em destruição térmica de microrganismos, sendo considerado apenas um fator de regressão.

A temperatura de esterilização ótima para maximizar a qualidade da superfície e a retenção de nutrientes é independente de D e depende apenas do valor de Z do atributo de qualidade (NORONHA *et alii*, 1993). Para otimização da qualidade média do volume TEIXEIRA *et alii* (1969) estudaram o efeito de D na temperatura ótima e, da mesma forma, concluíram que esta variável não tinha influência no intervalo estreito de valores relativos à tiamina. SILVA *et alii* (1992^b) encontraram que para valores de D_{REF} para fatores de qualidade menores do que 150 minutos, a retenção média de qualidade no volume e o valor de cozimento médio volumétrico, levavam a um mesmo processamento térmico ótimo. Contudo, para valores pequenos, a temperatura ótima aumentava, com uma correspondente diminuição no tempo de processo.

4.1. Processamento térmico da carne bovina:

Quando a carne é cozida existem três aspectos que influenciam e a tornam mais tenra: a gordura que se liquefaz; o colágeno que se dissolve no líquido quente e se transforma em uma gelatina mole; e as fibras do músculo que se separam tornando o tecido mais macio. Também existem dois fatores que atuam em sentido contrário: um sobreaquecimento pode provocar a contração das fibras musculares, bem como no caso de aquecimento na ausência de líquidos, a evaporação da umidade faz com que o tecido resseque e fique mais duro. Geralmente, temperaturas de cozimento menores por um tempo mais prolongado produzem carnes mais tenras do que altas temperaturas por curto intervalo de tempo, para qualquer intensidade de cozimento desejada (POTTER & HOTCHKISS, 1995). MATZ (1962) enfatizou que o aquecimento provocava um endurecimento das fibras, mas que cortes menos macios de carne requeriam aquecimento a temperaturas maiores.

A carne é uma grande fonte de nutrientes, tanto em quantidade como em qualidade (particularmente proteínas, vitamina B, ferro e zinco), em relação ao seu conteúdo energético (STEET & TONG, 1994). A composição percentual típica da porção comestível da carne bovina é de cerca de 17,5% de proteína, 22% de gordura, 0,9% de cinzas e 60% de água. O valor nutricional da carne cozida geralmente permanece elevado, com pequenas modificações no valor das proteínas da carne, sendo que os minerais são termoresistentes. Alguns minerais são perdidos por gotejamento, mas por outro lado, o cozimento dissolve algum cálcio dos ossos e enriquece a carne com este mineral (POTTER & HOTCHKISS, 1995). Por outro lado, o conteúdo médio de tiamina é de 84 µg/100g de carne (ROBINSON, 1987), e o processamento térmico tem um efeito negativo sobre o conteúdo desta vitamina, quando da exposição a altas temperaturas (STEET & TONG, 1994).

GIRARD & VALIN (1991) elaboraram um resumo das principais propriedades térmicas da carne: condutividade térmica compreendida entre 0,346 e 0,434 W/mK variando em relação à direção das fibras e calor específico de 3,5 a 4,296 kJ/kgK. Quanto às modificações no valor do pH da carne em função do aquecimento, citam que geralmente ocorre um aumento deste valor, sobretudo até os 70°C e que a duração do aquecimento tem pequena importância.

4.1.1. Efeito do calor sobre a retenção de tiamina em carnes termoprocessadas:

A tiamina (vitamina B₁) é muito termolábil, sendo comumente utilizada como índice de retenção de fatores de qualidade resultantes do tratamento térmico (FELICIOTTI & ESSELEN, 1957). Somando-se a isto, a tiamina é um importante nutriente para os seres humanos, visto que sua deficiência provoca uma doença conhecida como beribéri.

Para se prever as perdas de tiamina durante o cozimento e processamento térmico, parâmetros cinéticos, constantes de velocidade e energia de ativação precisam ser conhecidos. Conhece-se de literatura que muitos fatores tais como pH (principalmente entre 6,0 e 6,5), traços de metais pesados, umidade e presença de oxigênio influenciam a cinética de destruição da tiamina (STEET & TONG, 1994). MULLEY *et alii* (1975) observaram que as proteínas protegem contra a degradação da tiamina.

FELICIOTTI & ESSELEN (1957) determinaram a cinética da degradação térmica da tiamina, em soluções aquosa e tampão, e em 8 alimentos de baixa acidez, em um intervalo de temperatura de 108,9°C a 148,9°C. Os resultados indicaram uma reação de primeira ordem em todo o intervalo, sendo que a velocidade de destruição da tiamina era praticamente dobrada a cada 10°C de aumento da temperatura, sendo que para purê de carne os valores encontrados para $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 221,4$ min e $Z = 26,7^{\circ}\text{C}$. FELLOWS (1988) fez uma compilação de dados cinéticos de destruição térmica de nutrientes e fatores de qualidade, e cita o valor de $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 120$ min e $Z = 25^{\circ}\text{C}$ para a tiamina em purê de carne de ovelha.

MULLEY *et alii* (1975) mediram a degradação da tiamina em purê de carne (15% de carne, 85% de água, p/p) encontrando $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 122,4$ min. STEET & TONG (1994) determinaram a cinética de destruição da tiamina em purê de carne com 70% de umidade (p/p) a 110, 120 e 130°C, que seguiu uma cinética de primeira ordem, obedecendo o modelo de Arrhenius ($k_{121,1^{\circ}\text{C}} = 0,011881 \text{ min}^{-1}$; $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 193,84$ min; $E_a = 26,5 \text{ kcal/mol}$). A partir dos dados fornecidos calculou-se o valor de Z como sendo de 26,67°C. LEE (1989) fez um estudo semelhante, para temperaturas compreendidas entre 75 e 95°C, com carne de porco e sistemas

modelos com soluções tamponadas de fosfato, constatando que no primeiro caso, a tiamina é menos dependente da temperatura.

TEIXEIRA *et alii* (1969,1975^{a,b}) e MANSON *et alii* (1970) estimaram as perdas da tiamina em latas esterilizadas por meio de simulação computacional. Nestes estudos as relações de tempo e temperatura para processos de aquecimento foram determinados e as perdas de tiamina foram calculadas assumindo reações de degradação de primeira ordem. Assumiram que a temperatura superficial da lata imediatamente atingia a temperatura do meio. TEIXEIRA *et alii* (1975^b) melhoraram o programa variando a temperatura da superfície com o tempo. Encontraram valores $Z = 14,5^{\circ}\text{C}$ ($26,1^{\circ}\text{F}$), $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 164$ minutos, e conclusões semelhantes às de LUND (1977).

4.1.2. Efeito do calor sobre a textura de carnes termoprocessadas:

As carnes, de modo geral, são consumidas após um cozimento que apresenta múltiplos objetivos: (1) assegurar uma qualidade higiênica e destruição de bactérias, vírus e parasitas; (2) dar estabilidade através da destruição da flora saprófita, o que alonga a sua vida útil; (3) conferir qualidades sensoriais como saboroma e textura aceitáveis. O aquecimento induz modificações profundas de aspecto (cor principalmente), de textura, de saboroma e de valor nutricional da carne. Tais modificações são induzidas por uma série de reações tais como destruição da atividade enzimática, fusão e oxidação dos lipídeos, reações de Maillard, perdas de minerais, destruição de vitaminas (CULIOLI, 1994).

Textura, sabor e aparência são, talvez, as principais características do alimento, por serem os atributos aos quais o consumidor tem mais fácil acesso. Entre estas características, algumas pesquisas têm indicado que a maciez da carne é aquela que é mais freqüentemente percebida como um problema, por parte dos consumidores (SEGARS *et alii*, 1977). Portanto, a importância deste atributo e dos fatores que o influenciam, deve ser enfatizada (MARTENS *et alii*, 1982; HAMM, 1977; BERTOLA *et alii*, 1994).

Embora tenha havido um significativo progresso em relação a testes objetivos e subjetivos para textura de alimentos, faltam esforços bem sucedidos, no sentido de desenvolver parâmetros que possam ser usados para quantificar o efeito do processamento na textura (CULIOLI, 1994). Mudanças no grau de dureza da carne, que ocorrem durante o cozimento, estão geralmente associadas a alterações termo-induzidas nos componentes (colágeno e proteínas miofibrilares) da estrutura primária do tecido muscular.

Os músculos de mamíferos adultos são constituídos principalmente de água (75%) e proteínas (19%). A textura da carne bovina é uma propriedade complexa que depende principalmente de dois sistemas proteicos: tecido conectivo

(principalmente o colágeno) e as miofibrilas (MARTENS *et alii*, 1982). O colágeno representa uma pequena porção da massa muscular, geralmente em torno de 2%; apenas poucos músculos contêm mais de 10%. Estes músculos produzem uma carne com menor grau de amolecimento, sugerindo a existência de uma correlação entre o conteúdo de colágeno e a textura. Contudo, esta relação ainda não está completamente entendida (BAILEY, 1984).

As miofibrilas (60% do conteúdo da proteína total) consistem de várias proteínas, sendo que a miosina e a actina são as que aparecem em maior quantidade.

O tamanho das fibras musculares e o efeito do calor sobre as mesmas estão diretamente relacionados com a maciez da carne cozida. As fibras musculares delgadas parecem estar associadas com a maciez, uma vez que, à medida que o diâmetro da fibra aumenta, a maciez tende a diminuir. O diâmetro da fibra aumenta com a idade do animal. O efeito da cocção sobre a maciez das fibras musculares pode ser deduzido dos efeitos da cocção sobre o músculo inteiro e sobre o tecido conjuntivo e sua gordura. O tecido conjuntivo e a gordura tornam-se sempre mais macios durante a cocção. Dessa forma, se um músculo se torna menos macio pela cocção, como freqüentemente acontece, é provável que a proteína muscular é que tenha se tornado mais rija. A evidência direta de que a cocção pode endurecer as fibras musculares foi obtida pela distensão de fibras isoladas. Provavelmente, porém, nem todos os métodos de cocção endurecem as fibras musculares. Em algumas circunstâncias, o aquecimento parece amaciar a proteína muscular coagulada tanto quanto o tecido conjuntivo (GRISWOLD, 1972). Hambúrguer obtido a partir de carne de vaca com maiores quantidades de tecido conectivo e de animais mais velhos foram menos macios após o cozimento (BERRY & ABRAHAM, 1996).

MATZ (1962) cita que uma desnaturação moderada das proteínas do músculo da carne ocorre entre 30 e 40°C, durante seu cozimento. Uma desnaturação mais severa ocorre entre 40 e 55°C, resultando na formação de novas ligações cruzadas estáveis. Acima de 55°C a desnaturação continua, causando um estreitamento na rede estrutural da proteína e a 65°C a desnaturação está praticamente completa. Segundo o autor, os mais importantes efeitos sobre a textura da carne resultam da desnaturação da proteína da fibra muscular e pela hidrólise do tecido conectivo, sendo que aparentemente existe uma temperatura ótima em um nível intermediário que provoca um amolecimento maior do que a temperaturas maiores ou menores.

Geralmente, o impacto do processamento térmico sobre a maciez de produtos cárneos está relacionado a dois fatores, que são o conteúdo de tecido conectivo e o enrigecimento das proteínas miofibrilares (MARTENS *et alii*, 1982; CULIOLI, 1994; MATZ, 1962; MACHLIK & DRAUDT, 1963; TUOMY *et alii*, 1963). Colágeno começa a se decompor a 60-70°C e é convertido a gelatina em 80°C, o que enfraquece a estrutura do tecido conectivo. O aquecimento a temperaturas que degradam o colágeno para atingir a maciez podem aumentar a perda de umidade

e o endurecimento das miofibrilas, o que provoca uma diminuição da maciez da carne.

As mudanças que ocorrem nos componentes estruturais da carne durante o cozimento têm sido investigadas por vários autores (MACHLIK & DRAUDT, 1963; TUOMY *et alii*, 1963; BOUTON & HARRIS, 1972^a; DAVEY & GILBERT, 1974). Tem-se a quebra do colágeno como responsável pela diminuição na força de cisalhamento que ocorre à medida que a temperatura é aumentada de 50 a 60°C e às mudanças na estrutura miofibrilar, como causadora do enrijecimento observado no intervalo de 60 a 75°C. Por outro lado, DAVEY & GILBERT (1974) encontraram duas fases distintas de endurecimento com o aumento da temperatura de cozimento (40 a 50°C e entre 65 a 75°C). A primeira fase foi associada à desnaturação da estrutura miofibrilar e a segunda, à quebra do colágeno. BOUTON *et alii* (1981) explicaram a aparente dicotomia entre os resultados como sendo devido ao uso de diferentes equipamentos para medida de textura, e que como tal, mediam propriedades físicas diferentes. De acordo com DAVEY & GILBERT (1974) a desnaturação da miosina estaria quase completa a 60°C e seria a indutora do aumento da força de resistência ao cisalhamento juntamente com o ressecamento das fibras devido a perda de umidade e a diminuição da área da seção transversal da amostra cozida. Os filamentos de miosina poderiam coagular e coalescer formando fibras contínuas de alta resistência.

MACHLIK & DRAUDT (1963) observaram o efeito do tempo e da temperatura sobre os padrões de cisalhamento de músculos *semitendinosus*, aquecidos por algumas horas entre 50 e 90°C, verificando que ocorre uma tenderização em 11 minutos a 58°C. A menor força de cisalhamento requerida estava na faixa de 60 a 64°C, por 30 a 60 min. LAAKKONEN *et alii* (1970) sugeriram que o calor solubilizava o tecido conectivo provocando um amolecimento da carne, enquanto que o endurecimento era devido a desnaturação das proteínas miofibrilares. As amostras mais macias e que apresentaram menores perdas foram as aquecidas a temperaturas menores (BRAMBLETT *et alii*, 1959; MARSHALL *et alii*, 1960; PENFIELD & MEYER, 1975).

TUOMY *et alii* (1963) também investigaram o efeito das condições de cozimento sobre a textura da carne. Trabalharam com as temperaturas de 60; 71,1; 82,2; 87,8; 93,3 e 98,9°C por até 7 horas. O efeito inicial do calor foi um endurecimento, que aumentou com a elevação da temperatura. Abaixo de 82,2°C a tenderização da carne cozida dependia da temperatura, com o tempo tendo pequena influência. Acima de 82,22°C a carne amoleceu a uma taxa dependente tanto de tempo como de temperatura.

BERTOLA *et alii* (1994) estudaram as modificações na textura e na perda de peso do *M.semitendinosus* (amostras com 1,5 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento) durante o aquecimento em diferentes combinações de tempo e temperatura.

Entre 60 e 64°C, o grau de amolecimento aumentou com o alargamento do tempo de cozimento até atingir valores assintóticos, relativo a desnaturação proteica da miosina. Entre 66 e 68°C, ocorreu o mesmo efeito inicialmente, mas depois diminuiu com a desnaturação da actina. A temperaturas entre 81 e 90°C nenhuma modificação foi observada e o grau de amolecimento permaneceu em seus valores mais baixos. O modelo cinético proposto ajustou os dados experimentais satisfatoriamente. As energias de ativação do amolecimento e do endurecimento foram semelhantes no primeiro caso, as da desnaturação proteica das proteínas sarcoplasmáticas e do colágeno; e no segundo, a da actina. As perdas de peso devido ao cozimento foram também modeladas aumentando com a elevação da temperatura. BOUTON *et alii* (1976) avaliaram as mudanças sofridas pela carne durante o cozimento e também encontraram três zonas distintas: maior do que 40°C – mudança miofibrilar; maior do que 55°C – ruptura do tecido conectivo e maior do que 70°C – interação entre miofibrilas e tecido conectivo. BOUTON *et alii* (1981) constataram que para o *m. semimembranosus* de vitela a melhoria característica na textura ocorria entre 55 e 60°C, enquanto que para animais idosos se dava entre 60-65°C.

DAVEY & GILBERT (1974) estudaram o endurecimento do músculo *sternomandibularis*, durante o cozimento, com um tenderômetro. Verificaram a existência de duas fases de enrijecimento com o aumento das temperaturas: a primeira compreendida entre 40 e 50°C produzia uma diminuição no grau de amolecimento em três a quatro vezes, enquanto que a segunda, entre 65 e 75°C provocava uma diminuição na ordem de duas vezes a inicial. A primeira etapa estaria ligada a perda de solubilidade da miosina, presumivelmente uma indicação da desnaturação do sistema contrátil. A seguinte se relacionaria com a ruptura do colágeno, o que aparentemente induziria um encurtamento ao longo da fibra, forçando a perda de suco. Entre 80 a 100°C ocorria um amolecimento da carne, em função da dissolução do tecido conectivo e da fragilidade das miofibrilas. BOUTON *et alii* (1981) obtiveram resultados semelhantes utilizando o Warner-Bratzler.

Segundo MARTENS *et alii* (1982) a textura do tecido conectivo nas amostras de carne cozida dependia: (1) do total de colágeno na amostra (função do tipo do animal e do tipo do músculo), (2) do grau de facilidade com que o colágeno era amolecido pelo cozimento (função, por exemplo, da idade do animal), e (3) da forma como se dava o cozimento, em termos de tempos e temperaturas. Por outro lado, a dureza miofibrilar dependia principalmente: (1) do grau de elasticidade/encurtamento das fibrilas causado pela contração no *rigor mortis* (determinado principalmente pela temperatura da carcaça durante o *rigor mortis*), (2) do pH do músculo pós *rigor mortis* (normalmente em torno de 5,4, mas que em alguns casos chega a variar entre 6 e 7), e (3) dos tempos e temperaturas empregados no cozimento.

Estudos desenvolvidos com Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) relacionaram a desnaturação térmica das proteínas da carne com as mudanças

de textura produzidas durante o cozimento da carne (MARTENS *et alii*, 1982; FINDLAY *et alii*, 1986). Por outro lado, experimentos utilizando microscopia eletrônica mostraram que o calor causava tanto degradação das proteínas miofibrilares como gelatinização do colágeno (JONES *et alii*, 1977; FINDLAY *et alii*, 1986).

MARTENS *et alii* (1982) usaram o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) para selecionar as temperaturas que diferenciavam a desnaturação térmica das três maiores espécies de proteínas do músculo bovino: miosina, actina e colágeno. Verificaram que a firmeza aumentava com a desnaturação térmica da proteínas miofibrilares: miosina (40-60°C) e actina (66-73°C). A coesividade da fibra diminuía com a desnaturação do colágeno (56-62°C). De acordo com a análise sensorial, os aspectos de textura mais adequados ficaram na região entre 60 e 67°C, implicando na desnaturação da miosina e do colágeno, mas não da actina nativa. Encontraram uma E_a para pH de 5,4 de 83,7 kcal ($\ln k_0 = 120$) e para pH de 6,2 a E_a foi de 91,1 kcal ($\ln k_0 = 142,7$). Temperaturas de cozimento menores resultaram em uma carne macia mas com tecido conectivo duro. Temperaturas maiores resultaram em uma carne mais dura e seca, provavelmente devido à desnaturação da actina. Temperaturas entre 73 e 85°C resultaram em pequenas mudanças de textura dentro do tempo de cozimento de 20 minutos, presumivelmente porque todas as proteínas relevantes já tinham sido desnaturadas.

LUND (1982a) e RAO & LUND (1986) citam que no pH natural do músculo *semitendinosus* de gado bovino, na faixa de 55 a 59°C, a energia de ativação para mudanças na textura era de 140 kcal/mol.

Tradicionalmente, os métodos efetivos utilizados para avaliação objetiva da textura correlacionam as medidas mecânicas com a avaliação sensorial, para os mesmos produtos (SZCZESNIAK, 1987). Muitos investigadores têm encontrado correlações altas entre as notas dadas pelos degustadores para maciez e as leituras mecânicas dos cortes, apesar das variações causadas pela falta de homogeneidade da carne (GRISWOLD, 1972).

Existem diferentes métodos objetivos para verificar a variação das propriedades mecânicas das fibras musculares depois do cozimento da carne: Métodos que envolvem tensão das fibras (obtem-se curvas: força x deformação que podem ser analisadas como deformação inicial e final); métodos de compressão (diagramas: carga x deformação durante a compressão linear que podem ser usados para quantificar o tempo de maturação da carne). Na compressão sinusoidal, assim como para a carne crua, baixas tensões na configuração longitudinal podem ser usada para medir a resistência das fibras em amostras cozidas a temperaturas em que não existe contração do colágeno. Por último, temos os testes que envolvem cisalhamento e que são os mais comuns, como com o Warner-Bratzler, onde o pico de força máxima está relacionado com o componente miofibrilar em carnes cozidas. A realização de testes com aplicação da deformação sob condições bem

definidas e a determinação de vários parâmetros das curvas de força x deformação podem resultar em informações sobre as propriedades mecânicas do tecido conectivo e das miofibrilas, principalmente para carne crua, já que na cozida, devido às estruturas estarem fortemente ligadas, é difícil determinar qual está afetando as propriedades mecânicas (LEPETIT & CULIOLI, 1994).

KING & JONES (1983) mediram a força requerida para deformar e romper amostras de carne em um Warner-Bratzler modificado, e propuseram um modelo para descrever a forma do gráfico da força pela distância. SEGARS *et alii* (1977) desenvolveram um equipamento que utilizava a razão de Poisson para medida de uma deformação transversal por compressão uniaxial padrão, aumentando a correlação entre os atributos sensoriais e os mecânicos.

MATHEVON *et alii* (1995) verificaram que a temperatura de cozimento influenciava os parâmetros mecânicos em diferentes intensidades. O efeito foi maior nos testes de compressão do que nos de cisalhamento, e nos não destrutivos em relação aos destrutivos. A variação destes parâmetros com a temperatura de cozimento seguiram diferentes padrões de acordo com o teste considerado, com um decréscimo local tanto a 60 como a 70°C. Estas diferenças foram atribuídas ao fato de que alguns testes mecânicos são mais sensíveis a variações na estrutura da miofibrila, enquanto outros refletem melhor as modificações do tecido conectivo, particularmente da rede de colágeno. Contudo, outros fatores como tipo do músculo, idade dos animais, tempo de maturação e estado de contração também exercem influência. Para caracterizar as deformações semelhantes às que ocorrem durante a mastigação, mas fornecidas por testes de textura, o teor de deformação durante as medições mecânicas (destrutivo x não destrutivo) foram mais relevantes do que a natureza das medidas (compressão ou cisalhamento). Analisando-se a influência da temperatura de cozimento sobre todos os parâmetros estudados, concluíram que os testes não destrutivos discriminavam melhor entre as diferentes amostras de carne do que a sensibilidade humana. Em contraste, testes destrutivos estiveram mais fortemente relacionados aos valores subjetivos pessoais.

GIRARD & VALIN (1991) descreveram vários efeitos do processamento térmico sobre o valor nutricional e fatores de qualidade da carne.

Cozendo-se a carne em meio líquido, em vez de calor seco, a velocidade de penetração de calor foi aumentada, uma vez que a água conduzia calor mais rapidamente do que o ar. A carne necessitou 3 horas de cocção em água a 90°C e mais de 23 horas para assar no forno, à mesma temperatura, sendo um método bastante satisfatório para cortes menos macios (GRISWOLD, 1972).

A maioria dos trabalhos de modelamento das alterações sofridas pela carne durante o aquecimento, envolve o calor seco. HOLTZ & SKJÖLDEBRAND (1986) desenvolveram um modelo matemático de transferência de calor e massa para uma fatia de carne aquecida em um forno a diferentes temperaturas e velocidades

do ar. BURFOOT & JAMES (1988) verificaram que, para se prever o tempo de aquecimento necessário, se incorrerá em um erro considerável se for adotado um coeficiente de transferência de calor que não varie ao longo do pedaço de carne.

MATHEVON *et alii* (1995) compararam o uso de medidas mecânicas, avaliação sensorial e eletromiografia (EMG) para detectar variações na textura da carne por cozimento entre 45 a 80°C e encontraram uma alta correlação entre os diferentes métodos. O comportamento mecânico da carne, de dois músculos *Semimembranosus* de um animal, foi estudado por testes de compressão e cisalhamento em condições destrutivas e não destrutivas. Um aumento na temperatura de cozimento produziu um aumento global nos parâmetros de compressão e cisalhamento bem como na elasticidade da carne, avaliação sensorial da textura e trabalho muscular total durante a mastigação. Os testes de compressão foram realizados a temperatura ambiente, utilizando o Sistema de Análise de Textura em Alimentos com sonda quadrada de 1cm². A Máquina de Teste Universal foi utilizada nos ensaios de cisalhamento com um deslocamento de 60mm/min da lâmina de cisalhamento (3 cm de espessura).

LARICK & TURNER (1992) utilizaram uma célula de cisalhamento Kramer ou o acessório de cisalhamento Warner-Bratzler conectados em um Instron. Amostras de 1,27cm foram retiradas do interior dos cubos de 2 cm, célula de tensão de 50 kg em escala cheia de 10 kg, velocidade da cabeça de 200 mm/min e velocidade da carta de 100mm/min foram utilizados para este último. A força máxima requerida para cisalhar as amostras, perpendicularmente às fibras, a temperatura ambiente foi avaliada.

BOUTON *et alii* (1974) relataram que fatias de carne cozidas por 1 hora apresentaram um aumento acentuado na força de cisalhamento do Warner-Bratzler a temperaturas entre 60 e 90°C. Tempos de aquecimento prolongados (3 horas) a 90°C produziram apenas uma pequena diminuição nesta. DAVEY & GILBERT (1976) encontraram uma diminuição significativa do grau de amolecimento com tempos de aquecimento prolongados a 80°C.

O amolecimento da carne seguiu uma cinética de primeira ordem, com pH na faixa de 5,34 a 5,54 (MACHLIK & DRAUDT, 1963). LARICK & TURNER (1992) usaram cortes de 1,27cm retirados do interior de cubos para análise no aparato Warner-Bratzler conectado a um Instron. Avaliaram a força máxima requerida para cisalhar as amostras, a temperatura ambiente, de forma perpendicular as fibras musculares. BERTOLA *et alii* (1994) também encontraram uma cinética de primeira ordem para o amolecimento da carne. A Energia de Ativação obtida foi de 604,6 kJ/mol ($r = 0,997$), semelhante ao reportado por MACHLIK & DRAUDT (1963), para o amolecimento da carne durante o cozimento.

Por outro lado, GRESSONI Jr. (1998) obteve dados que indicaram que a cinética de degradação térmica da textura de cubos de carne em molho tinto apresentava indícios de não ser de primeira ordem em todo o intervalo de temperatura e tempos estudados. Determinou $D_{118^{\circ}\text{C}} = 208$ minutos; $D_{121^{\circ}\text{C}} = 126,5$ minutos, $D_{1130^{\circ}\text{C}} = 31$ minutos e $Z = 14,6^{\circ}\text{C}$. Outros autores (LEPETIT & CULIOLI, 1994; BOUTON *et alii*, 1981) mostram gráficos de força máxima x temperatura de aquecimento que indicam que a carne apresenta desvios da cinética de primeira ordem para a textura.

LARICK & TURNER (1992) comparando o produto cru com o assepticamente processado evidenciaram que temperaturas do meio de aquecimento superiores a 140°C causavam um enrijecimento extremo da miofibrila que resultava em valores inaceitáveis da força de cisalhamento Kramer (kg/5g) dos cubos de carne testados. Temperaturas do meio abaixo de 120°C também resultavam em altos valores de cisalhamento devido aos longos tempos de exposição necessários para se obter as reduções microbiológicas requeridas.

FINDLAY *et alii* (1986) analisando o comportamento de dois tipos de músculo em relação ao aquecimento a 81°C por 5 minutos encontraram valores de 42,6 e 48,4 N/cm^2 para *Longissimus dorsi* e 41,3 e 44,5 N/cm^2 para *M. semimembranosus*.

SPADARO & KEETON (1996) e LEPETIT & CULIOLI (1994) citam que entre as técnicas instrumentais utilizadas para descrever a textura da carne, a mais popular é o cisalhamento com Warner-Bratzler (WB). Contudo este teste não avalia uma propriedade mecânica única mas mede uma composição de forças de compressão, cisalhamento e tensão (KING & JONES, 1983; BOUTON & HARRIS, 1978). FINDLAY *et alii* (1986) observaram uma boa correlação entre os valores obtidos através da análise sensorial e com o uso do WB.

Os elementos estruturais do tecido muscular são orientados, o que faz com que a carne tenha comportamento anisotrópico, isto é, possua diferentes propriedades de acordo com a direção considerada. Esta anisotropia tem efeitos tanto nas propriedades mecânicas, como nas elétricas e térmicas (LEPETIT & CULIOLI, 1994).

Segundo TUOMY *et alii* (1963) um valor na prensa de cisalhamento de 542,7 N é considerado "muito tenro", 1423,4 - 2046,2 N é "duro", mostrando um paralelismo entre os valores mecânicos e sensoriais para cozimento prolongado a $82,2^{\circ}\text{C}$ ou a temperaturas maiores. O aquecimento inicialmente provocava um enrijecimento, que crescia à medida que a temperatura era aumentada. Quando a carne foi mantida abaixo de $82,2^{\circ}\text{C}$, a maciez da carne dependeu da temperatura, com o tempo tendo pequeno ou nenhum efeito. Quando mantida a $82,2^{\circ}\text{C}$ e acima, a carne ficou macia a uma taxa que variou tanto com o tempo como com a temperatura. TISCHER *et alii* (1953) *apud* TUOMY *et alii* (1963) em um trabalho

com carne enlatada encontraram que os valores de cisalhamento começavam relativamente pequenos, aumentavam a um valor máximo, e então diminuía gradativamente, com esta tendência crescendo com uma velocidade maior, à medida que a temperatura era aumentada. BARD & TISCHER (1951) *apud* TUOMY *et alii* (1963) relataram que a velocidade de mudança na maciez da carne enlatada era proporcional à temperatura do processo, e que o tempo requerido para alcançar uma força de cisalhamento mínima em cada temperatura de processo, parecia estar relacionada com a temperatura do processo, de forma linear. LYON & LYON (1990) constataram que para carne de peito de aves assada (*m. Pectoralis major*), uma força de 6,5 a 3,5 kg no WB correspondia a "levemente tenro" e "moderadamente tenro" na escala sensorial, sendo que pelas equações de regressão para corresponder de "bom" para "muito bom" nos aspectos globais da textura, os valores no WB deveriam ser 5,8 kg ou menos. Os coeficientes de correlação entre os atributos sensoriais e valores de cisalhamento objetivos no WB foram de 0,83.

Segundo HAMANN (1988) os parâmetros reológicos podem ser utilizados para predizer a análise sensorial da textura e a funcionalidade do músculo em produtos cárneos.

4.2. Penetração de calor em carnes enlatadas:

Em carnes enlatadas, assim como em outros produtos de modo geral, o calor é transferido por convecção em líquidos e por condução na porção sólida. Existe sempre combinações das duas formas de transferência de calor, mas a predominância de uma ou de outra depende do tipo de produto. Se existe uma proporção alta de constituintes líquidos dentro das latas (carnes com molho, salsichas em salmoura, ou liberação rápida de líquido durante o aquecimento) espera-se que ocorra convecção, a qual provoca um aumento relativamente rápido da temperatura. Se por outro lado os constituintes do alimento são sólidos, muito pastosos, ou coagulam durante o aquecimento, a transferência de calor na massa sólida se dará basicamente por condução, de partícula a partícula. Isto implica em um longo espaço de tempo para que a temperatura no coração do produto chegue à desejada (WIRTH, 1979).

O tipo de equipamento empregado no processamento térmico também influencia na forma com que se dá a penetração de calor. A esterilização comercial de alimentos líquidos contendo particulados pode ocorrer como uma operação em batelada - líquido mais o produto sólido são termicamente tratados em recipiente hermético; ou de forma contínua - produto e o recipiente são esterilizados separadamente. No primeiro caso, os mecanismos envolvidos na transferência de calor entre a partícula e o fluido, podem ser a condução pura (alta concentração de sólidos e/ou alta viscosidade do fluido), convecção natural (viscosidade do fluido pequena ou média, sem agitação da lata) ou convecção forçada como nas

autoclaves agitadas. Por outro lado, o principal mecanismo no caso da esterilização contínua é a convecção forçada (ZURITZ et al., 1990).

WIRTH (1979) cita uma classificação das carnes enlatadas conforme o tratamento térmico recebido e a vida de prateleira esperada:

-
- Tipo I: Tratamento térmico entre 65 e 75°C para eliminação de microrganismos vegetativos. São alimentos semipreservados (ex. 6 meses a +5°C);
- Tipo II: $F_0 = 0,6$ a $0,8$; elimina os mesmos microrganismos de I os esporos mesofílicos do gênero *Bacillus*. São alimentos preservados por um tempo maior do que os anteriores (ex. 12 meses a +10°C);
- Tipo III: $F_0 = 4,0$ a $5,5$; destrói como o II mais os esporos mesofílicos do gênero *Clostridium*. São totalmente preservados (ex. 4 anos a +25°C);
- Tipo IV: $F_0 = 12,0$ a $15,0$; inativa como III além dos esporos termofílicos dos gêneros *Bacillus* e *Clostridium*. São adequados para os trópicos (ex. 1 ano a +40°C).

EISNER (1988) recomenda valores de esterilização para carne com molho entre 5 a 7,5 minutos, mas cita que pela N.C.A. USA (1948/67/70) este valor deve ser de 12 a 15 minutos.

BURFOOT & SELF (1988) observaram que a perda de peso dos cubos de carne aquecidos em água, aumentava com a elevação da temperatura interna até 64°C, mas não acima desta temperatura. Também encontraram que mudanças nas dimensões dos cubos de carne influenciavam marcadamente o tempo de aquecimento necessário.

4.3. Emprego de autoclaves rotativas no processamento térmico de carnes enlatadas:

A agitação dos recipientes em autoclaves rotativas durante o processamento térmico traz vantagens sobre o processo estacionário, especialmente no que diz respeito à melhoria da qualidade e redução dos tempos de processo em função do aumento da velocidade de penetração de calor. Autoclaves agitadas têm sido comercialmente empregadas na produção de ervilhas de alta qualidade, milho, aspargo, cogumelos e em uma variedade de produtos semi-sólidos ou viscosos como molhos e sopas contendo pedaços de carne e vegetais. Devido a um menor

tempo de processamento requerido, a esterilização nestas circunstâncias, consome menos energia e permite uma maior produtividade, bem como um aumento na qualidade de produtos viscosos, especialmente em recipientes maiores (RAMASWAMY *et alii*, 1993).

As autoclaves rotativas podem ser do tipo contínuo ou descontínuo. Para processamento de produtos cárneos, o sistema mais comum é o descontínuo, constituído por um cilindro de eixo horizontal com uma abertura para carga sobre a superfície cilíndrica. O meio de aquecimento utilizado pode ser tanto vapor como água com sobrepressão de vapor. Dois tipos de agitação também podem ser utilizados: aquele em que os recipientes giram extremidade sobre extremidade ou em que rolam sobre seus lados (EISNER, 1988).

Dentre as grandes vantagens do uso de equipamentos rotativos está o aumento da taxa de aquecimento em certos produtos, proporcionado pelo princípio de agitação desses sistemas. As velocidades de rotação de autoclaves de manuseio descontínuo de recipientes são geralmente maiores do que as contínuas. Devido à agitação do produto e à velocidade de rotação mais rápida, o tempo de processamento também pode ser menor, obtendo-se produtos com qualidade e uniformidade superiores. Estas vantagens se verificam principalmente com produtos que contêm uma grande proporção de líquido - como salsichas em salmoura, ou quando este líquido é produzido durante o aquecimento por liquefação da gordura - como salsicha de fígado, ou quando é liberado pelos tecidos - como carne em seu próprio caldo e "corned beef" (WIRTH, 1979).

Dentre as suas desvantagens estão o alto custo de investimento inicial e necessidade de controle de fatores críticos adicionais (EISNER, 1988).

4.3.1. Variáveis de processo que afetam a taxa de transferência de calor em autoclaves agitadas:

ZAMAN *et al.* (1991) estudaram a influência do material constituinte da lata, na rotação, durante processamento de creme de milho em um simulador, em Steritort® e em Sterilmatic®. O simulador indicou uma redução exponencial na letalidade com a diminuição da rotação da lata. A transferência de calor mostrou-se dependente da rotação e pôde ser predita por correlações.

PRICE & BHOWMIK (1994) analisaram o efeito do processamento em autoclave estacionária, modificada para simular rotação do tipo extremidade sobre extremidade, sobre os coeficientes de transferência de calor (h). As latas, com diferentes soluções de goma gar, foram processadas tanto na posição horizontal como na vertical, a diferentes velocidades de rotação. No cálculo dos coeficientes de transferência de calor (h) foram utilizadas as temperaturas médias das latas e da autoclave. Tomaram h como coeficientes de

transferência de calor aparentes na medida em que representavam os coeficientes globais de transferência de calor - da superfície externa da lata para a camada (filme) de produto em contato com a superfície interna da mesma. A resistência entre a parede da lata e o produto foi a porção mais significativa da resistência total, de forma que o coeficiente global de transferência de calor (U) foi tomado como sendo aproximadamente igual ao valor h do produto. Verificaram que os coeficientes de transferência de calor médios aumentavam com o aumento da velocidade de rotação e diminuía com o aumento da viscosidade. A orientação da lata causou um efeito moderado sobre h , sendo que na posição horizontal, os valores médios de h foram maiores. Através de análises estatísticas evidenciaram que cada uma das variáveis consideradas individualmente e o efeito interativo, entre concentração e rotação, afetavam h ($p < 0,01$) significativamente.

MAESMANS *et alii* (1992) revisaram os métodos e problemas encontrados na determinação dos coeficientes de transferência de calor, entre partícula sólida e fluido envolvente, submetidos a diferentes formas de processamento térmico. Concluíram que a velocidade relativa entre partícula e fluido envolvente, induzida pelo movimento da partícula e pela rotação, parecia ser o fator que mais influenciava a magnitude de h .

RAMASWAMY *et alii* (1993) estudaram o efeito de vários fatores sobre a velocidade de transferência de calor em modelos de alimentos enlatados (amido gelatinizado) durante o processamento térmico em autoclave agitada. As variáveis de processo consideradas foram a temperatura (110-130°C), velocidade de rotação (10 a 20 rpm), espaço livre (6,4 a 12,8 mm) e concentração de amido (3 a 4%). Encontraram que f_h , j_h , F_0 e C_0 eram influenciados ($p < 0,05$) por todas as variáveis com exceção do espaço livre. O Coeficiente Global de Transferência de Calor (U_0) estava relacionado com a temperatura da autoclave, velocidade de rotação e viscosidade inicial aparente. A melhor correlação adimensional para U_0 relacionou o Número de Nusselt (em escala logarítmica) com a viscosidade específica aparente e o número de Froud rotacional ($R^2=0,65$).

Alguns dados têm sido publicados de como os parâmetros de processamento afetam as taxas de aquecimento de vários produtos alimentícios em autoclaves agitadas:

- **Peso de enchimento (espaço livre):**

Um aumento no peso de enchimento de alimentos enlatados com salmoura como milho, ervilha, ou cogumelo retarda a velocidade do aquecimento (BERRY & DICKERSON, 1981; JONES *et alii*, 1980; BERRY & BRADSHAW, 1982). Para produtos com grande viscosidade como creme de milho, xaropes de glicose, ou sopas cremosas, a presença da bolha do espaço livre é crítica (BERRY *et alii*, 1979; BERRY & KOHNHORST, 1985; NAVEH & KOPELMAN, 1980; BERRY & BRADSHAW, 1980), pois sem ela, o aquecimento ocorreria como em autoclave

estacionária, já que pode ser observado que a bolha do espaço livre se movimenta sobre a superfície do recipiente, produzindo certa turbulência no mesmo, na medida em que a consistência do produto assim o permite.

JONES *et alii* (1980) verificaram que o aumento do peso de enchimento implicava em uma redução do F_0 entregue a vagens cortadas e em estilo francês, sendo que sem agitação, o valor de f_h das vagens em estilo francês era superior ao das cortadas.

A influência da bolha do espaço livre não é tão crítica para produtos em salmoura (BERRY & DICKERSON, 1981; BERRY & BRADSHAW, 1982), sendo que a própria rotação da lata já aumenta a velocidade de aquecimento do produto.

Em geral o espaço livre na lata, composto por ar, deve ser considerado indesejável por provocar alterações oxidativas prejudiciais ao produto.

Para alimentos líquidos é recomendado um espaço de ar pequeno, de acordo com a capacidade de dilatação destes, tanto para o aquecimento estático como para o rotativo. Para produtos tais como leite, sopas, salsichas e ervilhas em salmoura, o espaço livre não causa nenhuma aceleração importante do fluxo de calor durante o aquecimento rotativo. Já com produtos mais viscosos como sopas espessas e concentradas, molhos e similares ocorre o oposto (NAVEH & KOPELMAN, 1980; RAO *et alii*, 1985; PRICE & BHOWMIK, 1994), sendo recomendado um espaço livre de 5 a 7% do volume.

• Velocidade de rotação:

Alguns autores estudaram a influência da velocidade de rotação em autoclaves agitadas, relacionando-a como o valor de esterilização (F_0) entregue ao produto, como nos trabalhos de BERRY *et alii*, 1979; BERRY & BRADSHAW, 1980; BERRY & DICKERSON, 1981; BERRY & KOHNHORST, 1985; NAVEH & KOPELMAN, 1980; RAO *et alii*, 1985 e PRICE & BHOWMIK, 1994. Em autoclaves agitadas, se a bolha do espaço livre estiver presente, existirá uma velocidade de rotação limite acima da qual a agitação é induzida e as taxas de aquecimento aumentam dramaticamente.

A transferência de calor não é muito intensa quando a rotação é lenta. Em baixas velocidades de rotação ou em produtos de alta viscosidade, os valores de esterilização se reduzem grandemente. BERRY Jr. & BRADSHAW (1980) realizaram trabalhos com creme de milho e sopa de aipo e chegaram às mesmas conclusões anteriores. Por outro lado, uma velocidade de rotação muito elevada faz com que a força centrífuga supere a da gravidade e o conteúdo do recipiente fique pressionado contra o fundo impedindo a mistura (SOULÉ & MERSON, 1985). A velocidade de rotação ótima é função de alguns fatores como viscosidade, espaço livre, tamanho e forma do recipiente. ZAMAN *et alii* (1991)

detectaram uma redução exponencial na letalidade com a diminuição da rotação de latas de creme de milho.

DENISTON *et alii* (1992) determinaram o efeito da velocidade de rotação, tamanho da lata, e percentagem de ar durante o processamento em Steritort, com vapor e vapor/ar, de um concentrado de tomate. Relacionaram o tempo de Ball com as variáveis anteriormente citadas, utilizando uma série de Taylor. Estabeleceram correlações entre o Número de Nusselt, Reynolds e Prandtl, razão entre comprimento/diâmetro da lata e conteúdo de vapor.

- **Conteúdo de sólidos:**

Outros pesquisadores verificaram a influência do conteúdo de sólidos na taxa de aquecimento do produto: BERRY *et alii*, 1979; BERRY & BRADSHAW, 1980 e BERRY & KOHNHORST, 1985. Quanto maior o conteúdo de sólidos, menor era o valor de esterilização aplicado ao produto.

BERRY Jr. & DICKERSON Jr (1981) estudaram a velocidade de penetração de calor em espigas de milho inteiras em salmoura. Verificaram que a melhor transferência de calor ocorreu sob agitação, com uma relação peso de salmoura/peso de milho de aproximadamente 35%. Acima de um valor limite, um aumento na velocidade de rotação não aumentou significativamente o aquecimento. Com isto, a redução nos tempos de processamento normalmente empregados quando se utiliza agitação levariam a um subprocessamento. O uso de enlatamento à vácuo só teve influência para o processo estacionário.

4.4. Uso de Perfis de Temperatura de Aquecimento Variáveis (PTV) no processamento térmico de alimentos:

A aplicação de tratamentos térmicos é um dos mais importantes métodos de conservação de alimentos. Uma seleção cuidadosa dos parâmetros de aquecimento é importante por diversas razões: uma esterilização excessiva altera negativamente as características organolépticas e nutricionais do produto, envolve um consumo maior de energia e impede a utilização da capacidade plena do equipamento. Por outro lado, uma esterilização deficiente pode permitir o desenvolvimento de microrganismos, colocando em risco a saúde do consumidor e/ou causar perdas econômicas.

A otimização de um processo industrial requer o desenvolvimento de um bom modelo matemático do sistema, a formulação correta das funções objetivas e restrições, e a aplicação de um algoritmo adequado, de acordo com as características do problema (EVANS, 1982).

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

Vários trabalhos foram desenvolvidos neste sentido, utilizando perfis ótimos com temperatura constante (PTC). Tais perfis têm sido calculados para o caso de otimização de qualidade da superfície de produtos enlatados (OHLSSON, 1980^{a, b, c}; BANGA *et al*, 1991).

TEIXEIRA *et alii* (1975^a) foram os primeiros a comparar as possíveis vantagens de um processo com temperaturas variáveis sobre aquele com temperatura constante. A determinação dos perfis variáveis de tempo/temperatura ótimos foram desenvolvidos por alguns autores utilizando como base o Princípio do Máximo de Pontryagin (SAGUY & KAREL, 1979; HILDEBRAND, 1980), o qual impõe um extenso conhecimento de técnicas matemáticas e algoritmos (TEIXEIRA, 1997^a). SAGUY & KAREL (1979) constataram, em todos os casos estudados, que o perfil ótimo de temperatura de aquecimento tinha uma configuração na qual a temperatura era gradualmente aumentada a partir do limite mínimo até o máximo, aproximadamente na metade do tempo de processo, sendo então gradualmente diminuída até o ponto no qual o resfriamento deveria começar. Este comportamento foi exatamente o mesmo ao encontrado por TEIXEIRA *et alii* (1975^b), utilizando o método de tentativa e erro. A aplicação do Princípio do Mínimo Distribuído para a otimização da retenção global (NADKARNI & HATTON, 1985) levou à conclusão de que a melhor estratégia de controle era a do tipo "bang-bang", onde usavam-se as maiores velocidades de aquecimento e resfriamento permitidas pelo equipamento, com um único ciclo de aquecimento e resfriamento.

NORBACK (1980) revisou a aplicação de várias técnicas de otimização para determinação do perfil ótimo de aquecimento, incluindo programação dinâmica. Outros autores empregaram o método Complex modificado como SAGUY (1986). ARTEAGA *et alii* (1994) o usaram para efetuar a otimização dinâmica do tratamento térmico do leite tendo como parâmetros a inativação da lipase e da protease, destruição da tiamina e da lisina, formação do hidroximetilfurfural e da lactulose, e mudanças de cor. ALMONACID-MERINO *et alii* (1993) aplicaram-no para identificar perfis de temperatura factíveis.

AISHIMA & NAKAI (1986) verificaram que a utilização do método simplex com mapeamento de centróides pode ser eficiente na procura de um processamento

térmico que maximizasse funções como, por exemplo, a atividade inibitória de produtos da reação de Maillard ao crescimento de *S. aureus*.

BANGA *et alii* (1991) desenvolveram um método ICRS/DS ("Integrated Controlled Random Search for Dynamic Systems") para otimização de processos dinâmicos mais eficiente que os anteriores. Este método se baseava na redução do problema de controle ótimo a um problema de otimização com restrição não linear via uma transformação adequada da função de controle (BANGA *et alii*, 1994^a).

O uso de perfis variáveis de temperatura da autoclave (PTV) para implementar a retenção global da qualidade (média da massa) tem sido investigada. SILVA *et alii* (1992^b) fizeram uma revisão crítica das funções objetivas mais comumente utilizadas. Na otimização, pelo uso dos PTV, dois objetivos são normalmente considerados: (a) otimização da retenção da qualidade para um tempo de processo fixo, e (b) otimização do tempo de processo com restrição da retenção de qualidade. NORONHA *et alii* (1993) e BANGA *et alii* (1991, 1994^{a,b}) encontraram um aumento apreciável da qualidade superficial (20%), sobre o processo ótimo a temperatura constante, bem como uma redução no tempo de processo (20 a 45%). Os melhores resultados em termos de redução do tempo de processo foram obtidos para baixos valores de Z do fator de qualidade (fatores mais sensíveis à temperatura) enquanto que o valor de F_0 mostrou-se menos importante. Com relação a retenção global de nutrientes BANGA *et alii* (1991) encontraram um incremento de apenas 5 a 6% sobre o perfil a temperatura constante, assim como BHOWMIK & HAYAKAWA (1988), TEIXEIRA *et alii* (1975^{a,b}) e SAGUY & KAREL (1979) que encontraram uma retenção apenas levemente superior no caso de perfis variáveis de temperatura, o que não justificava sua aplicação como alternativa para o aquecimento a temperatura constante. Por outro lado, BANGA *et alii* (1994a) ao otimizarem o processamento térmico de atum, utilizando PTV, encontraram um aumento na retenção de tiamina de 150%, bem como uma redução tanto do escurecimento superficial, como no tempo de processo (50 a 80%). ALMONACID-MERINO *et alii* (1993) também obtiveram um menor tempo de processo demandado (redução de 18 a 55 min) e com isto a capacidade de processamento da planta aumentou em 20 a 50%.

FASTAG *et alii* (1996) examinaram seis perfis de aquecimento da autoclave (3 isotérmicos, sinusoidal, degrau e rampa) para processamento térmico de purê de ervilha com aproximadamente o mesmo valor de esterilização em latas 211 x 400, quanto à retenção de tiamina e consumo de vapor. A retenção de tiamina foi bem maior nos processos não isotérmicos, mas não houve diferenças significativas quanto ao consumo de vapor. Observaram que o regime de aquecimento influenciava significativamente a retenção de tiamina apenas para valores grandes de letalidade e latas pequenas. Para F_0 menores do que 10 minutos, a simulação sugeriu que o regime de aquecimento sinusoidal diminuía a perda da tiamina.

A retenção global de nutrientes (RETG) tem sido a função objetiva mais considerada nestes trabalhos que utilizam perfis dinâmicos de aquecimento. NORBACK (1980) propôs a inclusão de funções objetivas alternativas do tipo econômico, mas faltaram dados rigorosos; assim como LUND (1982b) que sugeriu o uso da formação de compostos tóxicos, mas também ocorreram problemas em relação aos poucos dados cinéticos existentes. ALMONACID-MERINO *et alii* (1993) incluíram em seu estudo o consumo de energia, que para o caso do PTV foi reduzido, em função do menor tempo de processo demandado.

Segundo NORONHA *et alii* (1993) os PTV para todos os casos estudados mostraram um comportamento típico, independente das propriedades físicas do alimento, geometria e cinéticas de degradação dos fatores de qualidade. Nos PTV ótimos foram encontrados (i) um aumento inicial relativamente lento da temperatura da autoclave, da temperatura inicial até a temperatura máxima de processo, (ii) um pequeno período próximo da temperatura máxima, e (iii) um resfriamento rápido do meio de aquecimento de forma que a restrição da temperatura final do centro do alimento fosse respeitada. Esta generalização não poderia ser quantificada de forma que um estudo individual deve ser feito para cada caso.

ARTEAGA *et alii* (1994) estudaram um método de otimização com restrições (COMPLEX) juntamente com parâmetros cinéticos das principais reações que ocorrem durante o processamento térmico do leite (inativação da lipase e da protease, destruição da tiamina e da lisina, formação de hidroximetilfurfural e lactose, e mudanças de cor) com o objetivo de obter perfis de temperatura ótimos teóricos visando uma maior estabilidade durante a estocagem e efeitos negligenciáveis sobre sua composição e cor. Dividiram o processamento térmico do leite em 4 fases, sendo que cada fase estava definida por 2 variáveis: tempo e temperatura, totalizando 8 fatores a serem otimizados.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto foi desenvolvido com equipamentos existentes no INTI/ CITECA (Argentina) e no laboratório de Termobacteriologia da FEA/UNICAMP.

5.1. Matéria prima para os ensaios de penetração de calor:

A carne, músculo magro (*m. semitendinosus*), escolhido por ter uma textura intermediária, foi adquirido em um açougue argentino. Congelou-se a carne a -18°C, e procedeu-se ao descongelamento apenas no dia anterior a realização dos experimentos (2-4°C). Adquiriu-se toda a quantidade de carne necessária de uma única vez, e de um único fornecedor, para se diminuir a variabilidade inerente a esta matéria prima. O produto foi armazenado a baixa temperatura para garantir que o crescimento microbiano não ocorreria, de forma que quaisquer mudanças na textura fossem provenientes do processo térmico aplicado e não devido ao crescimento microbiano ou mudanças internas por armazenamento a temperaturas elevadas.

A carne empregada nos testes, após a retirada da gordura externa, foi cortada à máquina paralelamente às fibras musculares, na forma de cubos com 0,030 m de aresta e a seguir, cozidos em água fervente por 20 a 30 minutos. O caldo assim obtido foi então separado da parte sólida e deixado resfriar, para que fosse possível a retirada manual da gordura sobrenadante. Na sequência foi novamente misturado, a quente (80-85°C), com os pedaços de carne, até atingir a relação sólido/líquido especificada para cada caso. Empregou-se vácuo de 0,33 a 0,36 Pascal na recravadeira. As latas institucionais foram de folha de flandres comum (espessura média= 278×10^{-3} m), revestida por um verniz fenólico, com diâmetro externo de 153×10^{-3} m e altura externa de 160×10^{-3} m. Cada lata tinha capacidade de aproximadamente 2,721 kg (6 libras).

O cozimento em água fervente, antes do enlatamento, teve como objetivos a manutenção da relação sólido/líquido requerida e a preservação do tamanho dos cubos, conforme sugestão de BURFOOT & SELF (1988).

5.1.1. Composição Centesimal:

Foram efetuadas as determinações de proteína, gordura, carboidratos e cinzas da matéria prima, por espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR), no intervalo de 700 a 2500 nm ($400 - 14300 \text{ cm}^{-1}$). Este equipamento, disponível no INTI/CITECA, é constituído por um módulo transportador de amostras, células de transmissão e reflectância, sondas de fibra ótica, sondas de interactância e transmitância, sondas de reflectância remota, sistema menu drive com microprocessador, "display", e sistema operacional, analisador de açúcar, analisador de resinas e analisador de processos, conjunto de células com área de amostragem total de até 60 cm^2 , sacos plásticos descartáveis para as células, células para amostra em pó, módulo de carregamento automático, módulo rotativo, módulo para cubetas, células de transmissão, cubetas de quartzo abertas e fechadas de 0,5 mm e 30 mm e cubetas de fluxo contínuo com percursos óticos de 0,5 a 10 mm. As análises foram feitas em duplicata.

As análises de umidade foram feitas por infravermelho com balança de marca OHAUS®.

5.2. Testes de penetração de calor em autoclave estacionária, na linha de produção:

Em cada determinação se estudou a velocidade de penetração de calor em uma série de 15 latas, carregadas com produto a uma concentração de cubos e um peso líquido pré-fixados conforme procedimento a seguir.

Os testes foram executados a 115°C , conforme o processo programado, e manteve-se a mesma temperatura inicial nos ensaios. Todos os termopares utilizados eram do tipo Cobre - Constantan (tipoT), modelo CNS, com 0,075 m de comprimento, da Ecklund (Ecklund® Custom Thermocouples, Cape Coral, FL). Foram localizados no interior das latas, dentro de um cubo de carne, no ponto de aquecimento mais lento determinado experimentalmente. Obteve-se as temperaturas por um termômetro digital HYDRA DATA LOGGER, modelo 2625A (J. FLUKE® Mfg. Co.) com leitura de $0,1^\circ\text{C}$, registro e armazenamento automático de até 20 canais (ver apêndice 1). A temperatura do meio de aquecimento foi monitorada por dois termopares: um colocado próximo às latas e um próximo ao termômetro de mercúrio.

Os testes de penetração de calor foram realizados em autoclave estacionária, na própria linha de produção de um frigorífico argentino. A autoclave horizontal cilíndrica utilizada apresentava 1 x 3 metros (TREU®). A exaustão da autoclave foi feita por aproximadamente 5 minutos para permitir a remoção total do ar deste equipamento e garantir a uniformidade do meio de aquecimento. As temperaturas das latas e da autoclave foram registradas a intervalos de 2 min.

As relações sólido-líquido utilizadas foram 66, 75 e 82% de sólidos no produto final, com variabilidade máxima aceitável de 5%, para cobrir o intervalo utilizado comercialmente.

Em cinco latas de cada série os termopares foram colocados a 40 mm do fundo, em outras cinco a 60 mm do fundo e nas outras restantes a 80 mm. Esta distribuição foi devida à necessidade de se localizar o ponto de aquecimento mais lento da lata. Em todos os casos, a junta de medição do termopar foi colocada sobre o eixo longitudinal da lata e no centro de um dos cubos de carne.

Procedimento geral dos testes para caracterização do produto na linha de produção, utilizando autoclave estacionária:

- Determinação da quantidade de carne necessária para se obter cada uma das relações sólido-líquido desejadas. No caso de 66% foram adicionadas aproximadamente 1795,86 g de carne por lata; para 75% acrescentou-se 2040,75 g e para 82% necessitou-se de 2 231,22g.
- Pesagem e enlatamento manual, cuidando-se a posição do termopar no cubo cortado especialmente para contê-lo;
- Colocação do líquido de enchimento: caldo desengordurado, obtido como anteriormente descrito, até o peso programado de 2 721 g. Empregou-se vácuo de 0,33 a 0,36 Pascal na recravadeira.
- Antes de serem colocadas na autoclave, as latas eram manualmente agitadas para uniformizar a temperatura e conectavam-se os cabos dos termopares;
- As latas foram colocadas na autoclave na posição vertical, como é feito comercialmente, com um pequeno espaçamento entre elas;
- Verificação do funcionamento de todos os canais dos termopares;
- Fechamento da autoclave;
- Leitura da Temperatura inicial;
- Exaustão: 5 minutos;
- Após a autoclave atingir 115°C foi feito o monitoramento da temperatura a cada 2 minutos, até os primeiros 20 minutos; e depois a cada quatro minutos. Se necessário, o tempo de monitoramento era aumentado; até o alimento atingir 114 °C.
- Processo Programado: 115°C; por 270 minutos. Este tempo foi estabelecido em testes anteriores, como sendo o necessário para se atingir F_0 de 12 minutos, considerando-se um bloco único de carne na concentração de 82% de sólidos;

- Após o processo as latas foram deixadas em repouso por 24 horas, à temperatura ambiente e posteriormente determinou-se: Peso líquido, peso de carne escorrida, percentagem de carne, espaço livre e pH. Foi verificada também se a posição do termopar no pedaço de carne, no qual foi inserido, estava correta.

Foi realizado um ensaio adicional com 1 único bloco de carne e caldo, com uma relação sólido-líquido de 82%, para comparar com a velocidade de transferência de calor de cubos de carne em seu caldo, na mesma concentração.

Utilizaram-se os dados de penetração de calor obtidos para validação das simulações realizadas com o programa CAN-CALC, cujas principais características encontram-se descritas em 5.6.1.

Analysaram-se estatisticamente os dados empregando-se a análise de variância do SAS for Windows 6.11.

5.3. Testes de penetração de calor em autoclave rotativa com perfil de aquecimento estacionário:

As latas contendo os cubos de carne em seu caldo foram preparadas como anteriormente descrito no item 5.2. Os ensaios foram realizados no INTI/CITECA (Argentina) e empregou-se a autoclave rotativa STOCK® PILOT ROTOR 900 ROTOMAT, que operava com água com sobrepressão de vapor (ver apêndice 2). Foram efetuados ensaios preliminares em estado estacionário, para verificação do tempo necessário para que a lata com 84,14% de sólidos (maior concentração do desenho experimental), atingisse o valor do F_0 requerido de 12 minutos. A válvula de entrada de vapor era fechada imediatamente após decorrido este tempo, e iniciava-se o resfriamento.

Cada ensaio foi constituído por cinco latas com dois termopares cada uma: um termopar no interior de um cubo, com 0,03 m de aresta, localizado sobre o eixo vertical da lata e colocado no ponto de menor aquecimento (ensaio a zero rpm) ou no ponto central (ensaio com agitação). Adotou-se a localização do ponto frio identificada no item anterior. O outro termopar foi utilizado para monitorar a temperatura do líquido de enchimento próximo ao dito cubo (apêndice 3).

O modelo dos termopares e Data Logger empregados foram os mesmos utilizados nos ensaios na planta de produção (item 5.2.).

5.3.1. Planejamento Experimental do Processamento Térmico em Autoclave Agitada:

O plano experimental selecionado foi um desenho ortogonal central composto por dois fatores ($k^* = 2$), onde k^* = número de fatores, concentração de sólidos e velocidade de rotação. Este desenho consistia no seguinte:

- (a) Um conjunto de pontos correspondentes ao desenho 2^2 fatorial. Isto significa todas as combinações possíveis dos dois fatores com a variável de desenho nos níveis ± 1 . Estes pontos são chamados de pontos de cubo. Há um total de quatro (4) pontos de cubo;
- (b) Um conjunto de pontos estrela ou axiais. O número de pontos estrelas é igual a $2k^*$, sendo portanto 4 o número de pontos estrela (n_a). Nestes pontos um fator adquire valores $-\alpha$ e $+\alpha$, enquanto que o outro se mantém no nível zero. Segundo (MASSAGUER, 1983):

$$\alpha = 2^{k^*/4} = 4^{0,25} = 1,4142$$

- (c) Completa o desenho um conjunto de pontos centrais (n_0) com coordenadas da variável de desenho localizadas na origem. É necessário um número adequado de pontos (n_0) centrais para conferir a ortogonalidade e rotatividade ao desenho (MASSAGUER, 1983):

$$n_0 = 4 \times (n_a^{1/2} + 1) - 2k^*$$

quando $n_a^{1/2}$ é um número inteiro. Para $n_a = 4$ e $k^* = 2$ o número de repetições do ponto central é 8.

O número de níveis das variáveis codificadas foi cinco, conforme pode ser observado na tabela 1. O ponto central de coordenadas (0,0) corresponde a 70% de sólidos e 10 rpm. A concentração de 70% é a que mais freqüentemente tem sido usada na indústria argentina, enquanto que a velocidade de rotação de 10 rpm é a que permite o trabalho com velocidades máximas e mínimas razoáveis.

Cada um dos experimentos foi analisado quanto ao Valor de Esterilização (F_0), índice de velocidade (f_h) e fator de atraso (j_h), que foram determinados empregando-se o programa CAN-CALC, como indicado em 5.6.1. Os parâmetros f_h e j_h foram obtidos a partir de curvas de penetração de calor semilogarítmicas, por determinação da inclinação e intersecção da porção linear destas.

Este programa também foi empregado para simulação da porcentagem de tiamina residual e de grau de amolecimento remanescente. Neste caso, os dados requeridos pelo programa foram:

➤ *Condições de Transferência de Calor:*

- Assumiu-se condução pura;
- Assumiu-se um coeficiente de transferência de calor infinito entre o meio externo e a lata, por recomendação de TEIXEIRA (1997^b);

➤ *Dimensões relativas à lata empregada (cilindro):*

➤ *Temperatura do meio de aquecimento:* identificada a partir de um arquivo e obtida com termopares;

- Temperatura de referência de 121,1°C;

➤ *Condições de Simulação:*

- Difusividade térmica aparente: obtida a partir dos dados de penetração de calor, segundo BALL & OLSON (1957):

$$\alpha = \frac{0,398}{\left[\frac{1}{r^2} + \frac{0,427}{h^2} \right] \times \frac{1}{f_h}} \quad (1)$$

onde r e h são respectivamente o raio e a altura interna da lata:

- Temperatura inicial do produto: 40°C;

➤ *Parâmetros cinéticos relativos à degradação térmica de:*

- Microrganismo: $Z = 10^\circ\text{C}$;
- Tiamina: $Z = 26,7^\circ\text{C}$; $D_{121,1^\circ\text{C}} = 254$ minutos. Como os valores de $D_{121,1^\circ\text{C}}$ variaram consideravelmente entre os diferentes autores, optou-se por um valor médio entre os citados por FELICIOTTI & ESSELEN (1957), MULLEY *et alii* (1975),

- STEET & TONG (1994), TEIXEIRA *et alii* (1975^{a,b}) e RAMASWAMY *et alii* (1990);
- Textura: Z = 19°C; D_{121,1°C} = 107,5 minutos segundo MACHLIK & DRAUDT (1963), para as temperaturas de 87°C (15 a 28 minutos de aquecimento) e 90°C (28 a 40 minutos de aquecimento). Estes valores também foram utilizados por GRESSONI Jr. (1998).

Todos os dados cinéticos encontrados na literatura foram obtidos em condição estática, isto é, sem agitação.

Analisaram-se estes resultados através da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) descrita em 5.4. Com base neste estudo buscou-se encontrar as combinações que resultassem em um processamento térmico seguro do ponto de vista microbiológico, e a determinação das correlações existentes entre concentração de sólidos e velocidade de rotação.

Os dados de penetração de calor obtidos também foram utilizados para validação das simulações em autoclave agitada, realizadas com o programa CAN-CALC descrito em 5.6.1., juntamente com aqueles obtidos em 5.2. em condições estacionárias.

5.4. Aplicação da Metodologia de superfície de Resposta (MSR) e peso de carne para cada tratamento:

As respostas experimentais foram introduzidas no computador e ajustadas com MSR (SAS, versão 6.11), usando-se a expansão da equação de Taylor e calculando-se o coeficiente de determinação e os efeitos de primeira ordem (linear), segunda ordem (quadrático) e de interação.

Tabela 1: Desenho experimental empregado no processamento térmico em autoclave rotativa e peso de carne correspondente para cada tratamento

VARIÁVEIS CODIFICADAS (X_1 , X_2)	CONCENTRA- ÇÃO(%DE SÓLIDO - X_1)	ROTAÇÃO (RPM - X_2)	PESO DE CARNE (g/LATA)
(-1,-1)	60	3	1632,60
(+1, -1)	80	3	2176,80
(-1,+1)	60	17	1632,60
(+1,+1)	80	17	2176,80
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(0,0)	70	10	1904,70
(-1,41;0)	55,86	10	1519,95
(+1,41;0)	84,14	10	2289,44
(0;-1,41)	70	0	1904,70
(0;+1,41)	70	20	1904,7

5.5. Simulação dos perfis de temperaturas de aquecimento constantes (PTC) da autoclave:

Para comparação com os valores obtidos de retenção final de tiamina e de grau de amolecimento através do uso de perfis de temperatura de aquecimento variáveis da autoclave, estabeleceram-se processamentos térmicos a temperatura constante, no intervalo de 110 a 130°C. Temperaturas inferiores a 110°C não foram empregadas em função dos longos tempos necessários para se obter efeito letal sobre os microrganismos. Por outro lado, temperaturas superiores a 130°C

não foram consideradas por limitação de ordem operacional dos equipamentos empregados. Os perfis foram gerados empregando-se o programa CAN-CALC com as seguintes hipóteses:

- *Condições de Transferência de Calor:*
 - Assumiu-se condução pura;
 - coeficiente de transferência de calor infinito entre o meio externo e a lata;
- *Dimensões relativas a um cubo ("brick") com arestas de 0,03m;*
- *Temperatura do meio de aquecimento constante;*
 - Temperatura de referência de 121,1°C; Temperatura limite, no centro do alimento, para cessar o resfriamento = 60°C. Não foram feitas considerações microbiológicas por se tratar de processos simulados. Optou-se por uma temperatura de 60°C para se reduzir o número de interações na simulação, uma vez que não existia mais degradação térmica dos fatores importantes;
- *Temperatura constante da autoclave desejada;*
 - Temperatura da água de resfriamento = 20°C
- *Condições de Simulação:*
 - Difusividade térmica efetiva: conforme BALL & OLSON (1957) para um cubo (equação 2);

$$\alpha = 0,311 \times \frac{\text{aresta}^2}{f_h} \quad (2)$$

- Temperatura inicial do produto de 40°C;
- Parâmetros cinéticos de degradação térmica iguais aos do item 5.3.1.

Em todas as simulações manteve-se um F_0 do aquecimento igual a 12 minutos e função degrau tanto para aquecimento como para resfriamento. Este F_0 do aquecimento igual a 12 foi o fator restritivo, sendo obtido de forma manual, iniciando-se o resfriamento assim que este valor era atingido.

5.6.Simulação dos perfis de temperaturas de aquecimento variáveis (PTV) da autoclave:

PTV são definidos como perfis nos quais, durante o processo térmico, a temperatura varia livremente em função do tempo. Os perfis variáveis foram aproximados por um grupo de segmentos lineares. Para reduzir o número de variáveis a serem otimizadas, um intervalo de tempo constante foi utilizado na descrição dos perfis de aquecimento. Para cada segmento foram calculadas temperaturas intermediárias por interpolação linear, conforme encontra-se posteriormente descrito. Esta aproximação reduziu a estimativa da função contínua ótima para um problema de otimização de variável multidimensional (NORONHA *et alii*, 1993).

O intervalo de temperaturas trabalhado foi o mesmo que em 5.5. e o tempo adotado variou conforme o caso (tempo de processo fixo ou variável).

As simulações foram feitas de forma a se encontrar:

- A máxima retenção global de nutriente (tiamina) e o maior grau de amolecimento final: Buscou-se um processamento térmico com perfil de temperatura variável, que resultasse em valores de tiamina e textura no mínimo iguais aos encontrados nos processamentos térmicos a temperaturas constantes (110, 115, 120 e 130°C), por tempo suficiente para se ter um valor de esterilização mínimo de 12 minutos (restrição).
- O menor tempo total de processo com restrição de qualidade do produto final: Tentou-se encontrar processo(s) com perfil(s) de temperaturas variáveis que resultassem em um menor tempo de processo, tendo como referência um processo a temperatura constante (padrão) com a máxima retenção de tiamina e nível de textura adequado.

5.6.1. Planejamento experimental das simulações com perfis de temperatura de aquecimento variáveis e tempo final de processo fixo:

Optou-se por se montar um desenho experimental que permitisse através da análise estatística encontrar o(s) perfil(s) desejado(s), levando a uma maior retenção de tiamina e a um produto com um maior grau de amolecimento.

Os perfis de aquecimento variáveis foram criados com base em um desenho experimental fatorial 3^4 , sendo 3 níveis de temperatura e 4 fases de aquecimento. O processamento térmico foi dividido em 5 (cinco) fases, cada uma com duração de 15 minutos: A primeira fase era sempre de aquecimento até o “come

up”(codificada como +1) e a última sempre de resfriamento (codificada como -1). As três fases intermediárias foram variáveis: podiam ter um aumento na temperatura da autoclave (código +1), a temperatura da autoclave podia permanecer constante (código 0) ou a temperatura do meio podia diminuir (código -1). Além disto foi considerado um fator extra: três rampas distintas de subida da fase 1 (125, 121 e 118°C). A temperatura da autoclave variou na faixa de 110°C (abaixo deste valor o tempo teria que ser muito grande) a 130°C (limite de operacionalidade da autoclave).

A última fase (resfriamento) terminava aos 75 minutos quando a temperatura da autoclave atingia 50°C, em todos os casos (TEIXEIRA, 1997^b). Todos os aquecimentos e resfriamentos foram estabelecidos de forma linear, sendo que a temperatura inicial da autoclave e do produto foi tomada como 40°C. Estes perfis de temperatura foram criados em EXCEL 5.0 e importados para o programa de simulação. Um exemplo para o caso do experimento 42 encontra-se abaixo.

Sendo: m = coeficiente angular da reta;
 b = coeficiente linear da reta; $\Rightarrow y = mx + b$

As temperaturas utilizadas para se encontrar m e b foram determinadas a partir da codificação de cada experimento. No caso deste experimento 42 em particular, a codificação foi [0, -1, -1,1], estabelecida no desenho experimental fatorial 3^4 .

Com m e b obteve-se a equação de cada segmento linear e assim foi possível encontrar os pontos intermediários.

Os dados da tabela 2 estão representados em colunas da seguinte forma: N, A, B, D, E e F seguidos de um número correspondente ao número das células no EXCEL. No lado direito de cada valor de m e b estão, em cinza, as fórmulas utilizadas.

Tabela 2 – Exemplo de criação de um PTV utilizado no experimento 42

N Número da Célula (EXCEL)	A Tempo (min)	B Temperatura (°C)	D	E	F
4	0,00	40,00	$m=$ $b=$	5,4	(B5-B4)/(A5-A4) B4-E3*A4
5	15,00	121,00		40	
6	1,00	45,40			
7	2,00	50,80			
8	3,00	56,20			

continua

Tabela 2 – Exemplo de criação de um PTV utilizado no experimento 42
(continuação)

9	4,00	61,60		
10	5,00	67,00		
11	6,00	72,40		
12	7,00	77,80		
13	8,00	83,20		
14	9,00	88,60		
15	10,00	94,00		
16	11,00	99,40		
17	12,00	104,80		
18	13,00	110,20		
19	14,00	115,60		
20	15,00	121,00	m= -0,06666667	(B21-B20)/(A21-A20)
21	30,00	120,00	b= 122	B21-E20*A21
22	16,00	120,93		
23	17,00	120,87		
24	18,00	120,80		
25	19,00	120,73		
26	20,00	120,67		
27	21,00	120,60		
28	22,00	120,53		
29	23,00	120,47		
30	24,00	120,40		
31	25,00	120,33		
32	26,00	120,27		
33	27,00	120,20		
34	28,00	120,13		
35	29,00	120,07		
36	30,00	120,00	m= -0,06666667	(B37-B36)/(A37-A36)
37	45,00	119,00	b= 122	B37-E36*A37
38	31,00	119,93		
39	32,00	119,87		
40	33,00	119,80		
41	34,00	119,73		
42	35,00	119,67		
43	36,00	119,60		
44	37,00	119,53		
45	38,00	119,47		
46	39,00	119,40		
47	40,00	119,33		
48	41,00	119,27		
49	42,00	119,20		
50	43,00	119,13		
51	44,00	119,07		
52	45,00	119,00	m= 0,73333333	(B53-B52)/(A53-A52)
53	60,00	130,00	b= 86	B53-E52*A53
54	46,00	119,73		
55	47,00	120,47		
56	48,00	121,20		
57	49,00	121,93		
58	50,00	122,67		
59	51,00	123,40		

continua

Tabela 2 – Exemplo de criação de um PTV utilizado no experimento 42
(continuação)

0	52,00	124,13		
61	53,00	124,87		
62	54,00	125,60		
63	55,00	126,33		
64	56,00	127,07		
65	57,00	127,80		
66	58,00	128,53		
67	59,00	129,27		
68	60,00	130,00	$m = -5,33333333$	$(B69-B68)/(A69-A68)$ $B69-E68*A69$
69	75,00	50,00	$b = 450$	
70	61,00	124,67		
71	62,00	119,33		
72	63,00	114,00		
73	64,00	108,67		
74	65,00	103,33		
75	66,00	98,00		
76	67,00	92,67		
77	68,00	87,33		
78	69,00	82,00		
79	70,00	76,67		
80	71,00	71,33		
81	72,00	66,00		
82	73,00	60,67		
83	74,00	55,33		
84	75,00	50,00		

Após a determinação das equações de cada segmento, construíram-se gráficos para melhor visualização. Nas figuras 1 e 2 tem-se a representação gráfica do experimento 42.

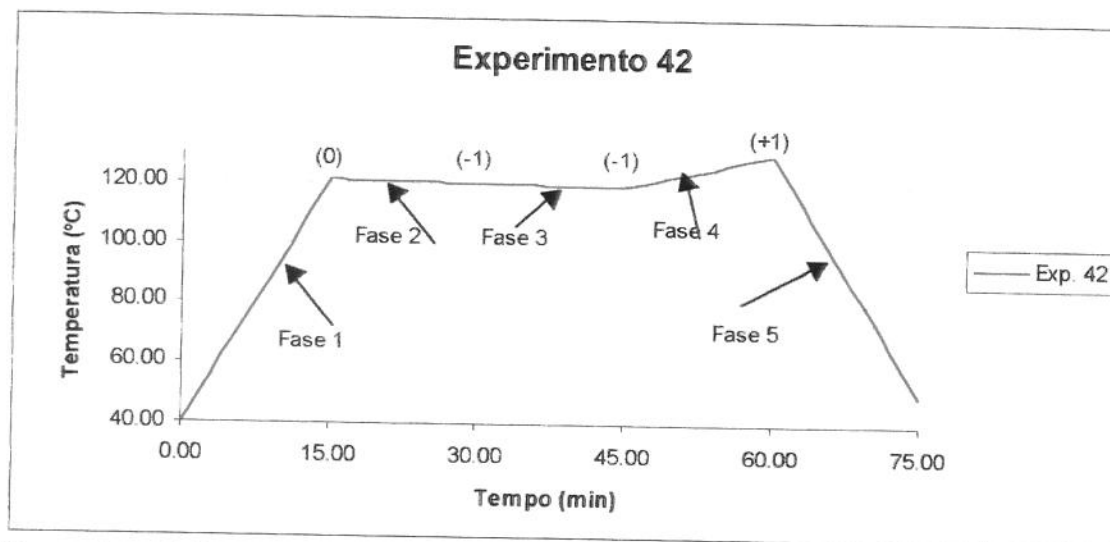


Figura 1 – Gráfico com as temperaturas da autoclave para os diferentes tempos de processo

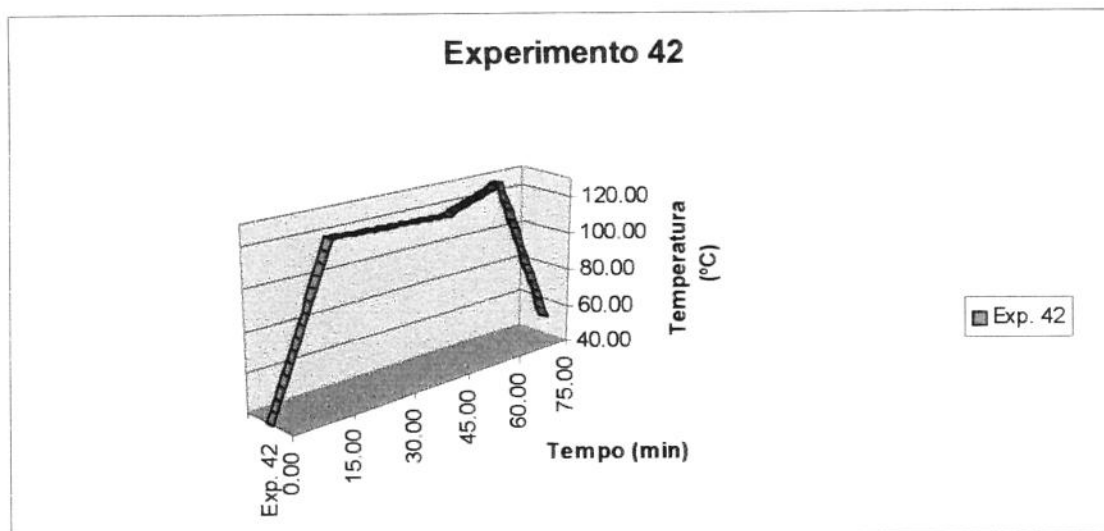


Figura 2 – Gráfico tridimensional com as temperaturas da autoclave para os diferentes tempos de processo

Com estes dados de temperatura da autoclave fornecidos ao CAN-CALC os valores de F_0 , tiamina residual e textura remanescente eram obtidos como respostas. A restrição dos processos era um F_0 maior ou igual a 12 minutos.

Todos os dados necessários à simulação propriamente dita foram os mesmos utilizados para o cálculo dos PTC, exceto pelo fato de que no item temperatura do meio de aquecimento, esta foi lida a partir de um arquivo de dados, e não era mais uma temperatura constante estabelecida (item 5.5.).

Para as mesmas condições da autoclave (temperatura inicial de 40°C e temperatura no final do resfriamento de 50°C) foram realizados dois grupos de experimentos cada um constituído por 81 simulações. A diferença entre os grupos reside nas temperaturas selecionadas, sempre observando-se o limite de trabalho (110 -130°C). Deve ser ressaltado que as simulações do grupo 2 foram baseadas nos resultados do grupo 1, apresentando valores de F_0 mais próximos de 12 minutos. Realizou-se também um primeiro experimento em condições iniciais diferentes, não relatado aqui, por apresentar valores extremos de F_0 . Este experimento serviu para aumentar o refinamento das temperaturas selecionadas nos diferentes perfis. Nos apêndices 4 e 5 encontram-se os experimentos codificados, com as temperaturas utilizadas em cada fase, para os grupos 1 e 2 respectivamente.

O programa utilizado para simular as temperaturas no interior do alimento em resposta ao perfil variável de temperatura da autoclave foi o CAN-CALC, criado por BALABAN (1997), versão 4. Este programa foi desenvolvido em Microsoft Visual Basic Professional, versão 3.0, e também utiliza o Pinnacle Graphics Server, versão 4, e o formulário Formula 1 VBX. Originalmente tinha como um dos

seus objetivos a correção de desvios de processo, sendo que sua aplicação para aquecimento dinâmico da autoclave é uma inovação.

CAN-CALC utiliza um modelo numérico por diferenças finitas, modificado a partir do aquecimento por condução, de forma a prever com precisão a temperatura interna do produto em resposta a qualquer história de temperatura dinâmica da superfície, para produtos exibindo características de penetração de calor de mistura perfeita até puramente condutivos. Tal modelo se torna um componente chave de uma nova geração de sistemas de controle inteligentes, capazes de corrigir desvios inesperados do processo no momento em que estão ocorrendo, extendendo automaticamente o tempo de processo para garantir o correto valor de esterilização (TEIXEIRA & BALABAN, 1996). No apêndice 6 tem-se um fluxograma deste programa computacional.

O programa CAN-CALC utiliza o método de BALL & OLSON (1957) para calcular a difusividade térmica “efetiva” (item 5.3.1., equação 1) pois leva em consideração a capacitância térmica da própria lata e pequenas impedâncias à transferência de calor na fronteira, em adição à resistência interna do produto (TEIXEIRA, 1996, 1997^a). F_0 é calculado utilizando o Método Geral pela integração numérica da letalidade aplicada ao longo do tempo, usando a regra do trapézio.

Para encontrar a difusividade térmica aparente o programa necessita apenas dos dados de tempo e temperatura interna do produto. As respectivas temperaturas da autoclave são opcionais. Com estes dados obtém f_h , e então, com as dimensões do recipiente (lata ou outra forma considerada), calcula α .

Mediante o programa CAN-CALC com os dados de cinética de destruição de tiamina e de amolecimento da carne obtidos da literatura, em função do calor, obteve-se o teor de tiamina resultante, bem como a redução percentual na textura do produto, além do valor de esterilização de cada simulação. Os dados cinéticos de degradação térmica de tiamina e textura encontram-se definidos em 5.3.1.

Todos os processos que apresentaram um valor de esterilização inferior a 12 foram desconsiderados para fins de obtenção do processamento ótimo.

5.6.2. PTV para simulações visando a redução do tempo final de processo:

Buscou-se através do uso dos PTV uma minimização do tempo de processo requerido. Acrescentou-se, neste caso, uma restrição adicional: a conservação de no mínimo os mesmos níveis dos fatores nutricionais e de qualidade encontrados para o processo a temperatura constante (PTC) ótimo. Manteve-se um valor de esterilização do final do aquecimento igual a 12 minutos, seguido de um resfriamento imediato. O tempo necessário para que a temperatura interna do

produto atingisse aproximadamente 60°C foi considerado como tempo total de processo.

Estes perfis foram gerados basicamente de três formas: (1) a partir dos perfis obtidos no planejamento anterior (item 5.6.1.), modificando-os, quando possível, para esta nova condição de F_0 do aquecimento de 12 minutos; (2) tentativamente foram incluídos perfis de temperatura selecionados da literatura, propostos por BANGA *et alii* (1994) e ALMONACID-MERINO *et alii* (1993). Como os F_0 do aquecimento foram muito superiores ao requerido, com os valores de tempo e temperaturas originais retirados destes trabalhos, efetuaram-se diversas tentativas no sentido de se variar arbitrariamente as diferentes fases do processo e simultaneamente atingir a otimização com a restrição do F_0 de aquecimento de 12 minutos; (3) por fim utilizaram-se as temperaturas sugeridas na análise de Ridge (itens 6.3.3.1. e 6.3.3.2.) adaptadas para a restrição já mencionada.

Imediatamente após se atingir o valor de esterilização requerido iniciou-se a simulação da etapa de resfriamento, em função de grau, até temperatura final do produto de 60°C. Esta restrição que leva a um F_0 total maior foi imposta pelo fato do programa calcular valores de esterilização maiores do que os reais.

5.7. Verificação Experimental:

Os experimentos foram selecionados de forma a representar as três situações envolvidas neste trabalho: processamento a temperatura constante, a temperatura constante mas com agitação, e com perfil de temperatura de aquecimento variável sem agitação..

Estes processamentos térmicos foram implementados na prática, utilizando-se a autoclave Rotopax (Product# RR1-1BA-11, ALLPAX® Prod. Inc., USA) pertencente ao DCA/UNICAMP. É uma autoclave rotativa de imersão total em água construída em escala piloto, cujo cesto de confinamento das latas tem as seguintes dimensões: 0,6 m de largura, por 0,6 m de altura, por 0,8 m de comprimento. Este equipamento apresenta controle PID para comando das válvulas que controlam a pressão e a temperatura, sendo que todas as válvulas globo e sangradores são pneumáticamente atuados e um programa computacional dirige passo a passo o processamento na autoclave. Todas as informações relativas ao andamento do processo ficam disponíveis diretamente na tela do computador.

O sistema é constituído por dois tanques: um no qual é feita a estocagem da água de aquecimento, e outro, onde ocorre o processamento propriamente dito, denominado tanque de trabalho. O aquecimento é dividido em três etapas: *esterilização I*, fase de transferência da água pré-aquecida no tanque de estocagem para o tanque de trabalho; *esterilização II*, na qual ocorre a

desaeração do tanque e a subida da autoclave até as condições programadas de temperatura e pressão; e *esterilização III*, fase da esterilização do produto. O esfriamento também se dá em três etapas: *esfriamento I*, no qual ocorre a volta da água quente para o tanque de estocagem e entrada de água fria no tanque de trabalho, sob pressão; *esfriamento II*, fase de esfriamento com queda de pressão até a atmosférica; *esfriamento III*, na qual ocorre o esfriamento com recirculação de água a pressão atmosférica.

Os comandos de controle e execução são realizados mediante um computador IBM PS/2 ligado ao PLC interno (Mod.PL-A015). O processo é controlado pelo programa Control View (Allan Bradley®), e, no momento do funcionamento, as informações de programação e condições de processo são transferidas para a autoclave através do PLC interno localizado no painel de controle elétrico e pneumático das válvulas.

Os dados de penetração de calor foram coletados com termopares CNS de cobre – constantan usando receptáculos C-9 e contactores rotatórios S-28 (Ecklund-Harrison Technologies, Inc., Ft. Myers, FL). Os termopares foram colocados conforme descrito abaixo (item 5.7.1.). Os sinais dos termopares foram coletados, a cada 30 segundos, usando um módulo de aquisição de dados Doric (Modelo 245 A- Beckman Industrial Inc., precisão 0,1°C) conectado a um microprocessador PC-XT mediante emulador ST240. Após o término do experimento, os dados de temperatura foram corrigidos de acordo com a equação de calibração de cada termopar e armazenados em disquetes para posterior análise.

O perfil de temperaturas pré-determinado para cada experimento foi introduzido no programa de controle da autoclave. Em qualquer tempo, o processo poderia ser manualmente modificado e inclusive, interrompido.

5.7.1. Roteiro detalhado da metodologia aplicada nos testes de verificação:

❖ AQUISIÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA:

Nos ensaios utilizou-se o coxão de fora.

Para cada teste foram necessárias 13 latas: 2 para teor de tiamina inicial e 1 para textura inicial, que não foram processadas e que necessitaram de refrigeração para conservação (O produto para análise de tiamina podia ser congelado, exceto para a análise de textura). Das restantes, 2 foram para tiamina, 2 em que foram colocados os termopares serviram para análise de textura, 4 serviram para o teste de esterilidade comercial. A lata restante ficava de reserva para o que fosse necessário.

Por lata nº10 (raio = 0,0792m e altura = 0,1792m) considerando-se 66% de carne, obteve-se:

$1,980 \text{ kg de carne/lata} \times 1,40 \text{ (verificou-se 40\% de encolhimento)} = 2,772 \text{ kg/lata} \times 13 \text{ latas} = 36,036 \text{ kg carne por ensaio}$

❖ **COLOCAÇÃO DOS TERMOPARES NAS LATAS:**

Os termopares foram colocados em 2 latas, a 45mm do fundo, para corresponder ao ponto frio determinado nos experimentos realizados na Argentina.

❖ **CORTE DOS CUBOS:**

Os cubos foram cortados no setor de carnes do Ital. Foi utilizada a cubicadeira Holac (Modelo H019, Maschinenbau GmbH, Germany) com matriz de 4 cm.

❖ **PRÉ-COZIMENTO:**

O objetivo do pré-cozimento foi o de evitar a alteração do tamanho dos cubos de carne durante o processamento na autoclave. Ele foi feito com água em ebulição, em tachos, por no mínimo meia hora, ou até que se verificasse que a carne já não estava perdendo mais água de forma acentuada.

❖ **ENCHIMENTO DAS LATAS:**

As latas da etapa anterior foram enchidas a quente no FRUTHOTEC (ITAL). Pesou-se a lata vazia com a tampa. Tarou-se a balança e acrescentou-se 1,980 kg de carne. Completou-se com o caldo até fechar os 3 kg. Na falta de caldo, o restante era preenchido com água quente.

❖ **RECRAVAÇÃO:**

Vácuo aplicado de 0,33 Pascal.

❖ **HOMOGENEIZAÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL DAS LATAS:**

Antes de se iniciar o experimento as latas precisavam estar todas a mesma temperatura inicial. Como o enchimento foi em um dia, e o processamento no dia seguinte, as latas se encontravam à temperatura de refrigeração. Foi necessário então, a colocação das mesmas em um banho com água quente, para que chegassem a uma temperatura em torno de 40°C.

❖ **CARGA DA AUTOCLAVE:**

As latas foram pesadas antes e depois do processamento térmico na autoclave.

As latas destinadas às mesmas análises, em ensaios diferentes, foram colocadas sempre na mesma posição, dentro da autoclave, para que houvesse reprodutividade. O esquema empregado encontra-se no quadro 1.

Quadro 1: Localização das latas com cubos de carne e caldo, dentro do cesto da autoclave ALLPAX e análises pós-processo que foram efetuadas

TIAM	TIAMINA	TEX	TEXTURA
Φ	SEM USO	EC	Esteril.Com.

TEX	EC	EC
	TIAM	TIAM
EC		TIAM
Φ	EC	TEX

Frete da autoclave ALLPAX

Os termopares foram colocados nas latas destinadas a análise de textura.

❖ ANÁLISES PÓS-PROCESSO:

Esperou-se 24 horas para se abrir as latas e proceder as análises de espaço de cabeça, pH e teor de sólidos conforme descrito em 5.8. Posteriormente amostras do produto antes e após o processamento térmico foram analisadas quanto ao teor de tiamina (item 5.8.2) e textura (item 5.8.3.) para comprovação dos valores encontrados nas simulações efetuadas, bem como quanto à segurança sob o ponto de vista microbiológico.

5.7.2. Experimentos propriamente ditos:

Foram selecionados processos factíveis de serem executados no equipamento disponível, conforme descrito em 5.7.

A disposição das latas, a programação de cada processo empregado e os termopares usados encontram-se nos quadros 2 a 7. Foram utilizados dois termopares para leitura da temperatura da autoclave em todos os experimentos:

- Canal 55 – cabo 15 – Temperatura da autoclave em cima do cesto
- Canal 56 – cabo 16 – Temperatura da autoclave no centro e embaixo do cesto

As latas com termopares estão representadas por T seguido do número do termopar.

Nos quadros 2, 4 e 6, relativos à disposição das latas no interior da autoclave, os números que aparecem correspondem ao número das latas colocadas em cada uma das posições.

Quadro 2 - Disposição das latas dentro da autoclave ALLPAX no experimento 1: Ensaio com agitação (66% de sólido/20 rpm)- 85 minutos a 115°C

T8	17	13
Ø*	6	18
15	4	2
16	Ø*	T5

Frente do cesto da autoclave ALLPAX
Ø* - lata sem uso

Quadro 3- Programação do processo usado no experimento 1 (ensaio com agitação - 66% de sólido/20 rpm/85 minutos a 115°C)

RECIPE FILENAME: liziane1					RECIPE NUMBER:0001		
	TEMPERATURES Ramp Setpnt		PRESSURE Ramp Setpnt		RPM Setpnt	TIME secs	BASKET 1=V*, 0=H*
PREPARE	118.00		20.00				
STER1	116.00				20.00		0
STER2	20.00	116.00	15.00	20.00	20.00	280	0
STER3	20.00	116.00	15.00	20.00	20.00	5100	0
COOL1			0.50	18.00	20.00		0
COOL2	45.00		8.00	2.70	20.00	480	0
COOL3	35.00				20.00	800	0
DRAIN	45.00		0.00				
	Temp Ramp Time Base	3.00 secs	Pres. Ramp Time Base	5.00 secs			

V* - cesto na posição vertical

H* - cesto na posição horizontal

Quadro 4 - Disposição das latas dentro da autoclave no experimento 2: Ensaio com perfil de aquecimento variável.

T4	22	23
Ø*	9	7
20	Ø*	8
19	21	T3

Frente do cesto da autoclave ALLPAX
Ø* - lata sem uso

Como a autoclave não alcançava temperaturas superiores a 125°C, neste experimento 2 não foi possível reproduzir os processos de maior retenção de tiamina e nem aquele com menor duração. O perfil selecionado foi então o seguinte: Elevação da temperatura de 50 a 115°C em 5 minutos, manutenção de 115°C por 15 minutos, de 115 a 121°C em 5 minutos, manutenção a 121°C por 30 minutos e resfriamento subsequente.

Em função de limitações experimentais o perfil obtido na prática foi: Elevação da temperatura de 50 a 115°C em 4 minutos e 23 segundos, estabilização em 115°C por 17 minutos, aumento de 115 a 121°C por 3 minutos e 10 segundos, manutenção a 121°C por 32,5 minutos e resfriamento subsequente.

Quadro 5 -Programação do processo usado no experimento 2 (Ensaio com perfil de aquecimento variável)

RECIPE FILENAME: liziane2				RECIPE NUMBER:0002		
	TEMPERATURES		PRESSURE		RPM	TIME
	Ramp	Setpnt	Ramp	Setpnt	Setpnt	Secs
PREPARE		123.00		20.00		
STER1		116.00			0.00	
STER2	20.00	116.00	15.00	20.00	0.00	263
STER3	20.0	116.00	15.0	20.00	0.00	1020
STER3	20.0	122.00	15.0	20.00	0.00	190
STER3	20.0	122.00	15.00	20.00	0.00	1950
COOL1			0.50	18.00	0.00	
COOL2		45.00	8.00	2.70	0.00	480
COOL3		35.00			0.00	480
DRAIN		45.00		0.00		
	Temp		Pres.			
	Ramp	3.00	Ramp	5.00		
	Time	secs	Time	secs		
	Base		Base			

V* - cesto na posição vertical

H* - cesto na posição horizontal

Com relação ao experimento 3 (ensaio à temperatura constante, sem agitação por 26,5 minutos a 123,5°C), observou-se uma desigualdade na velocidade de aquecimento entre as leituras dos termopares T7 e T2, sendo que T7 teve de ser descartado. As latas colocadas no fundo do cesto se aqueceram de forma mais lenta que as da frente.

Quadro 6 - Disposição das latas dentro da autoclave no experimento 3: Ensaio à temperatura constante, sem agitação por 26,5 minutos a 123,5°C

T7	24	25
Ø*	10	11
27	Ø*	12
28	26	T2

Frente do cesto da autoclave ALLPAX

Ø* - lata sem uso

Quadro 7 - Programação do processo usado no experimento 3 (Ensaio à temperatura constante, sem agitação por 26,5 minutos a 123,5°C)

RECIPE FILENAME: liziane3

RECIPE NUMBER:0003

	TEMPERATURES		PRESSURE		RPM	TIME	BASKET
	Ramp	Setpnt	Ramp	Setpnt	Setpnt	secs	1=V ⁺ , 0=H ⁺
PREPARE		125.00		20.00			
STER1		124.50			0.00		0
STER2	20.00	124.50	15.00	17.00	0.00	480	0
STER3	20.00	124.50	15.00	17.00	0.00	1590	0
COOL1			0.51	18.00	0.00		0
COOL2		45.00	8.00	2.70	0.00	480	0
COOL3		35.00			0.00	800	0
DRAIN		45.00		0.00			
	Temp Ramp Time Base	3.00 secs	Pres. Ramp Time Base	5.00 secs			

V⁺ - cesto na posição vertical

H⁺ - cesto na posição horizontal

Em todas as programações efetuadas, a fase de esterilização foi planejada sempre 1°C acima da temperatura de processo desejada devido à localização do PT100 de controle da temperatura do tanque de trabalho estar localizado na linha de entrada do vapor, embaixo do cesto (CAMARGO, 1995).

A aquisição dos dados de temperatura foi efetuada a cada 30 segundos.

5.8. Caracterização do alimento enlatado após processamento térmico em autoclave com perfil de aquecimento estático e dinâmico, para confirmação das simulações:

5.8.1. Microbiologia:

Para verificação da esterilidade comercial, após os processamentos térmicos, 40% das amostras processadas na prática foram separadas. Destas, a metade foi colocada em estufa a 35°C e a outra metade a 55°C, por 10 dias, para verificar a existência de crescimento de algum microrganismo.

5.8.2. Determinação da tiamina:

O desenvolvimento corrente da aplicação da cromatografia líquida (HPLC) na determinação da tiamina se deve às numerosas vantagens deste método sobre os convencionais (técnicas colorimétricas ou microbiológicas) que são mais trabalhosos e demorados.

As análises foram efetuadas no laboratório de Análise de Alimentos do DCA/FEA. Foi utilizado um método cromatográfico adaptado de HAGG & KUMPULAINEN (1994) para o tipo de alimento em questão. Tomou-se cerca de 10g de amostra e procedeu-se à hidrólise ácida com HCL 0,1N em autoclave a 120°C por 30 minutos. Após resfriamento a temperatura ambiente, o pH foi ajustado a 4,0 com acetato de sódio 2M. Em seguida, para a hidrólise enzimática, foi adicionado 0,2g de clara-diastrase e a solução colocada a 60°C por 1 hora. Adicionou-se ácido tricloroacético 50%, para a precipitação das proteínas. Após resfriamento o volume foi ajustado com água, centrifugado e depois filtrado em papel, seguido de nova filtração em filtro FHLP 0,50µm. O filtrado final foi, então, injetado no cromatógrafo.

As condições cromatográficas estabelecidas foram:

Coluna: C18, 5µm, 150x4,6mm

Fase móvel: 2% de acetonitrila e 98% de fase aquosa (5mM ácido hexasulfônico, 0,15% de trietilamina, pH 2,8 ajustado com HCl) no início da corrida, terminando com 2% de acetonitrila, 41% de fase aquosa e 57% de metanol.

Detector: 254 nm

Quantificação: padronização externa

A determinação da tiamina foi efetuada em duplicata na carne após imersão em água fervente por 30 minutos (concentração inicial) e após o final de cada um dos processamentos térmicos (concentração final).

5.8.3. Textura:

As propriedades mecânicas da carne foram avaliadas empregando-se o texturômetro TA-XT2 da ©Stable Micro Systems Ltd., usando-se para o teste de ruptura a sonda HDP/BS do Warner-Bratzler com as seguintes especificações:

➤ Ruptura

- 0,005 m/s(velocidade de pré-teste)
- 0,005 m/s (velocidade de teste)
- 0,005 m/s (velocidade de pós-teste)
- 0,04 m(distância de ruptura)
- 0,041 m(distância)

O Warner-Bratzler foi utilizado para obter um índice de textura devido a sua grande aceitação em pesquisas com carne (MACHLIK & DRAUD, 1963; BOUTON et al., 1981; BERTOLA et al., 1994).

Para o teste de compressão, utilizou-se a sonda Burger Punch com as seguintes especificações:

➤ Compressão:

- 0,005 m/s (velocidade de pré-teste)
- 0,001 m/s (velocidade de teste)
- 0,005 m/s (velocidade de pós-teste)
- 0,050 m(distância)

A textura foi determinada como a força máxima registrada em 3 amostras, em duplicata, de cada tratamento térmico aplicado e foi expressa como o valor médio.

5.9. Caracterização dos processamentos térmicos aplicados:

5.9.1. Cálculo dos valores de f_h , j_h , F_0 :

Para todos os processos utilizou-se o programa CAN-CALC, conforme descrito em 5.6.1. A partir dos dados de tempo e temperaturas da autoclave e do produto, o programa faz uma regressão linear, buscando a reta de melhor ajuste. Pode-se, também, manualmente escolher o intervalo de pontos dentro do qual se deseja fazer a regressão, e tem-se então os valores de f_h e j_h . O Valor de Esterilização foi calculado usando-se o Método Geral empregado no programa FPEXP (MASSAGUER, 1983) para comparação com os valores encontrados pelo CAN-CALC. Para o cálculo da difusividade efetiva, por outro lado, foi utilizada a fórmula de BALL & OLSON (1957).

5.9.2. Medida do espaço de cabeça:

Feita com paquímetro, em 3 posições distintas.

5.9.3. Peso de enchimento:

Pesaram-se cada uma das latas e se subtraiu o peso da lata vazia. Qualquer diferença significativa deste peso, com o medido antes do processamento, pode indicar problemas de recravação.

5.9.4. Relação sólido/líquido:

O conteúdo de cada lata foi derramado sobre uma peneira e o líquido existente escoou durante um tempo cronometrado de 2 minutos. A diferença entre o peso do que restou na peneira e o peso da peneira foi tomado como o peso de sólido. Subtraindo-se este peso de sólido, do peso inicial total (peso conteúdo da lata + peso da lata) obteve-se o peso de líquido. Dividindo-se o peso de sólido pelo peso de líquido encontrou-se a relação desejada.

5.9.5. Determinação do pH:

Utilizou-se um pHmetro digital DMPH-2 da DIGIMED®. As medidas foram efetuadas dentro dos cubos de carne e no líquido de enchimento.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da Matéria-Prima:

O resultado da análise da matéria – prima, conforme exposto no item 5.1.1., encontra-se na tabela 3.

Tabela 3 – Composição centesimal do *m. semitendinosus* utilizado nos experimentos com autoclave fixa e agitada, com perfil de temperatura de aquecimento constante

Análise	Teor (%)	Teor (%b.s.) ^a
Proteína	23,2	61,4
Gordura	13,5	35,7
Cinzas	1,1	2,9
Umidade	62,2	
	<u>Total 100,0</u>	<u>Total 100,0</u>

^ab.s. Base Seca

Estes valores médios encontrados mostram que a carne utilizada apresentava um baixo teor de gordura, o que já era esperado, pois a gordura visível externa foi retirada antes do corte dos cubos.

6.2. Ensaio de penetração de calor em autoclave estacionária, na linha de produção:

6.2.1. Estudo da penetração de calor:

Os testes foram realizados em autoclave fixa, na planta industrial de um frigorífico argentino, conforme descrito em 5.2. As leituras dos termopares que apresentaram problemas durante os experimentos foram descartadas, o que explica a diferença do número dos dados apresentados para as diferentes concentrações de sólidos e posição dos termopares. Os dados obtidos e seus parâmetros estatísticos encontram-se na tabela 4.

Os valores de f_h , j_h , F_0 experimental e F_0 simulado foram calculados conforme descrito em 5.91. Os parâmetros estatísticos foram obtidos com o MICROSOFT EXCEL 5.0.

Tabela 4 – Dados de penetração de calor em autoclave estacionária

Concen- Tração (%)	Posição Termopar (mm)	f _h (min)				j _h		F ₀ (min)						
		Valor (min)	Média (min)	C.V.* (%)	D.P.** (min)	Valor	Média	F _{0exp} (min)	Média (min)	D.P.** (min)	F _{0sim} (min)	Média (min)	D.P.** (min)	C.V.* (%)
66	40	24,58		0,34		2,32		61,25			62,55			-2,12
		25,09		2,44		2,06		59,78			63,18			-5,69
		24,00		-2,02		2,07		61,48			63,91			-3,95
		24,22		-1,14		2,20		61,29			64,02			-4,45
		24,59		0,39		1,89		61,94			64,75			-4,54
			24,50		0,42		2,11		61,15	0,79		63,68	0,84	
66	60	22,61		1,34		2,24		61,36			64,75			-5,52
		22,07		-1,09		2,54		61,68			64,45			-4,49
		22,26		-0,25		2,54		61,62			61,89			-0,44
			22,31		0,28		2,44		61,55	0,17		63,70	1,57	
66	80	21,29		-2,36		2,11		62,62			65,42			-4,47
		22,70		4,09		2,49		61,50			65,28			-6,15
		21,43		-1,73		2,31		62,23			65,27			-4,89
			21,81		0,78		2,31		62,11	0,57		65,32	0,08	
75	40	27,12		0,15		2,09		61,08			63,12			-3,33
		28,83		6,45		2,94		52,90			54,71			-3,42
		25,59		-5,50		2,70		54,34			56,28			-3,57
		26,86		-0,82		2,98		53,66			55,53			-3,48
		27,27		0,69		2,63		54,09			55,70			-2,98
		26,06		-3,78		2,37		56,19			58,33			-3,80
		27,84		2,82		2,60		53,81			57,03			-5,99
			27,08		1,08		2,61		55,15	2,80		57,24	2,84	
75	60	25,91		-2,00		2,49		54,95			56,91			-3,57
		25,14		-4,92		3,06		54,62			56,16			-2,82
		28,06		6,12		3,00		53,74			55,01			-2,36
		24,45		-7,54		2,79		55,24			56,84			-2,90
		28,04		6,04		2,75		54,43			56,92			-4,57
		27,05		2,30		2,49		55,30			57,44			-3,86
			26,44		1,52		2,76		54,71	0,59		56,55	0,86	
75	80	29,06		10,96		2,62		53,80			55,31			-2,81
		24,09		-8,01		2,72		55,66			57,27			-2,89
		26,30		0,44		2,22		55,09			57,12			-3,68
		27,07		3,36		2,04		55,85			57,43			-2,83
		27,07		3,35		2,62		56,12			57,50			-2,46
		24,45		-6,63		2,71		56,53			58,45			-3,39
		25,28		-3,47		2,20		58,09			58,85			-1,31
			26,19		1,73		2,45		55,88	1,31		57,42	1,13	
82	40	36,74		3,96		2,45		53,98			56,14			-4,01
		36,04		1,99		2,32		51,87			54,73			-5,51
		34,08		-3,57		1,89		55,65			56,92			-2,28
		34,50		-2,38		2,41		52,32			55,32			-5,73
			35,34		1,26		2,27		53,45	1,72		55,78	0,96	
82	60	32,23		3,86		2,42		55,03			56,41			-2,51
		29,83		-3,86		2,12		56,31			56,96			-1,16
			31,03		1,69		2,27		55,67	0,90		56,69	0,39	
82	80	28,28		-3,94		2,07		57,03			58,33			-2,29
		29,88		1,48		2,69		55,47			56,07			-1,08
		30,16		2,46		2,37		54,88			57,05			-3,96
			29,44		1,01		2,37		55,79	1,11		57,15	1,13	

C.V.* Coeficiente de Variação. Calculado comparando-se o F₀ simulado em relação ao experimental

D.P.** Desvio Padrão

O número de ensaios com problemas de leitura da temperatura dos termopares foi maior nas latas com maior concentração de carne. Para tentar minimizar este problema, adicionou-se latas extras, junto às cinco destinadas ao processamento

térmico de um único pedaço de carne. Incluíram-se quatro latas com 82% de sólido (duas para a posição de 0,06m e duas para 0,08m) e mais seis latas com concentração de 75% de sólido (duas para cada posição do termopar). O maior número de latas com concentração de 75% foi para aumentar a confiabilidade das conclusões extraídas, devido à maior variabilidade dos resultados nesta concentração, que apresentou um desvio padrão máximo de 1,73 minutos (103,8 segundos), representando uma variação de 6,62% do f_h médio.

Como os experimentos foram realizados em um frigorífico argentino em funcionamento, não houve possibilidade de se fazer ensaios adicionais para não atrasar em demasia a linha de processamento. Contudo, levando-se em conta o número de latas e a quantidade de matéria-prima envolvida, nota-se que os valores encontrados e a variabilidade obtida estão bastante satisfatórios.

Para todas as concentrações de sólido empregadas os maiores valores de f_h estiveram associados a uma altura do termopar de 0,04 m (40mm) do fundo das latas. Isto implica que a propagação de calor neste ponto se dá de forma mais lenta, ou seja, este parece ser um ponto crítico para monitoramento das temperaturas durante o processo térmico, como será discutido em 6.2.1.1.

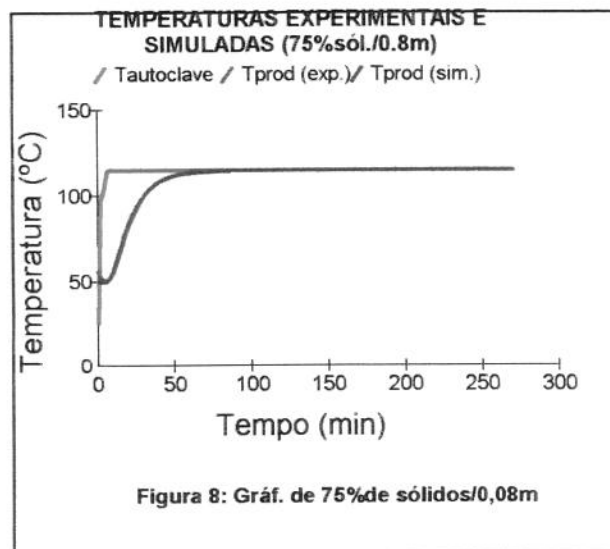
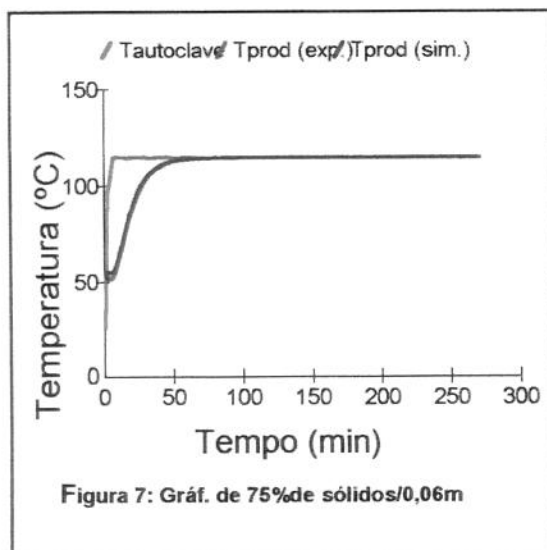
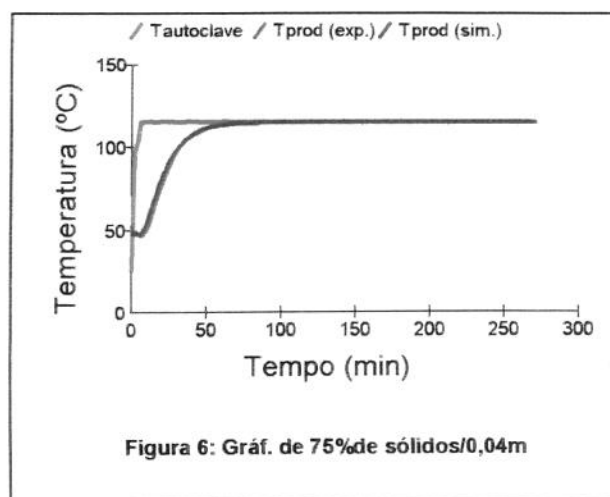
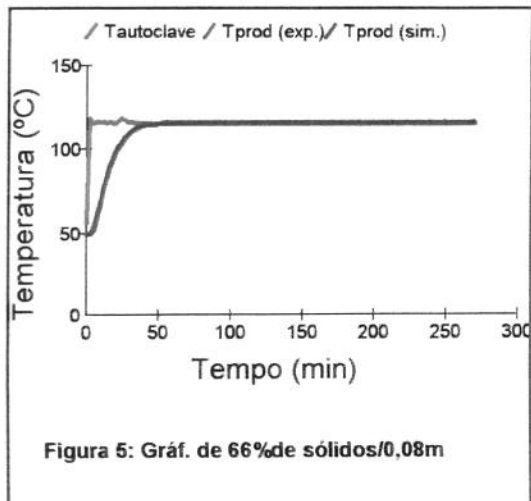
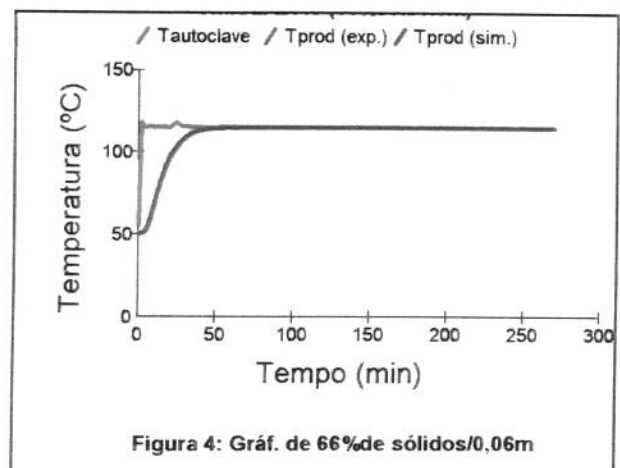
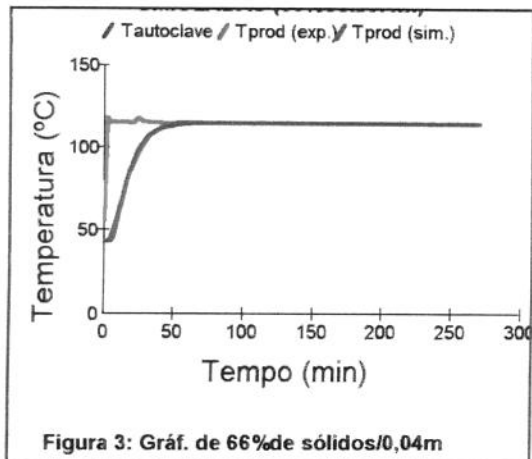
Quanto a j_h , o valor médio encontrado para os termopares colocados a 0,04m do fundo foi 2,33; para 0,06 m foi 2,49 e para 0,08 m foi 2,38. Estes valores provavelmente são devido a existência dos dois modos (condução e convecção) de transferência de calor dentro do produto.

Os valores de esterilização experimentais foram bastante altos, uma vez que o tempo de processo empregado (270 minutos) tinha sido estimado de forma que um bloco único de carne, equivalente a 82% de sólido imerso em seu próprio caldo, atingisse o valor de F_0 igual a 12 minutos. A reprodutibilidade dos experimentos foi bastante satisfatória, sendo que o maior desvio padrão encontrado foi de 2,80 minutos para 75% de carne, com o termopar localizado a 0,04 m (40mm) do fundo, o que representa uma variação de aproximadamente 5% do valor médio. A grande maioria dos valores encontrados apresentou uma variação de menos de 2,4% da média. A relação entre os valores de F_0 experimental e simulado será analisada no item 6.2.3.1.

As figuras 3 a 12 ilustram a penetração de calor com diferentes concentrações de sólidos e termopar colocados em diferentes posições na lata.

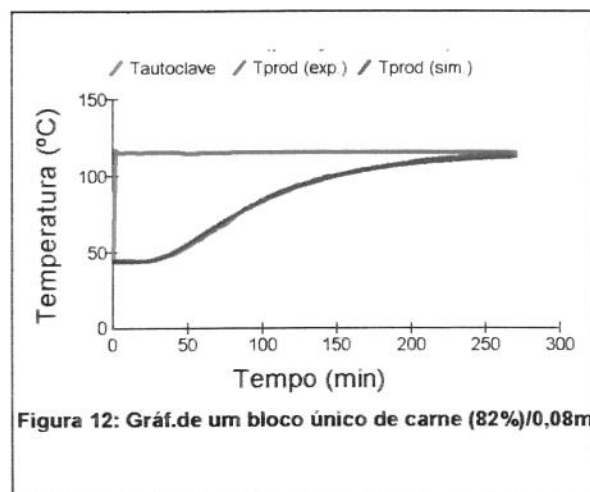
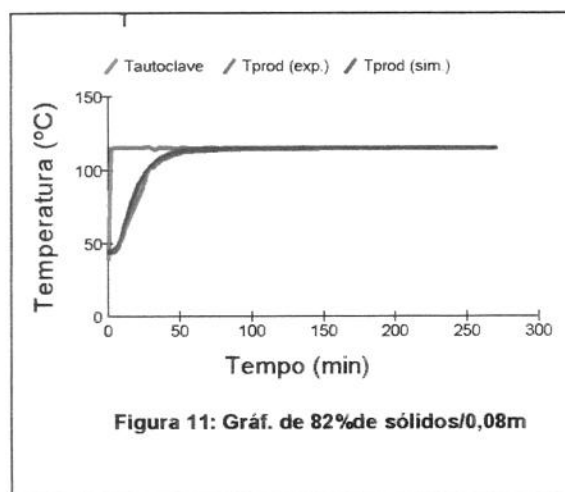
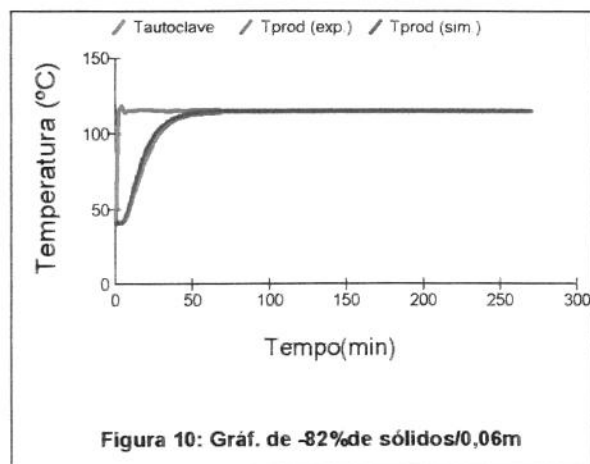
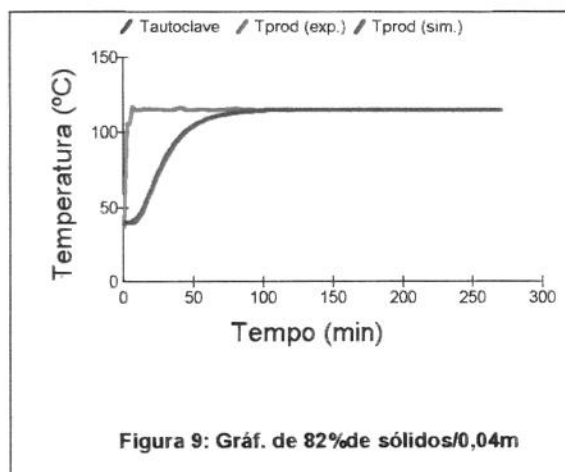
Observe-se que os gráficos demonstram uma aproximação bastante satisfatória entre as curvas de história térmica reais e simuladas para todos os casos. Enfatizou-se o aquecimento por ser a etapa em que pode-se atuar sobre o processo, e que torna-se de interesse nas comparações com os perfis de aquecimento com temperaturas variáveis.

Curvas de História Térmica Experimentais e Simuladas



Curvas de História Térmica Experimentais e Simuladas (continuação)

TEMPERATURAS EXPERIMENTAIS E



Como pode ser visto, a diferença entre as temperaturas medidas e previstas no intervalo letal (acima de 100°C) é extremamente pequena e torna-se difícil de ser detectada em condições estacionárias. Segundo BICHER *et alii* (1995) discordâncias entre as previsões do modelo e os dados reais, próximo ao início do aquecimento e no final do resfriamento, são esperadas. Isto em função da regressão linear e do método iterativo empregados no cálculo que foram deliberadamente designados para alcançar uma precisão maior no intervalo de alta letalidade, na fase de aquecimento e no início do resfriamento, onde a letalidade microbiana é rapidamente acumulada.

6.2.1.1. Determinação do ponto frio das latas:

A determinação do ponto frio das latas com cubos de carne baseada nos valores de f_h , obtidos usando-se o programa CAN-CALC, estão apresentados na tabela 4. Estes valores encontram-se na figura 13, e na tabela 6 tem-se a variação dos parâmetros estatísticos.

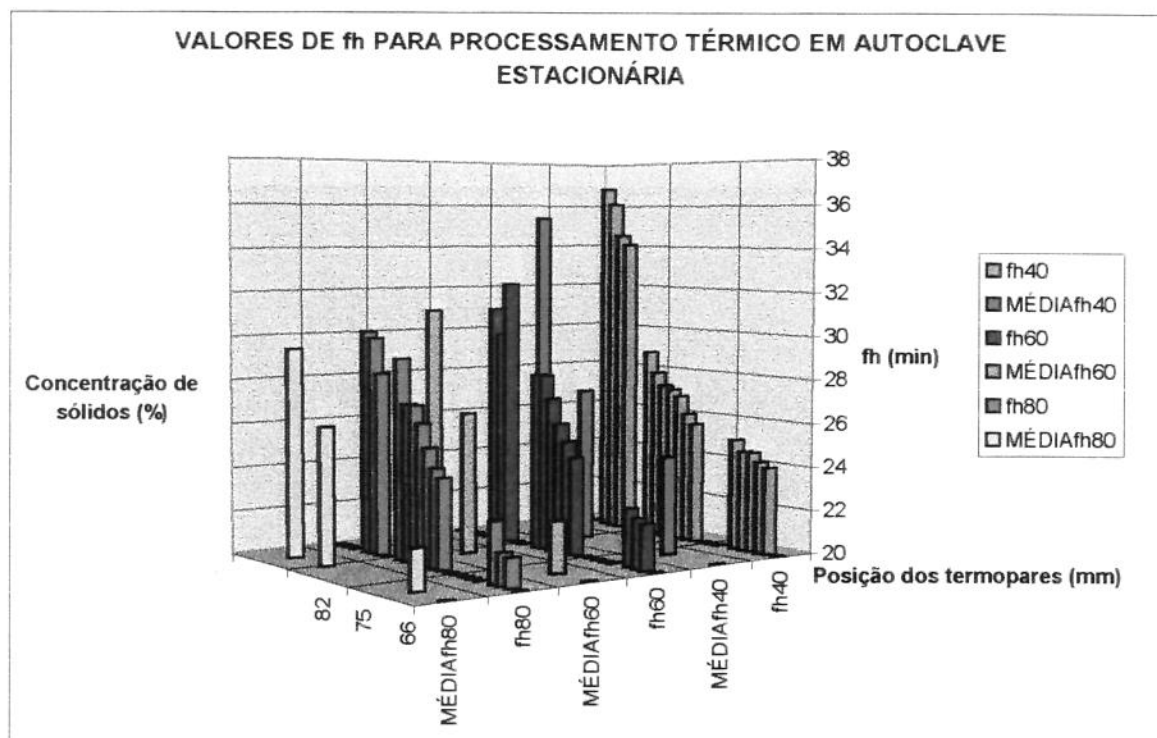


Figura 13 - Gráfico dos valores de f_h para os ensaios em autoclave fixa dentro da indústria

Tabela 6 – Parâmetros estatísticos relativos à determinação do ponto frio

CONC. SÓL.(%)	POSICÃO TERMOPAR (m)	f_h MÉDIO (min)	DESVIO PADRÃO (min)	C.V. (f_h) (%)
66	0,04	24,50	0,42	1,70
	0,06	22,31	0,28	1,24
	0,08	21,81	0,78	3,55
75	0,04	27,08	1,08	3,99
	0,06	26,44	1,52	5,73
	0,08	26,19	1,73	6,62
82	0,04	35,34	1,26	3,56
	0,06	31,03	1,69	5,46
	0,08	29,44	1,01	3,44

C.V. Coeficiente de Variação

Observa-se que, como os coeficientes de variação são altos em alguns casos, e como os valores de f_h não diferem muito entre si, fica difícil precisar a localização do ponto frio. Optou-se, então, pela localização a 0,04 m do fundo, já que em todas as situações, independente da concentração de sólidos, os maiores valores de f_h corresponderam a esta posição e pelo conhecimento da existência de dois mecanismos de transferência de calor no alimento: condução e convecção.

6.2.1.2. Penetração de calor para um único bloco de carne:

Como descrito no item 5.2., realizou-se um ensaio adicional com um único pedaço de carne (tabela 7), mantendo-se a mesma relação de sólido-líquido de 82% para comparação entre as velocidades de penetração de calor de quando se tinham cubos de carne com a mesma proporção de carne. Cada cubo tinha em média aproximadamente 47,2g de modo que o bloco único correspondia a cerca de 47 cubos. O termopar, nesta situação, foi colocado no centro geométrico da lata (0,08 m) pelo fato do aquecimento deste produto ser predominantemente por condução.

Tabela 7 – Ensaio adicional para um único pedaço de carne processado sob as mesmas condições anteriores

Concen- Tração (%)	Altura Termo- par (mm)	f_h (min)				j_h	F_0 (min)								Dif. Sól. (%)
		Valor	Média	C.V.	D.P.		F_{0exp}	Média	C.V.	D.P.	F_{0sim}	Média	C.V.	D.P.	
		(min)	(min)	(%)	(min)		(min)	(min)	(%)	(min)	(min)	(min)	(%)	(min)	
Sólido (82%)	80	269,89		3,59		1,31	10,01		-11,42		10,42		12,45		0,30
Sólido (82%)	80	259,53		-0,38		1,36	12,15		7,52		8,85		-4,50		0,70
Sólido (82%)	80	252,17		-3,21		1,33	11,74		3,89		8,53		-7,95		0,30
			260,53	3,42	8,90			11,30		1,14		9,27		1,01	

C.V. - Coeficiente de Variação

D.P. - Desvio Padrão

Dif. Sól. - Diferença entre a concentração de sólidos experimental e programada

Comparando-se o f_h médio, no ponto frio, relativo a um único bloco de carne perfazendo o total de 82% de sólidos ($f_h = 260,53$ min) e cubos de carne com a mesma proporção de sólidos ($f_h = 35,34$ min), fica nítida a diferença de comportamento. O valor do f_h é cerca de 86,4% maior do que quando se tem um só pedaço.

O f_h dos cubos é menor devido à convecção na parte líquida que os envolve, facilitando a transferência de calor para o sólido com o qual entra em contato. O valor do F_0 aplicado é 79% maior nesta situação, para o mesmo tempo de processo. Estes resultados mostram que considerando-se o produto, constituído por cubos de carne no seu próprio caldo, como se fosse um único bloco de carne provoca-se um sobreprocessamento. Isto ocorre mesmo sendo alta a concentração de sólidos. Assim, além das perdas nutricionais e organolépticas decorrentes do uso prolongado do calor, tem-se perdas econômicas pelo excessivo consumo de vapor, tempo de pessoal e perda de produtividade.

6.2.2. Variáveis pós-processo medidas:

6.2.2.1. Resultados experimentais:

Os valores medidos encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Variáveis medidas após o final dos processamentos térmicos

	Concen- tração (%)	Posição Termopar (mm)	Diferença de sólidos (%)	Espaço livre de cabeça médio (mm)		pH	
				Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
	66	40	1,3	8,7	9,5	7,3	7,3
			-2,3	10,0	9,2	7,3	7,2
			2,7	10,0	8,5	7,2	7,2
			3,5	9,6	9,7	7,0	7,0
			4,5	9,9	9,7	7,2	7,1
Valores Médios			1,9	9,6	9,3	7,2	7,2
	66	60	3,6	8,5	8,3	7,1	7,0
			4,1	9,5	10,6	7,1	7,0
			2,8	9,3	10,2	7,1	7,1
Valores Médios			3,4	9,4	9,6	7,1	7,1
	66	80	2,7	9,6	11,6	7,0	7,1
			0,5	9,5	10,4	7,3	7,2
			0,5	9,6	10,8	7,0	7,1
Valores Médios			2,0	9,5	10,5	7,1	7,1
	75	40	0,6	9,8	10,5	7,1	7,1
			3,3	10,5	11,4	7,2	7,1
			1,9	8,5	9,6	7,3	7,2
			5,0	10,0	9,2	7,1	7,1
			4,4	10,4	8,8	7,2	7,1
			-1,5	9,6	9,4	7,0	7,0
			2,2	9,8	9,5	7,1	7,0
Valores Médios			2,4	9,7	9,3	7,1	7,1
	75	60	3,2	8,8	8,2	7,0	7,1
			-1,0	9,5	10,1	7,1	7,0
			3,4	9,3	10,2	7,0	7,0
			3,9	9,6	10,3	7,3	7,2
			4,1	9,4	10,8	7,1	7,1
			1,9	9,5	10,8	7,1	7,1
Valores Médios			2,4	9,5	10,4	7,1	7,1
	75	80	3,2	9,5	10,5	7,1	7,0
			2,9	10,5	10,7	7,0	7,1
			4,4	9,7	10,2	7,0	7,0
			3,9	8,1	9,8	7,3	7,3
			4,1	10,0	9,5	7,2	7,1
			4,9	9,5	8,4	7,0	7,1
			3,9	9,8	9,5	7,1	7,0
Valores Médios			4,2	9,4	9,5	7,1	7,1
	82	40	1,7	9,0	10,5	7,0	7,0
			1,7	8,4	8,2	7,0	7,1
			1,7	9,5	10,1	7,0	7,0
			1,3	9,3	10,5	7,0	7,1
Valores Médios			2,1	9,1	9,8	7,0	7,1
	82	60	0,6	9,7	10,6	7,1	7,1
			4,3	9,9	11,2	7,1	7,2
Valores Médios			2,0	9,5	10,4	7,0	7,1
	82	80	0,4	9,5	10,7	7,1	7,0
			4,9	10,5	11,3	7,0	7,1
			4,6	9,5	10,7	7,1	7,0
Valores Médios			3,2	9,8	10,9	7,1	7,1

Observa-se na tabela e que a diferença entre a quantidade de sólidos efetivamente encontrada, após o final do processamento térmico, e a quantidade programada para se obter as diferentes concentrações foi em único caso igual a 5%, e em média global igual a 2,5%. Isto mostra que o processo de encolhimento ocorreu basicamente no período de pré-processamento dos cubos, quando estes foram colocados em água fervente por um tempo médio de 30 minutos.

O espaço livre médio obtido no sólido foi de 0,0095 m (9,5 mm) e no líquido 0,010m (10mm), um pouco maior. Estes valores correspondem respectivamente a 5,9% e 6,2% do volume, como o recomendado por NAVEH & KOPELMAN(1980), RAO *et alii*(1985) e PRICE & BHOWMIK(1994). O pH médio na parte sólida e líquida foi o mesmo e igual a 7,1.

6.2.2.2. Estudo da relação entre as variáveis F_0 experimental, f_h e diferença entre a quantidade de sólido experimental e a programada:

Fez-se uma análise de variância utilizando-se o procedimento "PROC GLM" do SAS 6.11, para verificar a existência de alguma correlação entre as diferentes variáveis relativas ao processamento térmico, anteriormente apresentadas nas tabelas 4 e 8 e os valores das difusividades térmicas efetivas detalhados na tabela 18 (item 6.2.3.2.)

A análise dos coeficientes de correlação de Pearson (tabela 9), gerada pelo programa SAS, reflete a extensão de uma relação linear entre dois conjuntos de dados. Através dela observou-se que existe dependência significativa entre as variáveis concentração de sólido (CONC), f_h (FH), F_0 experimental (FOEXP) e F_0 simulado (FOSIM), difusividade térmica efetiva obtida através dos dados de penetração de calor (DTREAL) e difusividade térmica efetiva simulada (DFSIM). Por outro lado, a posição dos termopares (ALTURA), a diferença de sólidos (DFSOL) e a diferença entre os valores de F_0 experimental e simulado (DIFEXSIM) não mostraram ter qualquer relação entre si e com as demais variáveis.

As tabelas que representam as informações geradas pelo SAS foram mantidas da mesma forma em que foram geradas (Sistema inglês de representação numérica).

Tabela 9 – Coeficientes de Correlação de Pearson

Variable	N	Simple Statistics				
		Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
CONC	41	74.29268	5.83200	3046	66.00000	82.00000
ALTURA	41	58.04878	17.20749	2380	40.00000	80.00000
FH	41	27.33756	4.48319	1121	21.29000	42.72000
FOEXP	41	56.77561	3.30722	2328	51.87000	62.62000
FOSIM	41	58.74098	3.59071	2408	54.39000	65.42000
DTREAL	41	7.01488	1.00665	287.61000	4.38000	8.80000
DFSIM	41	6.90732	1.08548	283.2000	4.38000	8.80000
DFSOL	41	2.78024	2.16426	113.99000	-2.28000	7.07000
DIFEXSIM	41	-1.96537	0.79044	-80.58000	-3.78000	-0.27000

continua

Tabela 9 (continuação)

Pearson Correlation Coefficients / Prob > |R| under Ho: Rho=0 / N = 41

	CONC	ALTURA	FH	FOEXP	FOSIM
CONC	1.00000	0.00583	0.80361	-0.81054	-0.83284
	0.0	0.9711	0.0001	0.0001	0.0001
ALTURA	0.00583	1.00000	-0.31220	0.11072	0.06194
	0.9711	0.0	0.0469	0.4907	0.7005
FH	0.80361	-0.31220	1.00000	-0.68038	-0.67027
	0.0001	0.0469	0.0	0.0001	0.0001
FOEXP	-0.81054	0.11072	-0.68038	1.00000	0.97708
	0.0001	0.4907	0.0001	0.0	0.0001
FOSIM	-0.83284	0.06194	-0.67027	0.97708	1.00000
	0.0001	0.7005	0.0001	0.0001	0.0
DTREAL	-0.86112	0.29989	-0.97808	0.75785	0.75372
	0.0001	0.0568	0.0001	0.0001	0.0001
DFSIM	-0.86564	0.29631	-0.92583	0.83695	0.83258
	0.0001	0.0600	0.0001	0.0001	0.0001
DFSOL	0.09182	0.40427	-0.08430	-0.12744	-0.14969
	0.5680	0.0088	0.6003	0.4272	0.3502
DIFEXSIM	0.39201	0.18191	0.19809	-0.25451	-0.45455
	0.0113	0.2550	0.2144	0.1083	0.0028
DTREAL DFSIM DFSOL DIFEXSIM					
CONC	-0.86112	-0.86564	0.09182	0.39201	
	0.0001	0.0001	0.5680	0.0113	
ALTURA	0.29989	0.29631	0.40427	0.18191	
	0.0568	0.0600	0.0088	0.2550	
FH	-0.97808	-0.92583	-0.08430	0.19809	
	0.0001	0.0001	0.6003	0.2144	
FOEXP	0.75785	0.83695	-0.12744	-0.25451	
	0.0001	0.0001	0.4272	0.1083	
FOSIM	0.75372	0.83258	-0.14969	-0.45455	
	0.0001	0.0001	0.3502	0.0028	
DTREAL	1.00000	0.95565	0.02321	-0.25301	
	0.0	0.0001	0.8855	0.1105	
DFSIM	0.95565	1.00000	-0.01557	-0.28029	
	0.0001	0.0	0.9230	0.0759	
DFSOL	0.02321	-0.01557	1.00000	0.14679	
	0.8855	0.9230	0.0	0.3598	
DIFEXSIM	-0.25301	-0.28029	0.14679	1.00000	
	0.1105	0.0759	0.3598	0.0	

Nas figuras 14 a 16 tem-se as representações gráficas para visualização das diferentes correlações. Neles, **A** representa que no modelo havia uma única observação com aquelas coordenadas, **B** indica a existência de duas

observações, **C** mostra a ocorrência de três, e assim por diante. Por exemplo, na figura 14, o ponto **D** representa a repetição de quatro vezes do ponto com F_0 experimental de aproximadamente 53,7 minutos e uma concentração de 72% de sólidos.

O modelo foi ajustado para representar a relação entre as diferentes variáveis. Os resultados mostraram que F_0 experimental variou com a concentração de sólidos. O modelo ajustado (tabela 10) é:

$$F_{0\text{ exp}} = 90,9 - 0,46 \cdot \text{CONC.} + \text{erro} \quad (3)$$

Onde o erro tem média 0,05 e desvio padrão estimado em cerca de 2. Isto representa um coeficiente de variação de menos de 3,5%.

Tabela 10 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da concentração de sólidos

Model: MODEL1

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	287.43129	287.43129	74.694	0.0001
Error	39	150.07732	3.84814		
C Total	40	437.50861			
Root MSE		1.96167	R-square	0.6570	
Dep Mean		56.77561	Adj R-sq	0.6482	
C.V.		3.45512			

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	90.923646	3.96301330	22.943	0.0001
CONC	1	-0.459642	0.05318362	-8.643	0.0001

Como este modelo representava apenas 66% da variação observada, outras variáveis precisaram ser introduzidas. Analisou-se, então, a dependência de F_0 experimental em relação à posição dos termopares no interior das latas (tabela 11), mas não se encontrou nenhuma correlação ($R^2 = 0,01$; $p = 0,49$) conforme já determinado por BALL & OLSON (1957).

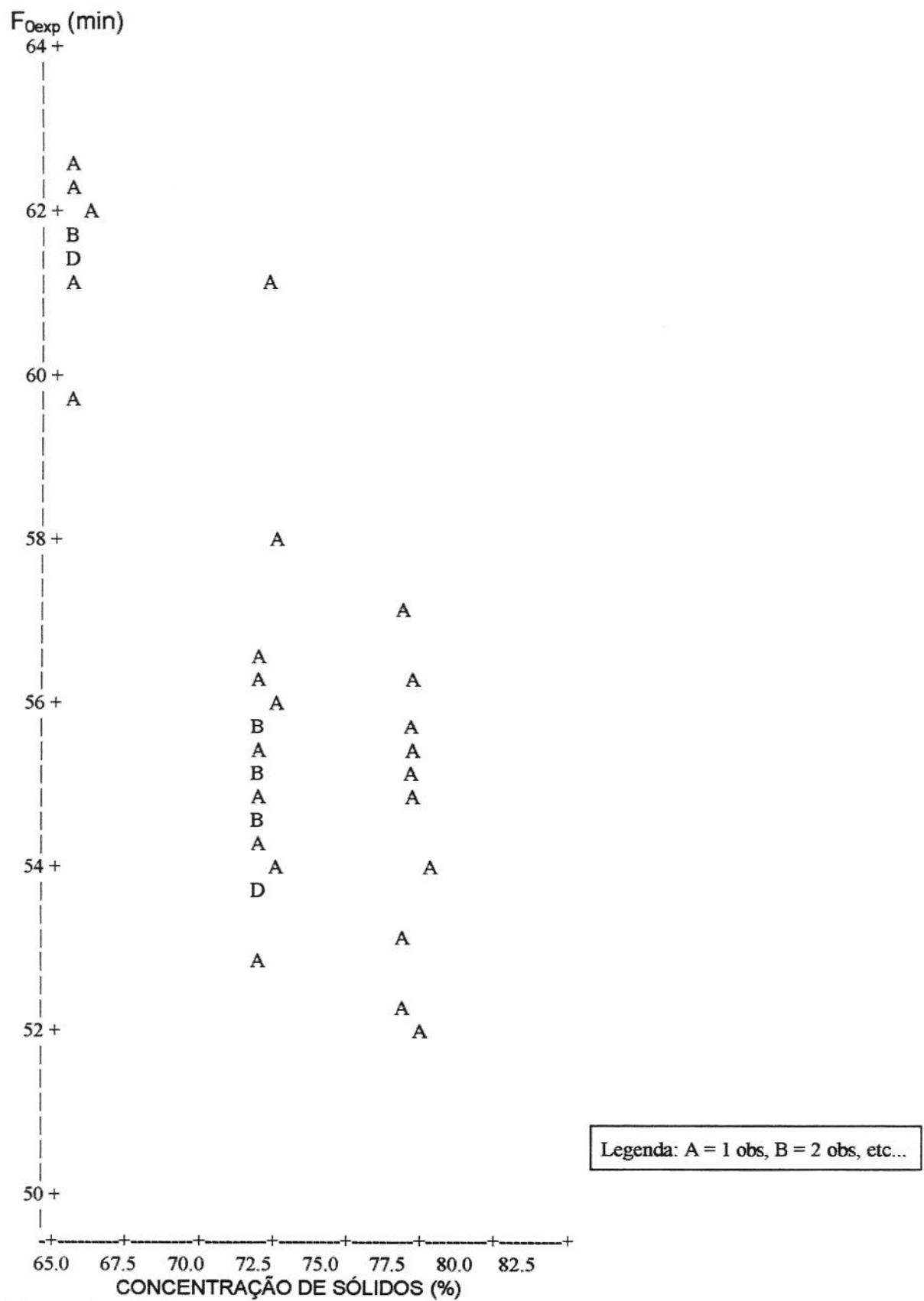


Figura 14 -Gráfico de F_{0exp} *Concentração de sólidos

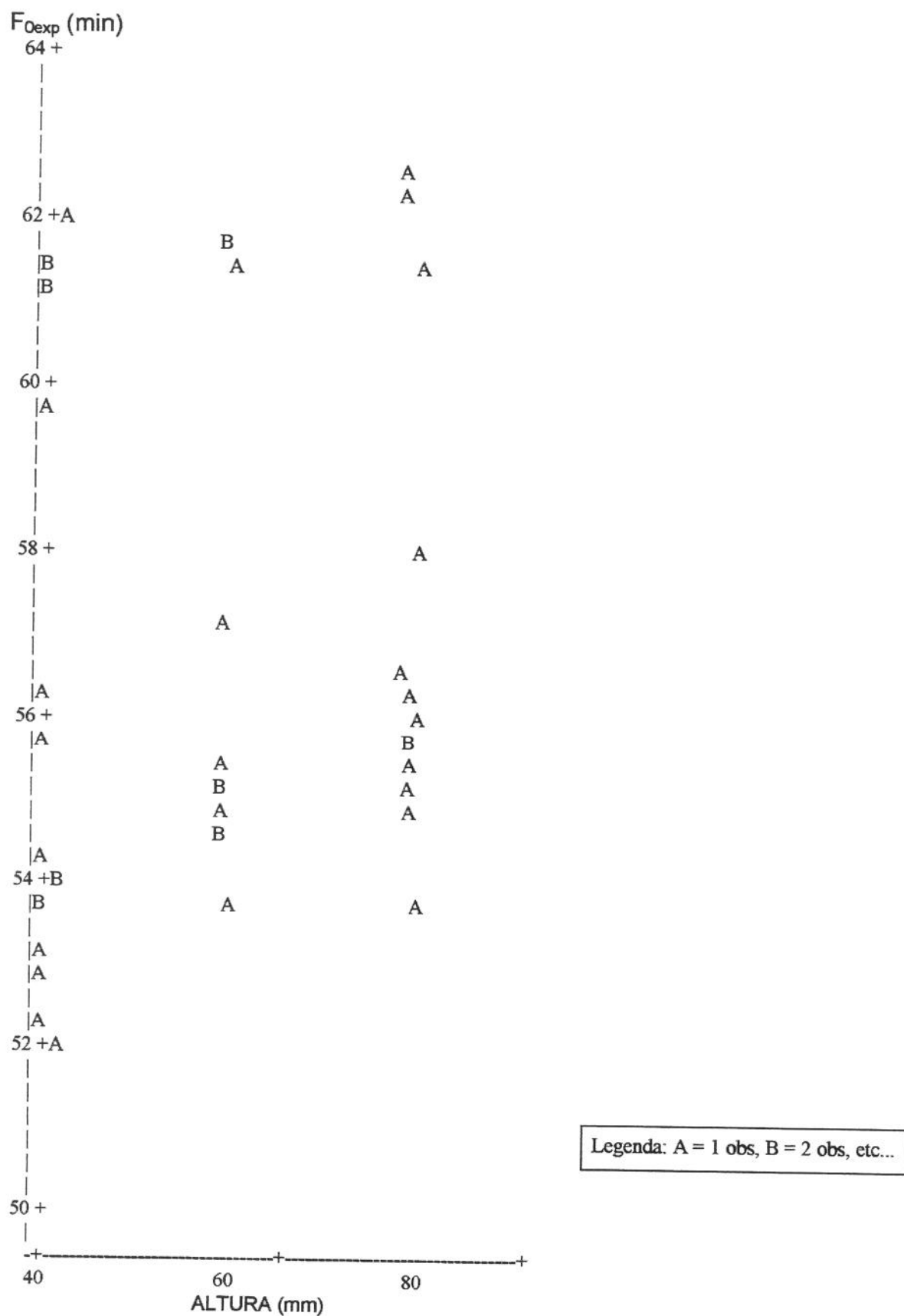


Figura 15 - Gráfico de F_{0exp} *ALTURA (Posição do termopar) F_{0exp} (min)

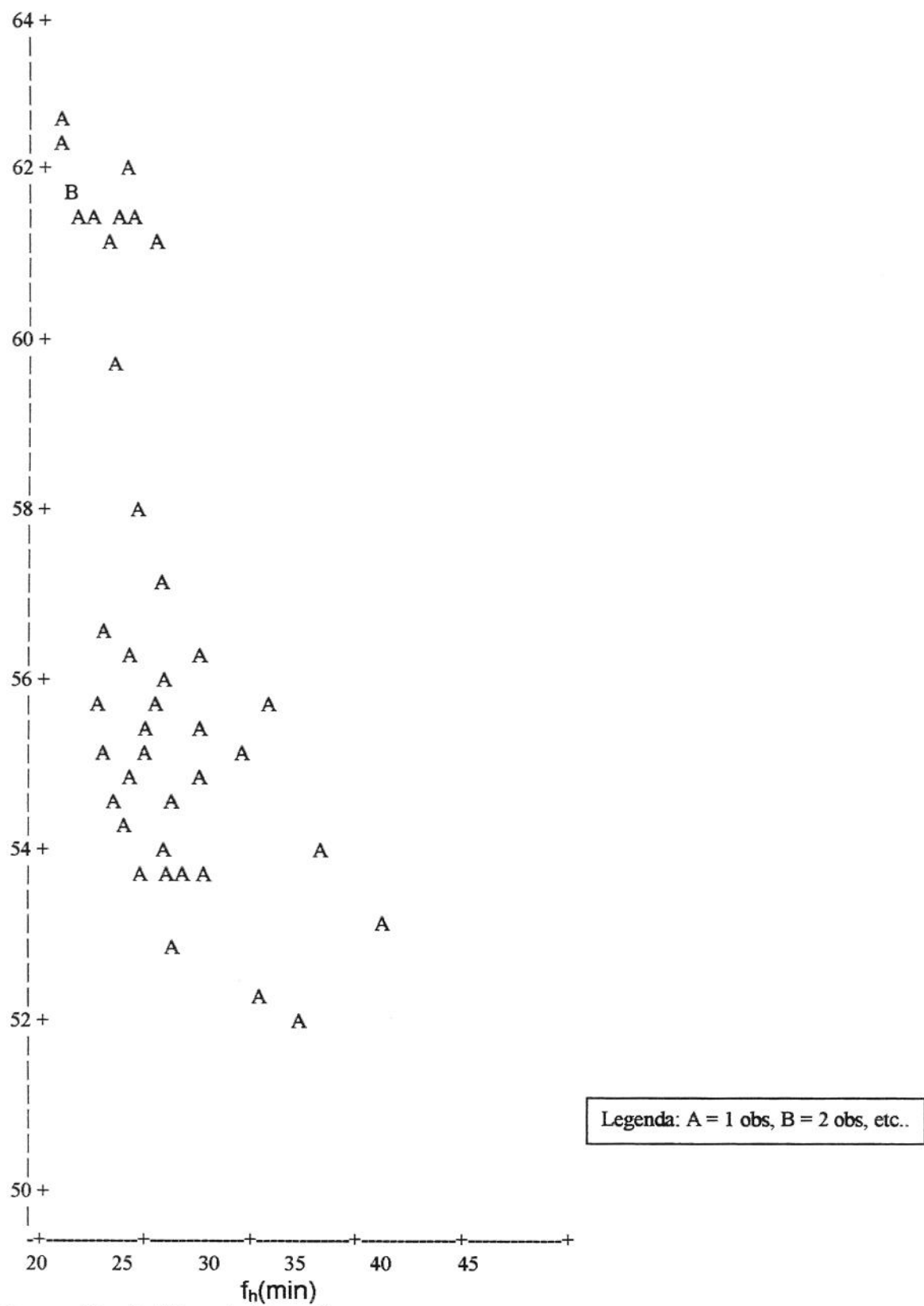


Figura 16 - Gráfico de $F_{0\text{exp}} * f_h$

Tabela 11 - Análise da variação de F_0 experimental com a posição dos termopares

Model: MODEL2

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	5.36382	5.36382	0.484	0.4907
Error	39	432.14479	11.08064		
C Total	40	437.50861			
Root MSE		3.32876	R-square	0.0123	
Dep Mean		56.77561	Adj R-sq	-0.0131	
C.V.		5.86301			

Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	55.540280	1.85007198	30.021	0.0001
ALTURA	1	0.021281	0.03058686	0.696	0.4907

Com relação à diferença entre a quantidade de sólidos prevista e a realmente obtida na prática (tabela 12) também não se encontrou indícios de dependência ($R^2 = 0,02$; $p = 0,43$).

Tabela 12 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da quantidade de sólidos

Model: MODEL4

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	7.10568	7.10568	0.644	0.4272
Error	39	430.40293	11.03597		
C Total	40	437.50861			
Root MSE		3.32204	R-square	0.0162	
Dep Mean		56.77561	Adj R-sq	-0.0090	
C.V.		5.85118			

Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	57.317045	0.85115794	67.340	0.0001
DFSOL	1	-0.194744	0.24269779	-0.802	0.4272

Já com relação à variação de f_h (tabela 13) parece existir uma dependência bastante acentuada ($p = 0,0001$), embora só represente 46% dos dados avaliados. Em outras palavras, admite-se que f_h afete F_0 experimental, mas o conhecimento de f_h não tem valor preditivo para determinação de F_0 experimental.

Montou-se então um novo modelo (tabela 14), tentando explicar melhor o valor do F_0 experimental, através da combinação dos dois fatores significativos individualmente – concentração de sólidos e f_h . Nesta situação, apenas a concentração continuou significativa ($p = 0,0001$) e a correlação entre os dados e o modelo praticamente permaneceu inalterada ($R^2 = 0,6594$) em relação ao modelo que só considerava a concentração isolada ($R^2 = 0,6570$).

Tabela 13 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação de f_h

Model: MODEL5

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	202.53039	202.53039	33.615	0.0001
Error	39	234.97822	6.02508		
C Total	40	437.50861			
Root MSE		2.45460	R-square	0.4629	
Dep Mean		56.77561	Adj R-sq	0.4491	
C.V.		4.32334			

Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	70.496666	2.39744141	29.405	0.0001
FH	1	-0.501912	0.08656936	-5.798	0.0001

Tabela 14 - Análise da variação de F_0 experimental com a variação da concentração de sólidos e f_h

Model: MODEL6

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	288.47159	144.23579	36.776	0.0001
Error	38	149.03702	3.92203		
C Total	40	437.50861			
Root MSE		1.98041	R-square	0.6594	
Dep Mean		56.77561	Adj R-sq	0.6414	
C.V.		3.48814			
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	89.802025	4.55520990	19.714	0.0001
CONC	1	-0.422304	0.09021520	-4.681	0.0001
FH	1	-0.060441	0.11735720	-0.515	0.6095

Considerando-se simultaneamente a concentração de sólidos e a posição de colocação dos termopares no interior das latas, ajustou-se um modelo que incluía tanto os efeitos principais de concentração de sólidos e posição (altura), como a interação entre eles, em relação ao valor de F_0 experimental. Os resultados confirmaram os encontrados anteriormente e não foi detectada presença de interação. O teste de interação apresentou nível de significância de 0,39 (tabela 15).

Tabela 15 - Análise de variância, para F_0 experimental, em relação à concentração de sólidos e à altura de colocação dos termopares

General Linear Models Procedure					
Dependent Variable: FOEXP					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	8	362.9042307	45.3630288	19.46	0.0001
Error	32	74.6043790	2.3313868		
Corrected Total	40	437.5086098			
	R-Square	C.V.	Root MSE	FOEXP Mean	
	0.829479	2.689338	1.526888	56.7756098	
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CONC	2	342.2196566	171.1098283	73.39	0.0001
ALTURA	2	10.7657743	5.3828872	2.31	0.1157
CONC*ALTURA	4	9.9187998	2.4796999	1.06	0.3905
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CONC	2	316.2605464	158.1302732	67.83	0.0001
ALTURA	2	11.9877175	5.9938588	2.57	0.0922
CONC*ALTURA	4	9.9187998	2.4796999	1.06	0.3905

Isto posto, ajustou-se um modelo apenas com os efeitos principais de concentração de sólidos e altura (posição) do termopar. Nota-se que a concentração de sólidos é estatisticamente significativa, o mesmo não ocorrendo com a altura ($p=0,12$). Através da interpretação dos resultados ficou evidenciada a diferença entre as médias de F_0 pelos níveis de concentração de sólidos, mas não pela altura.

As médias, por níveis dos fatores, foram testadas pelo teste de comparações múltiplas segundo Ryan, Gabriel, Welsch e Quenouille (tabela 16). Níveis de fatores unidos pela mesma letra à esquerda, não diferem significativamente. Quanto à altura, em particular, não existiu evidência de diferença entre as médias dos efeitos nas alturas 0,04; 0,06 e 0,08m.

Tabela 16- Teste de comparações múltiplas segundo Ryan, Gabriel, Welsch e Quenouille

General Linear Models Procedure

Ryan-Einot-Gabriel-Welsch Multiple Range Test for variable: FOEXP

NOTE: This test controls the type I experimentwise error rate.

Alpha= 0.05 df= 32 MSE= 2.331387

WARNING: Cell sizes are not equal.

Harmonic Mean of cell sizes= 12.45283

Number of Means 2 3

Critical Range 1.2464368 1.5036909

Means with the same letter are not significantly different.

REGWQ Grouping	Mean	N	CONC
A	61.523	11	66
B	55.274	20	75
B			
B	54.556	10	82

Ryan-Einot-Gabriel-Welsch Multiple Range Test for variable: FOEXP

NOTE: This test controls the type I experimentwise error rate.

Alpha= 0.05 df= 32 MSE= 2.331387

WARNING: Cell sizes are not equal.

Harmonic Mean of cell sizes= 13.23593

Number of Means 2 3

Critical Range 1.2090019 1.4585298

Means with the same letter are not significantly different.

REGWQ Grouping	Mean	N	ALTURA
A	57.242	13	80
A			
A	56.818	11	60
A			
A	56.391	17	40

Como os valores de F_0 não foram afetados pela posição dos termopares, nas simulações adotou-se o modelo de condução pura, para um cubo com arestas de 0,03 m e os resultados obtidos foram extrapolados para todo o conteúdo da lata.

6.2.3. Verificação da eficiência do programa CAN-CALC na descrição dos resultados:

6.2.3.1. Análise por comparação dos valores de esterilização experimentais e simulados:

Como, na simulação do valor de esterilização dos processos, são empregados tempos e temperaturas obtidos a partir do modelo simulado, quanto mais próximos forem os valores de F_0 experimental e F_0 simulado melhor será o ajuste do modelo obtido.

Ajustou-se um modelo para representar as relações entre as duas variáveis (F_0 experimental e F_0 simulado). O modelo representou 95% da variação observada, conforme se observa na tabela 17. A figura 17 mostra a reta obtida pelo ajuste dos mínimos quadrados.

Tabela 17 – Comparação entre os valores de F_0 experimental e de F_0 simulado

Model: MODEL3

Dependent Variable: FOEXP

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	417.68052	417.68052	821.539	0.0001
Error	39	19.82809	0.50841		
C Total	40	437.50861			
Root MSE 0.71303 R-square 0.9547					
Dep Mean 56.77561 Adj R-sq 0.9535					
C.V. 1.25587					
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	3.912412	1.84769210	2.117	0.0407
FOSIM	1	0.899937	0.03139773	28.662	0.0001

Na tabela 17 e figura 17, vemos que o modelo ajustado completo é:

$$F_{0exp} = 3,9 + 0,9 \cdot F_{0sim} + \text{erro} \quad (4)$$

Onde o erro tem média 0,03, com desvio padrão estimado de 0,7 e coeficiente de variação de menos de 1,3%.

Para a reta cortando os eixos na origem, o ajuste passa a ser de 94,99%, praticamente o mesmo que o anterior (95,47%), e a relação obtida foi:

$$F_{0 \text{ exp}} = F_{0 \text{ sim}} \times 0,9663 \quad (5)$$

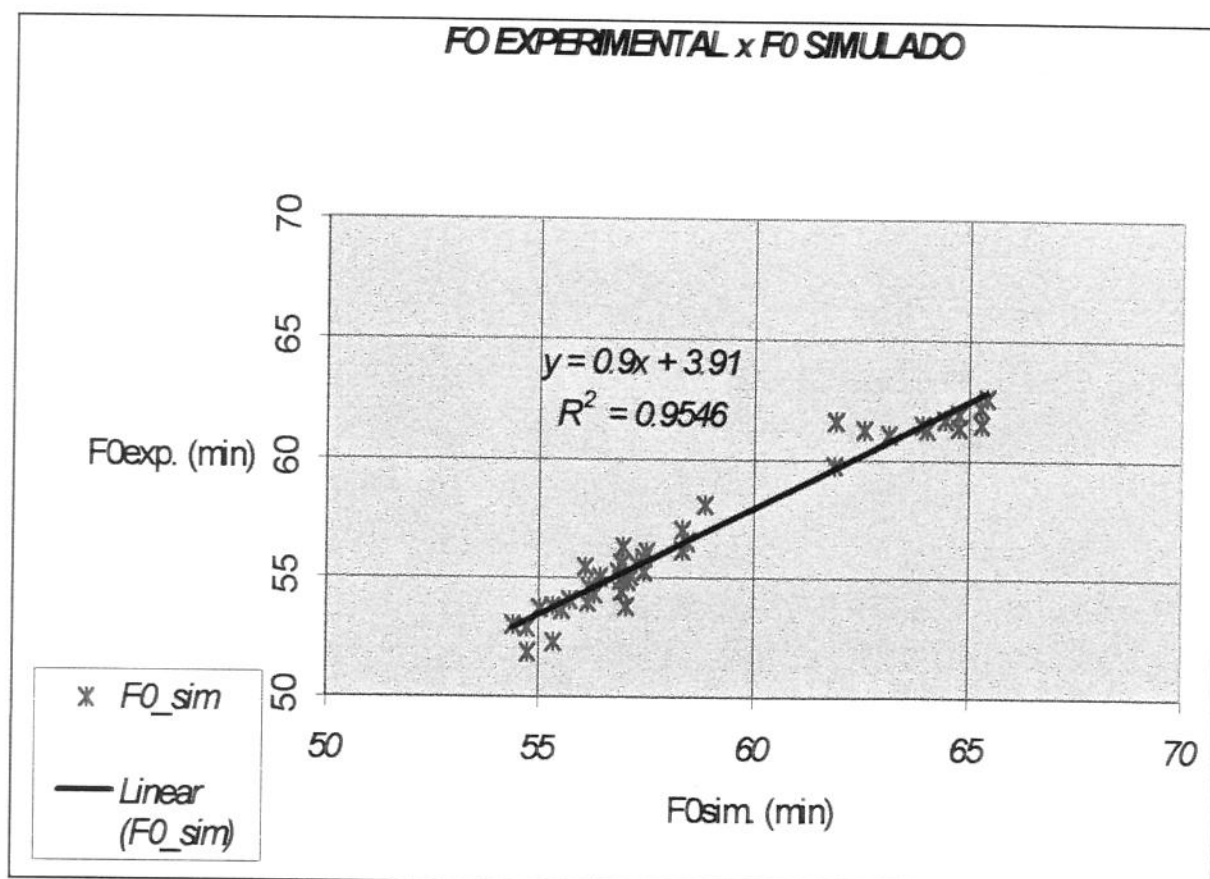


Figura 17 - Gráfico comparativo entre os valores de F_0 experimental e simulado

Assim, o modelo estima a letalidade acumulada (F_0) muito próximo da letalidade experimental, porém maior do que a obtida com os dados de penetração de calor. Isto faz com que o modelo da simulação tenha que ser usado de forma criteriosa. A letalidade predita para o processo foi calculada com a história de tempo e temperatura simulada pelo modelo, e comparada com a letalidade do processo real calculada com os dados da história térmica medidos em cada teste. Como o cálculo da letalidade é dependente da temperatura, a comparação do quanto eles são próximos é um método de avaliar a precisão do modelo. Encontrou-se um erro máximo de 6,2% para o alimento em questão, enquanto que BICHIER *et alii* (1995) encontraram 5%, mas é importante ressaltar que os dados experimentais empregados foram obtidos na própria linha de produção, e não em laboratório, onde os testes podem ser feitos mais refinadamente. Além disto, o produto utilizado é uma mistura de sólidos e líquido e o modelo executa as simulações assumindo condução pura.

Uma das causas desta avaliação superestimada do valor de esterilização recebido pelo alimento, pode residir na forma como o modelo de simulação foi desenvolvido. BICHIER *et alii* (1995) empregando este programa na correção de desvios do processo térmico, que vem a ser um de seus principais aplicativos,

observaram que quando a temperatura do centro da lata era menor do que a temperatura da autoclave durante o desvio, o modelo superestimava o valor da temperatura e da letalidade. Por outro lado, quando a temperatura do centro da lata era maior, o modelo subestimava a temperatura central e a letalidade. Portanto, as diferenças na letalidade calculada eram significativas apenas quando a temperatura interna do produto é alta no intervalo letal, quando os desvios causam um tipo de erro que implica em risco.

Depreende-se do anteriormente exposto que, para minimizar os riscos de saúde pública, o uso do modelo deve ser sempre no sentido de subestimar a letalidade como um fator de segurança. Como o aquecimento do produto em questão foi relativamente lento, devido às suas próprias características, e ao tamanho da lata, provavelmente incorreu-se nesta situação de risco.

6.2.3.2. Análise por comparação dos valores de difusividade térmica efetiva obtidos a partir de dados de penetração de calor e valores simulados:

Quando se introduzem os dados de tempo e temperatura do produto, além dos da autoclave, o programa tem condições de calcular uma difusividade térmica efetiva (tabela 18) e plotar um gráfico de história de temperatura experimental contra temperatura predita.

O valor da difusividade térmica fornecido ao programa, para se ter uma sobreposição das duas curvas, é um bom critério para se verificar a eficiência do programa, ao simular de forma adequada o que se verifica na prática. Quanto mais próximos forem os valores calculados daqueles que resultam na melhor sobreposição das curvas de história da temperatura, melhor é o modelo da simulação.

Tabela 18 – Valores das difusividades térmicas efetivas

Concen- tração de sól. (%)	Posição Termopar (mm)	DIFUSIVIDADE TÉRMICA CALCULADA A PARTIR DOS VALORES DE t_h EXPERIMENTAL					DIFUSIVIDADE TÉRMICA EFETIVA SIMULADA				
		Valores (m^2/min) 10^5	Valores (m^2/s)x 10^6	Média (m^2/min)x 10^5	C.V.* (%)	D.P.** (m^2/min)x 10^5	Valores (m^2/min)x 10^5	Valores (m^2/s)x 10^6	Média (m^2/min)x 10^5	C.V.* (%)	D.P.** (m^2/min)x 10^5
66	40	7,62	1,27		-0,42		7,80	1,30		-0,05	
66	40	7,47	1,25		-2,38		7,47	1,25		-4,28	
66	40	7,81	1,30		2,06		7,81	1,30		0,08	
66	40	7,74	1,29		1,15		7,74	1,29		-0,82	
66	40	7,62	1,27		-0,42		8,20	1,37		5,07	
				7,65	1,70	0,13			7,80	1,67	0,13
66	60	8,29	1,38		-1,31		8,29	1,38		0,73	
66	60	8,49	1,42		1,07		8,20	1,37		-0,36	
66	60	8,42	1,40		0,24		8,20	1,37		-0,36	
				8,40	1,21	0,10			8,23	1,23	0,10
66	80	8,80	1,47		2,37		8,80	1,47		0,61	
66	80	8,25	1,38		-4,03		8,70	1,45		-0,53	
66	80	8,74	1,46		1,67		8,74	1,46		-0,08	
				8,60	3,51	0,30			8,75	3,45	0,30
75	40	7,05	1,18		1,46		7,60	1,27		13,24	

continua

Tabela 18 – Valores das difusividades térmicas efetivas (continuação)

75	40	6,50	1,08		-6,46		6,20	1,03		-7,62	
75	40	7,32	1,22		5,35		6,95	1,16		3,55	
75	40	6,98	1,16		0,45		6,60	1,10		-1,66	
75	40	6,87	1,15		-1,13		6,35	1,06		-5,39	
75	40	7,19	1,20		3,47		7,00	1,17		4,30	
75	40	6,73	1,12		-3,15		6,28	1,05		-6,43	
				6,95	4,00	0,28			6,71	4,14	0,28
75	60	7,23	1,21		1,76		7,23	1,21		7,30	
75	60	7,45	1,24		4,86		6,90	1,15		2,40	
75	60	6,68	1,11		-5,98		6,30	1,05		-6,51	
75	60	7,66	1,28		7,81		7,30	1,22		8,34	
75	60	6,68	1,11		-5,98		6,20	1,03		-7,99	
75	60	6,93	1,16		-2,46		6,50	1,08		-3,54	
				7,11	5,75	0,41			6,74	6,06	0,41
75	80	6,45	1,08		-10,22		6,45	1,08		-9,92	
75	80	7,80	1,30		8,57		7,60	1,27		6,15	
75	80	7,12	1,19		-0,89		7,50	1,25		4,75	
75	80	6,92	1,15		-3,68		7,60	1,27		6,15	
75	80	6,93	1,16		-3,54		6,50	1,08		-9,22	
75	80	7,66	1,28		6,62		7,06	1,18		-1,40	
75	80	7,41	1,24		3,14		7,41	1,24		3,49	
				7,18	6,56	0,47			7,16	6,59	0,47
82	40	5,10	0,85		-3,91		4,80	0,80		-7,83	
82	40	5,20	0,87		-2,03		5,05	0,84		-3,02	
82	40	5,50	0,92		3,63		5,80	0,97		11,38	
82	40	5,43	0,91		2,31		5,18	0,86		-0,53	
				5,31	3,55	0,19			5,21	3,62	0,19
82	60	5,81	0,97		-6,86		5,60	0,93		-5,72	
82	60	6,28	1,05		0,67		6,28	1,05		5,72	
				6,24	4,62	0,29			5,94	5,59	0,33
82	80	6,62	1,10		3,98		6,62	1,10		6,60	
82	80	6,27	1,05		-1,52		5,80	0,97		-6,60	
82	80	6,21	1,04		-2,46		6,21	1,04		0,00	
				6,37	3,48	0,22			6,21	3,57	0,22

C.V. - Coeficiente de Variação

D.P. -Desvio Padrão

Para baixas concentrações de sólidos apresentaram maiores valores de difusividades térmicas, demonstrando assim que os valores dos coeficientes convectivos também foram maiores.

A seguir ajustou-se um modelo para representar as relações entre as duas variáveis. Em princípio, considerou-se um modelo geral, com uma relação para cada combinação de posição do termopar e concentração. Os resultados mostraram que existe uma só relação entre as duas difusividades e que elas são iguais, independentemente de concentração e altura.

O modelo final representou 99% da variação observada, conforme se vê na tabela 19.

Desta listagem, vê-se que o modelo ajustado é:

$$\text{difs}_{\text{vexp}} = 1,0117 \text{ difs}_{\text{vsim}} + \text{erro} \quad (6)$$

onde o erro tem média zero e desvio-padrão estimado em cerca de 20. Isto representa um coeficiente de variação de menos de 5%.

Tabela 19 – Relação entre difusividade térmica calculada a partir dos valores de f_h experimental e difusividade térmica simulada efetiva

Model: MODEL1

NOTE: No intercept in model. R-square is redefined.

Dependent Variable: DIFSVEXP

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	7393123.4245	7393123.4245	18510.881	0.0001
Error	40	15975.73554	399.39339		
U Total	41	7409099.16			
Root MSE		19.98483	R-square	0.9978	
Dep Mean		420.89268	Adj R-sq	0.9978	
C.V.		4.74820			

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
DIFSVSIM	1	1.011694	0.00743594	136.055	0.0001

O teste para o coeficiente da regressão igual a 1 resultou em um nível de significância 12%. Logo não se rejeita a hipótese de que a difusividade simulada represente, sem correção, a experimental.

Dependent Variable: DIFSVEXP
Test: difsvsim=1
 Numerator: 987.8245 DF: 1 F value: 2.4733
 Denominator: 399.3934 DF: 40 **Prob>F: 0.1237**

As diferenças encontradas podem ser devido à falta de homogeneidade do meio, à variação em função da temperatura, e à operação do equipamento.

Abaixo tem-se gráficos (figuras 18 e 19) dos resíduos. Observa-se que os resíduos encontram-se normalizados, mostrando que o modelo representa adequadamente os dados experimentais.

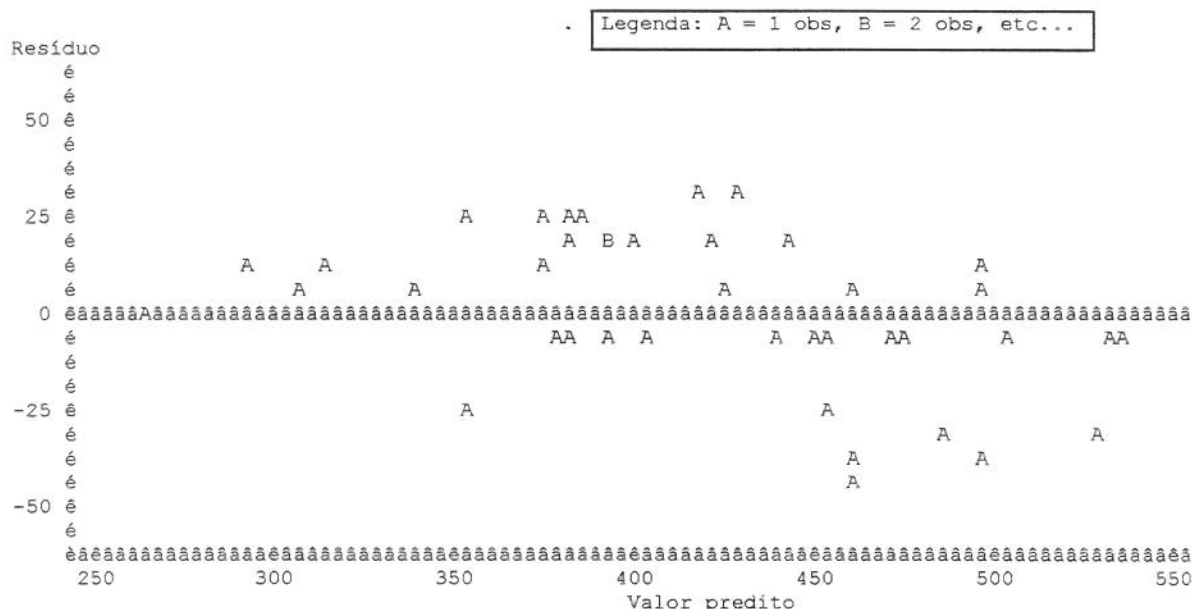


Figura 18 - Gráfico de Resíduo x Valor Predito

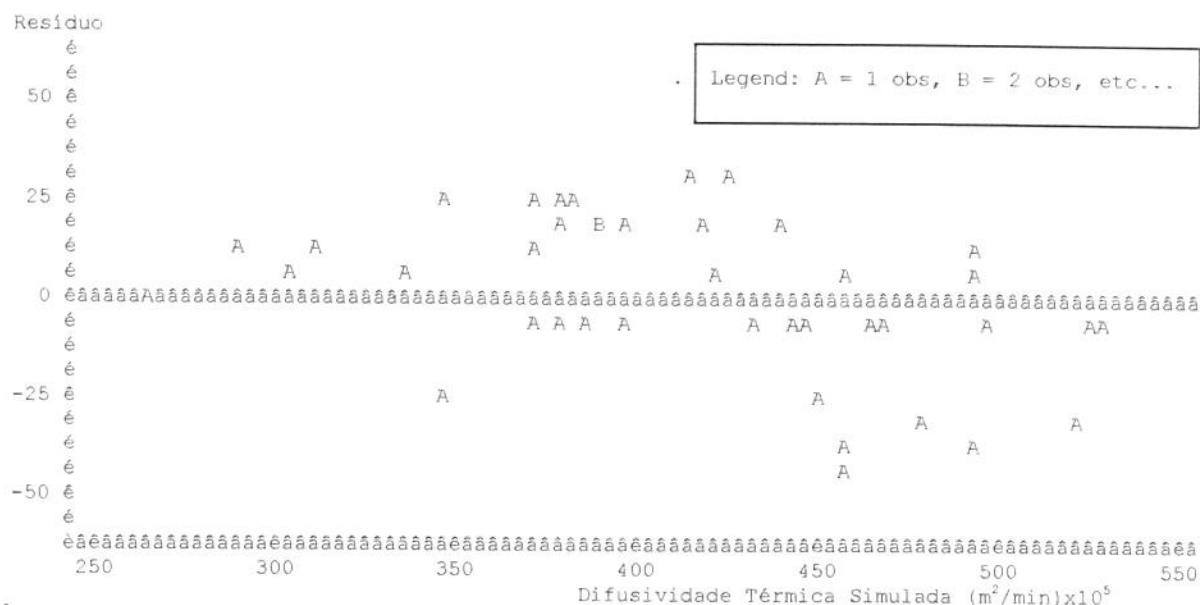


Figura 19 – Gráfico de resíduo x Valor da difusividade térmica efetiva

Os gráficos apresentados nas figuras 20 a 23 mostram uma comparação entre as difusividades térmicas efetivas obtidas a partir dos valores experimentais de f_h e as que foram simuladas pelo CAN-CALC, para os diferentes níveis de concentração de sólidos e posição (altura) dos termopares no interior das latas.

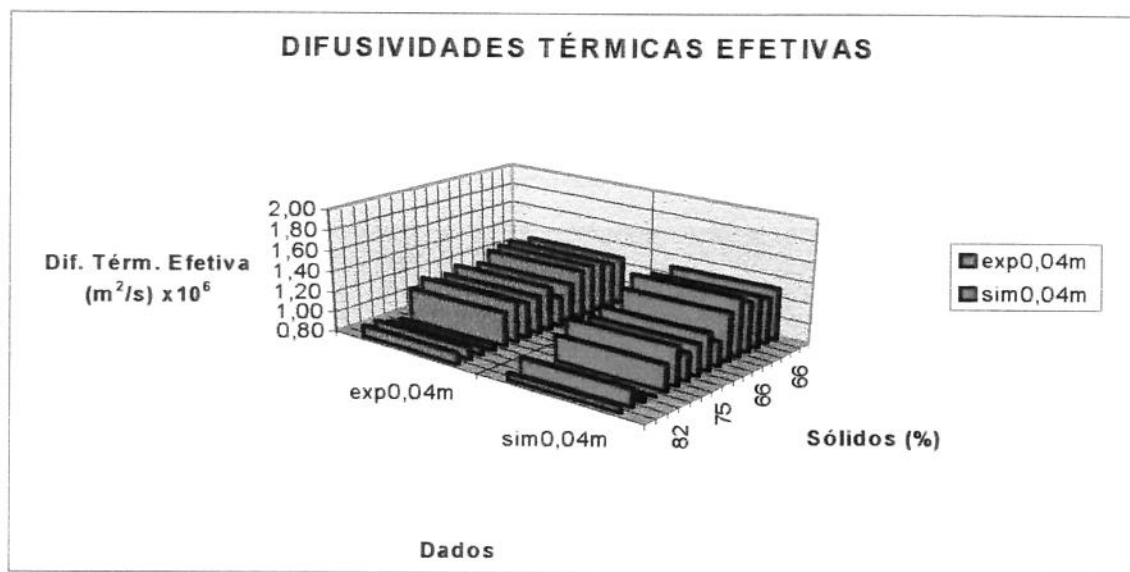


Figura 20 - Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,04 m do fundo da lata

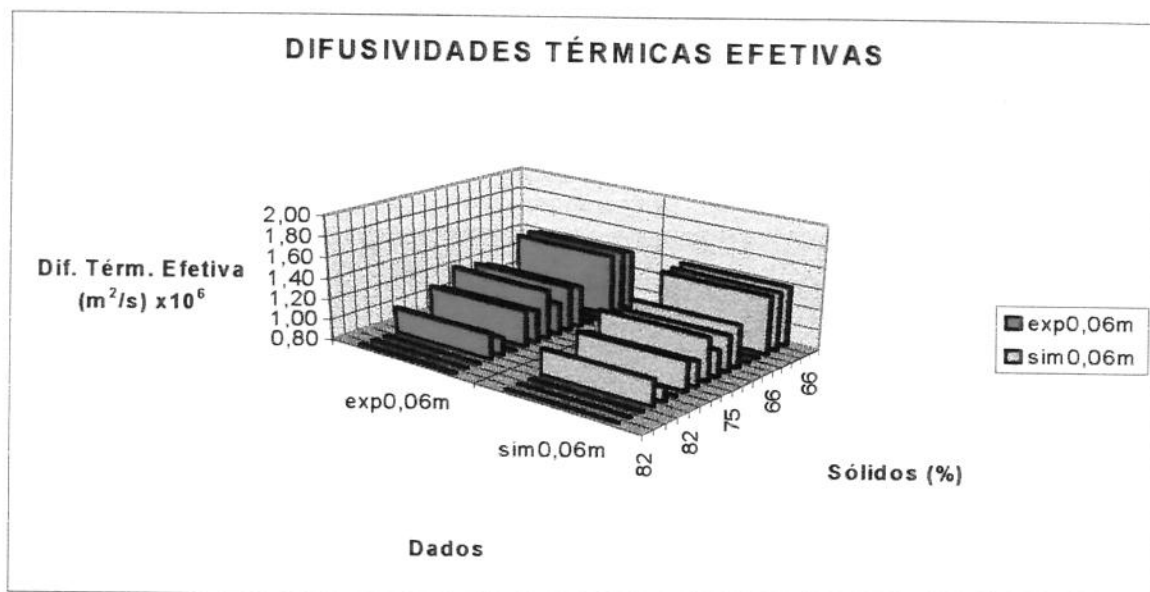


Figura 21 – Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,06 m do fundo da lata



Figura 22 – Difusividades térmicas efetivas para termopar a 0,08 m do fundo da lata

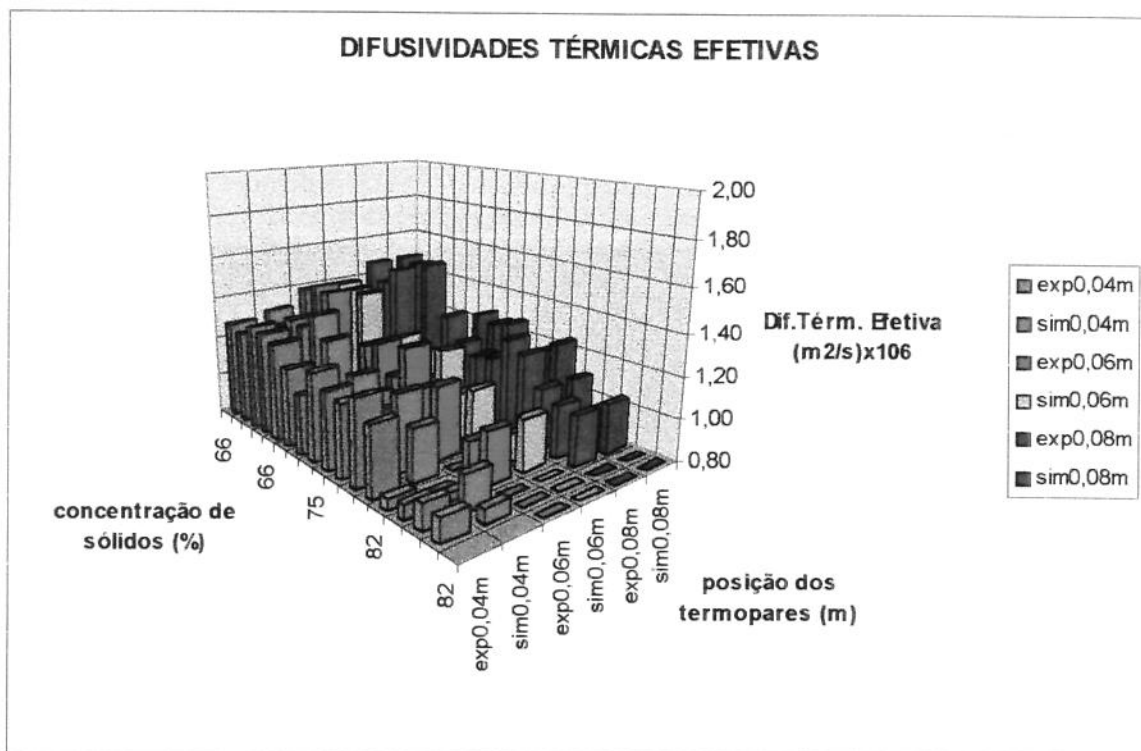


Figura 23 – Comparação entre as difusividades térmicas efetivas

6.3. Ensaios de penetração de calor em autoclave agitada:

6.3.1. Caracterização da Matéria-Prima:

A matéria-prima utilizada foi a mesma descrita em 6.1.

6.3.2. Estudo da penetração de calor:

Os ensaios foram realizados no INTI/CITECA (Argentina) conforme descrito no item 5.3., e estabelecido no planejamento experimental central composto.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 20.

Tabela 20 – Dados de penetração de calor em autoclave agitada

Variáveis Codificadas (X_1, X_2)	Concentração (X_1 , %)	Rotação (X_2 , rpm)	t_h (min)	j_h	F_{0exp} (min)	F_{0sim} (min)	Tiamina residual (%)	Grau de textura residual (%)	DIF.SÓL* (%)	Tmédia de proc. (°C)
(0, -1, 41)	70	0,00	23,59	2,67	12,36	13,27	67,39	48,19	-1,10	115,60
(-1, -1)	60	3,00	17,13	1,75	13,81	14,61	67,45	48,61	-1,70	114,90
(+1, -1)	80	3,00	20,52	2,03	12,56	13,81	69,21	51,61	-1,60	115,40
(-1, +1)	60	17,00	11,26	1,69	17,22	17,58	64,39	44,00	0,80	115,00
(+1, +1)	80	17,00	13,70	2,45	16,08	16,82	64,75	44,60	0,20	115,00
(0; +1, 41)	70	20,00	10,00	2,00	17,00	17,46	65,29	44,99	1,80	115,10
(-1, 41; 0)	55,86	10,00	14,58	2,81	14,67	15,41	66,36	46,81	1,70	115,00
(+1, 41; 0)	84,14	10,00	19,46	2,85	14,93	16,14	65,53	45,25	0,80	115,60
(0, 0)	70	10,00	11,74	2,82	16,59	16,58	65,65	45,64	-0,60	115,10
(0, 0)	70	10,00	11,38	3,67	16,18	17,72	65,53	45,49	0,30	115,00
(0, 0)	70	10,00	11,87	2,84	15,57	16,24	65,82	45,95	-0,10	115,00
(0, 0)	70	10,00	9,82	2,58	16,66	17,04	65,56	45,44	-0,30	115,00
(0, 0)	70	10,00	11,70	2,74	15,65	16,35	65,94	46,06	1,30	115,00
(0, 0)	70	10,00	10,02	1,31	17,49	17,27	65,25	45,04	3,10	115,00
(0, 0)	70	10,00	11,34	2,43	15,54	16,59	35,78	45,80	1,10	115,00
(0, 0)	70	10,00	11,27	3,36	16,31	17,26	65,32	44,99	-2,56	115,60

C.V.* Coeficiente de Variação

Tiamina residual* - Porcentagem simulada de tiamina remanescente após o tratamento térmico

Grau de textura residual - Porcentagem simulada do grau de textura remanescente após o tratamento térmico

DIF.SÓL (%) - Diferença entre o conteúdo de sólidos experimentalmente determinado e o inicialmente programado

O processamento foi realizado a 115°C por um tempo determinado experimentalmente, igual ao necessário para que a lata com maior concentração de sólidos (84,14%) atingisse o valor de esterilização (F_0) de 12 minutos, na condição estacionária (WIRTH, 1979). O tempo encontrado, a 115°C, foi de 84 minutos e foi adotado para todos os experimentos realizados na autoclave agitada. Este valor mostrou-se adequado, uma vez que todos os experimentos apresentaram um valor de esterilização maior que o requerido.

Analisando-se para uma mesma concentração de sólidos de 70%, um aumento na velocidade de rotação de 0 para 10 rpm, diminuiu o valor do t_h em aproximadamente 52,78%. Comparando-se a história de temperatura do primeiro e do último experimento da tabela 20 nota-se que no caso estacionário, F_0 12 é atingido aproximadamente aos 88 minutos, com uma retenção simulada de tiamina de 68% e com grau de textura remanescente, também simulada, de 49%. Já com a rotação, este valor de esterilização é atingido aos 68 minutos, com teores simulados de tiamina residual de 72% e 54% de textura (apêndice 7). Com

isto, obteve-se uma economia de tempo da ordem de 22,8%, com incrementos de 4,3% e 5,9% para tiamina e textura remanescentes, respectivamente. Já um aumento da velocidade para 20 rpm, para a mesma concentração, diminuiu o tempo necessário em apenas um minuto em relação a 10 rpm, o que não justifica trabalhar nesta rotação maior. Nota-se também que não houve indicação de alteração dos valores de j_h em função da agitação.

Assim, com base no estudo realizado para este produto, o uso de autoclave rotativa pode ser vantajosa em função da redução do tempo de processo, com aumento da retenção de nutrientes, embora pequeno, e conseqüente economia de vapor e possibilidade de aumento da produção.

Analisando os coeficientes de correlação de Pearson (tabela 21), observa-se que a concentração de sólidos não parece ter nenhuma relação com as demais variáveis analisadas. Já a rotação interfere nos valores de F_0 e difusividades térmicas efetivas, tanto experimentais como simuladas.

Tabela 21 – Coeficientes de Correlação de Pearson para processamento com autoclave agitada

Pearson Correlation Coefficients / Prob > R under Ho: Rho=0 / N = 16						
	CONC	RPM	FOEXP	FOSIM	DIFEXP	DIFSIM
CONC	1.00000 0.0	0.00000 1.0000	-0.16889 0.5318	-0.12931 0.6331	-0.26300 0.3251	-0.25263 0.3452
RPM	0.00000 1.0000	1.00000 0.0	0.61029 0.0120	0.67161 0.0044	0.60251 0.0135	0.61963 0.0105
FOEXP	-0.16889 0.5318	0.61029 0.0120	1.00000 0.0	0.97280 0.0001	0.83920 0.0001	0.83132 0.0001
FOSIM	-0.12931 0.6331	0.67161 0.0044	0.97280 0.0001	1.00000 0.0	0.85585 0.0001	0.84869 0.0001
DIFEXP	-0.26300 0.3251	0.60251 0.0135	0.83920 0.0001	0.85585 0.0001	1.00000 0.0	0.99624 0.0001
DIFSIM	-0.25263 0.3452	0.61963 0.0105	0.83132 0.0001	0.84869 0.0001	0.99624 0.0001	1.00000 0.0

6.3.3. Análise de tiamina e textura, em função de concentração de sólidos e velocidade de rotação, para $F_0 > 12$, pelo Método de Superfície de Resposta (MSR):

Deve ficar claro que a expansão da equação de Taylor é uma equação de regressão que fornecerá uma visão limitada do fenômeno em estudo, dando uma rápida indicação da magnitude com que o processo é afetado pelas mudanças das variáveis experimentais, dentro do intervalo experimental estudados.

6.3.3.1. Tiamina:

A concentração de tiamina não mostrou dependência em relação à concentração de sólidos e nem à velocidade de rotação da autoclave (tabela 22).

Tabela 22 – Análise de Superfície de Resposta para Tiamina

Response Surface for Variable TIAMINA					
Response Mean		63.468571			
Root MSE		9.862280			
R-Square		0.0648			
Coef. of Variation		15.5388			
Regression	Degrees of Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F
Linear	2	0.219987	0.0003	0.00113	0.9989
Quadratic	2	53.438337	0.0642	0.275	0.7667
Crossproduct	1	0.298898	0.0004	0.00307	0.9572
Total Regress	5	53.957223	0.0648	0.111	0.9866
Residual	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
Lack of Fit	1	0.635561	0.635561	0.00572	0.9418
Pure Error	7	777.480987	111.068712		
Total Error	8	778.116549	97.264569		

O teste de adequabilidade do ajustamento ("lack of fit") resultou em nível de significância 0,94. Logo, não se rejeita a hipótese de que o modelo quadrático ajuste bem aos dados.

Os níveis de significância na tabela com os coeficientes estimados (tabela 22) correspondem aos testes de que os termos de graus indicados (lineares, quadráticos, produtos cruzados) são nulos. Como os níveis de significância são altos não se rejeitam as hipóteses de que os termos lineares, quadráticos e os dos produtos cruzados sejam nulos. Conseqüentemente, o modelo consta apenas de uma constante, mais o erro aleatório. Em termos físicos, não se encontra dependência do teor de tiamina aos fatores concentração de sólidos e velocidade de rotação, nas faixas experimentais usadas.

6.3.3.2.Textura

O teste de adequabilidade do ajustamento ("lack of fit") resultou no nível de significância 0,06. Este valor é relativamente baixo, mas prefere-se aceitar o modelo quadrático como adequado (tabela 23).

Tabela 23– Análise de Superfície de Resposta para textura

Residual	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
Lack of Fit	1	0.781553	0.781553	5.065	0.0591
Pure Error	7	1.080087	0.154298		
Total Error	8	1.861641	0.232705		

O teste para o efeito conjunto dos termos de cada fator resultou na tabela 24.

Tabela 24– Análise de Superfície de Resposta para variação da textura com concentração de sólidos e velocidade de rotação

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
CONC	3	1.514837	0.504946	2.170	0.1695
RPM	3	10.943044	3.647681	15.675	0.0010

Como se vê, a concentração de sólidos não é significativa ($p=0,17$). Já a velocidade de rotação é significativa ($p=0,001$). Concluiu-se, então, que um modelo apenas com velocidade como fator pode ser adequado.

Com efeito, tal modelo resulta em um teste de adequabilidade de ajustamento tão bom quanto o modelo completo, como verifica-se da tabela de análise de variância a seguir (tabela 25).

Tabela 25– Análise de Superfície de Resposta para variação da textura (modelo simplificado)

Residual	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
Lack of Fit	4	2.296391	0.574098	3.721	0.0626
Pure Error	7	1.080087	0.154298		
Total Error	11	3.376478	0.306953		

O nível de significância do teste ("lack of fit") é 0,06.

O modelo ajustado é:

$$\text{textura} = 48,3 - 0,346 \cdot \text{rpm} + 0,0079 \cdot \text{rpm}^2 + \text{erro} \quad (7)$$

O desvio-padrão do erro é estimado em 0,554.

Este resultado é interessante pois demonstra a existência de uma relação entre textura e velocidade de rotação, o que faz com que o uso de parâmetros cinéticos de textura obtidos sem agitação não sejam necessariamente adequados.

O termo quadrático é de pequena importância e, de fato, um teste estatístico para seu parâmetro=0, dá $p=0,08$ (tabela 26). Pode-se não rejeitar essa hipótese e o modelo passaria a ser uma dependência linear de textura em função da velocidade de rotação (dentro da faixa experimentada).

Tabela 26– Ajuste do modelo para variação da textura (modelo simplificado)

Parameter	Degrees of Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T	Estimate from Coded Data
INTERCEPT	1	48.271198	0.550595	87.671	0.0000	45.607561
RPM	1	-0.345661	0.094322	-3.665	0.0037	-1.870660
RPM*RPM	1	0.007930	0.004138	1.916	0.0816	0.792977

Esse ajuste foi feito, mas a análise de resíduos mostrou a necessidade de um termo para representar uma aparente curvatura. Optou-se, então, pelo modelo quadrático, o que está explicitado acima.

A curva ajustada tem um mínimo, em rpm = 21,8, com um valor correspondente de textura remanescente de 44,5% (tabela 27).

Tabela 27– Análise canônica da Superfície de Resposta para a textura

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)		
Factor	Critical Value	
	Coded	Uncoded
RPM	1.179517	21.795175
Predicted value at stationary point		44.504323
Eigenvalues	Eigenvectors	
	RPM	
0.792977	1.000000	
Stationary point is a minimum.		

Como este ponto de mínimo está fora do intervalo de trabalho (0 a 20 rpm) considera-se a textura remanescente mínima como sendo a correspondente a 20 rpm (44,9%).

6.3.4. Variáveis pós-processo medidas:

Após o término dos processamentos térmicos algumas variáveis foram determinadas (tabela 28).

Tabela 28 – Valores medidos após o final dos processamentos térmicos

Ensaio	Condição	DIF.SÓL. (%)	Concentração (%)		Espaço de cabeça (mm)		pH	
			Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
(0;-1,41)	0 rpm - 70 %	-1,10	68,9	31,1	8,1	9,8	7,4	7,3
(-1,-1)	6 rpm - 60 %	-1,70	60,8	39,3	10,0	9,0	7,1	7,1
(+1, -1)	6 rpm - 80 %	-1,60	80,2	19,8	10,5	8,1	7,0	7,0
(-1,+1)	17 rpm - 60%	0,80	58,3	41,7	9,6	9,5	6,9	6,9
(+1,+1)	17 rpm - 80 %	0,20	78,4	21,6	9,8	9,4	7,1	7,0
(0,+1,41)	20 rpm - 70 %	1,80	71,8	28,2	8,0	11,0	7,0	7,0
(-1,41;0)	10 rpm - 55,8%	1,70	57,5	42,5	8,4	8,2	7,0	6,9
(+1,41;0)	10 rpm -84,2 %	0,80	83,6	16,4	10,5	14,1	7,1	7,0
(0,0)	10 rpm - 70%	-0,60	70,5	29,5	9,3	10,6	7,0	7,1
(0,0)	10 rpm - 70%	0,30	70,1	29,9	9,6	10,3	7,2	7,3
(0,0)	10 rpm - 70%	-0,10	70,3	29,7	9,6	11,6	7,0	7,1
(0,0)	10 rpm - 70%	-0,30	69,9	30,1	9,5	11,4	7,1	7,1
(0,0)	10 rpm - 70%	1,30	69,7	30,3	9,7	10,8	7,0	7,0
(0,0)	10 rpm - 70%	3,10	71,3	28,7	9,5	10,5	7,1	7,0
(0,0)	10 rpm - 70 %	1,10	71,1	28,9	10,5	11,7	7,0	7,0
(0,0)	10 rpm - 70 %	-2,56	71,3	28,7	10,5	11,7	7,1	7,1
MÉDIA		0,2	70,2	29,8	9,6	10,5	7,1	7,1
D.P.*		1,5	7,1	7,1	0,8	1,5	0,1	0,1

DIF.SÓL (%) – Diferença entre o conteúdo de sólidos experimentalmente determinado e o inicialmente programado

Espaço de cabeça do sólido - espaço livre determinado a partir da superfície dos cubos de carne que se projetavam para fora do líquido

Observa-se que a diferença entre a quantidade de sólido programada e a obtida na prática foi de no máximo 3,10%. Os espaços de cabeça médio corresponderam a 5,4% do volume da lata, no caso do sólido, e a 5,9% do volume, no caso do líquido, o que está de acordo com o recomendado por NAVEH & KOPELMAN(1980), RAO *et alii*(1985) e PRICE & BHOWMIK(1994). O pH médio foi o mesmo tanto para o sólido como para o líquido.

6.3.5. Verificação da eficiência do programa CAN-CALC na descrição dos resultados:

6.3.5.1. Análise por comparação dos valores de esterilização experimentais e simulados:

Os valores encontram-se na tabela 20, anteriormente mostrada.

Entre os dados coletados, no caso dos maiores erros, que são as situações onde existiram as maiores diferenças entre o valor de F_0 predito e o real, encontrou-se 9,95% para as predições em condições sob agitação. Este valor é menor do que os 12% que BICHIER *et alii* (1995) encontraram. O problema que ainda persistiu foi o fato do valor de esterilização simulado ser maior do que o experimental, já discutido em 6.2.3.1., para o caso de condições estáticas.

No gráfico da figura 24, visualiza-se a relação entre F_0 experimental e F_0 simulado para processamento térmico com agitação. Observa-se que a relação não é tão boa como no caso do processamento em autoclave fixa. Fazendo-se a análise da tendência para o caso de intersecção em zero, percebe-se que o ajuste dos dados cai de 94% para 67%.

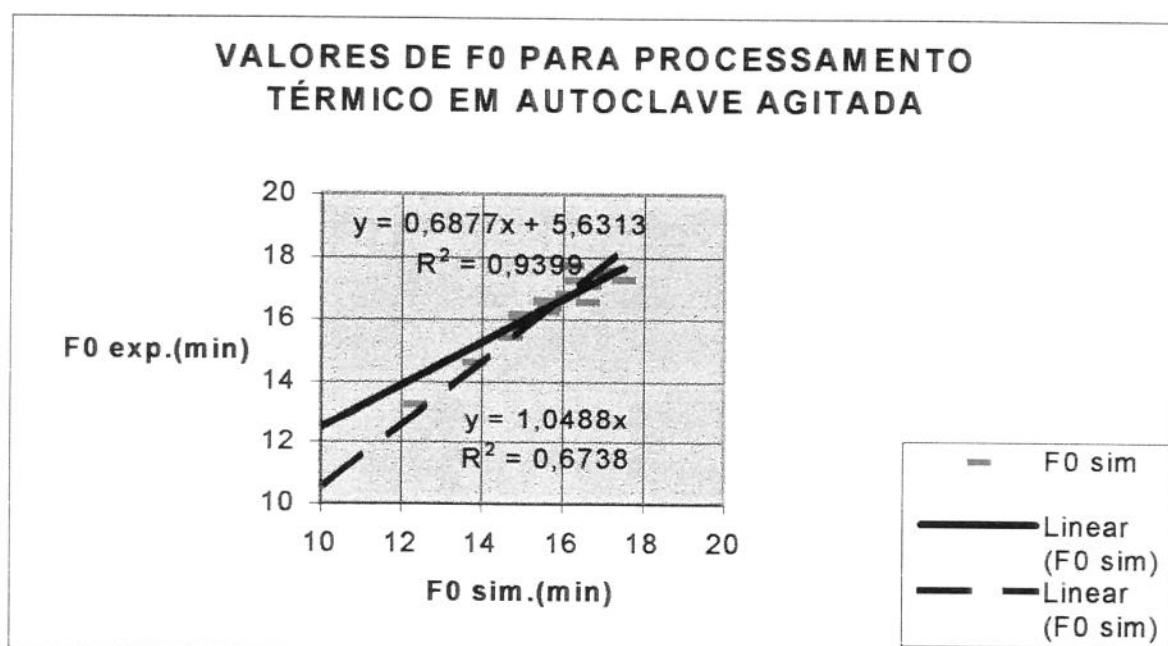


Figura 24 – Gráfico comparativo entre os valores de F_0

6.3.5.2. Análise por comparação entre os valores de difusividade térmica efetiva determinada a partir de valores de f_h experimentais e simulados:

Quando se analisa a eficiência do programa CAN-CALC em simular o processamento térmico em autoclave agitada, pelo critério de igualdade das difusividades térmicas efetivas, nota-se que existe uma correlação bastante grande entre os valores experimentais e simulados. A maior variação foi de 5,1%, sendo que na grande maioria não existiu diferenças, como se vê na tabela 29.

Tabela 29 – Valores das Difusividades Térmicas Efetiva

VARIÁVEIS CODIFICADAS	CONC. (%)	RPM	DIFUSIVIDADE TÉRMICA EFETIVA				C.V.* (%)
			CALCULADA A PARTIR DO VALOR DE f_b EXPERIMENTAL		SIMULAÇÃO ÓTIMA		
			(m2/min)x10 ⁵	(m2/s)x10 ⁶	(m2/min) x10 ⁵	(m2/s) x10 ⁶	
(0;-1,41)	70	0	7,94	1,32	7,6	1,27	4,3
(-1,-1)	60	6	10,9	1,82	10,9	1,82	0,0
(+1, -1)	80	6	9,13	1,52	9,3	1,55	-1,86
(-1,+1)	60	17	16,6	2,77	16,6	2,77	0,0
(+1,+1)	80	17	13,7	2,28	13,7	2,28	0,0
(0,+1,41)	70	20	18,7	3,12	19,5	3,25	-4,3
(-1,41;0)	55,86	10	12,8	2,13	12,8	2,13	0,0
(+1,41;0)	84,14	10	9,63	1,61	9,63	1,61	0,0
(0,0)	70	10	16	2,67	16	2,67	0,0
(0,0)	70	10	16,5	2,75	16,5	2,75	0,0
(0,0)	70	10	15,8	2,63	15	2,50	5,1
(0,0)	70	10	19,1	3,18	19,1	3,18	0,0
(0,0)	70	10	16	2,67	16	2,67	0,0
(0,0)	70	10	18,7	3,12	19,5	3,25	-4,3
(0,0)	70	10	16,5	2,75	16,5	2,75	0,0
(0,0)	70	10	16,6	2,77	16,6	2,77	0,0

*Coeficiente de variação

É interessante observar que as difusividades térmicas aumentaram com o elevação da velocidade de rotação, para qualquer que fosse a concentração de sólidos do produto.

No gráfico abaixo (figura 25) pode-se visualizar a grande relação existente entre as curvas de história de temperatura experimentais e simuladas, dentro do produto. Outros gráficos ilustrativos das curvas de história térmica experimentais e simuladas encontram-se no apêndice 8.

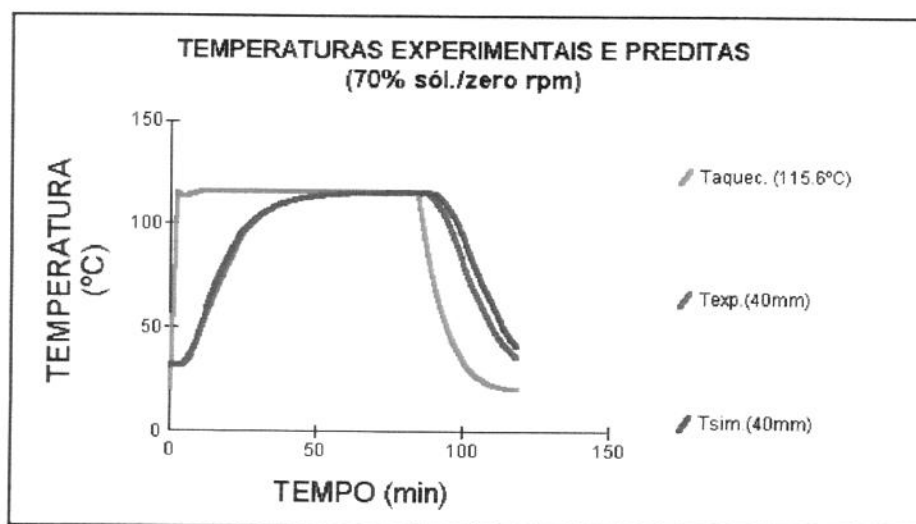


Figura 25 – Curvas de história térmica para processamento com 70% de sólidos e zero rpm

Na figura 26 tem-se uma visão do comportamento das difusividades térmicas efetivas calculadas a partir das curvas de história térmica reais e simuladas.

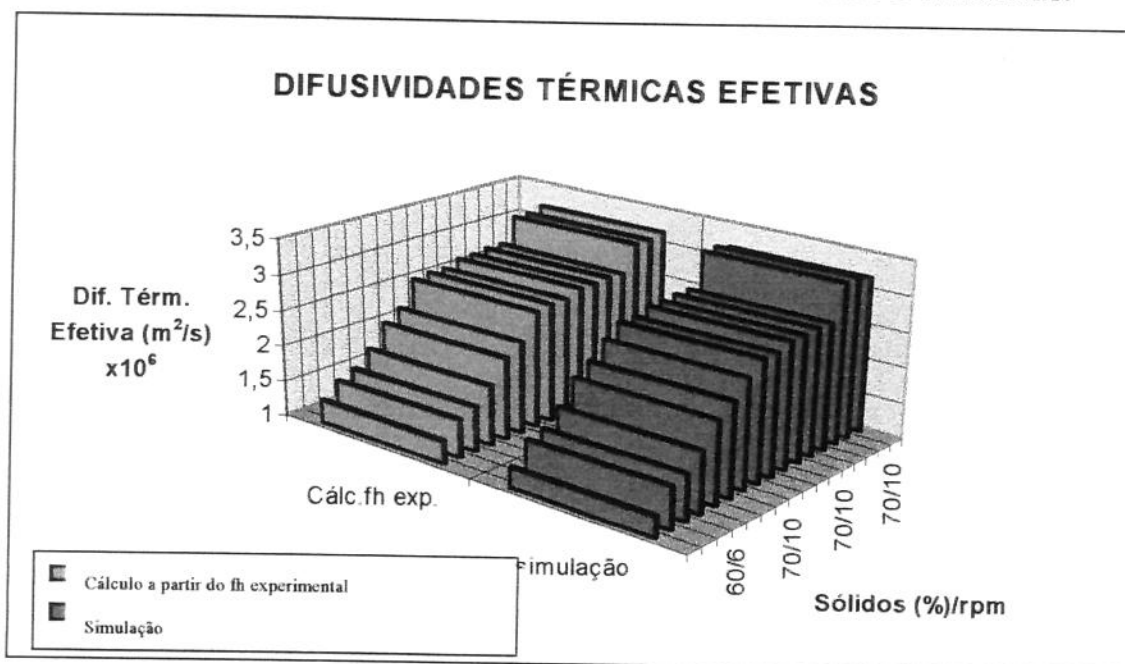


Figura 26 - Gráfico comparativo entre as difusividades térmicas efetivas dos experimentos em autoclave agitada

6.4. Simulação dos perfis de temperatura de aquecimento constantes (PTC):

Para comparação com os valores obtidos de retenção final de tiamina e de grau de amolecimento através do uso de PTV, calcularam-se os parâmetros tempo e temperatura dos processamentos térmicos a temperatura constante, no intervalo de 110 a 130°C, conforme descrito em 5.5.

A difusividade térmica efetiva empregada nas simulações foi de $4,23 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ($2,56 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$) equivalente ao maior f_h médio de 1470 s (24,5 min), encontrado para uma concentração de sólidos de 66% em autoclave estacionária (tabela 4), calculada para as dimensões de um cubo de carne. Por outro lado, calculando as propriedades térmicas da carne da mesma forma que CALIFANO & ZARITZKY (1993) tem-se que a condutividade térmica é $0,4 \text{ W/mK}$; o calor específico é 3232 J/kgK e a densidade é 958 kg/m^3 , para o teor de umidade de 62,2% encontrado no produto em questão, conforme item 6.1. Com estes valores calculou-se a difusividade térmica real, que resultou em $1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, valor semelhante ao citado por SINGH (1982) onde α estava na faixa de $1,23$ a $1,33 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Já LEE (1989) citou uma difusividade um pouco menor: $1,11 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. A difusividade efetiva, para as condições adotadas, equivale a 32,5% a do produto

propriamente dito, o que reforça o fato da efetiva englobar todas as resistências à transferência de calor do sistema.

A opção de se trabalhar com um F_0 do aquecimento de 12 minutos, em vez de um F_0 total de 12, foi devido aos valores de esterilização sobrestimados pelo programa de simulação. Com isto, o valor de esterilização atribuído ao resfriamento, fica como um fator de segurança.

Os valores obtidos estão resumidos na tabela 30 e no gráfico da figura 27.

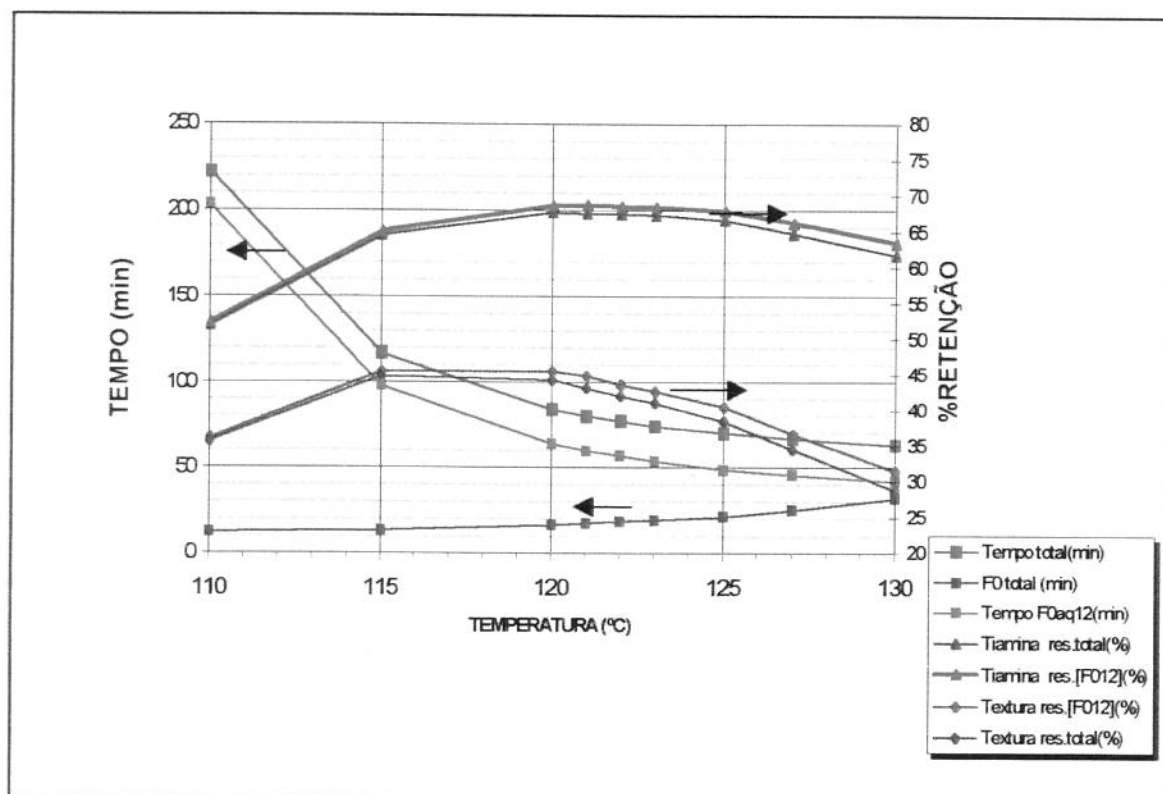


Figura 27: Gráfico dos processamentos térmicos à temperatura constante (PTC)

Tabela 30- Processamentos com perfis de aquecimento constantes (PTC):

		Final do processamento					F0 do aquecimento de no mínimo 12 minutos				
N exp.	Tempe- ratura (°C)	Tempo Total (min)	T _{final} (°C)	F0 total (min)	Tiami- na res. (%)	Textura res.(%)	Tempo (min)	T (F0aq12) (°C)	F0aq (min)	Tiamina res.(%)	Textura res.(%)
1	110	222,10	59,99	12,54	51,94	35,63	203,10	110,00	12,01	52,34	36,03
2	115	117,10	60,54	13,54	64,5	44,88	98,10	114,96	12,03	65,03	45,48
3	120	084,10	59,22	16,65	67,74	44,30	64,00	119,25	12,41	68,61	45,48
4	121	080,1	60,54	17,62	67,61	43,17	60,00	119,94	12,32	68,79	44,87
6	122	77,10	60,22	18,67	67,47	42,11	57,00	120,62	12,58	68,54	43,65
7	123	74,00	60,54	19,44	67,35	41,11	54,00	121,20	12,46	68,44	42,70
8	125	70,00	58,23	21,43	66,63	38,51	49,00	122,19	12,04	67,94	40,51
9	127	67,00	58,50	25,46	64,80	34,50	46,00	123,29	13,02	66,20	36,67
10	130	63,00	59,31	32,18	61,85	28,87	42,00	124,62	13,76	63,50	31,49

A maior retenção de tiamina (67,74%) se deu a 120°C por 84,1 minutos, quando se levou em conta o tempo total de processo e para a textura, o menor valor obtido se verificou a 130°C por 63 minutos.

6.5. Simulação dos perfis de temperatura de aquecimento variáveis (PTV):

6.5.1. Otimização da retenção de tiamina:

Este problema consistiu no aumento da retenção global de nutriente (tiamina) para um tempo de processo fixo, sendo que cada uma das fases tinha duração igual a 15 minutos, como descrito em 5.6.1. Os resultados são parte das simulações seguindo o plano experimental indicado nos apêndices 4 e 5.

É interessante ressaltar que como o tempo de processo era fixo para comparação entre os PTC e PTV, a temperatura final do produto e o valor de esterilização de cada processo variaram.

O método colocado aqui tem a limitação imposta pelo uso de ordens de reação empíricas e pela equação de Arrhenius. Este assume, implicitamente, que o mecanismo cinético é o mesmo a temperaturas diferentes e que o efeito total do calor é a soma dos efeitos térmicos de cada uma das diferentes fases que constituem o tratamento térmico. A metodologia também tem a restrição de considerar 5 fases definidas. As vantagens desta metodologia são a sua relativa simplicidade e flexibilidade.

Tabela 31 – Resultado das simulações estabelecidas no planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e textura remanescente, tempo final do processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{min}$ (grupo 1) –

Exp.	FASE 1 (°C)	FASE 2 (°C)	FASE 3 (°C)	FASE 4 (°C)	Tcentral (°C) (t=75min)	F0 (t=75min)	Tiamina res.(%) (t=75min)	Textura res.(%) (t=75min)
33	125	123	122	121	110,69	19,20	67,78	42,65
170	118	117	116	115	105,58	5,03	80,25	50,31
171	121	120	119	118	108,13	9,71	74,46	51,93
34	125	115	115	125	110,67	7,81	74,90	56,99
172	118	117	117	130	113,79	12,98	72,01	50,27
173	121	119	119	130	114,45	17,43	68,81	53,61
35	125	118	125	125	113,19	23,24	66,82	40,34
174	118	117	128	128	115,28	31,69	64,20	51,93
94	121	118	121	121	111,48	12,22	72,49	53,37
36	125	125	115	121	109,20	11,81	70,83	48,74
175	118	118	117	130	113,86	13,21	71,80	48,75
161	121	121	118	125	113,12	13,49	70,96	50,48
37	125	125	125	125	113,65	34,29	62,29	32,45
177	118	118	118	118	107,70	7,34	77,35	34,05
138	121	121	121	121	111,68	14,50	70,80	35,38
38	125	125	126	110	105,90	22,05	67,07	40,36
121	118	118	123	119	110,83	12,65	72,78	44,81
167	121	121	122	118	110,32	13,91	71,31	46,52
39	125	128	118	118	108,50	17,04	67,86	42,58
107	118	128	115	115	107,51	10,01	72,87	50,17
106	121	128	115	115	107,56	10,95	71,84	52,16
40	125	126	126	110	105,97	23,75	66,29	38,85
110	118	126	126	105	104,61	17,53	69,87	43,25
109	121	126	126	105	104,66	19,00	68,88	44,97
41	125	126	127	128	115,78	50,83	58,23	25,67
112	121	126	127	128	117,13	48,39	59,19	26,94
113	118	126	127	128	117,08	45,97	60,08	28,08
42	121	120	119	130	114,51	18,29	68,60	43,6
181	118	117	116	130	113,56	11,52	73,06	51,55
116	125	120	118	125	113,12	13,80	70,24	47,79
43	121	119	119	119	108,59	9,54	74,28	55,61
101	118	125	125	125	114,95	30,62	64,22	53,5
119	125	120	120	120	110,93	12,93	71,14	49,55
44	121	119	130	128	115,93	44,41	61,31	29,38
183a	118	117	125	122	111,39	16,64	70,75	52,12
122	125	118	123	119	110,96	14,50	70,71	48,45
45	121	121	120	120	110,92	12,61	71,86	50,78
184	118	118	117	117	106,94	6,40	78,37	52,35
185	125	125	120	120	109,83	17,52	67,69	48,34
46	121	121	121	120	111,15	13,84	71,21	49,38
186	118	118	118	117	107,17	7,02	77,74	50,92
187	125	125	125	118	109,93	25,72	64,45	46,98
47	121	121	122	123	112,98	17,58	69,21	45,3
188	118	118	128	130	116,41	37,66	62,14	46,74

Continua

Tabela 31 (continuação)

189	125	125	127	128	115,71	48,10	57,36	26,76
88	121	122	120	119	110,45	12,82	71,64	50,31
89	118	122	120	119	110,40	12,01	72,54	51,93
134	125	126	118	116	108,73	13,98	69,78	46,50
49	121	123	123	125	112,98	23,39	66,61	40,00
136	118	122	122	123	112,99	17,57	69,48	45,59
190	125	126	126	127	115,02	43,96	58,14	28,03
50	121	123	125	125	113,44	28,33	65,01	36,85
139	118	122	123	123	113,22	19,33	68,74	44,04
192	125	126	127	127	115,25	48,37	57,16	26,55
51	118	115	113	113	107,67	3,11	81,87	71,56
195	125	125	121	119	109,53	18,47	67,34	42,71
125	125	121	120	120	110,99	13,75	70,53	48,34
52	118	116	116	115	107,90	4,73	79,53	66,61
128	121	116	121	125	113,48	13,76	71,65	49,92
114	125	121	121	120	111,23	15,07	69,88	46,98
193	121	120	119	119	108,66	10,14	74,06	54,46
53	118	116	128	130	116,28	34,44	64,29	34,00
148	125	116	121	125	113,55	14,72	70,47	47,88
81	118	118	117	116	107,84	6,24	77,53	62,52
194	121	120	120	119	108,89	11,13	73,35	53,12
196	121	121	120	119	108,96	11,84	72,68	51,92
82	118	118	118	128	114,46	13,19	71,82	50,05
197	125	125	125	126	114,18	35,95	60,51	31,58
198	121	121	121	122	110,79	14,89	70,57	48,11
95	118	118	121	121	111,43	11,56	73,30	53,37
199	125	125	126	126	114,42	39,54	59,56	30,08
200	121	121	122	122	111,02	16,37	69,77	46,64
115	118	120	118	125	112,99	12,10	72,36	51,55
201	125	126	119	120	109,67	17,17	67,61	43,23
97	121	125	117	121	111,02	12,89	70,83	48,75
96	118	125	125	125	114,95	30,62	64,22	35,38
202	125	126	126	126	114,48	41,90	58,73	28,89
100	121	125	125	125	115,01	32,37	63,31	34,05
104	118	125	126	105	104,54	16,26	70,61	46,52
204	125	126	127	118	110,46	33,20	61,76	33,16
103	121	125	126	105	104,60	17,60	69,64	44,81

Legenda:

-  PTV simulados com retenção de tiamina superior a 72%
 PTV simulados com maior retenção de tiamina
 PTV simulados com uma textura remanescente inferior a 30% da inicial

Tabela 32 – Resultado das simulações estabelecidas no planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e textura remanescente, tempo final do processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{min}$ (grupo 2)

Exp.	FASE 1 (°C)	FASE 2 (°C)	FASE 3 (°C)	FASE 4 (°C)	Tfinal (°C) (t=75min)	F0 (t=75min)	Tiamina res.(%) (t=75min)	Textura Res.(%) (t=75min)
60	125	122	120	119	110,53	13,82	67,16	48,14
170	118	117	116	115	105,58	5,03	80,25	65,62
171	121	120	119	118	108,13	9,71	74,46	55,17
61	125	118	118	125	112,99	12,02	68,26	50,46
172	118	117	117	130	113,79	12,98	72,01	50,27
173a	121	119	119	130	114,45	17,43	68,81	44,57
62	125	118	121	121	111,56	12,93	68,10	50,08
174a	118	117	128	128	115,28	31,69	64,20	35,7
91	121	118	121	121	111,48	12,22	72,49	51,93
63	125	125	117	121	111,1	13,99	66,33	46,46
175	118	118	117	130	113,86	13,21	71,80	49,51
176	121	121	119	128	113,51	17,01	68,84	44,98
64	125	125	125	125	115,08	34,28	59,30	32,45
177	118	118	118	118	107,7	7,34	77,35	60,29
138	121	121	121	121	111,68	14,5	70,80	48,55
65	125	125	126	105	104,67	19,57	65,03	42,36
109	118	118	123	119	110,83	12,65	72,78	52,12
167	121	121	122	118	110,32	13,91	71,31	49,47
66	125	128	115	115	107,64	12,3	67,09	47,38
178	121	125	121	121	110,52	18,16	68,10	43,82
100	118	128	115	115	107,56	10,95	71,84	50,17
67	125	126	126	105	104,74	21,16	64,28	40,78
179	121	125	125	121	111,45	26,45	64,68	37,8
127	118	121	121	120	111,15	13,84	71,21	49,38
68	125	126	127	128	117,21	50,83	55,43	25,67
180	121	125	128	130	116,93	55,79	57,93	24,89
115	118	121	122	123	112,92	16,63	70,07	46,74
69	121	120	118	125	113,05	12,41	68,43	50,62
181	118	117	116	130	113,56	11,52	73,06	51,7
106	125	120	118	125	113,12	13,8	70,24	47,79
70	121	120	120	120	110,85	11,64	69,23	52,35
182	118	117	117	117	106,87	6,02	78,94	63,23
108	125	120	120	120	110,93	12,93	71,14	49,55
71	121	118	123	119	110,88	13,14	68,77	51,06
183a	118	117	125	122	111,39	16,64	70,75	47,59
110	125	118	123	119	110,96	14,5	70,71	48,45
72	121	121	120	120	110,92	12,36	68,68	51,16
184	118	118	117	117	106,94	6,4	78,37	62,2
185a	125	125	120	120	109,83	17,52	67,69	43,38
73	121	121	121	120	111,15	13,58	68,06	49,76
186	118	118	118	117	107,17	7,02	77,74	60,99
187	125	125	125	118	109,93	25,72	64,45	37,62
74	121	121	122	123	112,98	17,19	66,20	45,75
188a	118	118	128	130	116,41	37,66	62,14	32,36

continua

Tabela 32 (continuação)

189a	125	125	127	128	115,71	48,1	57,36	26,76
75	121	126	118	116	112,98	12,36	68,07	49,59
88	118	122	120	119	110,4	12,01	72,54	51,93
118	125	126	118	116	108,73	13,98	69,78	46,5
76	121	122	122	123	113,05	18,2	65,62	44,57
119	118	122	122	123	112,99	17,57	69,48	45,59
190	125	126	126	127	115,02	43,96	58,14	28,03
191	121	123	124	124	112,68	24,48	65,60	39,38
121	118	122	123	123	113,22	19,33	68,74	44,04
192	125	126	127	127	115,25	48,37	57,16	26,55
78	118	117	116	116	107,9	5,25	75,00	65,02
112	125	121	120	120	110,99	13,75	70,53	48,34
193	121	120	119	119	108,66	10,14	74,06	54,46
79	118	117	117	116	113,55	5,76	74,50	63,88
114	125	121	121	120	110,99	13,75	70,53	48,34
194	121	120	120	119	108,89	11,13	73,35	53,12
80	118	116	121	125	113,42	12,72	69,29	51,77
116	125	121	122	123	113,05	19,01	67,91	43,08
148	125	116	121	125	113,55	14,72	70,47	47,88
195a	125	125	121	119	109,53	18,47	67,34	42,71
128	121	116	121	125	113,48	13,76	71,65	49,92
196	121	121	120	119	108,96	11,84	72,68	51,92
82	118	118	118	128	114,46	12,71	68,77	50,72
198	121	121	121	122	110,79	14,89	70,57	48,11
199	125	125	126	126	114,42	39,54	59,56	30,08
83	118	118	122	122	112,19	13,1	69,02	51,4
133	125	118	122	122	112,32	15,25	70,14	47,37
134	121	118	122	122	112,25	14,16	71,38	49,55
105	118	120	118	125	112,99	12,1	72,36	51,55
201	125	126	119	120	109,67	17,17	67,61	43,23
93	121	125	117	121	111,02	12,89	70,83	48,75
85	118	121	121	121	111,63	13,38	68,51	50,49
202	125	126	126	126	114,48	41,9	58,73	28,89
203	121	122	122	122	111,08	17,35	69,07	45,44
86	118	121	122	118	110,26	12,84	68,96	51,37
204	125	126	127	118	110,46	33,2	61,76	33,16
205	121	123	125	118	109,72	20,65	67,64	42,63

Legenda:

-  PTV simulados com retenção de tiamina superior a 72%
-  PTV simulados com maior retenção de tiamina
-  PTV simulados com uma textura remanescente inferior a 30% da inicial
-  PTV simulado com a menor textura remanescente

Para se utilizar o Método de Superfície de Resposta (MSR) deve ficar claro que a expansão da equação de Taylor é uma equação de regressão que fornecerá uma visão limitada do fenômeno em estudo, dando uma rápida indicação da magnitude com que o processo é afetado pelas mudanças das variáveis experimentais, dentro do intervalo experimental

Analisando-se os resultados pelo MSR, inicialmente em termos do Valor de Esterilização, observa-se que todos o termos (linear, quadrático e produto cruzado) são significativos, como se vê nas tabelas 33 (grupo 1) e 34 (grupo 2).

O teste de falta de ajuste do modelo ("lack of fit") não foi utilizado porque como a simulação baseia-se em um modelo matemático, para um mesmo conjunto de dados, sempre se obterá o mesmo resultado.

Tabela 33 – Análise pelo MSR para o grupo 1

Coding Coefficients for the Independent Variables						
Factor		Subtracted off		Divided by		
T1		121.500000		3.500000		
T2		122.000000		6.000000		
T3		121.000000		6.000000		
T4		116.500000		11.500000		
Response Surface for Variable F0						
Response Mean		15.471728				
Root MSE		0.524108				
R-Square		0.9967				
Coef. of Variation		3.3875				
	Degrees of Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F	
Regression						
Linear	4	4840.055995	0.8687	4405.0	0.0000	
Quadratic	4	602.179801	0.1081	548.1	0.0000	
Crossproduct	6	111.528683	0.0200	67.670	0.0000	
Total Regress	14	5553.764479	0.9967	1444.2	0.0000	
	Degrees of Freedom	Sum of Squares		Mean Square		
Residual						
Total Error	66	18.129479		0.274689		
	Degrees of Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T	
Parameter						
INTERCEPT	1	5734.140497	263.037932	21.800	0.0000	
T1	1	-8.764910	2.780373	-3.152	0.0024	
T2	1	-27.578360	5.061726	-5.448	0.0000	
T3	1	-34.758757	6.316259	-5.503	0.0000	
T4	1	-27.167880	4.116205	-6.600	0.0000	
T1*T1	1	0.005295	0.010329	0.513	0.6099	
T2*T1	1	0.029251	0.006828	4.284	0.0001	
T2*T2	1	0.045886	0.015693	2.924	0.0047	
T3*T1	1	0.028232	0.006801	4.151	0.0001	
T3*T2	1	0.066720	0.013920	4.793	0.0000	
T3*T3	1	0.060821	0.023909	2.544	0.0133	
T4*T1	1	0.007121	0.003850	1.850	0.0688	
T4*T2	1	0.048330	0.013715	3.524	0.0008	
T4*T3	1	0.083405	0.010301	8.096	0.0000	
T4*T4	1	0.046420	0.009101	5.100	0.0000	

continua

Tabela 33 – Análise pelo MSR para o grupo 1 (continuação)

Parameter Estimate from Coded					
Parameter		Data			
INTERCEPT		12.419992			
T1		1.176446			
T2		5.252603			
T3		7.480173			
T4		5.767813			
T1*T1		0.064869			
T2*T1		0.614269			
T2*T2		1.651899			
T3*T1		0.592872			
T3*T2		2.401928			
T3*T3		2.189553			
T4*T1		0.286612			
T4*T2		3.334778			
T4*T3		5.754976			
T4*T4		6.139079			

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	5	83.358761	16.671752	60.693	0.0000
T2	5	300.969500	60.193900	219.1	0.0000
T3	5	935.196995	187.039399	680.9	0.0000
T4	5	1800.364543	360.072909	1310.8	0.0000

Tabela 34 – Análise pelo MSR para o grupo 2

Coding Coefficients for the Independent Variables						
	Factor	Subtracted off	Divided by			
	T1	121.500000	3.500000			
	T2	122.500000	7.500000			
	T3	121.500000	8.500000			
	T4	117.500000	12.500000			
	Response Surface for Variable F0					
	Response Mean	17.432963				
	Root MSE	0.946954				
	R-Square	0.9944				
	Coef. of Variation	5.4320				
	Degrees of Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F	
Regression	4	9087.950604	0.8573	2533.7	0.0000	
Linear	4	1070.715656	0.1010	298.5	0.0000	
Quadratic	6	382.346561	0.0361	71.064	0.0000	
Crossproduct	14	10541	0.9944	839.6	0.0000	
Total Regress						
	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square			
Residual	66	59.183668	0.896722			
Total Error						
	Degrees of Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T	
Parameter						
INTERCEPT	1	4650.359747	385.505809	12.063	0.0000	
T1	1	1.011933	4.983409	0.203	0.8397	
T2	1	-29.139020	3.252826	-8.958	0.0000	
T3	1	-32.866942	3.313275	-9.920	0.0000	
T4	1	-19.456014	2.320371	-8.385	0.0000	
T1*T1	1	0.000769	0.019130	0.0402	0.9681	
T2*T1	1	0.002019	0.011541	0.175	0.8617	
					continua	

continua

Tabela 34 – Análise pelo MSR para o grupo 2 (continuação)

T2*T2	1	0.066257	0.011319	5.854	0.0000
T3*T1	1	0.001348	0.011280	0.120	0.9052
T3*T2	1	0.062964	0.014297	4.404	0.0000
T3*T3	1	0.080313	0.011778	6.819	0.0000
T4*T1	1	-0.010761	0.007417	-1.451	0.1515
T4*T2	1	0.051733	0.012089	4.279	0.0001
T4*T3	1	0.060399	0.008787	6.874	0.0000
T4*T4	1	0.033190	0.005316	6.243	0.0000

		Parameter Estimate from Coded Data
INTERCEPT		14.163072
T1		1.208641
T2		8.008848
T3		13.794410
T4		8.899443
T1*T1		0.009415
T2*T1		0.052998
T2*T2		3.726930
T3*T1		0.040104
T3*T2		4.013947
T3*T3		5.802603
T4*T1		-0.470813
T4*T2		4.849948
T4*T3		6.417437
T4*T4		5.185965

Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	57.383115	11.476623	12.798	0.0000
T2	1317.692580	263.538516	293.9	0.0000
T3	2238.525359	447.705072	499.3	0.0000
T4	2258.779919	451.755984	503.8	0.0000

Pela análise canônica (tabelas 35 e 36) tem-se que o fator que mais influencia o valor de F_0 é a temperatura do primeiro intervalo (T1), por ser a que apresenta um maior autovalor, tanto para o grupo 1 como para o 2. Para ambos os grupos o valor de F_0 foi de ceta no ponto estacionário, o que não é interessante. Partiu-se então para uma análise de Máximo de Ridge. Os resultados estão nas tabelas 37 e 38.

Tabela 35 – Análise canônica para grupo 1

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)				
Critical Value				
Factor	Coded	Uncoded		
T1	-9.300588	88.947942		
T2	0.787254	126.723525		
T3	-0.697221	116.816673		
T4	-0.139678	114.893709		
Predicted value at stationary point		6.006253		
Eigenvectors				
Eigenvalues	T1	T2	T3	T4
8.294536	0.042020	0.294876	0.455471	0.838945
1.242163	0.230131	0.802401	0.304416	-0.458829
0.531917	0.107234	-0.497064	0.816350	-0.273865
-0.023216	0.966320	-0.148756	-0.182894	0.103181
Stationary point is a saddle point.				

Tabela 36 – Análise canônica para grupo 2

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)				
Factor	Critical Value			
	Coded	Uncoded		
T1	41.286574	266.003007		
T2	-2.416936	104.372979		
T3	-2.557091	99.764729		
T4	3.728410	164.105119		
Predicted value at stationary point		28.388563		
Eigenvectors				
Eigenvalues	T1	T2	T3	T4
10.220666	-0.011978	0.433800	0.650047	0.623789
2.651917	-0.028463	0.610123	-0.721232	0.326749
1.865838	0.101326	0.661490	0.236435	-0.704460
-0.013508	0.994374	-0.044716	-0.036907	0.088651
Stationary point is a saddle point.				

Tabela 37- Análise de Ridge para Valores máximos de F_0 (grupo 1)

Estimated Ridge of Maximum Response for Variable F0			
Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	
0.0	12.419992	0.162441	
0.1	13.578438	0.153385	
0.2	14.883802	0.169811	
0.3	16.341128	0.196292	
0.4	17.953938	0.219920	
0.5	19.724716	0.234070	
0.6	21.655239	0.235909	
0.7	23.746805	0.224968	
0.8	26.000377	0.203340	
0.9	28.416683	0.178077	
1.0	30.996282	0.166696	

Coded Radius	Uncoded Factor Values			
	T1	T2	T3	T4
0.0	121.500000	122.000000	121.000000	116.500000
0.1	121.535897	122.280959	121.400626	117.154966
0.2	121.568261	122.545673	121.779746	117.882850
0.3	121.597731	122.796768	122.141462	118.663505
0.4	121.624874	123.036712	122.489260	119.482562
0.5	121.650152	123.267591	122.825930	120.329946
0.6	121.673929	123.491091	123.153655	121.198577
0.7	121.696488	123.708551	123.474125	122.083425
0.8	121.718053	123.921028	123.788655	122.980863
0.9	121.738794	124.129362	124.098274	123.888232
1.0	121.758850	124.334218	124.403794	124.803548

Tabela 38- Análise de Ridge para Valores máximos de F_0 (grupo 2)

Estimated Ridge of Maximum Response for Variable F0				
	Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	
	0.0	14.163072	0.256217	
	0.1	16.093137	0.269525	
	0.2	18.223052	0.289291	
	0.3	20.553776	0.314049	
	0.4	23.086017	0.342484	
	0.5	25.820312	0.373625	
	0.6	28.757075	0.406870	
	0.7	31.896626	0.441928	
	0.8	35.239221	0.478758	
	0.9	38.785065	0.517502	
	1.0	42.534323	0.558433	
	Uncoded Factor Values			
Coded Radius	T1	T2	T3	T4
0.0	121.500000	122.500000	121.500000	117.500000
0.1	121.520530	122.827972	122.134679	118.122243
0.2	121.536774	123.155640	122.758981	118.769190
0.3	121.549741	123.483039	123.374633	119.435607
0.4	121.560151	123.810207	123.983035	120.117593
0.5	121.568531	124.137175	124.585322	120.812201
0.6	121.575273	124.463971	125.182417	121.517169
0.7	121.580677	124.790621	125.775073	122.230737
0.8	121.584972	125.117143	126.363910	122.951515
0.9	121.588339	125.443554	126.949439	123.678396
1.0	121.590923	125.769870	127.532087	124.410486

Fazendo-se a mesma análise para a retenção de tiamina, tem-se que também, para os mesmos grupos de dados, todos o termos (linear, quadrático e produto cruzado) são significativos, como se vê nas tabelas 39 (grupo 1) e 40 (grupo 2).

Tabela 39- Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 1)

Response Surface for Variable TIAM					
		Response Mean	70.778765		
		Root MSE	0.017498		
		R-Square	1.0000		
		Coef. of Variation	0.0247		
Regression	Degrees Of Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F
Linear	4	1101.108367	0.9850	899064	0.0000
Quadratic	4	15.929512	0.0143	13007	0.0000
Crossproduct	6	0.793990	0.0007	432.2	0.0000
Total Regress	14	1117.831869	1.0000	260777	0.0000
		Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	
Residual Total Error		66	0.020208	0.000306	
Parameter	Degrees of Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEPT	1	-450.924206	8.781876	-51.347	0.0000
T1	1	1.479262	0.092827	15.936	0.0000
T2	1	3.248134	0.168993	19.221	0.0000
T3	1	3.415625	0.210877	16.197	0.0000
T4	1	2.482343	0.137425	18.063	0.0000
T1*T1	1	-0.005851	0.000345	-16.966	0.0000
T2*T1	1	-0.005912	0.000228	-25.932	0.0000
T2*T2	1	-0.010833	0.000524	-20.675	0.0000
T3*T1	1	0.001486	0.000227	6.543	0.0000
T3*T2	1	-0.005248	0.000465	-11.292	0.0000

continua

Tabela 39– Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 1- continuação)

T3*T3	1	-0.010823	0.000798	-13.558	0.0000
T4*T1	1	0.001377	0.000129	10.717	0.0000
T4*T2	1	0.001040	0.000458	2.271	0.0264
T4*T3	1	-0.008367	0.000344	-24.329	0.0000
T4*T4	1	-0.009049	0.000304	-29.781	0.0000
Parameter Estimate from Coded Data					
		Parameter	Estimate		
		INTERCEPT	71.757578		
		T1	-1.132365		
		T2	-3.762546		
		T3	-3.827770		
		T4	-3.959849		
		T1*T1	-0.071674		
		T2*T1	-0.124149		
		T2*T2	-0.389971		
		T3*T1	0.031201		
		T3*T2	-0.188916		
		T3*T3	-0.389615		
		T4*T1	0.055438		
		T4*T2	0.071764		
		T4*T3	-0.577357		
		T4*T4	-1.196746		
Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	5	66.636062	13.327212	43527	0.0000
T2	5	182.905565	36.581113	119475	0.0000
T3	5	181.020010	36.204002	118244	0.0000
T4	5	313.669543	62.733909	204891	0.0000

Tabela 40– Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 2)

Response Surface for Variable TIAM						
Response Mean			70.225185			
Root MSE			0.120134			
R-Square			0.9995			
Coef. of Variation			0.1711			
Degrees of Freedom						
Regression	Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F	
Linear	4	1754.982564	0.9841	30401	0.0000	
Quadratic	4	26.434476	0.0148	457.9	0.0000	
Crossproduct	6	1.055857	0.0006	12.193	0.0000	
Total Regress	14	1782.472898	0.9995	8821.9	0.0000	
Degrees of Freedom						
Residual	Freedom	Sum of Squares	Mean Square			
Total Error	66	0.952524	0.014432			
Degrees of Freedom						
Parameter	Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T	
INTERCEPT	1	-282.132972	48.906657	-5.769	0.0000	
T1	1	0.432165	0.632213	0.684	0.4966	
T2	1	2.559634	0.412665	6.203	0.0000	
T3	1	3.179776	0.420334	7.565	0.0000	
T4	1	1.657401	0.294371	5.630	0.0000	
T1*T1	1	-0.004334	0.002427	-1.786	0.0787	
T2*T1	1	-0.002601	0.001464	-1.777	0.0802	
T2*T2	1	-0.010050	0.001436	-6.999	0.0000	
continues						

continua

Tabela 40– Análise pelo MSR para a retenção de tiamina (grupo 2- continuação)

T3*T1	1	0.002531	0.001431	1.769	0.0816
T3*T2	1	-0.005343	0.001814	-2.946	0.0044
T3*T3	1	-0.011141	0.001494	-7.456	0.0000
T4*T1	1	0.002665	0.000941	2.833	0.0061
T4*T2	1	0.001948	0.001534	1.270	0.2084
T4*T3	1	-0.006788	0.001115	-6.089	0.0000
T4*T4	1	-0.007484	0.000674	-11.096	0.0000

		Parameter	Estimate		
		from Coded	Data		
		INTERCEPT	70.745265		
		T1	-1.116700		
		T2	-4.791674		
		T3	-5.712704		
		T4	-4.543254		
		T1*T1	-0.053095		
		T2*T1	-0.068282		
		T2*T2	-0.565309		
		T3*T1	0.075291		
		T3*T2	-0.340614		
		T3*T3	-0.804943		
		T4*T1	0.116607		
		T4*T2	0.182657		
		T4*T3	-0.721192		
		T4*T4	-1.169323		

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	5	56.511861	11.302372	783.1	0.0000
T2	5	310.070888	62.014178	4296.9	0.0000
T3	5	314.620540	62.924108	4360.0	0.0000
T4	5	366.054160	73.210832	5072.7	0.0000

Pela análise canônica encontrada nas tabelas 41 e 42 observa-se que existe um ponto de máximo, em torno de 90% (grupo 1) e 97% (grupo 2) de retenção de tiamina, mas este encontra-se fora do intervalo de temperaturas trabalhadas e tem um valor de esterilização abaixo do requerido. As referidas temperaturas encontram-se em negrito nas tabelas 41 e 42.

Tabela 41 – Análise canônica para grupo 1

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)				
Critical Value				
Factor	Coded	Uncoded		
T1	-6.511554	98.709561		
T2	-2.981162	104.113030		
T3	-3.709406	98.743564		
T4	-0.999846	105.001765		
Predicted value at stationary point		90.131684		

Eigenvectors				
Eigenvalues	T1	T2	T3	T4
-0.056381	0.969406	-0.215077	0.117584	-0.012970
-0.240680	0.209175	0.486602	-0.804967	0.267382
-0.460728	0.125795	0.846700	0.495277	-0.148241
-1.290217	-0.025954	-0.007754	0.304800	0.952031

Stationary point is a maximum.				
--------------------------------	--	--	--	--

Tabela 42 – Análise canônica para grupo 2

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)					
Factor	Critical Value				
	Coded	Uncoded			
T1	-12.624046	77.315840			
T2	-3.015518	99.883613			
T3	-2.602693	99.377109			
T4	-2.005034	92.437080			
Predicted value at stationary point		97.007490			
Eigenvalues	Eigenvectors				
	T1	T2	T3	T4	
	-0.046739	0.995102	-0.078167	0.053599	0.028106
	-0.383093	0.078036	0.717902	-0.590654	0.360075
	-0.767990	0.032382	0.691631	0.609745	-0.385758
	-1.394850	-0.051328	0.012369	0.525800	0.848968
Stationary point is a maximum.					

O máximo encontrado por Ridge para a retenção de tiamina só tem valor até o raio codificado correspondente a 0,4 para ambos os grupos. Para os demais raios não se atinge a letalidade necessária de 12 minutos (tabelas 43 e 44).

Tabela 43- Análise de Ridge para Valores máximos de tiamina (grupo 1)

Estimated Ridge of Maximum Response for Variable TIAM					
	Coded Radius	Estimated Response	Standard Error		
	0.0	71.757578	0.005423		
	0.1	72.425297	0.006672		
	0.2	73.075576	0.008670		
	0.3	73.708728	0.011146		
	0.4	74.325071	0.013927		
	0.5	74.924916	0.016910		
	0.6	75.508574	0.020023		
	0.7	76.076352	0.023216		
	0.8	76.628554	0.026445		
	0.9	77.165475	0.029675		
	1.0	77.687408	0.032874		
	Coded Radius	Uncoded Factor Values			
	T1	T2	T3	T4	
	0.0	121.500000	122.000000	121.000000	116.500000
	0.1	121.440092	121.662195	120.659439	115.837824
	0.2	121.377487	121.316288	120.316796	115.197710
	0.3	121.312117	120.962510	119.972231	114.579920
	0.4	121.243918	120.601126	119.625909	113.984630
	0.5	121.172823	120.232436	119.278000	113.411936
	0.6	121.098765	119.856763	118.928676	112.861846
	0.7	121.021677	119.474461	118.578109	112.334290
	0.8	120.941487	119.085905	118.226472	111.829118
	0.9	120.858122	118.691488	117.873933	111.346107
	1.0	120.771504	118.291621	117.520656	110.884964

Tabela 44- Análise de Ridge para Valores máximos de tiamina (grupo 2)

Estimated Ridge of Maximum Response for Variable TIAM

Coded Radius	Estimated Response	Standard Error
0.0	70.745265	0.032505
0.1	71.614337	0.031657
0.2	72.461182	0.031869
0.3	73.285984	0.033228
0.4	74.088934	0.035713
0.5	74.870227	0.039213
0.6	75.630064	0.043584
0.7	76.368651	0.048686
0.8	77.086200	0.054409
0.9	77.782931	0.060667
1.0	78.459066	0.067406

Coded Radius	T1	Uncoded Factor Values T2	T3	T4
0.0	121.500000	122.500000	121.500000	117.500000
0.1	121.454211	122.087734	120.949747	116.860595
0.2	121.405544	121.667461	120.402466	116.232798
0.3	121.353837	121.239179	119.858467	115.616713
0.4	121.298917	120.802905	119.318071	115.012429
0.5	121.240600	120.358675	118.781612	114.420012
0.6	121.178689	119.906548	118.249441	113.839508
0.7	121.112973	119.446606	117.721919	113.270941
0.8	121.043226	118.978957	117.199423	112.714311
0.9	120.969208	118.503739	116.682341	112.169598
1.0	120.890662	118.021117	116.171074	111.636756

Assim, a maior retenção da tiamina é de cerca de 74,3% para o grupo 1 e 74,09% para o 2. Como no PTC a máxima retenção foi de 68,8% , o maior incremento de vitamina no alimento possível é de 5,5% utilizando-se PTV. Este pequeno aumento dificilmente justificaria a adoção de perfis variáveis de temperatura de aquecimento. Este resultado está de acordo com outros autores como BANGA *et alii* (1991), BHOWMIK & HAYAKAWA (1988), TEIXEIRA *et alii* (1975b) e SAGUY & KAREL (1979). Segundo TEIXEIRA *et alii* (1997a) o incremento na retenção da tiamina, aplicando este método, está fisicamente limitado pelas baixas taxas de transferência de calor impostas pelo mecanismo de condução de calor, e pelo tamanho e geometria da lata utilizada.

Dos experimentos simulados detalhados nas tabelas 31 e 32, anteriormente citadas, os experimentos 121 e 109 (grifados em vermelho nas respectivas tabelas) foram os que apresentaram uma maior retenção de tiamina, cerca de 72,8%. Os demais experimentos que apresentaram um teor de tiamina residual maior do que 72% encontram-se em amarelo, nas referidas tabelas.

A figura 28 apresenta um exemplo do perfil resultante que predominou entre os processamentos térmicos que apresentaram uma retenção de tiamina superior a 72%, no final dos 75 minutos, com F_0 maior do que 12 minutos. Encontra-se também representado o experimento 121 (ou 109) que foi aquele que apresentou uma retenção máxima entre os perfis simulados. Representou-se apenas a faixa

de temperatura compreendida entre 115 e 125°C para facilitar a visualização dos perfis.

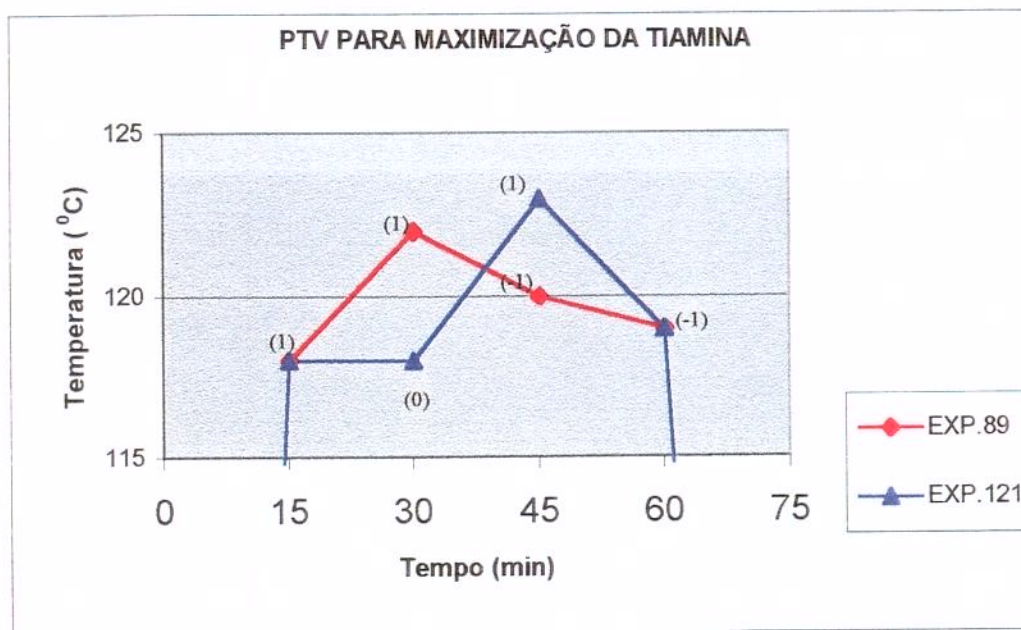


Figura 28- Gráfico dos PTV para maximização de tiamina para tempo fixo de processo de 75 minutos

Nota-se que o comportamento de cada fase variou entre os experimentos, mas analisando-se as condições que mais se repetiram nestes perfis tem-se uma rampa de subida inicial até a temperatura de 118°C (menor temperatura testada), seguida pela elevação de temperatura até ser atingida a maior temperatura do processo e a seguir inicia-se uma diminuição de temperatura, sendo que no final desta fase começa a etapa de resfriamento propriamente dito. Este perfil está de acordo com TEIXEIRA *et al.* (1975^b) e SAGUY & KAREL(1979).

Segundo FASTAG *et alii* (1996) para valores de letalidade pequenos, alguns dos processos não isotérmicos, em particular o perfil sinusoidal, resultaram em uma maior quantidade de tiamina para uma mesma letalidade.

6.5.2. Otimização da textura remanescente:

Este problema é o inverso do anterior, tendo por objetivo a minimização da textura final do produto, de forma a ter reduzida a sua textura. Analisando-se os dados das tabelas 31 e 32 pela Metodologia de Superfície de Resposta verifica-se que todos os termos são significativos (tabelas 45 e 46).

Tabela 45– Análise pelo MSR para a retenção de textura (grupo 1)

Coding Coefficients for the Independent Variables					
Factor	Subtracted off	Divided by			
T1	121.500000	3.500000			
T2	122.000000	6.000000			
T3	121.000000	6.000000			
T4	116.500000	11.500000			
Response Surface for Variable TEXT					
Response Mean		48.527284			
Root MSE		0.104681			
R-Square		0.9998			
Coef. of Variation		0.2157			
Degrees of Freedom					
Regression	Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F
Linear	4	4265.467304	0.9831	97313	0.0000
Quadratic	4	69.248809	0.0160	1579.9	0.0000
Crossproduct	6	3.424455	0.0008	52.084	0.0000
Total Regress	14	4338.140568	0.9998	28277	0.0000
Degrees of Freedom					
Residual	Freedom	Sum of Squares	Mean Square		
Total Error	66	0.723235	0.010958		
Degrees of Freedom					
Parameter	Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEPT	1	-110.885103	52.537009	-2.111	0.0386
T1	1	0.553753	0.555329	0.997	0.3223
T2	1	1.544159	1.010987	1.527	0.1314
T3	1	3.094984	1.261557	2.453	0.0168
T4	1	1.345421	0.822137	1.636	0.1065
T1*T1	1	-0.011631	0.002063	-5.638	0.0000
T2*T1	1	-0.006758	0.001364	-4.955	0.0000
T2*T2	1	-0.018161	0.003134	-5.794	0.0000
T3*T1	1	0.013460	0.001358	9.909	0.0000
T3*T2	1	0.002353	0.002780	0.846	0.4005
T3*T3	1	-0.021489	0.004775	-4.500	0.0000
T4*T1	1	0.007613	0.000769	9.901	0.0000
T4*T2	1	0.018374	0.002739	6.707	0.0000
T4*T3	1	-0.009789	0.002058	-4.757	0.0000
T4*T4	1	-0.017119	0.001818	-9.417	0.0000
Parameter Estimate from Coded Data					
Parameter		Data			
INTERCEPT		50.389673			
T1		-2.035539			
T2		-7.697988			
T3		-7.940395			
T4		-7.604220			
T1*T1		-0.142485			
T2*T1		-0.141909			
T2*T2		-0.653802			
T3*T1		0.282652			
T3*T2		0.084698			
T3*T3		-0.773611			
T4*T1		0.306419			
T4*T2		1.267782			
T4*T3		-0.675415			
T4*T4		-2.264022			
Degrees of Freedom					
Factor	Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	5	209.837681	41.967536	3829.8	0.0000
T2	5	794.058984	158.811797	14493	0.0000
T3	5	757.123776	151.424755	13819	0.0000
T4	5	1061.615459	212.323092	19376	0.0000

Tabela 46– Análise pelo MSR para a retenção de textura (grupo 2)

Coding Coefficients for the Independent Variables					
	Factor	Subtracted off	Divided by		
	T1	121.500000	3.500000		
	T2	122.500000	7.500000		
	T3	121.500000	8.500000		
	T4	117.500000	12.500000		
Response Surface for Variable TEXT					
Response Mean			47.420741		
Root MSE			0.252672		
R-Square			0.9994		
Coef. of Variation			0.5328		
Degrees of Freedom					
Regression	Freedom	Type I Sum of Squares	R-Square	F-Ratio	Prob > F
Linear	4	6824.909852	0.9821	26725	0.0000
Quadratic	4	104.609531	0.0151	409.6	0.0000
Crossproduct	6	15.874927	0.0023	41.443	0.0000
Total Regress	14	6945.394310	0.9994	7770.6	0.0000
Degrees of Freedom					
Residual	Freedom	Sum of Squares	Mean Square		
Total Error	66	4.213645	0.063843		
Degrees of Freedom					
Parameter	Freedom	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEPT	1	-108.200299	102.862949	-1.052	0.2967
T1	1	1.355581	1.329703	1.019	0.3117
T2	1	0.625374	0.867938	0.721	0.4737
T3	1	3.830402	0.884068	4.333	0.0001
T4	1	0.654314	0.619135	1.057	0.2944
T1*T1	1	-0.011664	0.005104	-2.285	0.0255
T2*T1	1	-0.008238	0.003079	-2.675	0.0094
T2*T2	1	-0.014004	0.003020	-4.637	0.0000
T3*T1	1	0.007809	0.003010	2.595	0.0117
T3*T2	1	0.001519	0.003815	0.398	0.6917
T3*T3	1	-0.021935	0.003143	-6.980	0.0000
T4*T1	1	0.008173	0.001979	4.130	0.0001
T4*T2	1	0.020029	0.003226	6.210	0.0000
T4*T3	1	-0.008444	0.002345	-3.601	0.0006
T4*T4	1	-0.015977	0.001419	-11.263	0.0000
Parameter Estimate from Coded Data					
Parameter		Data			
INTERCEPT		48.384027			
T1		-2.025288			
T2		-9.512704			
T3		-11.535223			
T4		-8.494894			
T1*T1		-0.142878			
T2*T1		-0.216249			
T2*T2		-0.787697			
T3*T1		0.232318			
T3*T2		0.096858			
T3*T3		-1.584817			
T4*T1		0.357583			
T4*T2		1.877751			
T4*T3		-0.897159			
T4*T4		-2.496431			
Degrees of Freedom					
Factor	Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob > F
T1	5	179.538350	35.907670	562.4	0.0000
T2	5	1164.880359	232.976072	3649.2	0.0000
T3	5	1274.761724	254.952345	3993.4	0.0000
T4	5	1252.506709	250.501342	3923.7	0.0000

A análise canônica (tabelas 47 e 48) mostra que, a exemplo da tiamina, a temperatura da fase 4 parece ser a mais influente por apresentar um maior autovalor. Já com relação ao ponto de inflexão, para os dois grupos, este é um ponto de máximo.

Tabela 47 – Análise canônica para grupo 1

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)					
Factor	Critical Value				
	Coded	Uncoded			
T1	-13.387085	74.645202			
T2	-8.840884	68.954696			
T3	-6.260105	83.439371			
T4	-4.126821	69.041560			
Predicted value at stationary point		138.587624			
Eigenvalues	Eigenvectors				
	T1	T2	T3	T4	
	-0.105435	0.975524	-0.100566	0.195336	0.009147
	-0.423171	0.126804	0.907401	-0.182802	0.356549
	-0.743931	-0.161363	0.259289	0.944878	-0.118055
-2.561383	-0.078970	-0.315086	0.188767	0.926743	
Stationary point is a maximum.					

Tabela 48 – Análise canônica para grupo 2

Canonical Analysis of Response Surface (based on coded data)				
Critical Value				
Factor	Coded		Uncoded	
T1	-7.743178		94.398877	
T2	-13.141805		23.936465	
T3	-2.708680		98.476224	
T4	-6.711711		33.603618	
Predicted value at stationary point			162.862406	
Eigenvectors				
Eigenvalues	T1	T2	T3	T4
-0.117417	0.985227	-0.154846	0.073142	-0.000858
-0.361762	0.147660	0.886769	-0.106668	0.424804
-1.475116	-0.035445	0.224131	0.949396	-0.217157
-3.057528	-0.079170	-0.373400	0.286217	0.878854
Stationary point is a maximum.				

No caso da textura, o que se deseja é diminuí-la de forma que se obtenha no final, um produto macio, de consistência adequada ao paladar do consumidor. Assim, fez-se uma estimativa de mínimos por Ridge. Os resultados estão nas tabelas 49 e 50.

Para o grupo 1, a menor textura correspondeu a uma textura residual de 35,8% enquanto que para o grupo 2 esta foi 29,7%. Utilizando-se o PTC o menor valor corresponde a 28,9%, resultando em uma diferença de 0,8% a favor do PTC. Dos experimentos testados, o experimento 180 (grifado em azul) da tabela 28 foi o que apresentou menor textura remanescente: 24,9%. Os demais experimentos com valores menores do que 30% estão grifados em verde, nas tabelas 27 e 28.

É interessante observar que os menores valores de textura estão associados aos processamentos térmicos mais severos, podendo inclusive resultar em uma textura desagradável (esponjosa), e que além disto, implicaria em um menor valor de tiamina residual. Torna-se importante então, estabelecer um limite de "eating-soft". Adotou-se, na falta de um dado da literatura obtido em condições semelhantes às empregadas no trabalho, o valor de 3,5 kg no WB, que segundo LYON & LYON (1990) corresponde à carne de peito assada (*m. Pectoralis major*) de aves moderadamente tenra. Tomando-se o valor de 11kg (GRISWOLD, 1972) como sendo a força mecânica inicial necessária para o corte do *m. semitendinosus*, uma textura final de cerca de 68,2% da inicial foi requerida. Assim, todos os experimentos que levaram a uma maior retenção de tiamina, estavam dentro do limite de textura aceitável.

Tabela 49- Análise de Ridge para Valores mínimos de textura (grupo 1)

Estimated Ridge of Minimum Response for Variable TEXT				
	Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	
	0.0	50.389673	0.032445	
	0.1	49.022684	0.030840	
	0.2	47.636280	0.034158	
	0.3	46.229822	0.039813	
	0.4	44.802630	0.045723	
	0.5	43.353982	0.050721	
	0.6	41.883114	0.054164	
	0.7	40.389223	0.055680	
	0.8	38.871465	0.055096	
	0.9	37.328960	0.052488	
	1.0	35.760794	0.048420	
Coded Radius	Uncoded Factor Values			
	T1	T2	T3	T4
0.0	121.500000	122.000000	121.000000	116.500000
0.1	121.551198	122.335443	121.351325	117.153766
0.2	121.599802	122.660864	121.703187	117.827235
0.3	121.645779	122.975631	122.055280	118.521221
0.4	121.689093	123.279103	122.407266	119.236486
0.5	121.729714	123.570638	122.758783	119.973719
0.6	121.767614	123.849602	123.109439	120.733521
0.7	121.802772	124.115384	123.458821	121.516379
0.8	121.835174	124.367400	123.806494	122.322649
0.9	121.864813	124.605115	124.152013	123.152538
1.0	121.891692	124.828052	124.494922	124.006086

Tabela 50- Análise de Ridge para Valores mínimos de textura (grupo 2)

Estimated Ridge of Minimum Response for Variable TEXT

	Coded Radius	Estimated Response	Standard Error
	0.0	48.384027	0.068365
	0.1	46.639689	0.072104
	0.2	44.869301	0.077409
	0.3	43.072211	0.083954
	0.4	41.247748	0.091475
	0.5	39.395219	0.099778
	0.6	37.513909	0.108734
	0.7	35.603085	0.118270
	0.8	33.661993	0.128355
	0.9	31.689861	0.139000
	1.0	29.685898	0.150249

Coded Radius	Uncoded Factor Values			
	T1	T2	T3	T4
0.0	121.500000	122.500000	121.500000	117.500000
0.1	121.539974	122.905501	122.070016	118.118617
0.2	121.578004	123.297626	122.647278	118.748435
0.3	121.614073	123.675920	123.231358	119.390170
0.4	121.648161	124.039937	123.821791	120.044532
0.5	121.680253	124.389241	124.418076	120.712226
0.6	121.710336	124.723408	125.019672	121.393940
0.7	121.738401	125.042036	125.626009	122.090339
0.8	121.764442	125.344742	126.236480	122.802052
0.9	121.788455	125.631174	126.850449	123.529667
1.0	121.810443	125.901014	127.467255	124.273718

Na figura 29 tem-se o perfil que mais se repetiu entre os experimentos simulados que apresentaram uma textura remanescente de até 30% da inicial.

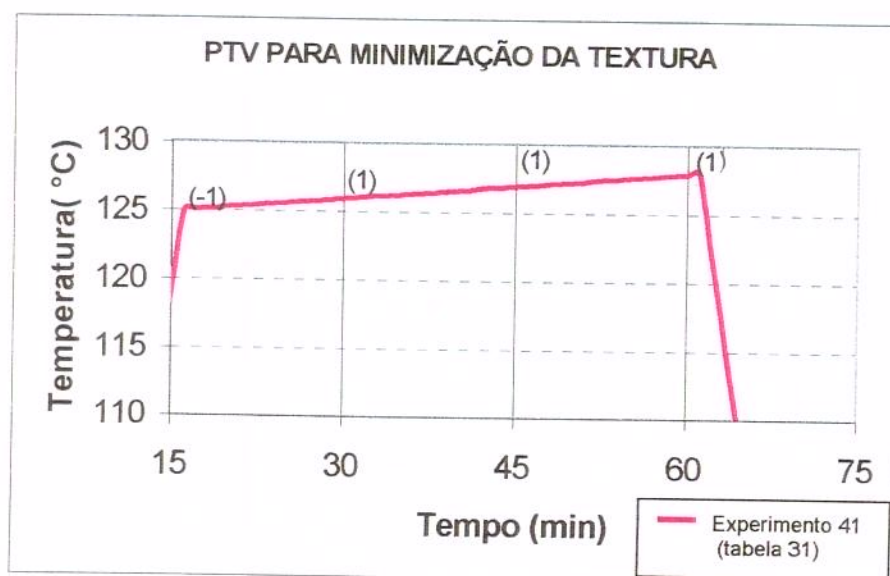


Figura 29 – Gráfico do PTV para redução máxima da textura

Existem diferenças de comportamento do perfil ótimo dos vários experimentos. Analisando-se o que se verifica com maior frequência tem-se: uma fase de aquecimento inicial até 125°C (maior temperatura empregada nas simulações), as três fases seguintes são de aquecimento, seguido de resfriamento na etapa final. Isto já era esperado, uma vez que quanto maior a intensidade do tratamento térmico, maior é o grau do amolecimento obtido.

6.5.3. Minimização do tempo de processo requerido:

Conservando-se no mínimo os mesmos níveis dos fatores nutricionais e de qualidade encontrados para o processo a temperatura constante (PTC) ótimo, buscou-se através do uso dos PTV, uma minimização do tempo de processo requerido.

Na tabela 51 tem-se um resumo dos processos térmicos simulados.

Tabela 51 – Simulações com PTV, mantendo-se F_0 aquecimento = 12 minutos, $\alpha = 2,56 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$, tempo total de processo variável

Exp.	F_{total} (min)	tempo total (min)	T_{final} (°C)	Tiamina res. (%)	Textura res. (%)	tempo/Temp. $F_{\text{Dac}}=12 \text{ min}$ (min/°C)	F_0 final do aque- cimento (min)
oalm1az	27,379	68	58,304	64,156	33,028	47/123,8	13,515
oalm1cz	20,962	68	60,649	66,086	37,455	48/122,19	12,014
oalm2az	33,34	63	58,724	62,395	28,748	42/125,24	12,627
oalm2bz	27,677	64	58,007	63,925	32,271	43/124,99	13,112
oban1az	24,89	95,10	60,81	64,95	37,39	63/122,35	12,99
oban2az	24,18	95,10	60,42	68,23	40,95	63/121,13	13,38
oban3az	26,20	99,10	60,83	64,38	36,71	66/122,16	12,48
oban4az	17,11	136,10	61,00	65,86	44,82	105,1/119,67	12,04
oban5az	29,61	89,10	60,03	64,17	34,50	55/123,03	13,21
oban6az	26,43	83,10	60,79	64,79	35,35	51/123,31	12,34
oalm2agz	24,15	76,10	60,45	65,79	35,82	44/123,4	12,66
oalm2adz	22,41	64,00	60,41	66,46	36,77	44/123,26	12,12
oalm2aez	27,36	65,00	58,71	64,03	32,45	45/124,44	13,61
oalm2cdz	24,55	64,00	58,09	64,83	33,98	44/123,94	13,27
oexp31jz	14,75	62,00	60,06	70,63	42,46	45/120,76	12,67
oexp31jcz	17,52	64,00	59,65	67,68	39,07	45/121,45	12,07
oexp31jdz	18,51	65,00	59,49	67,15	38,36	45/121,45	12,07
melhor	17,13	66,00	58,12	67,66	39,60	46/120,94	12,23
ridge45	16,40	99,10	108,12	69,42	46,63	63/118,97	12,14
ridge46	15,13	99,10	107,63	70,13	48,06	65/118,24	12,14
ridge47	14,06	99,10	107,22	70,76	49,33	66/117,56	12,14
ridge48	13,13	98,10	106,81	71,36	50,52	68/116,18	12,14
ridge49	12,07	98,10	106,37	72,06	51,96	74/108,28	12,14
5X	30,28	125,10	60,93	63,57	34,71	58/122,21	12,16
5D	22,06	90,10	60,54	67,06	39,09	58/122,21	12,16
6X	37,77	122,10	60,99	62,24	31,22	55/123,68	12,19
6D	26,39	87,10	60,73	66,03	35,83	55/123,68	12,19
7X	24,26	123,10	60,96	64,77	36,56	56/121,07	12,08
7D	18,71	88,10	60,16	68,13	40,58	56/121,07	12,08
8X	44,57	119,10	61,00	60,33	27,35	52/124,40	13,01
8D	30,51	84,10	60,90	64,24	31,94	52/124,40	13,01
9X	45,10	121,10	60,98	60,24	27,72	54/123,76	12,18
9D	28,50	86,10	60,97	64,79	33,48	54/123,76	12,18
18X	53,20	122,10	60,99	58,79	25,22	54/124,15	12,31
18D	30,43	87,10	60,15	64,49	32,44	54/124,15	12,31
37X	32,65	124,10	60,96	62,77	33,43	58/122,36	13,05

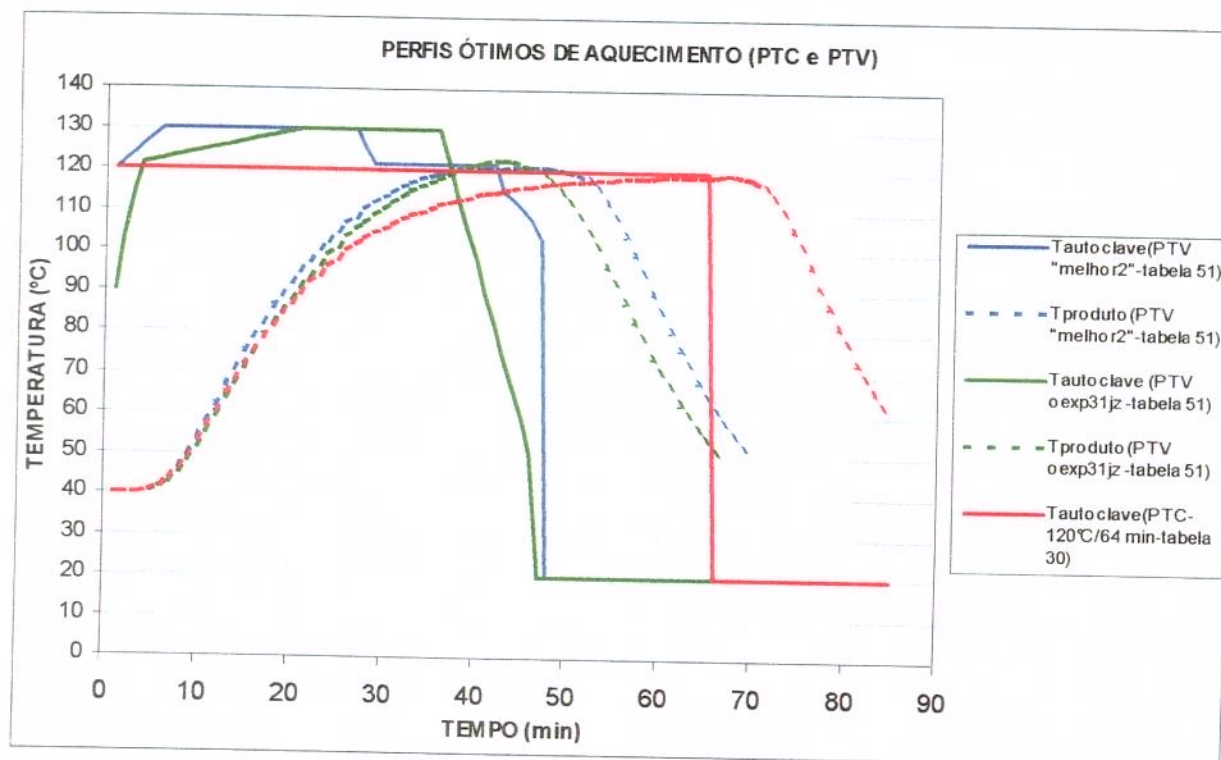
continua

Tabela 51 – Simulações com PTV, mantendo-se F_0 aquecimento = 12 minutos, $\alpha = 2,56 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$, tempo total de processo variável (Continuação)

37D	23,22	90,10	60,55	66,62	38,38	58/122,36	13,05
38X	21,26	121,10	60,93	67,48	41,07	57/121,62	12,02
38D	18,55	88,10	60,79	69,34	43,08	57/121,62	12,02
40X	22,37	120,10	60,94	67,06	39,99	56/121,95	12,04
40D	19,31	87,10	60,90	68,98	42,07	56/121,95	12,04
41X	41,68	122,10	61,00	60,69	29,23	56/123,35	13,56
41D	27,28	88,10	60,80	65,24	35,10	56/123,35	13,56
57X	46,96	121,10	60,94	60,10	27,14	54/123,85	12,74
57D	28,73	86,10	60,93	65,19	33,70	54/123,85	12,74
64X	32,65	124,10	60,96	62,77	33,43	58/122,36	13,05
64D	23,22	90,10	60,55	66,62	38,38	58/122,36	13,05
67X	20,67	120,10	60,94	67,77	41,25	57/121,57	13,03
67D	18,86	88,10	60,57	69,22	42,68	57/121,57	13,03
68X	41,68	122,10	61,00	60,69	29,23	56/123,35	13,56
68D	27,28	88,10	60,80	65,24	35,10	56/123,35	13,56

Legenda: ■ PTV com menor tempo de processo, com $F_0 = 12$ minutos
■ PTV com o segundo menor tempo de processo, com $F_0 = 12$ minutos

O valor de referência neste caso, é 84,1 minutos, que correspondeu a máxima retenção de tiamina (67,7%) no final do processamento a 120°C. A textura tinha de ser também no mínimo igual a 68,2% em função do limite de "eating-soft" descrito no item anterior. O objetivo foi encontrar, para este mesmo nível de retenção, um menor tempo de processo com o uso de perfis de aquecimento variáveis. Analisando-se as simulações verificou-se que para as combinações de temperaturas contidas na figura 30, consegue-se com um tempo total de processo de 62 minutos, uma retenção de 70,6% de tiamina e 42,5% de textura. Isto significa uma redução do tempo de processo em 26,28%, com a vantagem de se ter ainda um incremento na retenção de tiamina de 4,28%.



O melhor processo encontra-se grifado em vermelho na tabela 51, e o segundo melhor, em amarelo, na mesma tabela.

Aplicando-se o método sugerido por ALMONACID-MERINO *et al.* (1993), para a redução no tempo de processo de 84,1 para 62 minutos, obteve-se um aumento da ordem de 20% na capacidade de enlatamento da planta. Este valor é bastante similar ao encontrado para a mesma faixa de Z, com manutenção da segurança microbiológica e das qualidades organolépticas e nutricionais. Tomou-se um tempo básico de 30 minutos para carga e descarga da autoclave por batelada. Este aumento foi bastante significativo do ponto de vista prático, reforçando as vantagens do uso dos PTV.

As figuras 31 e 32 mostram a variação da tiamina e texturas remanescentes, com o tempo, para F_0 de aquecimento de 12 minutos. Fica claro, nesta situação, a vantagem do uso dos PTV sobre os PTC.

BANGA *et al.* (1991) encontraram resultados semelhantes. No caso de purê de carne de porco a retenção de tiamina aumentou em aproximadamente 5% ($D_{121} = 10716$ s ou 178,6 min; $Z = 25-26^\circ\text{C}$) utilizando PTV em relação ao PTC, e para purê de ervilha o acréscimo foi de apenas 4,4% ($D_{121} = 9600$ s ou 160 min; $Z = 25-26^\circ\text{C}$), o que torna o método convencional mais atrativo. O gráfico (figura 31) que relaciona o teor de tiamina residual para os diferentes tempos de processo, à temperatura constante e variável, apresentou um comportamento semelhante ao encontrado por BANGA *et al.* (1991), com os maiores valores correspondentes ao PTV. Já para o caso da textura, talvez pelo valor do Z (19°C) empregado ser menor, houve benefícios para os tempos maiores quando se utilizou o PTV, uma vez que o objetivo é reduzir a textura (figura 32). FASTAG *et al.* (1996) ressaltaram que em termos de retenção global de nutrientes o uso de diferentes regimes de aquecimento só é significativo para latas pequenas e altos valores de letalidade

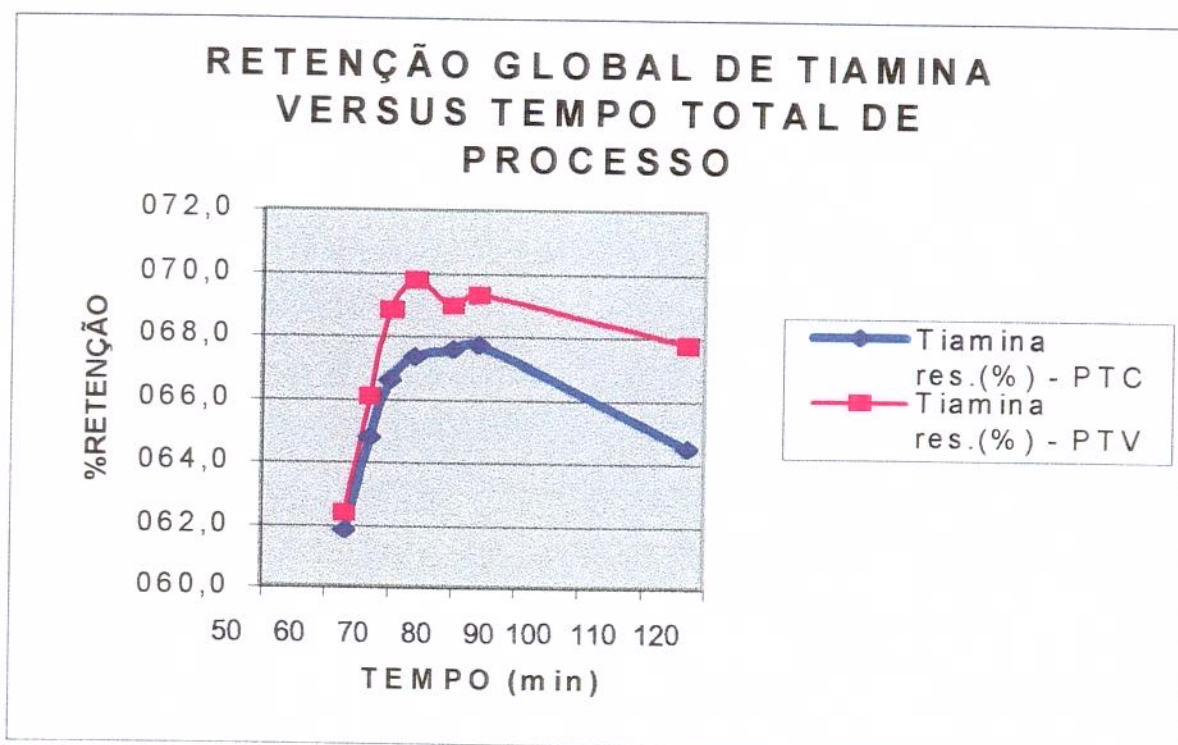


Figura 31 – Retenção Global de tiamina versus tempo total de processo, para F_0 do aquecimento = 12 minutos

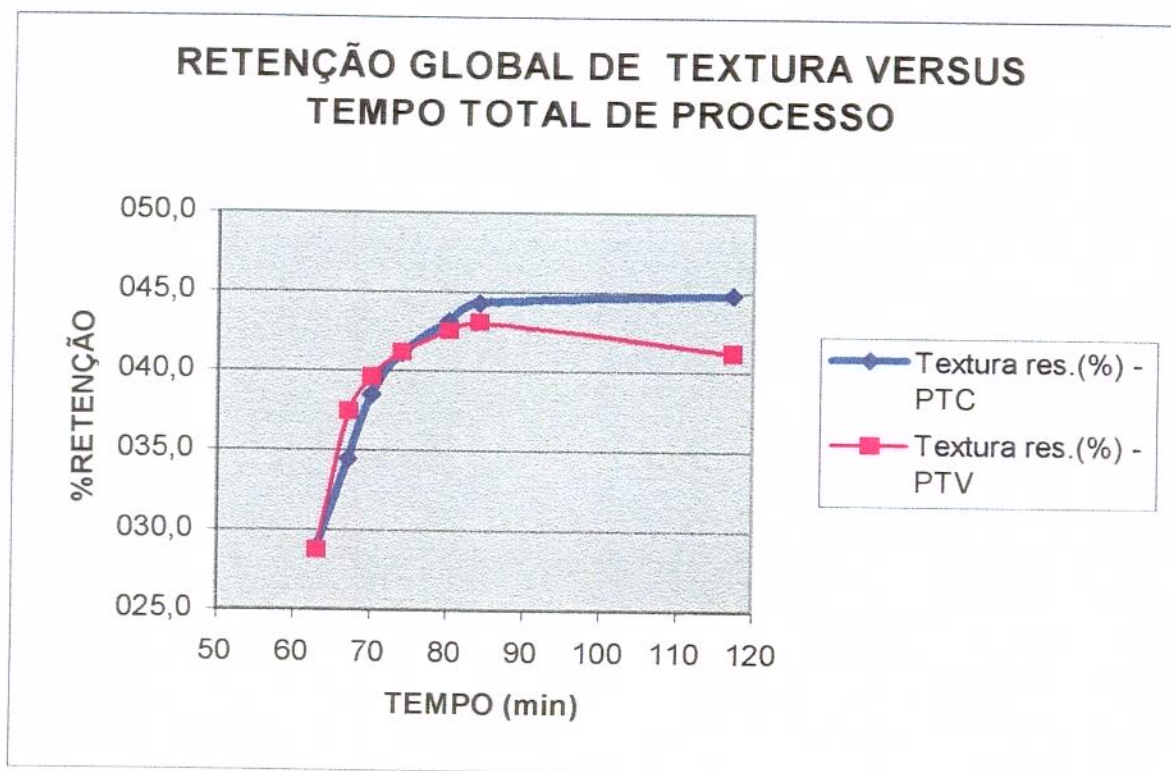


Figura 32 – Retenção Global de textura versus tempo total de processo, para F_0 do aquecimento = 12 minutos

6.6. Verificação experimental:

6.6.1. Caracterização do alimento enlatado após os processamentos térmicos:

6.6.1.1. Variáveis pós-processo:

Na tabela 53 e 54 temos o valores médios obtidos conforme item 5.7.

Tabela 53 - Variáveis pós-processo:

LATA	pH		ESPAÇO LIVRE MÉDIO(mm)		SÓL:LÍQ			Δ%(*)
	SÓLIDO	LÍQUIDO	SÓL.	LÍQ.	SÓLIDO (kg)	LÍQUIDO (kg)	RELAÇÃO(p/p) (%)	
T2	6,02	5,98	19,9	18,8	1,2748	1,9893	64,08	2,91
T3	6,36	6,29	17,3	23,2	1,2847	1,9798	64,89	1,68
T4	5,82	5,77	17,9	23,7	1,2698	1,9952	63,64	3,57
T5	6,07	6,05	21,9	21,6	1,2648	1,9547	64,70	1,97
T7	5,92	5,86	17,6	24,4	1,2697	1,9698	64,46	2,33
T8	5,74	5,70	18,0	24,2	1,2598	1,9948	63,15	4,31
MÉDIA	5,99	5,94	18,77	22,65	1,2706	1,9806	64,16	2,79
D.P.	0,20	0,20	1,63	1,95	0,0079	0,0146	0,61	

Δ%(*) Variação em relação ao teor de sólidos programado de 66%

D.P. - Desvio Padrão

SÓL.- Espaço livre medido a partir da superfície do sólido que se projeta para fora do nível de líquido

O peso das latas foi determinado antes e após o processamento, sendo então calculada a diferença entre tais medidas (tabela 54).

Tabela 54 – Peso das latas antes e depois do processo

LATA	PESO (kg)		VARIAÇÃO (kg)
	ANTES	DEPOIS	
T2	3,52	3,51	-0,01
T3	3,51	3,50	-0,01
T4	3,50	3,51	0,01
T5	3,47	3,48	0,01
T7	3,48	3,47	-0,01
T8	3,51	3,52	0,01
2	3,49	3,50	0,01
4	3,43	3,44	0,01
6	3,47	3,49	0,02
7	3,47	3,48	0,01
8	3,42	3,43	0,01
9	3,45	3,46	0,01
10	3,47	3,48	0,01
11	3,43	3,42	-0,01
12	3,50	3,51	0,01
13	3,48	3,50	0,02

continua

LATA	PESO (kg)		VARIAÇÃO (kg)
	ANTES	DEPOIS	
15	3,51	3,52	0,01
16	3,48	3,49	0,01
17	3,19	3,20	0,01
18	3,49	3,50	0,01
19	3,51	3,53	0,02
20	3,51	3,50	-0,01
21	3,49	3,50	0,01
22	3,52	3,51	-0,01
23	3,52	3,51	-0,01
24	3,52	3,51	-0,01
25	3,48	3,47	-0,01
26	3,52	3,51	-0,01
27	3,50	3,50	0,00
28	3,47	3,47	0,00
MÉDIA	3,48	3,48	
D.P.	0,06	0,06	

D.P. - Desvio Padrão

A diferença entre tais pesos está dentro dos limites aceitáveis uma vez que a balança utilizada tinha uma precisão de $\pm 5g$.

6.6.2. Caracterização dos processamentos térmicos:

6.6.2.1. Verificação da Esterilidade Comercial:

Nenhuma das latas apresentaram abaulamento ou acidificação do seu conteúdo. Logo, todos os tratamentos térmicos aplicados foram efetivos quanto à garantia de segurança microbiológica.

6.6.2.2. Cálculo dos parâmetros de processamento térmico:

Esta caracterização foi feita da forma detalhada no item 5.9.1. e seu resumo está na tabela 55.

Tabela 55– Parâmetros relativos ao processamento térmico em autoclave ALLPAX

Exp.	Condição	Lata	f_h exp (min)	j_h exp	Difus. Térm. (m^2/s) $\times 10^8$		F_0 (min)		
					Calc. a partir do f_h Exp.	Simulação	Exp.	Sim.	C.V. (%)
1	PTC/rotação	T5	12,57	1,95	8,33	8,33	14,03	15,52	-10,59
1	PTC/rotação	T8	14,65	1,04	7,15	7,15	14,79	14,65	0,97
Média							14,41	15,08	-4,66
2	PTV/sem rotação	T3	21,03	1,76	4,98	4,98	14,62	15,74	-7,66
2	PTV/sem rotação	T4	25,64	2,09	4,08	4,08	10,94	11,70	-6,95
Média							12,78	13,72	7,36
3	PTC/ sem rotação	T2	8,32	1,62	12,58	14,50	26,09	25,66	1,65
3	PTC/ sem rotação	T7	12,45	2,53	7,78	7,78	5,56	11,18	-101,079

*valor utilizado nas simulações para ajuste perfeito entre as curvas experimentais e simuladas

Os dados de penetração de calor de todos os experimentos encontram-se no apêndice 9 e as curvas de letalidade correspondentes estão no apêndice 10.

Para comparação com os valores de F_0 obtidos com o CAN-CALC, a partir dos dados de penetração de calor de cada um dos experimentos, empregou-se o programa FPEXP (MASSAGUER, 1983) que calcula F_0 pelo Método Geral e tem sido largamente utilizado, com uma grande precisão nos resultados (tabela 56).

Tabela 56-Comparação entre os valores de F_0 calculados utilizando-se os programas CAN-CALC e FPEXP, a partir dos dados de penetração de calor obtidos nos ensaios realizados na ALLPAX

Experi- mento	Lata	Condição	F_0 (min)		
			CAN-CALC	FPEXP	C.V.* (%)
1	T5	PTC/rotação	14,03	13,97	0,43
1	T8	PTC/rotação	14,79	14,58	1,45
2	T3	PTV/sem rotação	14,62	14,44	1,20
2	T4	PTV/sem rotação	10,94	10,79	1,37
3	T2	PTC/ sem rotação	26,09	25,64	1,73
3	T7	PTC/ sem rotação	5,56	5,60	-0,76

Observa-se que os resultados estão muito próximos entre si, o que assegura a precisão dos valores de F_0 obtidos pelo uso do CAN-CALC.

O experimento 2, com perfis de temperatura de aquecimento variável foi planejado com base em simulações efetuadas anteriormente de forma a resultar em um valor de esterilização superior a 12 minutos. Como o programa CAN-CALC superestima o valor de esterilização obteve-se na prática uma lata (T4 - tabela 56) com um F_0 menor do que o requerido, mas como o teste de esterilização comercial (item 6.6.2.2.) mostrou a efetividade do tratamento térmico aplicado, não se repetiu o experimento.

No experimento 3, à temperatura constante e sem agitação, a lata com o termopar T7 apresentou discrepâncias de resultados com valor de esterilização 21,31% menor do que a lata com termopar T2 do mesmo experimento, e uma diferença enorme em relação ao valor obtido com o CAN-CALC. Esta diferença foi tão grande que pode ter sido oriunda de um erro de medida do termopar, embora ROBERTSON & MILLER (1984) também tenham encontrado diferenças significativas na letalidade da fase de aquecimento entre latas submetidas a um mesmo processamento térmico, com variações na faixa de 13 a 26% do valor médio.

A fase de resfriamento dos experimentos sem agitação, tanto com PTV como com PTC, mostraram uma discrepância acentuada entre a curva de história de temperatura do produto real e a simulada. Mesmo tentando-se alterar o valor da difusividade térmica efetiva do resfriamento, não se verificou uma maior coerência entre os resultados. Como CRISTIANINI (1998) verificou que nesta autoclave ALLPAX o resfriamento é crítico, devido à baixa percentagem de mistura de água quente com a fria, atribuiu-se a diferença existente ao uso de coeficiente de transferência de calor infinito. A hipótese de considerar este coeficiente de transferência de calor infinito na superfície da lata é válido para a maioria dos

processos durante a fase de aquecimento, embora isto não seja normalmente verdadeiro durante o resfriamento quando os coeficientes de transferência de calor são muito menores.

Nota-se que a maior diferença entre os valores de esterilização experimentais e os simulados refere-se ao experimento com agitação. Mesmo neste caso, foi menor do que o citado na literatura (BICHER *et alii* 1995). O valor de esterilização experimental foi menor do que o simulado na maioria dos casos, conforme já foi colocado anteriormente, o que torna necessário o uso cauteloso de programa de simulação.

Por outro lado, analisando-se a variação entre latas de um mesmo experimento, observou-se que o experimento com temperatura de aquecimento variável foi o que apresentou uma maior variação. Isto pode ser devido a problemas de distribuição de calor dentro da autoclave. Este tipo de operação torna mais visível a falta de homogeneidade

Em qualquer tempo, o erro da temperatura da autoclave foi bem pequeno. Mas segundo FASTAG *et alii* (1996) mesmo uma precisão de 1°C (1,8°F) pode não ser suficiente para aquisição da temperatura do produto. Um erro na temperatura de 0,1 a 1°C (0,18 a 1,8°F) pode resultar em um erro na letalidade acumulada de 2,3 a 26%.

Os experimentos realizados estão representados graficamente abaixo (figuras 33 – 37), mostrando tanto as curvas de história de temperatura reais como as simuladas.

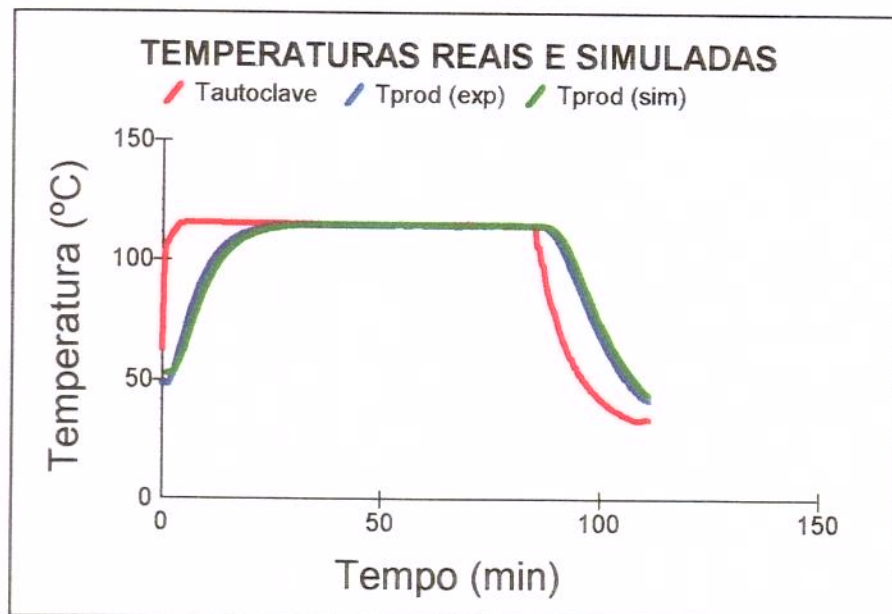


Figura 33 – Gráfico do experimento 1(PTC, com agitação – lata T5)

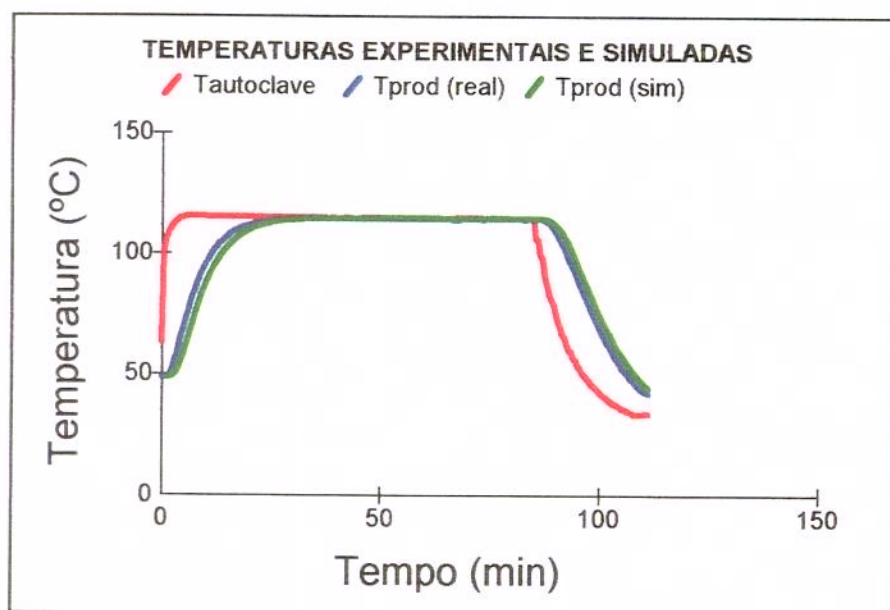


Figura 34 – Gráfico do experimento 1(PTC, com agitação – lata T8)

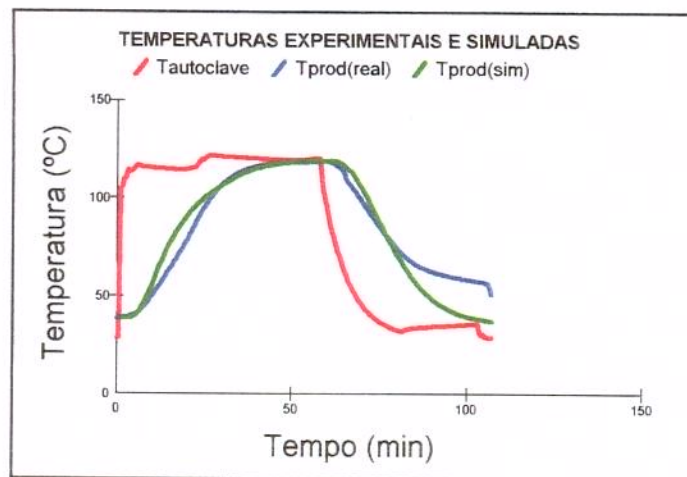


Figura 35 – Experimento 2 (PTV, sem agitação – lata T3)

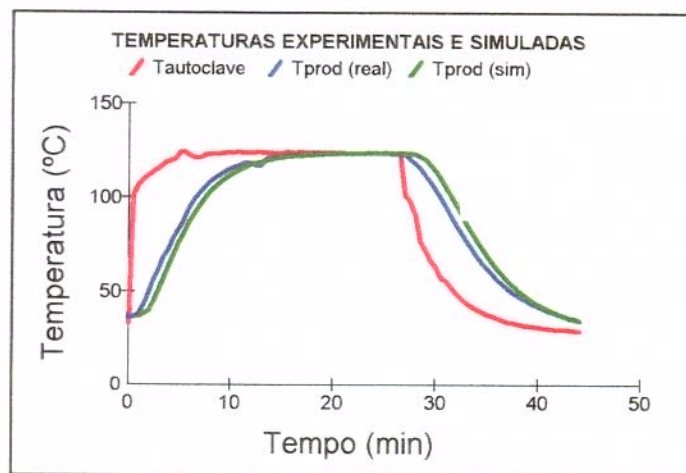


Figura 36 – Experimento 2 (PTV, sem agitação – lata T4)

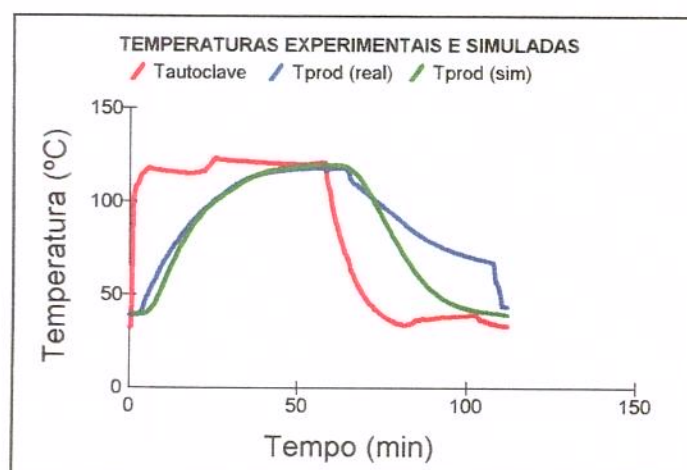


Figura 37 – Experimento 3 (PTC, sem agitação – lata T2)

Nas figuras 38 e 39 tem-se uma comparação entre os valores experimentais e simulados para os diferentes processamentos térmicos

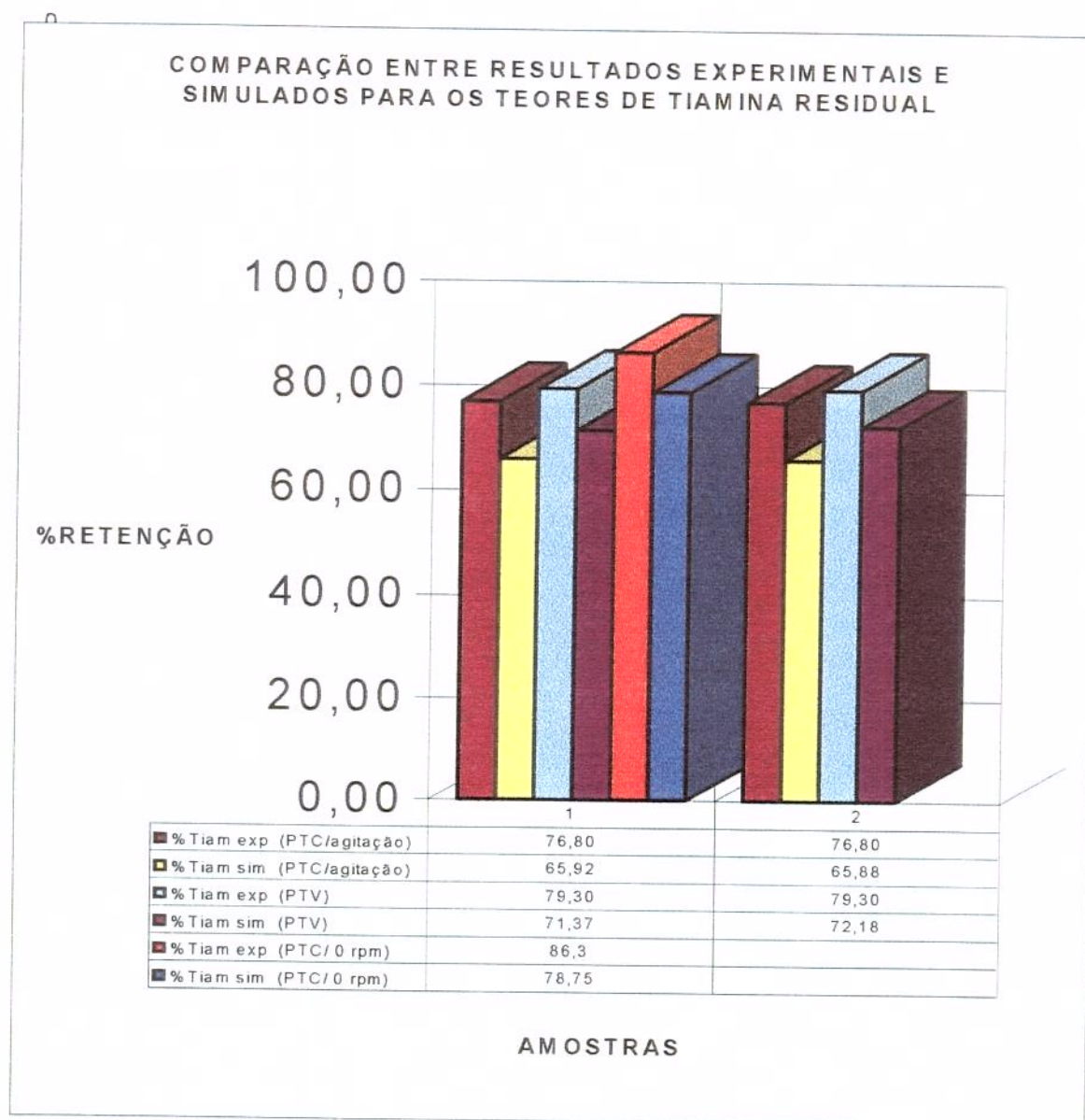


Figura 38 – Comparação entre os teores de tiamina residual para os diferentes experimentos

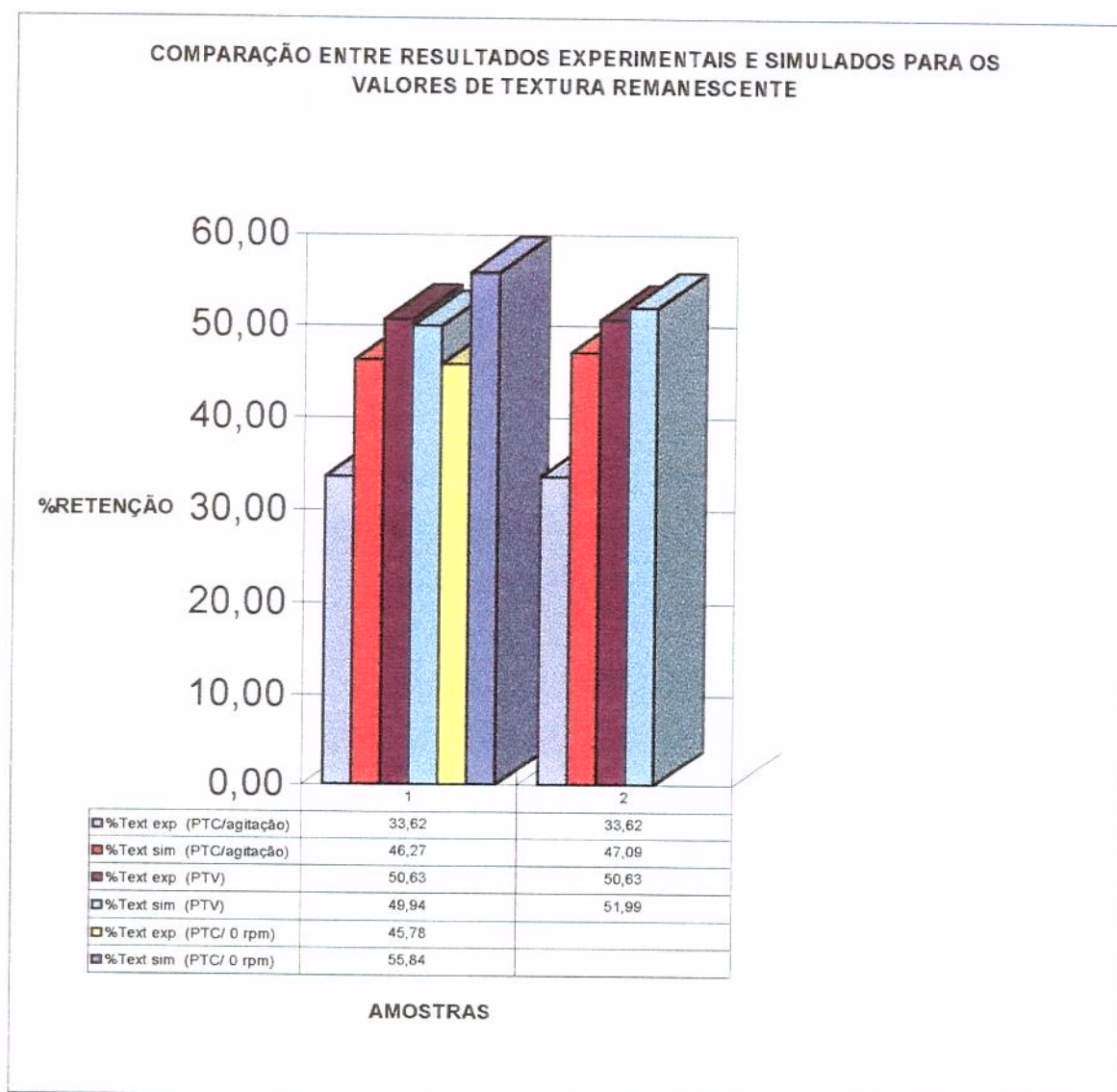


Figura 39 – Comparação entre os valores de textura residual para os diferentes experimentos

6.6.2.3. Análise de tiamina:

Na tabela 57 foram resumidos os dados referentes à retenção de tiamina experimental

Tabela 57 - Teor de tiamina experimental

Experimento	TIAMINA(mg/100g)			
	Amostra	Amostra	MEDIA	MEDIA FINAL
Amostra sem processamento	0,65	0,69	0,67	0,65
	0,57	0,61	0,59	
	0,66	0,7	0,68	
PTC com agitação	0,42	0,48	0,45	0,50
	0,49	0,53	0,51	
	0,56	0,5	0,53	
PTV/sem agitação	0,42	0,46	0,44	0,51
	0,57	0,57	0,57	
	0,51	0,55	0,53	
PTC/sem agitação	0,53	0,59	0,56	0,56
	0,47	0,51	0,49	
	0,63	0,62	0,63	

Com relação à retenção de tiamina, os valores simulados (figuras 38 e 39) deram menores do que os reais, com um coeficiente de variação médio de 11,2%, o que é razoável, se considerarmos o fato de que os dados cinéticos foram tomados da literatura. Na tabela 58 vê-se uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os simulados a partir da curva de história térmica dos diversos tratamentos térmicos.

Tabela 58 - Teor de tiamina experimental x simulado

Experimento	%RETENÇÃO		
	Experimental	Simulada	C.V.(%)
PTC com agitação	76,80	65,92	14,17
	76,80	65,88	14,22
PTV/sem agitação	79,38	71,37	10
	79,38	72,18	8,98
PTC/sem agitação	86,34	78,75	8,75
Media	79,74	70,82	11,22
Desvio Padrão	3,91	5,33	

6.6.2.4. Análise de textura:

A diferença entre os valores experimentais e os preditos foram muito grandes (figuras 38 e 39). Pode ser que exista um desvio da cinética assumida com relação tanto a ordem da reação como da energia de ativação. O experimento com agitação foi onde apareceram as maiores discrepâncias entre os valores reais

e os simulados. Isto pode ter sido causado pela ação mecânica da agitação sobre o processo de amolecimento, uma vez que os valores simulados foram sempre maiores do que os esperados. Na simulação, apenas a cinética da degradação pelo calor foi levada em conta e no item 6.3.3.2. se verificou a existência de uma dependência da textura com a velocidade de rotação. Os dados cinéticos retirados da literatura foram obtidos empregando-se condições estáticas (sem agitação).

Na tabela 59 tem-se os valores de textura determinados experimentalmente e na 60 uma comparação entre os valores experimentais e simulados a partir das curvas de penetração de calor.

GRESSONI Jr. (1998) ao determinar a cinética de degradação térmica de textura de carne em molho tinto, verificou que os gráficos de força máxima aplicada versus o tempo de aquecimento, não apresentaram um comportamento linear em todo o campo de temperaturas e tempos estudados. Foi observado uma “cauda” na porção final de todos os gráficos (tempos maiores), independente da temperatura de aquecimento. No processo de aquecimento, e em consequência do amaciamento da carne, ocorre a desnaturação das proteínas miofibrilares que compõem o músculo.

Igualmente aos resultados obtidos por GRESSONI Jr. (1998) observou-se uma insolubilização bastante elevada destas proteínas miofibrilares, o que acabou gerando liberação de água no músculo, propiciando um aumento bastante elevado na força para ruptura dos cubos.

Tabela 59 - Análise de textura experimental

ANÁLISE DE COMPRESSÃO			ANÁLISE DE RUPTURA		
Experimentos	Força (g)	Média	Amostras	Força (g)	Média (g)
Amostra sem processamento			Amostra sem processamento	7607,9 10289,5 7910,6	8602,67
PTC com agitação	3383,6 4424,7 5808 6426 3763,1	4761,08	PTC com agitação	3183,2 4112,1 2094,9 2178	2892,05
PTV/sem agitação	19050,1 9376 5515,9 10152,7	11023,68	PTV/sem agitação	5809,3 5367,6 2728,8 3518,1	4355,95
PTC/sem agitação	4978,6 4918,2 9202,8 4415,5	5878,78	PTC/sem agitação	5857,5 2750,2 3208,2	3938,63

GRISWOLD (1972) citou o valor de 11kg como sendo a força mecânica necessária para o corte do *m. semitendinosus*. Como no trabalho este valor não chegou a 9,0 kg vê-se que a matéria-prima utilizada era macia. No caso da análise da força compressão não foi possível a obtenção de informações referentes ao tempo zero (padrão), pois nas várias tentativas feitas a força requerida era maior do que a máxima capaz de ser aplicada pelo equipamento.

Tabela 60 - Valores de textura experimental x simulado

Amostras	%Remanescente		
	Experimental	Simulada	C.V.(%)
PTC com agitação	33,62	46,27	-37,63
	33,62	47,09	-40,06
PTV/sem agitação	50,63	49,94	1,36
	50,63	51,99	-2,69
PTC/sem agitação	45,78	55,84	-21,97
Média	42,86	50,23	-20,20
Desvio Padrão	8,66	3,88	

O coeficiente de variação médio entre os valores de textura remanescente experimentais e simulados chegou a cerca de 20%. Isto deixa claro a existência de uma cinética de degradação térmica diferente da adotada, pois os dados de literatura assumem cinética de primeira ordem e foram obtidos em condições estacionárias. Além disto, LEPETIT & CULIOLI(1994) mostram que a natureza anisotrópica e composta da carne torna difícil analisar seu comportamento. Variações locais na distribuição do tecido conectivo e comprimento do sarcômero que existem dentro de um mesmo músculo, induzem a uma larga variabilidade nas propriedades mecânicas. Muitos investigadores têm encontrado consideráveis variações na força de cisalhamento entre músculos e dentro de um mesmo músculo (GRISWOLD, 1972).

MACKLICH & DRAUDT (1963) encontraram diferenças relativamente grandes nos padrões da força de cisalhamento versus tempo de aquecimento para *m. semitendinosus* de diferentes animais, atribuídas a diferenças biológicas indefinidas. SHARRAH *et alii*, (1965) também encontraram grande variação nos valores obtidos com o WB, embora as notas atribuídas na análise sensorial variaram apenas de 5,1 a 6,4 para o *semimembranosus* e 6,3 a 8,7 para o *Longissimus dorsi*.

MATHEVON *et alii*, (1995) colocam que existem controvérsias em relação ao efeito da temperatura de cozimento sobre as propriedades da carne. Encontraram que carne cozida a baixas temperaturas tinha a menor resistência

mecânica, sendo considerada mais tenra, embora outros autores tenham chegado a resultado oposto. Nos experimentos realizados verificou-se a mesma tendência descrita por MATHEVON *et alii*, (1995), pois o experimento a 115°C foi o que resultou em uma menor textura. Diferenças no conteúdo e na estabilidade térmica do colágeno, estado de maturação dos músculos, velocidade de aquecimento e preferências individuais podem explicar as diferenças.

Conforme MACHLIK & DRAUDT (1963), no intervalo entre 80-90°C, a ruptura do colágeno e o endurecimento se completam em poucos minutos, durante o aquecimento. Nestas temperaturas altas, o valor da força de cisalhamento geralmente decresce em uma velocidade considerável durante o aquecimento.

Na tabela 61 tem-se uma comparação entre os diferentes valores obtidos tanto para um mesmo experimento, como para as mesmas análises em experimentos diferentes.

Tabela 61 – Parâmetros estatísticos para comparação entre os diferentes resultados experimentais

Parâmetro	Valor (%)
C.V. MÉDIO F ₀	-4.31
C.V. MÉDIO TIAMINA	11.22
C.V. MÉDIO TEXTURA	-20.20
C.V. MÉDIO EXP1(PTC com agitação)	-6.39
C.V. MÉDIO EXP2(PTV sem agitação)	0.51
C.V. MÉDIO EXP3(PTC sem agitação)	-3.52

C.V. – Coeficiente de Variação

Observa-se que a maior variabilidade está associada a comparação entre os valores experimentais e os simulados da textura remanescente, e ao experimento com PTC, com agitação.

Estas simulações não levaram em consideração a dependência das propriedades do alimento com a temperatura. Segundo FASTAG *et alii*, (1996) todo o alimento deve ser considerado como um produto com difusividade térmica variável, uma vez que a difusividade térmica da água sozinha aumenta 12,4% no intervalo de 60 a 120°C (140 a 248 °F). A diferença no perfil de aquecimento da autoclave afeta a difusividade térmica e portanto a retenção da tiamina. Pode ser valioso, então, o desenvolvimento de um modelo com difusividade variável para simular a retenção de nutrientes e validar resultados experimentais. Um conhecimento das mudanças das propriedades físicas com os processos de aquecimento e resfriamento é necessário para implementar as simulações. Além disto, a hipótese de coeficiente de transferência de calor infinito na lata não foi aceitável

durante o resfriamento, quando se usou água sem circulação. Estes parâmetros também foram assumidos constantes durante a desaeração, embora a presença de ar alterasse significativamente as propriedades físicas. Discrepâncias entre as letalidades integradas obtidas por simulação e experimentação podem ser devido a isto. Também é possível que, apesar dos cuidados tomados, algum grau de encolhimento tenha ocorrido, o que pode ter acarretado diferenças entre as temperaturas medidas e simuladas no centro dos cubos de carne.

Por fim, a determinação de um perfil que otimize tanto a retenção de nutrientes como a eficiência energética e outros fatores de qualidade, pode ser bastante valioso.

Uma das possíveis desvantagens para implementação prática destes PTV é a necessidade de um controle preciso da temperatura para se alcançar o máximo de retenção e ao mesmo tempo alcançar o valor de esterilização correto no centro do alimento. Pequenas diferenças na temperatura dentro da autoclave podem levar a um grande variabilidade no valor de F_0 . Contudo, segundo DATTA *et alii*, (1986), ALMONACID-MERINO *et alii*, (1993) e ALONSO *et alii*, (1993) com o advento dos computadores, o controle "on-line" de processos está ficando cada vez mais comum, uniformizando a qualidade do produto, ao mesmo tempo em que minimiza o trabalho de empregados, erro humano, e perda de energia.

CONCLUSÕES

O produto utilizado neste trabalho foi cubos de carne imersos em seu caldo, que se aquece por condução e convecção. Em razão de não ter sido verificada variação no valor de F_0 com a posição do termopar dentro da lata, trabalhou-se com um modelo de transferência de calor condutivo para um único cubo de carne, e extrapolou-se este resultado para todo o conteúdo da lata.

Este modelo foi empregado nas simulações, utilizando o programa CAN-CALC, para cálculo da tiamina residual e da textura remanescente, bem como para determinação do valor de esterilização. Analisando-se os dados obtidos em autoclave estacionária com perfil constante de aquecimento e autoclave agitada, também com perfil constante de temperatura, o modelo calculou valores de esterilização simulados próximos dos obtidos experimentalmente, com correlações de 95 e 94%, respectivamente.

Em todas as situações os valores de esterilização simulados foram maiores do que os experimentais, sendo portanto recomendado o uso da simulação, para este produto, de forma cuidadosa. Como observou-se uma relação linear entre F_0 experimental e F_0 simulado, poderia se fazer inicialmente uma série de experimentos para se determinar a correlação existente entre estes valores e a partir daí trabalhar-se-ia apenas com a simulação.

A partir dos resultados discutidos nos ensaios com cubos de carne em seu próprio caldo, processados em diferentes condições, depreendeu-se que:

- 1) Um aumento na velocidade de rotação de 0 para 10 rpm, para uma mesma concentração de sólidos, foi suficiente para reduzir o tempo de processo em 22,8%;
- 2) O uso de perfil de temperatura de aquecimento variável (PTV) mostrou-se capaz de reduzir ainda mais o tempo de processo: cerca de 26,3%, significando uma aumento da ordem de 20% na capacidade de enlatamento de uma indústria (vantagem econômica);
- 3) As simulações mostraram ser possível aumentar em 5,8% a retenção de tiamina e se reduzir em 2,5% a textura remanescente, em relação à máxima retenção possível do processo com temperatura de aquecimento constante, dentro das condições de tempo e temperatura utilizadas;

- 4) O PTV trouxe maiores vantagens do que o PTC do ponto de vista de economia de tempo de processo, o que implicou em menor consumo de energia e aumento da produtividade, embora os benefícios relativos a uma maior retenção de nutrientes e fatores de qualidade não fossem muito grandes;
- 5) A implementação prática destes PTV necessita de um controle preciso da temperatura para se alcançar o máximo de retenção e ao mesmo tempo alcançar o valor de esterilização correto no centro do alimento;
- 6) No caso dos experimentos de verificação, os valores simulados em processo agitado com perfil de aquecimento constante, foram os que apresentaram maior variação em relação ao experimental, com um coeficiente de variação médio de -6,39%;
- 7) Considerando-se todos os experimentos de verificação simultaneamente, a diferença entre os valores reais e os simulados de textura foram os que apresentaram o maior coeficiente de variação médio (20%), enquanto que para a tiamina foi de aproximadamente 11% e para o valor de esterilização de -4,5%;
- 8) Dentre os fatores de qualidades analisados experimentalmente, a textura foi o que apresentou maior erro devido a variabilidade inerente a própria matéria - prima e a desvios da cinética de degradação térmica adotada, principalmente no caso da agitação, onde a ação mecânica da rotação provocou um amolecimento maior do que o esperado, o que também ficou comprovado na análise pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base neste trabalho observou-se que seria de interesse a continuidade das pesquisas com cubos de carne em seu caldo visando:

- ◆ Determinação da cinética de degradação térmica da tiamina e textura, em carne enlatada e processada de forma agitada;
- ◆ Desenvolvimento de um modelo que assuma um coeficiente de transferência de calor finito entre a embalagem do alimento e o meio de aquecimento, principalmente no que se refere a etapa de resfriamento;
- ◆ Elaboração de um modelo com difusividade térmica variável para simular a retenção de nutrientes e validar os resultados experimentais;
- ◆ Estabelecer uma correlação precisa entre F_0 experimental e simulado, de forma a se eliminar a necessidade de verificação experimental dos resultados, o que implica em economia de tempo e redução de custos;
- ◆ Determinar os valores dos parâmetros de controle da autoclave usada para processamento com perfis de temperatura de aquecimento variável, para permitir a reprodução na prática, dos PTV selecionados;
- ◆ Testar outros métodos alternativos para otimização da retenção de nutrientes e de redução de tempo de processo, como por exemplo, a aplicação de microondas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISHIMA, T. & NAKAI, S. Centroid Mapping Optimization: A New Efficient Optimization for Food Research and Processing. J.Food Sci., **51**(5):1297-1300,1310.1986.
- ALMONACID-MERINO,S.F.; SIMPSON,R. & TORRES, J.^a Time-Variable Retort Temperature Profiles for cylindrical cans: batch process time, energy consumption, and quality retention model. J.Food Process Eng., **16**:271-287, 1993.
- ALONSO, A.A.; PEREZ-MARTIN, R.I.; SHUKLA, N.V. & DESHPANDE, P.B. On Line Quality Control of Non-linear Batch Systems: Application to Thermal processing of canned foods. J. Food Eng., **19**: 275-289, 1993.
- ARTEAGA,G.E., VAZQUEZ-ARTEAGA,M.C. & NAKAI,S. Dynamic Optimization of the Heat Treatment of Milk. Food Research International, **27**: 77-82, 1994.
- BAILEY, AJ. Recent Advances in the Chemistry of Meat. The Royal Society of Chemistry. London, 1984.
- BALABAN,M. CAN-CALC v. 4.0 Serial #: 1006. University of Florida, 1997.
- BALL, C.O. & OLSON, F.C.W. Sterilization in Food Technology. New York. McGraw Hill Book. 1957. 653p.
- BANGA,J.R.; ALONSO,A.A.; GALLARDO,J.M. & PEREZ-MARTIN,R.I. Mathematical Modelling and Simulation of the Thermal Processing of Anisotropic and Non-homogeneous Conduction-heated Canned Foods: Application to Canned Tuna. J. Food Eng., **18**: 369-387,1993.
- BANGA,J.R.; ALONSO,A.A.; GALLARDO,J.M. & PEREZ-MARTIN,R.I. Computer Aided Design and Optimization of Sterilization of Canned Tuna. In:INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 6th.- Developments in food engineering- Part II.1994, Japão. Proceedings. Glasgow: Blackie Academic &Professional, 1994^a. p.721-723.
- BANGA,J.R.; PEREZ-MARTIN,R.I.; GALLARDO,J.M. & CASARES,J.J. Optimization of the Thermal Processing of Conduction-Heated Canned Foods: Study of Several Objective Functions. J. Food Eng., **14**: 25-51, 1991.

- BANGA, J.R.; PEREZ-MARTIN, R.I. & SINGH, R.P. ICRS/DS: A Computer Package for the Optimization of Batch Processes and its applications in food processing. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 6th.- Developments in food engineering- Part II. 1994, Japão. Proceedings. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994^b. p.730-732.
- BERRY Jr., M.R. Prediction of Come-up Time Correction Factors for Batch-Type Agitating and Still Retorts and the influence on Thermal Process Calculation. J.FoodSci. **48** :1293-1299-.1983.
- BERRY, B.W. & ABRAHAM, H.C. Sensory, Shear Force and Cooking Properties of Commercially processed ground Beef Patties. Food Quality and Preference, **7**(1):55-59, 1996.
- BERRY Jr., M.R. & BRADSHAW, J.G. Heating characteristics of Condensed Cream of Celery Soup in Steritort: Heat Penetration and Spore Count Reduction. J.FoodSci. **45**: 869-874, 1980.
- BERRY Jr., M.R. & BRADSHAW, J.G. Heat Penetration for Sliced Mushrooms in Brine Processed in still and agitating retorts with comparison to Spore Count Reduction. J.FoodSci. **47**:1698-1704, 1982.
- BERRY Jr., M.R. & DICKERSON Jr., R.W. Heating characteristics of whole kernel corn processed in a Steritort. J.FoodSci. **46**:889-895, 1981.
- BERRY Jr., M.R. & KOHNHORST, L. Heating Characteristics of Homogeneous Milk-based Formulas in Cans Processed in Agitating Retort. J.FoodSci. **50**:209-253, 1985.
- BERRY Jr., M.R. ; SAVAGE, R.A. & PFLUG, I.J. Heating Characteristics of Cream-Style Corn processed in a Steritort: Effects of Headspace, Reel Speed and Consistency. J.FoodSci. **44**:831-835, 1979.
- BERTOLA, N.C., BEVILACQUA, A.E. & ZARITZKY, N.E. Heat Treatment effect on texture changes and thermal denaturation of proteins in beef muscle. J.Food Proces. Pres. **18**:31-46, 1994.
- BHOWMIK, S.R. & HAYAKAWA, K.I. Quality retention and steam consumption of selected thermal processes. Lebensm. Technol. **21**(1):13-19, 1988.
- BICHIER, J.G.; TEIXEIRA, A.A, BALABAN, M.º & HEYLIGER, T.L. Thermal Process Simulation of Canned Foods under mechanical agitation. J.Food Proces. Eng. **18**:17-40, 1995.
- BOUTON, P.E. & HARRIS, P.V. The Effects of Cooking Temperature and Time

- on some Mechanical Properties of Meat. J.Food Sci.**37**:140-144,1972^a.
- BOUTON, P.E.& HARRIS,P.V. A Comparison of some objective Methods used to assess Meat Tenderness. J.Food Sci.**37**:218-221,1972^b.
- BOUTON, P.E.; HARRIS,P.V. Factors affecting Tensile and Warner-Bratzler Shear Values of Raw and Cooked Meat. J. Text. Stud. **9**: 395-413, 1978.
- BOUTON, P.E.; HARRIS,P.V. & HATCLIF, F.D. Effect of Cooking Temperature on the Shear Properties of Meat. J.Food Sci.**46**:1082-1087,1981.
- BOUTON, P.E.; HARRIS,P.V. & RATCLIFF,D. Changes in the Mechanical Properties of Veal Muscles produced by Miofibrillar Contraction State, Cooking Temperature and Cooking Time. J.Food Sci.**39**:869,1974.
- BOUTON, P.E.; HARRIS,P.V.& SHORTHOSE, W.R. Dimensional Changes in Meat during Cooking. J. Text. Stud. **7**: 179, 1976.
- BRAMBLETT, V.D.; HOSTETLER, R.L.; VAIL, G.E. & DRAUDT, H.N. Qualities of beef as affected by cooking at very low temperatures for long periods of times. Food Technol.,**13**:707-711, 1959.
- BURFOOT,D. & JAMES, S.J. The Effect of Spatial Variations of Heat Transfer Coefficient on Meat Processing Times. J.Food Eng.**7**:41-61, 1988.
- BURFOOT,D. & SELF,K.P. Prediction of heating times for cubes of beef during water cooking. Int. J.Food Sci. Technol., **23**:247-257, 1988.
- CALIFANO, AN & ZARATZKY, N.E. Heat Transfer in Irregularly shaped solids. J.Food Process Eng.**16**:159-171, 1993.
- CAMARGO, L.M. Uso de um sistema indicador biológico na avaliação do valor de esterilização aplicado a purê de cenoura processado em retorta rotativa. Tese de Mestrado defendida na Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 1995.
- CRISTIANINI, M. Estudo da distribuição de temperaturas durante o processo de esterilização de atum (*katsuwonus pelamis*) em bolsa flexível. Tese de doutorado defendida na Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1998.
- CULIOLI, J. Le Chauffage de la Viande incidences sur la Dénaturation des Protéines et la Texture. Viandes Prod. Carnés **15**(5):159-164, 1994.
- DATTA, AK.; TEIXEIRA, AA & MANSON, J.E. Computer-Based Retort Control Logic for on-line Correction of Process Deviations. J.Food Sci.

51(2):480-483, 1986.

DATTA, AK. Error Estimates for Approximate Kinetic Parameters Used in Food Literature. J.Food Eng. **18**:181-199, 1993.

DAVEY, C. L. Cold Shortening and Cooking Changes in Beef. . J. Sci. Food Agric. **26**:761-767, 1975.

DAVEY, C.L. & GILBERT, K.V. Temperature -dependent Cooking Toughness in Beef. . J. Sci. Food Agric. **25**:931-938, 1974.

EISNER, M. Introduction into the Technique and Technology of Rotary Sterilization. 2ed. Private Authors's edition. Milwaukee, Wisconsin, EUA. 195p. 1988.

EVANS, L.B. Optimization theory and its application in food processing. Food Technol., **36**(7):88-96, 1982.

FASTAG, J. KOIDE, H. & RIZVI, S.S.H. Variable Control of a Batch Retort and Process Simulation for Optimization Studies. J.Food Process Eng. **19**:1-14, 1996.

FELICIOTTI, E. & ESSELEN, W. Destruction Rates of Thiamine in Pureed Meats and Vegetables. Food Technol., **11**:77-84, 1957.

FELLOWS, P. Food Processing Technology. Ellis Horwood, Chichester, England. 472p. 1988.

FINDLAY, C.J.; STANLEY, D.W. & GULLETT, E.A. Thermomechanical properties of beef muscle. Meat Sci., **16**:57-70, 1986.

GIRARD, J.P. & VALIN, C. Tecnología de la carne y de los productos cárnicos. ed. Acribia, S.A., Zaragoza, España. 1991. 132p.

GRESSONI JR, I. Cinética de Destruição térmica de carne em molho tinto. Relatório I - Bolsa de Iniciação Científica - Fapesp 97/07625-1. Laboratório. de Termobacteriologia - FEA/Unicamp, 1998.

GRISWOLD, R.M. Estudo Experimental dos Alimentos. Edgard Blücher, Ed da Universidade de São Paulo. 469p., 1972.

HÄGG, m. & KUMPULAINEN, J. Thiamine and riboflavin contents in finnish pig, heifer and cow livers and in pork loin. **J. Food Compos. Anal.**, Barking, v.7, p94-101, 1994.

HALLSTRÖM, B.; SKJÖLDEBRAND, C. & TRÄGÅRDH, C. Heat Transfer and

- Food Products. Elsevier Applied Sci., London, England, 1988. 257p.
- HAMM, R. Change of Muscle Proteins during heating of Meat. In: *Physical, Chemical and Biological Changes in Food caused by Thermal Processing*, (T. Høyem and O. Kvålø, eds.), pp. 101-134. Applied Sci. Publ., London, 1977.
- HOLDSWORTH, S.D. Optimization of Thermal Processing – A Review. . J.Food Eng.**4**:89-116, 1985.
- HOLTZ, E. & SKJÖLDEBRAND, C. Simulation of the Temperature of a Meat Loaf during the Cooking Process. J.Food Eng.**5**:109-121, 1986.
- JONES, A.T.; PFLUG, I.J. & BLANCHETT, R. Effect of Fill Weight on the F-Value delivered to two Styles of Green Beans Processed in a Sterilmatic Retort. J. Food Sci. **45**:217-220, 1980.
- JONES, R.C.; DRANSFIELD, E. & CROSLAND, A.R. Sensory Characteristics of British Sausages: Relationships with Composition and Mechanical Properties. J. Sci. Food Agric.**48**: 63-85, 1989.
- KING, N.L. & JONES, P.N. Analysing Warner-Bratzler Curves. J. Texture Studies, **14**:283-301, 1983.
- LAACKONEN E.; WELLINGTON, G.H. & SHERBON, J.W. Low temperature long time heating of bovine muscle. J.Food Sci.**35**:175-183, 1970.
- LARICK, D.K. & TURNER, B.E. Aseptic Processing of Beef Particulates: Flavor Development/Stability and Texture. J.Food Sci. **57**(5):1046-1050, 1992.
- LEE, E. The influence of pH, water activity, and reducing sugars on kinetics of thiamine breakdown in model systems and ground pork. Dissertation-Abstracts-International, -B. **49**(9):3525:Order no. DA8825413, 1989.
- LEPETIT, J. & CULIOLI, J. Mechanical Properties of Meat. Meat Sci. **36**: 203-237, 1994.
- LUND, D.B. Design of Thermal Processes for Maximizing Nutrient Retention. Food Technol.**31**(2):71-78, 1977.
- LUND, D.B. Applications of optimization in heat processing. Food Technol.**36**(7):97-100. 1982.
- LYON, C.E. & LYON, B.G. The relationship of Objective Shear Values and Sensory Tests to Changes in Tenderness of Broiler Breast Meat. Poultry Sci.**69**:1420-1427, 1990.

- MACHLIK, S.S. & DRAUDT, H.N. The effect of heating time and temperature on the shear of beef semitendinosus muscle. J.Food Sci., **28**:711-718, 1963.
- MAESMANS, G. HENDRICKX, M.; DeCORDT, S; FRANSIS, A & TOBBACK,P. Fluid-to-Particle Heat Transfer Coefficient determination of Heterogeneous Foods: A Review. J.Food Processing Pres., **16**:29-69, 1992.
- MANSON,J.E.; ZAHRADNIK,J.W. & STUMBO, C.R. Evaluation of Lethality and Nutrient Retention of Conducting-heating Foods in Rectangular Containers. Food Technol., **24**:1297, 1970.
- MARTENS, H.; STABURSVIK, E. & MARTENS, M. Texture and Colour Changes in Meat during Cooking related to Thermal Denaturation of Muscle Proteins. . J. Texture Studies, **13**:291-309, 1982.
- MARSHALL, N.; WOOD,L. & PATTON, M.B. Cooking Choice Grade Top Beef Roasts. Am. Dietetic Assoc., **36**:341, 1960.
- MASSAGUER, P. Influence of Random Variation of Process parameters on the Variation of Thermal Process Lethality for Conducting-heating Food. Tese de doutoramento. Universidade de Rutgers. New Jersey. 1983.
- MATHEVON,E.; MIOCHE,L.;BROWN,W.E. & CULIOLI,J. Texture Analysis of Beef Cooked at Various Temperatures by Mechanical Measurements, Sensory Assesments and Electromyography. J. Texture Studies, **26**:175-192, 1995.
- MATZ, S.A. Food Texture. The AVI Publishing Co., Inc. Connecticut, EUA. 1962. 200p.
- MULLEY,E.; STUMBO,C. & HUNTING,W. Kinetics of Thiamine Degradation by Heat. A new method for studying reaction rates in model systems and food products at high temperatures. J.Food Sci., **40** (5): 985-988, 1975.
- NADKARNI,M.M. & HATTON, T.A. Optimal nutrient retention during the thermal processing of conduction-heated canned foods: application of the distributed minimum principle. J.Food-Sci. **50**: 1312-1321, 1985.
- NAVEH, D. & KOPELMAN, I.J. Effect of Some Processing Parameters on the Heat Transfer Coefficients in a Rotating Retort. J. Food Proc. Pres. **4**:67-77,1980.
- NORBACK,J.P. Techniques for Optimization of food processes. Food Technol., **34**(2):86-88, 1980.
- NORONHA, J.; HENDRICKX,M.; SUYS,J. & TOBBACK,P. Optimization of

Surface Quality Retention during the Thermal Processing of Conduction Heated Foods using Variable Retort Profiles. J. Food Proc. Pres. **17**: 75-91, 1993.

NUNES, F.G. Mercado de Carnes: Perspectivas atuais e futuras. Proceedings do XII Simpósio Ajinomoto de Tecnologia de Carne. 29-30 de abril e 01 de maio, Itapema (SC). 1999.

OHLSSON, T. Optimal Sterilization Temperatures for Flat Containers. J.Food-Sci. **45**: 848-852, 1980^a

OHLSSON, T. Optimal Sterilization Temperatures for sensory quality in cylindrical containers. J.Food-Sci. **45**: 1517-1521, 1980^b

OHLSSON, T. Temperature dependence of sensory quality changes during Thermal Processing. J.Food-Sci. **45**: 836-839, 847. 1980^c

PENFIELD, M.P. & MEYER, B.H. Changes in tenderness and collagen of beef semitendinosus muscle heated at two rates. J.Food Sci., **40**: 150-154, 1975.

POTTER, N.N. & HOTCHKISS, J.H. Food Science. 5ed. Chapman & Hall. New York, USA. 1995. 608p.

PRICE, R.B. & BHOWMIK, S.R. Heat Transfer in Canned Foods undergoing agitation. J. Food Eng. **23**: 621-629, 1994.

PROBST, F.W. The World Market for slaughter animal: beef, veal and buffalo Meat. Fleischwirtschaft Int. (1): 8-13. 1997.

PROCAR - Promoción de Exportaciones Cárnicas - Sistema de Información de Mercados. Abril. Año 3, n° 28, 1996.

RAMASWAMY-H.S. ; ABBATEMARCO, C. & SABLANI, S. Heat Transfer Rates in Canned Food Model as influenced by processing in an end-over-end Rotary Steam/Air Retort. J. Food Proc. Pres., **17**: 269-286, 1993.

RAMASWAMY-H.S. & GHAZALA-S. Centerpoint nutrient degradation in heat processed conduction heating food model. J. Food Process Eng., **12**: 159-169. 1990.

RAMASWAMY-H.S.; GHAZALA-S; VOORT-F-VAN-DE. Degradation kinetics of thiamine in aqueous systems at high temperatures. Canadian-Institute-of-Food-Science-and-Technology-Journal; **23** (2/3) 125-130, 1990.

RAMASWAMY, H.S.; TUNG, M.A. & STARK, R. A Method to Measure Surface Heat from Steam/Air Mixtures in Batch Retorts. J. Food Sci. **48**: 900-904,

- 1993.
- RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; ANANTHESWARAN, R.C. & ENNIS, R.W. Convective Heat Transfer to Canned liquid Foods in a Steritort. J. Food Sci. **50**: 150-159, 1985.
- RAO, M.A. & LUND, D.B. Kinetics of Thermal Softening – a Review. J. Food Proc. Pres., **10**(4): 311-329, 1986.
- ROBERTSON, G.L. & MILLER, S.L. Uncertainties associated with estimation of F_0 values in cans heat by conduction. J. Food Technol. **19** : 623-630, 1984.
- ROBINSON, D.S. Food Biochemistry & Nutritional Value. Longman Scientific & Technical, Essex, England. 1987. 554p.
- SAGUY, I. Computer Aided Optimization Techniques in Food Technology. Marcel Dekker, New York, 1986.
- SAGUY, I. & KAREL, M. Optimal Retort Temperature profile in optimizing thiamine retention in conduction-type heating of canned foods. J. Food Sci., **44**:1485, 1979.
- SAS Institute, 1996. SAS System 6.11 for Windows® User's Guide: Statistics. SAS Inst. Inc., Cary, NC.
- SHARRAH, N.; KUNZE, M.S. & PANGBORN, R.M. Beef Tenderness: Sensory and Mechanical Evaluation of Animals of Different Breeds. Food Technol. **19**:131-136, 1965.
- SEGARS, R.^a; HAMEL, R.G. & KAPSALIS, J.G. Use of Poisson's Ratio for objective-subjective Texture Correlations in Beef. An Apparatus for obtaining the Required Data. J. Texture Studies, **8**:433-447, 1977.
- SILVA, C.; HENDRICKX, M.; OLIVEIRA, F. & TOBBACK, P. Optimal Sterilization Temperatures for Conduction Heating Foods considering Finite Surface Heat Transfer Coefficients. J. Food Sci. **57**(3):743-748, 1992^a.
- SILVA, C.; HENDRICKX, M.; OLIVEIRA, F. & TOBBACK, P. Critical Evaluation of Commonly Used Objective Functions to Optimize Overall Quality and Nutrient Retention of Heat-Preserve Foods. J. Food Eng. **17**:241-258, 1992^b.
- SOULÉ, C.L. & MERSON, R.L. Heat Transfer Coefficients to Newtonian Liquids in Axially Rotated Cans. J. Food Eng. **8**:33-46, 1985.
- SPADARO, V. & KEETON, J.M. Qualitative and Quantitative Textural Assessment of Cooked Ground Beef Patties, J. Food Sci. **61**(1):235-240,

- 1996.
- SPANIER, AM., VERCELLOTTI, J.R. & JAMES Jr., C. Correlation of Sensory, Instrumental and Chemical Attributes of Beef as Influenced by Meat Structure and Oxygen Exclusion. J. Food Sci. **57**(1):10-15, 1992.
- STEET, J.A. & TONG, C.H. Thiamine degradation kinetics in pureed restructured beef. J. Food Proc. Preserv. **18**:253-262, 1994.
- SZCZESNIAK, A.S. Correlating Sensory with Instrumental Texture Measurements: An overview of Recent Developments. J. Texture Studies, **18**:1-15, 1987.
- TEIXEIRA, AA. Course Notes for Graduate Course in Advanced Thermal Processing. FEA/UNICAMP. Setembro, 1997^a.
- TEIXEIRA, AA. Comunicação Pessoal. Setembro, 1997^b.
- TEIXEIRA, A. & BALABAN, M. Computer applications in Thermal Processing of Canned Foods. Apostila do curso ministrado no ITAL (Campinas), 4 e 5 de junho, 1996
- TEIXEIRA, A.A., DIXON, J.R.; ZAHRADNIK, J.W. & ZINSMEISTER, G.E. Computer Optimization of Nutrient Retention in Thermal Processing of conduction-heated foods. Food Technol., **23**(6):137. 1969.
- TEIXEIRA, A.A., STUMBO, C. & ZAHRADNIK, J.W. Experimental Evaluation of Mathematical and Computer Models for Thermal Process Evaluation J. Food-Sci. **40**: 653- 655, 1975a.
- TEIXEIRA, A.A., ZINSMEISTER, G.E. & ZAHRADNIK, J.W. Computer simulation of variable retort control and container geometry as a possible means of improving thiamine retention in thermally processed foods. J. Food-Sci. **40**: 656 - 659, 1975b.
- TUOMY, J.M.; LECHNIR, R.J. & MILLER, T. Effect of cooking temperature and time on the tenderness of beef. Food Technol., **17**(11):119-122, 1963.
- WIRTH, F. The Present Stage of Development in the Manufacture of Canned Meats. Fleischwirtschaft **59**(4): 536-540, 1979.
- ZAMAN, S.; ROTSTEIN, E. & VALENTAS, K.J. Can Material influence on the performance of Rotating Cookers. J. Food Sci. **56**(6):1718-1724, 1991.
- ZURITZ, C.; MCCOY, S. & SASTRY, S. Convective Heat Transfer Coefficients for Irregular Particles immersed in Non-Newtonian Fluid during Tube Flow. J. Food Eng. **11**:159-174, 1990.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Equipamento utilizado para aquisição dos dados de tempo e temperatura
nos ensaios de penetração de calor na Argentina



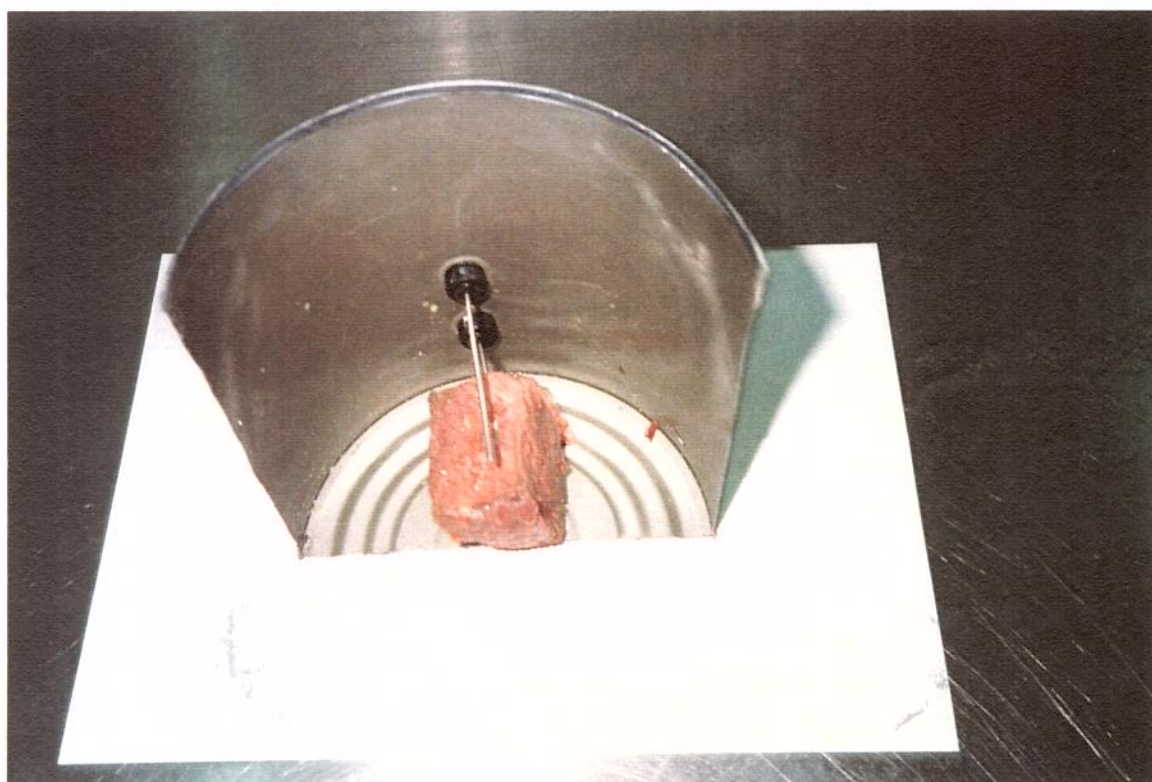
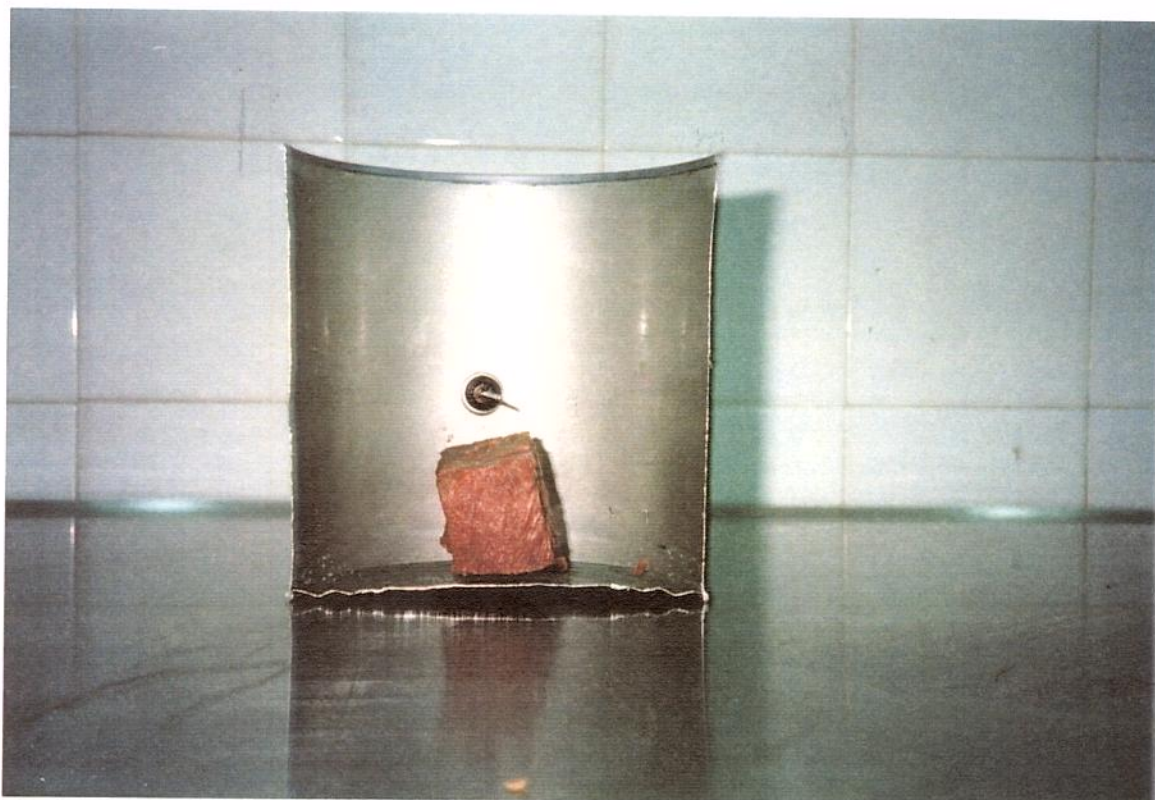
APÊNDICE 2

Autoclave rotativa utilizada nos ensaios de penetração de calor no INTI/CITECA
(Argentina)



APÊNDICE 3

Colocação dos termopares dentro das latas



APÊNDICE 4

Planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{minuto}$ (grupo 1)

Planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{minuto}$ (grupo 1)

Exp.	VARIÁVEIS CODIFICADAS				FASE 1 (°C)	FASE 2 (°C)	FASE 3 (°C)	FASE 4 (°C)
33	-1	-1	-1	-1	125	123	122	121
170	1	-1	-1	-1	118	117	116	115
171	0	-1	-1	-1	121	120	119	118
34	-1	-1	0	1	125	115	115	125
172	1	-1	0	1	118	117	117	130
173	0	-1	0	1	121	119	119	130
35	-1	-1	1	0	125	118	125	125
174	1	-1	1	0	118	117	128	128
94	0	-1	1	0	121	118	121	121
36	-1	0	-1	1	125	125	115	121
175	1	0	-1	1	118	118	117	130
161	0	0	-1	1	121	121	118	125
37	-1	0	0	0	125	125	125	125
177	1	0	0	0	118	118	118	118
138	0	0	0	0	121	121	121	121
38	-1	0	1	-1	125	125	126	110
121	1	0	1	-1	118	118	123	119
167	0	0	1	-1	121	121	122	118
39	-1	1	-1	0	125	128	118	118
107	1	1	-1	0	118	128	115	115
106	0	1	-1	0	121	128	115	115
40	-1	1	0	-1	125	126	126	110
110	1	1	0	-1	118	126	126	105
109	0	1	0	-1	121	126	126	105
41	-1	1	1	1	125	126	127	128
112	0	1	1	1	121	126	127	128
113	1	1	1	1	118	126	127	128
42	0	-1	-1	1	121	120	119	130
181	1	-1	-1	1	118	117	116	130
116	-1	-1	-1	1	125	120	118	125
43	0	-1	0	0	121	119	119	119
101	1	-1	0	0	118	125	125	125
119	-1	-1	0	0	125	120	120	120
44	0	-1	1	-1	121	119	130	128
183a	1	-1	1	-1	118	117	125	122
122	-1	-1	1	-1	125	118	123	119
45	0	0	-1	0	121	121	120	120
184	1	0	-1	0	118	118	117	117
185	-1	0	-1	0	125	125	120	120
46	0	0	0	-1	121	121	121	120
186	1	0	0	-1	118	118	118	117
187	-1	0	0	-1	125	125	125	118
47	0	0	1	1	121	121	122	123
188	1	0	1	1	118	118	128	130

continua

continuação

189	-1	0	1	1	125	125	127	128
88	0	1	-1	-1	121	122	120	119
89	1	1	-1	-1	118	122	120	119
134	-1	1	-1	-1	125	126	118	116
49	0	1	0	1	121	123	123	125
136	1	1	0	1	118	122	122	123
190	-1	1	0	1	125	126	126	127
50	0	1	1	0	121	123	125	125
139	1	1	1	0	118	122	123	123
192	-1	1	1	0	125	126	127	127
51	1	-1	-1	0	118	115	113	113
195	-1	0	-1	-1	125	125	121	119
125	-1	-1	-1	0	125	121	120	120
52	1	-1	0	-1	118	116	116	115
128	0	-1	1	1	121	116	121	125
114	-1	-1	0	-1	125	121	121	120
193	0	-1	-1	0	121	120	119	119
53	1	-1	1	1	118	116	128	130
148	-1	-1	1	1	125	116	121	125
81	1	0	-1	-1	118	118	117	116
194	0	-1	0	-1	121	120	120	119
196	0	0	-1	-1	121	121	120	119
82	1	0	0	1	118	118	118	128
197	-1	0	0	1	125	125	125	126
198	0	0	0	-1	121	121	121	122
95	1	0	1	0	118	118	121	121
199	-1	0	1	0	125	125	126	126
200	0	0	1	0	121	121	122	122
115	1	1	-1	1	118	120	118	125
201	-1	1	-1	1	125	126	119	120
97	0	1	-1	1	121	125	117	121
96	1	1	0	0	118	125	125	125
202	-1	1	0	0	125	126	126	126
100	0	1	0	0	121	125	125	125
104	1	1	1	-1	118	125	126	105
204	-1	1	1	-1	125	126	127	118
103	0	1	1	-1	121	125	126	105

APÊNDICE 5

Planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{minuto}$ (grupo 2)

Planejamento experimental 3⁴ utilizado na determinação do teor máximo de tiamina residual e de menor textura remanescente, com tempo final de processo de 75 minutos e $\alpha = 2,54 \times 10^{-6}$ m²/minuto (grupo 2)

Exp.	VARIÁVEIS CODIFICADAS				FASE 1 (°C)	FASE 2 (°C)	FASE 3 (°C)	FASE 4 (°C)
60	-1	-1	-1	-1	125	122	120	119
170	1	-1	-1	-1	118	117	116	115
171	0	-1	-1	-1	121	120	119	118
61	-1	-1	0	1	125	118	118	125
172	1	-1	0	1	118	117	117	130
173a	0	-1	0	1	121	119	119	130
62	-1	-1	1	0	125	118	121	121
174a	1	-1	1	0	118	117	128	128
91	0	-1	1	0	121	118	121	121
63	-1	0	-1	1	125	125	117	121
175	1	0	-1	1	118	118	117	130
176	0	0	-1	1	121	121	119	128
64	-1	0	0	0	125	125	125	125
177	1	0	0	0	118	118	118	118
138	0	0	0	0	121	121	121	121
65	-1	0	1	-1	125	125	126	105
109	1	0	1	-1	118	118	123	119
167	0	0	1	-1	121	121	122	118
66	-1	1	-1	0	125	128	115	115
178	0	1	-1	0	121	125	121	121
100	1	1	-1	0	118	128	115	115
67	-1	1	0	-1	125	126	126	105
179	0	1	0	-1	121	125	125	121
127	1	1	0	-1	118	121	121	120
68	-1	1	1	1	125	126	127	128
180	0	1	1	1	121	125	128	130
115	1	1	1	1	118	121	122	123
69	0	-1	-1	1	121	120	118	125
181	1	-1	-1	1	118	117	116	130
106	-1	-1	-1	1	125	120	118	125
70	0	-1	0	0	121	120	120	120
182	1	-1	0	0	118	117	117	117
108	-1	-1	0	0	125	120	120	120
71	0	-1	1	-1	121	118	123	119
183a	1	-1	1	-1	118	117	125	122
110	-1	-1	1	-1	125	118	123	119
72	0	0	-1	0	121	121	120	120
184	1	0	-1	0	118	118	117	117
185a	-1	0	-1	0	125	125	120	120
73	0	0	0	-1	121	121	121	120
186	1	0	0	-1	118	118	118	117
187	-1	0	0	-1	125	125	125	118
74	0	0	1	1	121	121	122	123
188a	1	0	1	1	118	118	128	130

continua

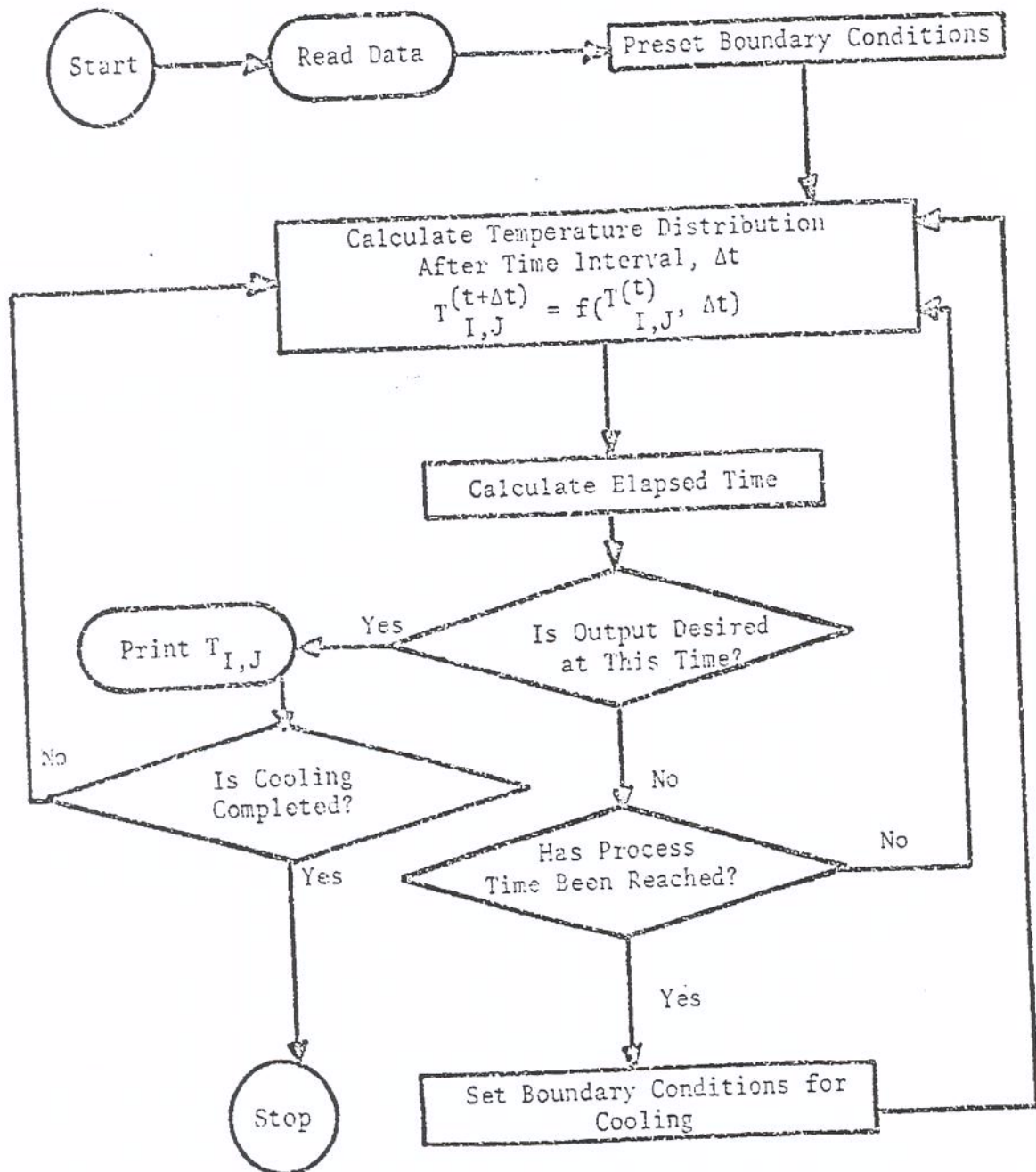
continuação

189a	-1	0	1	1	125	125	127	128
75	0	1	-1	-1	121	126	118	116
88	1	1	-1	-1	118	122	120	119
118	-1	1	-1	-1	125	126	118	116
76	0	1	0	1	121	122	122	123
119	1	1	0	1	118	122	122	123
190	-1	1	0	1	125	126	126	127
191	0	1	1	0	121	123	124	124
121	1	1	1	0	118	122	123	123
192	-1	1	1	0	125	126	127	127
78	1	-1	-1	0	118	117	116	116
112	-1	-1	-1	0	125	121	120	120
193	0	-1	-1	0	121	120	119	119
79	1	-1	0	-1	118	117	117	116
114	-1	-1	0	-1	125	121	121	120
194	0	-1	0	-1	121	120	120	119
80	1	-1	1	1	118	116	121	125
116	-1	-1	1	1	125	121	122	123
148	1	0	-1	1	125	116	121	125
195a	-1	0	-1	-1	125	125	121	119
128	0	-1	1	1	121	116	121	125
196	0	0	-1	-1	121	121	120	119
82	1	0	0	1	118	118	118	128
198	-1	0	0	1	121	121	121	122
199	0	0	0	1	125	125	126	126
83	1	0	1	0	118	118	122	122
133	-1	0	1	0	125	118	122	122
134	0	0	1	0	121	118	122	122
105	1	1	-1	1	118	120	118	125
201	-1	1	-1	1	125	126	119	120
93	0	1	-1	1	121	125	117	121
85	1	1	0	0	118	121	121	121
202	-1	1	0	0	125	126	126	126
203	0	1	0	0	121	122	122	122
86	1	1	1	-1	118	121	122	118
204	-1	1	1	-1	125	126	127	118
205	0	1	1	-1	121	123	125	118

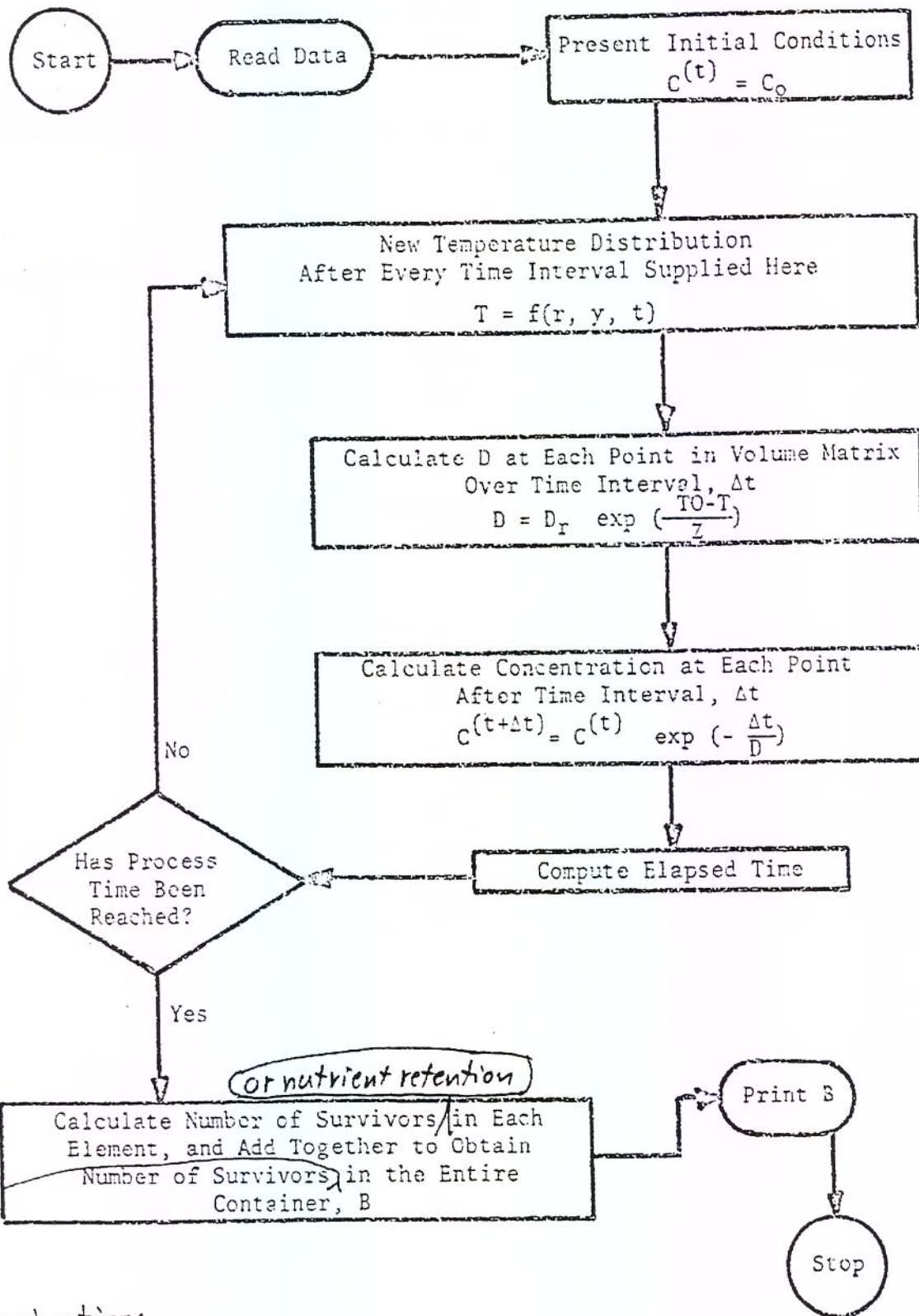
APÊNDICE 6

- Diagramas de fluxo do programa CAN-CALC para cálculo do valor de esterilização, retenção de nutrientes e distribuição de temperatura no interior do produto

FLOW DIAGRAM
FOR TEMPERATURE DISTRIBUTION PROGRAM



FLOW DIAGRAM *or nutrient retention*
FOR BASIC LETHALITY PROGRAM



*or total
nutrient retention*

APÊNDICE 7

Exemplos de relatórios de simulação, criados pelo CAN-CALC, para o caso de processamento com PTC e agitação

Simulated				Ref.T	z	z	
Can_R=	0,0792	Can_H=	0,1792	121,1	26,7		19
alphaH=	7,6E-05	alphaC=	7,6E-05	z	D	D	
					10 254	107.5	
Time	OutsideT	CenterT	Let.Rate	Fo	%Comp. 1	%Comp. 2	
	0,0	020,50	040,0	0,0	0,0	100,0	100,0
01,10	072,475	040,0	0,0	0,0	099,997	099,999	
02,0	115,0	039,998	0,0	0,0	099,916	099,852	
03,0	114,450	040,007	0,0	0,0	099,818	099,689	
04,0	113,90	040,195	0,0	0,0	099,710	099,520	
05,10	114,175	041,043	0,0	0,0	099,573	099,309	
06,10	114,455	042,685	0,0	0,0	099,432	099,094	
07,10	115,005	045,164	0,0	0,0	099,274	098,849	
08,10	115,510	048,317	0,0	0,0	099,098	098,573	
09,10	115,610	051,932	0,0	0,0	098,906	098,272	
010,10	115,70	055,815	0,0	0,0	098,70	097,947	
011,10	115,70	059,808	0,0	0,0	098,481	097,602	
012,10	115,705	063,793	0,0	0,0	098,248	097,235	
013,10	115,755	067,685	0,0	0,0	098,003	096,847	
014,10	115,80	071,426	0,0	0,0	097,744	096,436	
015,10	115,80	074,978	0,0	0,0	097,472	096,003	
016,10	115,80	078,319	0,0	0,0	097,189	095,550	
017,10	115,80	081,441	0,0	0,0	096,893	095,075	
018,10	115,80	084,343	0,0	0,0	096,585	094,579	
019,0	115,80	086,769	0,0	0,001	096,298	094,116	
020,0	115,80	089,267	0,001	0,001	095,968	093,580	
021,0	115,750	091,566	0,001	0,002	095,628	093,026	
022,0	115,70	093,677	0,002	0,003	095,278	092,453	
023,0	115,70	095,613	0,003	0,006	094,918	091,861	
024,0	115,70	097,385	0,004	0,009	094,548	091,251	
025,0	115,70	099,005	0,006	0,014	094,170	090,623	
026,0	115,70	100,485	0,009	0,022	093,782	089,978	
027,0	115,70	101,835	0,012	0,032	093,387	089,317	
028,0	115,70	103,066	0,016	0,046	092,984	088,640	
029,0	115,70	104,189	0,020	0,064	092,574	087,950	
030,0	115,70	105,213	0,026	0,087	092,157	087,246	
031,0	115,70	106,145	0,032	0,116	091,735	086,530	
032,0	115,70	106,995	0,039	0,151	091,307	085,803	
033,0	115,70	107,770	0,046	0,194	090,874	085,067	
034,0	115,70	108,476	0,055	0,245	090,437	084,322	
035,0	115,70	109,119	0,063	0,304	089,996	083,569	
036,0	115,70	109,705	0,073	0,372	089,551	082,810	
037,0	115,70	110,239	0,082	0,449	089,104	082,046	
038,0	115,70	110,725	0,092	0,536	088,653	081,277	
039,0	115,70	111,168	0,102	0,632	088,201	080,505	
040,0	115,70	111,572	0,111	0,739	087,747	079,730	
041,0	115,70	111,939	0,121	0,855	087,292	078,953	

042,0	115,70	112,274	0,131	0,981	086,835	078,176
043,0	115,70	112,579	0,141	01,117	086,377	077,399
044,0	115,70	112,857	0,150	01,262	085,919	076,622
045,0	115,70	113,111	0,159	01,417	085,461	075,847
046,0	115,70	113,341	0,168	01,580	085,003	075,074
047,0	115,70	113,551	0,176	01,752	084,545	074,303
048,0	115,70	113,743	0,184	01,932	084,087	073,535
049,0	115,70	113,917	0,191	02,119	083,630	072,770
050,0	115,70	114,076	0,198	02,314	083,174	072,009
051,0	115,70	114,221	0,205	02,516	082,719	071,253
052,0	115,70	114,353	0,211	02,724	082,264	070,50
053,0	115,70	114,473	0,217	02,939	081,811	069,753
054,0	115,70	114,582	0,223	03,159	081,359	069,011
055,0	115,70	114,682	0,228	03,384	080,909	068,274
056,0	115,70	114,772	0,233	03,615	080,460	067,543
057,0	115,70	114,855	0,237	03,850	080,013	066,817
058,0	115,70	114,930	0,242	04,089	079,567	066,098
059,0	115,70	114,999	0,245	04,333	079,124	065,384
060,0	115,70	115,061	0,249	04,580	078,682	064,677
061,0	115,70	115,118	0,252	04,831	078,241	063,975
062,0	115,70	115,170	0,255	05,084	077,803	063,280
063,0	115,70	115,217	0,258	05,341	077,367	062,592
064,0	115,70	115,260	0,261	05,60	076,933	061,910
065,0	115,70	115,299	0,263	05,862	076,50	061,234
066,0	115,70	115,335	0,265	06,126	076,070	060,565
067,0	115,70	115,368	0,267	06,392	075,642	059,903
068,0	115,70	115,397	0,269	06,661	075,216	059,247
069,0	115,70	115,424	0,271	06,930	074,792	058,597
070,0	115,70	115,449	0,272	07,202	074,370	057,954
071,0	115,70	115,471	0,274	07,475	073,951	057,318
072,0	115,70	115,492	0,275	07,749	073,533	056,688
073,0	115,70	115,510	0,276	08,024	073,118	056,065
074,0	115,70	115,527	0,277	08,301	072,705	055,448
075,0	115,70	115,542	0,278	08,579	072,294	054,838
076,10	115,70	115,558	0,279	08,885	071,844	054,174
077,10	115,70	115,570	0,280	09,165	071,438	053,577
078,10	115,70	115,582	0,281	09,445	071,034	052,986
079,10	115,70	115,593	0,281	09,726	070,632	052,402
080,10	115,70	115,602	0,282	010,008	070,232	051,824
081,10	115,70	115,611	0,283	010,290	069,834	051,252
082,10	115,705	115,619	0,283	010,573	069,439	050,686
083,10	115,755	115,626	0,284	010,856	069,045	050,125
084,10	115,015	115,633	0,284	011,140	068,659	049,582
085,10	107,165	115,639	0,284	011,424	068,330	049,136
086,10	099,290	115,643	0,285	011,708	068,062	048,787
087,10	091,190	115,632	0,284	011,993	067,848	048,522
088,10	083,220	115,556	0,279	012,274	067,660	048,324

APÊNDICE 8

Exemplos de curvas de história de temperatura para processamento em autoclave agitada

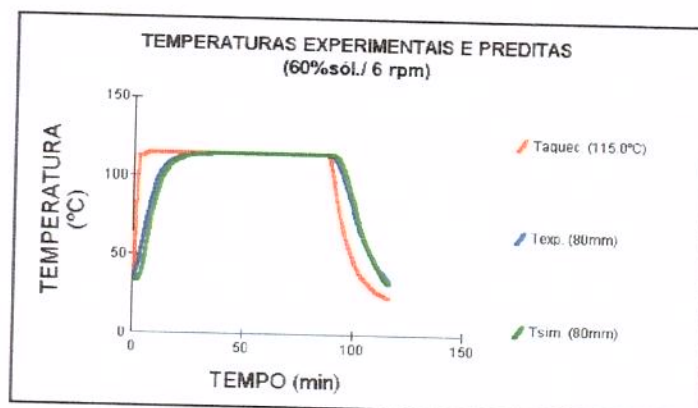


Figura 40 – Curvas de história térmica para processamento com 60% de sólidos e seis rpm

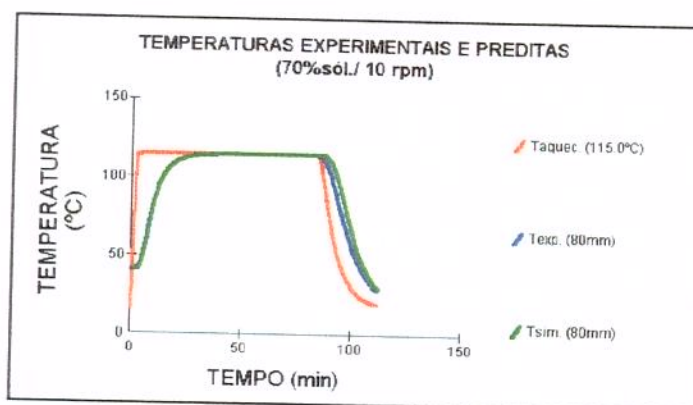


Figura 41 – Curvas de história térmica para processamento com 70% de sólidos e dez rpm

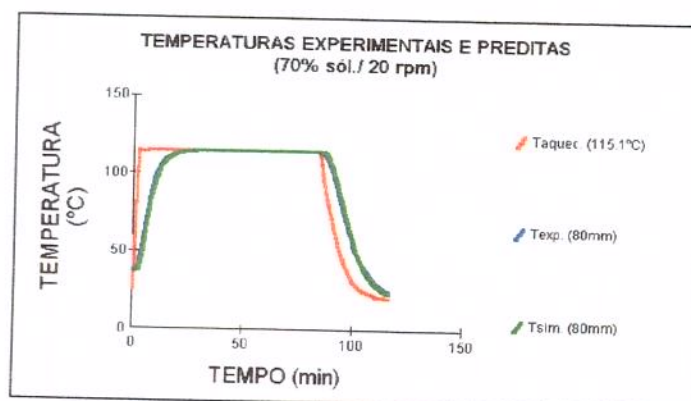


Figura 42– Curvas de história térmica para processamento com 70% de sólidos e vinte rpm

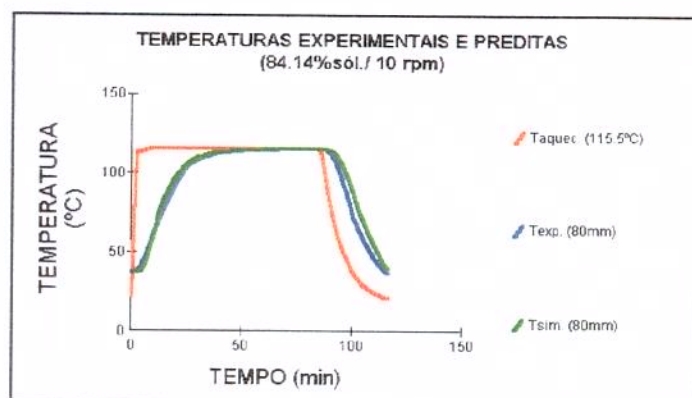


Figura 43 – Curvas de história térmica para processamento com 84,14% de sólidos e dez rpm

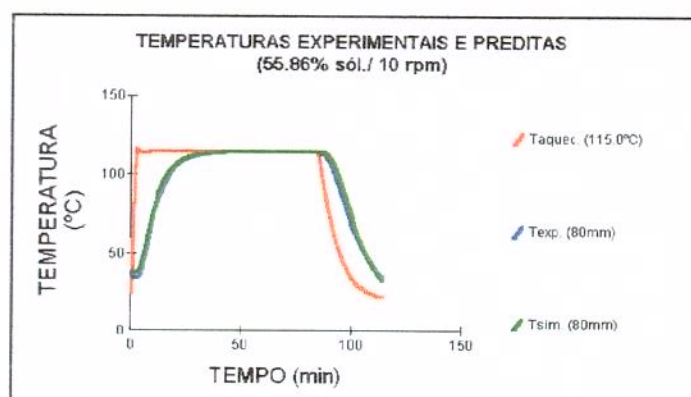


Figura 44– Curvas de história térmica para processamento com 55,86% de sólidos e dez rpm

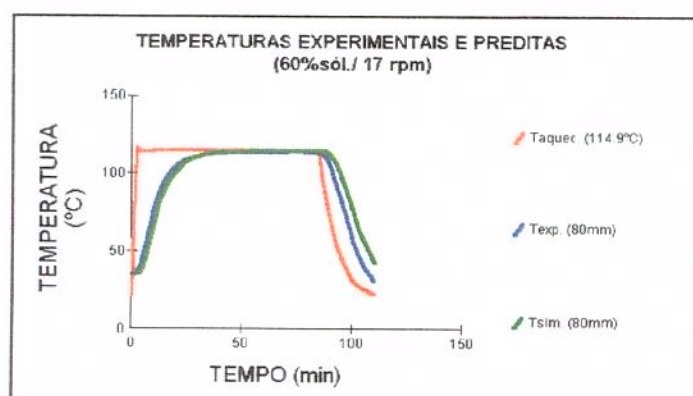


Figura 45 – Curvas de história térmica para processamento com 60% de sólidos e dezessete rpm

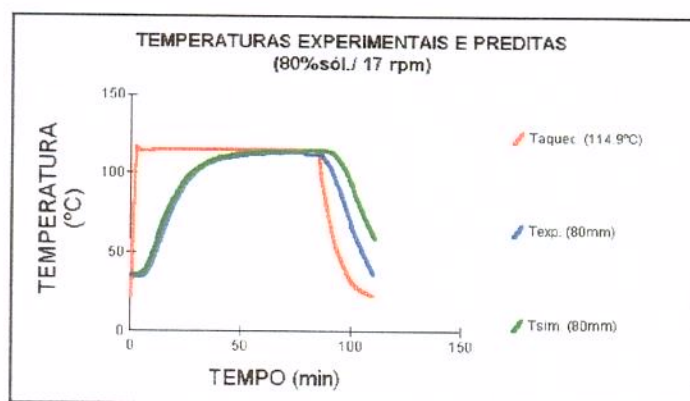


Figura 47 – Curvas de história térmica para processamento com 80% de sólidos e dezessete rpm

APÊNDICE 9

Dados de penetração de calor referentes aos ensaios de verificação realizados na autoclave ALLPAX

Dados de História térmica para Experimento com PTC, com agitação. Lata com termopar T5

Data #	Time	Retort T	Tc	Data #	Time	Retort T	Tc
1	0.00E+00	62.867	52.648	48	23.5	114.99	113.34
2	0.5	100.8	52.842	49	24	114.99	113.43
3	1	106.71	52.939	50	24.5	114.99	113.53
4	1.5	108.09	53.037	51	25	114.99	113.63
5	2	110.06	53.134	52	25.5	115.09	113.72
6	2.5	111.94	55.367	53	26	114.99	113.72
7	3	112.72	57.6	54	26.5	115.09	113.82
8	3.5	113.91	60.319	55	27	114.99	113.82
9	4	114.69	63.62	56	27.5	114.99	113.82
10	4.5	114.69	66.728	57	28	114.99	113.92
11	5	115.19	70.126	58	28.5	114.99	113.92
12	5.5	115.38	72.748	59	29	114.89	113.92
13	6	115.38	76.146	60	29.5	114.89	114.02
14	6.5	115.38	78.768	61	30	114.89	114.02
15	7	115.38	81.487	62	30.5	114.99	114.02
16	7.5	115.38	83.914	63	31	114.89	114.02
17	8	115.38	86.148	64	31.5	114.89	114.02
18	8.5	115.38	88.769	65	32	114.99	114.02
19	9	115.38	90.808	66	32.5	114.89	114.11
20	9.5	115.38	93.139	67	33	114.89	114.02
21	10	115.38	94.984	68	33.5	114.89	114.11
22	10.5	115.19	96.926	69	34	114.89	114.11
23	11	115.19	98.479	70	34.5	114.89	114.11
24	11.5	115.19	99.839	71	35	114.79	114.11
25	12	115.19	101.39	72	35.5	114.79	114.11
26	12.5	115.19	102.65	73	36	114.79	114.11
27	13	115.19	103.92	74	36.5	114.79	114.11
28	13.5	115.19	104.99	75	37	114.79	114.11
29	14	115.09	105.96	76	37.5	114.79	114.11
30	14.5	115.09	106.73	77	38	114.69	114.11
31	15	115.09	107.51	78	38.5	114.79	114.02
32	15.5	115.19	108.38	79	39	114.79	114.11
33	16	115.09	108.97	80	39.5	114.89	114.11
34	16.5	115.19	109.55	81	40	114.69	114.11
35	17	115.09	110.13	82	40.5	114.69	114.11
36	17.5	115.09	110.62	83	41	114.69	114.11
37	18	115.09	110.91	84	41.5	114.79	114.02
38	18.5	115.09	111.39	85	42	114.79	114.02
39	19	115.09	111.59	86	42.5	114.79	114.11
40	19.5	115.09	111.88	87	43	114.89	114.11
41	20	115.09	112.17	88	43.5	114.69	114.02
42	20.5	115.09	112.36	89	44	114.69	114.02
43	21	115.09	112.56	90	44.5	114.69	114.11
44	21.5	114.99	112.85	91	45	114.69	114.02
45	22	115.09	112.95	92	45.5	114.79	114.02
46	22.5	115.09	113.14	93	46	114.79	114.02
47	23	114.99	113.14	94	46.5	114.89	114.02
			Continua	95	47	114.89	114.11

96	47.5	114.89	114.02	148	73.5	114.69	114.11
97	48	114.89	114.11	149	74	114.79	114.11
98	48.5	114.89	114.11	150	74.5	114.69	114.11
99	49	114.89	114.11	151	75	114.69	114.11
100	49.5	114.79	114.11	152	75.5	114.69	114.11
101	50	114.89	114.02	153	76	114.6	114.02
102	50.5	114.89	114.11	154	76.5	114.6	114.11
103	51	114.89	114.02	155	77	114.6	114.11
104	51.5	114.89	114.11	156	77.5	114.5	114.11
105	52	114.89	114.11	157	78	114.4	114.02
106	52.5	114.89	114.11	158	78.5	114.5	114.11
107	53	114.89	114.11	159	79	114.5	114.11
108	53.5	114.89	114.11	160	79.5	114.4	114.11
109	54	114.89	114.11	161	80	114.4	114.11
110	54.5	114.89	114.11	162	80.5	114.3	114.02
111	55	114.89	114.11	163	81	114.4	114.02
112	55.5	114.89	114.11	164	81.5	114.4	113.92
113	56	114.69	114.11	165	82	114.4	114.02
114	56.5	114.69	114.31	166	82.5	114.5	114.02
115	57	114.69	114.21	167	83	114.5	114.02
116	57.5	114.69	114.21	168	83.5	114.6	114.02
117	58	114.69	114.21	169	84	114.6	114.02
118	58.5	114.6	114.11	170	84.5	114.6	113.92
119	59	114.6	114.11	171	85	114.69	113.92
120	59.5	114.6	114.11	172	85.5	106.32	113.92
121	60	114.6	114.11	173	86	105.43	113.92
122	60.5	114.5	114.11	174	86.5	99.225	113.92
123	61	114.5	114.11	175	87	97.353	113.82
124	61.5	114.5	114.11	176	87.5	90.85	113.72
125	62	114.5	114.11	177	88	87.598	113.43
126	62.5	114.5	114.11	178	88.5	83.361	112.85
127	63	114.6	114.11	179	89	80.898	111.88
128	63.5	114.6	114.02	180	89.5	78.632	110.71
129	64	114.6	114.02	181	90	75.676	109.45
130	64.5	114.6	114.02	182	90.5	72.326	107.8
131	65	114.6	114.02	183	91	69.37	106.25
132	65.5	114.69	114.02	184	91.5	66.513	104.4
133	66	114.79	114.02	185	92	64.739	102.36
134	66.5	114.69	113.92	186	92.5	62.276	100.32
135	67	114.89	114.02	187	93	60.108	97.897
136	67.5	114.79	113.92	188	93.5	59.222	95.76
137	68	114.89	113.92	189	94	56.561	93.333
138	68.5	114.89	113.92	190	94.5	55.675	91.197
139	69	114.89	113.92	191	95	53.31	88.672
140	69.5	114.99	113.92	192	95.5	52.522	86.633
141	70	114.89	114.02	193	96	50.551	84.303
142	70.5	114.99	113.92	194	96.5	49.763	82.264
143	71	114.89	114.02	195	97	48.383	80.127
144	71.5	114.99	114.02	196	97.5	47.497	77.894
145	72	114.89	114.11	197	98	46.117	75.952
146	72.5	114.89	114.11	198	98.5	45.427	73.719
147	73	114.89	114.11	199	99	44.442	71.874

200	99.5	43.457	69.932
201	100	42.472	68.087
202	100.5	41.683	66.339
203	101	40.797	64.494
204	101.5	40.205	62.941
205	102	39.22	61.193
206	102.5	38.727	59.639
207	103	37.939	57.989
208	103.5	37.447	56.726
209	104	36.954	55.367
210	104.5	36.56	53.91
211	105	35.673	52.745
212	105.5	35.377	51.386
213	106	35.082	50.415
214	106.5	34.688	49.25
215	107	34.294	48.279
216	107.5	33.801	47.211
217	108	33.407	46.24
218	108.5	33.21	45.463
219	109	33.308	44.589
220	109.5	33.407	43.812
221	110	33.604	43.035
222	110.5	33.702	42.453
223	111	33.702	41.773

Dados de História de Temperatura térmica para Experimento 1, Lata com termopar T8

Data #	Time	Tc	Retort T		Data #	Time	Tc	Retort T	continua
1	0.00E+00	48.522	62.867		48	23.5	113.27	114.99	
2	0.5	48.621	100.8		49	24.	113.47	114.99	
3	1.	48.227	106.71		50	24.5	113.57	114.99	
4	1.5	48.621	108.09		51	25.	113.66	114.99	
5	2.	50.395	110.06		52	25.5	113.76	115.09	
6	2.5	52.662	111.94		53	26.	113.86	114.99	
7	3.	56.012	112.72		54	26.5	113.96	115.09	
8	3.5	59.166	113.91		55	27.	113.96	114.99	
9	4.	62.911	114.69		56	27.5	113.96	114.99	
10	4.5	66.163	114.69		57	28.	114.16	114.99	
11	5.	69.317	115.19		58	28.5	114.06	114.99	
12	5.5	72.963	115.38		59	29.	114.16	114.89	
13	6.	75.919	115.38		60	29.5	114.16	114.89	
14	6.5	79.171	115.38		61	30.	114.26	114.89	
15	7.	81.931	115.38		62	30.5	114.16	114.99	
16	7.5	84.69	115.38		63	31.	114.26	114.89	
17	8.	87.154	115.38		64	31.5	114.26	114.89	
18	8.5	89.716	115.38		65	32.	114.26	114.99	
19	9.	91.786	115.38		66	32.5	114.35	114.89	
20	9.5	93.658	115.38		67	33.	114.26	114.89	
21	10.	95.629	115.38		68	33.5	114.26	114.89	
22	10.5	97.305	115.19		69	34.	114.35	114.89	
23	11.	98.98	115.19		70	34.5	114.35	114.89	
24	11.5	100.36	115.19		71	35.	114.26	114.79	
25	12.	101.74	115.19		72	35.5	114.45	114.79	
26	12.5	102.92	115.19		73	36.	114.35	114.79	
27	13.	104.1	115.19		74	36.5	114.35	114.79	
28	13.5	105.09	115.19		75	37.	114.35	114.79	
29	14.	105.88	115.09		76	37.5	114.45	114.79	
30	14.5	106.77	115.09		77	38.	114.26	114.69	
31	15.	107.55	115.09		78	38.5	114.35	114.79	
32	15.5	108.34	115.19		79	39.	114.26	114.79	
33	16.	108.84	115.09		80	39.5	114.45	114.89	
34	16.5	109.52	115.19		81	40.	114.26	114.69	
35	17.	109.82	115.09		82	40.5	114.35	114.69	
36	17.5	110.31	115.09		83	41.	114.26	114.69	
37	18.	110.81	115.09		84	41.5	114.45	114.79	
38	18.5	111.2	115.09		85	42.	114.26	114.79	
39	19.	111.5	115.09		86	42.5	114.35	114.79	
40	19.5	111.79	115.09		87	43.	114.35	114.89	
41	20.	112.09	115.09		88	43.5	114.35	114.69	
42	20.5	112.28	115.09		89	44.	114.26	114.69	
43	21.	112.48	115.09		90	44.5	114.35	114.69	
44	21.5	112.68	114.99		91	45.	114.26	114.69	
45	22.	112.78	115.09		92	45.5	114.26	114.79	
46	22.5	113.07	115.09		93	46.	114.35	114.79	
47	23.	113.17	114.99		94	46.5	114.26	114.89	
continuação									

95	47.	114.35	114.89	147	73.	114.45	114.89
96	47.5	114.26	114.89	148	73.5	114.16	114.69
97	48.	114.35	114.89	149	74.	114.45	114.79
98	48.5	114.26	114.89	150	74.5	114.45	114.69
99	49.	114.35	114.89	151	75.	114.35	114.69
100	49.5	114.45	114.79	152	75.5	114.45	114.69
101	50.	114.35	114.89	153	76.	114.55	114.6
102	50.5	114.45	114.89	154	76.5	114.45	114.6
103	51.	114.45	114.89	155	77.	114.45	114.6
104	51.5	114.26	114.89	156	77.5	114.45	114.5
105	52.	114.35	114.89	157	78.	114.55	114.4
106	52.5	114.35	114.89	158	78.5	114.55	114.5
107	53.	114.45	114.89	159	79.	114.55	114.5
108	53.5	114.45	114.89	160	79.5	114.55	114.4
109	54.	114.45	114.89	161	80.	114.45	114.4
110	54.5	114.45	114.89	162	80.5	114.45	114.3
111	55.	114.55	114.89	163	81.	114.26	114.4
112	55.5	114.35	114.89	164	81.5	114.35	114.4
113	56.	114.45	114.69	165	82.	114.26	114.4
114	56.5	114.35	114.69	166	82.5	114.26	114.5
115	57.	114.45	114.69	167	83.	114.16	114.5
116	57.5	114.45	114.69	168	83.5	114.26	114.6
117	58.	114.55	114.69	169	84.	114.26	114.6
118	58.5	114.45	114.6	170	84.5	114.26	114.6
119	59.	114.45	114.6	171	85.	114.16	114.69
120	59.5	114.45	114.6	172	85.5	114.26	106.32
121	60.	114.26	114.6	173	86.	114.26	105.43
122	60.5	114.45	114.5	174	86.5	114.26	99.225
123	61.	114.26	114.5	175	87.	114.26	97.353
124	61.5	114.45	114.5	176	87.5	113.96	90.85
125	62.	114.35	114.5	177	88.	113.47	87.598
126	62.5	114.45	114.5	178	88.5	112.68	83.361
127	63.	114.35	114.6	179	89.	111.69	80.898
128	63.5	114.45	114.6	180	89.5	110.41	78.632
129	64.	114.26	114.6	181	90.	109.13	75.676
130	64.5	114.26	114.6	182	90.5	107.55	72.326
131	65.	114.26	114.6	183	91.	105.78	69.37
132	65.5	114.26	114.69	184	91.5	103.91	66.513
133	66.	114.26	114.79	185	92.	101.84	64.739
134	66.5	114.16	114.69	186	92.5	99.867	62.276
135	67.	113.86	114.89	187	93.	97.305	60.108
136	67.5	113.96	114.79	188	93.5	95.629	59.222
137	68.	114.16	114.89	189	94.	93.56	56.561
138	68.5	114.26	114.89	190	94.5	91.392	55.675
139	69.	114.26	114.89	191	95.	89.421	53.31
140	69.5	114.26	114.99	192	95.5	87.154	52.522
141	70.	114.35	114.89	193	96.	84.986	50.551
142	70.5	114.26	114.99	194	96.5	82.719	49.763
143	71.	114.35	114.89	195	97.	80.65	48.383
144	71.5	114.35	114.99	196	97.5	78.679	47.497
145	72.	114.45	114.89	197	98.	76.511	46.117
146	72.5	114.45	114.89	198	98.5	74.638	45.427

199	99.	72.569	44.442
200	99.5	70.696	43.457
201	100.	68.725	42.472
202	100.5	66.951	41.683
203	101.	65.079	40.797
204	101.5	63.404	40.205
205	102.	61.925	39.22
206	102.5	60.25	38.727
207	103.	58.673	37.939
208	103.5	56.998	37.447
209	104.	55.717	36.954
210	104.5	54.238	36.56
211	105.	52.563	35.673
212	105.5	51.676	35.377
213	106.	50.592	35.082
214	106.5	49.607	34.688
215	107.	48.325	34.294
216	107.5	47.438	33.801
217	108.	46.354	33.407
218	108.5	45.467	33.21
219	109.	44.482	33.308
220	109.5	43.694	33.407
221	110.	43.102	33.604
222	110.5	42.412	33.702
223	111.	41.92	33.702

Dados de História de Temperatura térmica para Experimento 2, Lata com termopar T3

Data #	Time	Retort T	Tc		Data #	Time	Retort T	Tc	continua
1	0.00E+00	28.559	38.831		47	23.	117.55	89.451	
2	0.5	28.658	38.929		48	23.5	118.84	91.023	
3	1.	105.29	38.929		49	24.	119.74	92.596	
4	1.5	106.39	39.028		50	24.5	119.64	94.168	
5	2.	109.67	39.028		51	25.	120.34	95.643	
6	2.5	110.47	39.126		52	25.5	121.33	97.215	
7	3.	114.36	39.224		53	26.	121.93	98.395	
8	3.5	113.56	39.716		54	26.5	121.83	99.771	
9	4.	113.76	39.912		55	27.	121.73	100.95	
10	4.5	114.76	40.502		56	27.5	121.73	102.23	
11	5.	115.75	40.306		57	28.	121.63	103.31	
12	5.5	116.85	40.994		58	28.5	121.53	104.39	
13	6.	116.75	41.878		59	29.	121.53	105.37	
14	6.5	116.35	42.665		60	29.5	121.43	106.36	
15	7.	116.05	43.647		61	30.	121.43	107.24	
16	7.5	115.95	44.532		62	30.5	121.33	108.03	
17	8.	115.85	45.515		63	31.	121.33	108.91	
18	8.5	115.75	46.793		64	31.5	121.23	109.6	
19	9.	115.75	47.874		65	32.	121.23	110.29	
20	9.5	115.55	49.25		66	32.5	121.13	110.88	
21	10.	115.45	50.429		67	33.	121.03	111.47	
22	10.5	115.45	51.805		68	33.5	121.03	112.06	
23	11.	115.25	53.083		69	34.	120.93	112.55	
24	11.5	115.25	54.459		70	34.5	120.93	113.04	
25	12.	115.15	55.737		71	35.	120.83	113.53	
26	12.5	115.05	57.015		72	35.5	120.83	113.92	
27	13.	114.96	58.489		73	36.	120.74	114.32	
28	13.5	114.96	59.767		74	36.5	120.74	114.61	
29	14.	114.86	61.241		75	37.	120.64	115.01	
30	14.5	114.86	62.617		76	37.5	120.54	115.3	
31	15.	114.86	64.092		77	38.	120.54	115.6	
32	15.5	114.76	65.468		78	38.5	120.44	115.79	
33	16.	114.76	66.942		79	39.	120.44	116.09	
34	16.5	114.56	68.318		80	39.5	120.44	116.28	
35	17.	114.56	69.596		81	40.	120.34	116.48	
36	17.5	114.46	71.267		82	40.5	120.34	116.68	
37	18.	114.46	72.545		83	41.	120.24	116.78	
38	18.5	114.56	74.216		84	41.5	120.24	117.07	
39	19.	114.66	75.493		85	42.	120.14	117.17	
40	19.5	114.76	77.164		86	42.5	120.04	117.36	
41	20.	114.86	78.639		87	43.	120.04	117.46	
42	20.5	115.15	80.113		88	43.5	119.94	117.56	
43	21.	115.25	82.079		89	44.	119.94	117.66	
44	21.5	115.35	83.75		90	44.5	119.94	117.76	
45	22.	115.55	85.716		91	45.	119.84	117.86	
46	22.5	116.15	87.485		92	45.5	119.84	117.95	
			continuação		93	46.	119.84	118.05	

94	46.5	119.74	118.05	94	46.5	119.74	118.05
95	47.	119.74	118.15	95	47.	119.74	118.15
96	47.5	119.64	118.25	96	47.5	119.64	118.25
97	48.	119.64	118.25	97	48.	119.64	118.25
98	48.5	119.54	118.35	98	48.5	119.54	118.35
99	49.	119.44	118.35	99	49.	119.44	118.35
100	49.5	119.44	118.45	100	49.5	119.44	118.45
101	50.	119.44	118.45	101	50.	119.44	118.45
102	50.5	119.44	118.54	102	50.5	119.44	118.54
103	51.	119.34	118.54	103	51.	119.34	118.54
104	51.5	119.34	118.54	104	51.5	119.34	118.54
105	52.	119.34	118.64	105	52.	119.34	118.64
106	52.5	119.34	118.64	106	52.5	119.34	118.64
107	53.	119.44	118.64	107	53.	119.44	118.64
108	53.5	119.54	118.64	108	53.5	119.54	118.64
109	54.	119.74	118.64	109	54.	119.74	118.64
110	54.5	119.84	118.74	110	54.5	119.84	118.74
111	55.	119.94	118.74	111	55.	119.94	118.74
112	55.5	120.04	118.74	112	55.5	120.04	118.74
113	56.	120.24	118.74	113	56.	120.24	118.74
114	56.5	120.34	118.74	114	56.5	120.34	118.74
115	57.	120.34	118.74	115	57.	120.34	118.74
116	57.5	120.34	118.84	116	57.5	120.34	118.84
117	58.	120.34	118.84	117	58.	120.34	118.84
118	58.5	110.07	118.94	118	58.5	110.07	118.94
119	59.	104.39	118.94	119	59.	104.39	118.94
120	59.5	100.11	118.94	120	59.5	100.11	118.94
121	60.	95.623	118.94	121	60.	95.623	118.94
122	60.5	90.342	118.84	122	60.5	90.342	118.84
123	61.	86.455	118.74	123	61.	86.455	118.74
124	61.5	83.167	118.54	124	61.5	83.167	118.54
125	62.	80.078	118.05	125	62.	80.078	118.05
126	62.5	77.188	117.56	126	62.5	77.188	117.56
127	63.	73.102	116.87	127	63.	73.102	116.87
128	63.5	71.01	116.19	128	63.5	71.01	116.19
129	64.	68.12	115.3	129	64.	68.12	115.3
130	64.5	65.429	114.32	130	64.5	65.429	114.32
131	65.	62.739	112.65	131	65.	62.739	112.65
132	65.5	60.646	109.7	132	65.5	60.646	109.7
133	66.	58.852	108.42	133	66.	58.852	108.42
134	66.5	56.56	107.34	134	66.5	56.56	107.34
135	67.	54.866	106.36	135	67.	54.866	106.36
136	67.5	53.073	105.08	136	67.5	53.073	105.08
137	68.	51.578	104.	137	68.	51.578	104.
138	68.5	49.884	102.92	138	68.5	49.884	102.92
139	69.	48.389	101.44	139	69.	48.389	101.44
140	69.5	47.193	100.36	140	69.5	47.193	100.36
141	70.	45.798	98.886	141	70.	45.798	98.886
142	70.5	44.802	97.707	142	70.5	44.802	97.707
143	71.	43.506	96.331	143	71.	43.506	96.331
144	71.5	42.709	95.151	144	71.5	42.709	95.151
145	72.	41.812	93.775	145	72.	41.812	93.775

146	72.5	40.716	92.498	198	98.5	35.534	59.276
147	73.	40.019	91.318	199	99.	35.534	59.177
148	73.5	39.122	89.942	200	99.5	35.634	58.981
149	74.	38.524	88.763	201	100.	35.734	58.882
150	74.5	37.727	87.386	202	100.5	35.734	58.686
151	75.	37.129	86.207	203	101.	35.734	58.587
152	75.5	36.531	84.929	204	101.5	35.833	58.489
153	76.	36.033	83.75	205	102.	35.833	58.293
154	76.5	35.634	82.57	206	102.5	35.833	58.194
155	77.	35.036	81.489	207	103.	35.833	57.998
156	77.5	34.538	80.408	208	103.5	31.648	57.801
157	78.	34.04	79.228	209	104.	30.352	57.703
158	78.5	33.641	78.245	210	104.5	30.651	57.605
159	79.	33.242	77.066	211	105.	29.456	57.408
160	79.5	32.844	76.181	212	105.5	29.256	57.211
161	80.	32.644	75.002	213	106.	28.858	57.113
162	80.5	32.246	74.019	214	106.5	28.858	54.852
163	81.	32.146	73.233	215	107.	29.057	51.412
164	81.5	32.146	72.152				
165	82.	32.844	71.365				
166	82.5	33.143	70.481				
167	83.	33.541	69.793				
168	83.5	33.342	68.908				
169	84.	33.741	68.318				
170	84.5	33.741	67.728				
171	85.	33.741	67.04				
172	85.5	33.84	66.549				
173	86.	34.04	66.058				
174	86.5	34.04	65.566				
175	87.	34.139	65.075				
176	87.5	34.239	64.681				
177	88.	34.239	64.288				
178	88.5	34.338	63.993				
179	89.	34.438	63.6				
180	89.5	34.438	63.207				
181	90.	34.538	63.011				
182	90.5	34.637	62.716				
183	91.	34.637	62.421				
184	91.5	34.637	62.126				
185	92.	34.737	61.929				
186	92.5	34.837	61.634				
187	93.	34.837	61.438				
188	93.5	34.837	61.143				
189	94.	35.036	60.946				
190	94.5	35.036	60.75				
191	95.	35.136	60.553				
192	95.5	35.136	60.357				
193	96.	35.235	60.16				
194	96.5	35.235	60.062				
195	97.	35.335	59.865				
196	97.5	35.335	59.669				
197	98.	35.534	59.57				

**Dados de História de Temperatura térmica para Experimento 2, Lata com termopar
T4**

Data #	Time	Retort T	Tc	Data #	Time	Retort T	Tc
1	0.00E+00	32.323	39.187	48	23.5	118.83	97.85
2	0.5	32.52	39.284	49	24.	120.31	98.729
3	1.	96.959	39.284	50	24.5	121.69	99.998
4	1.5	105.14	39.089	51	25.	122.58	100.58
5	2.	108.59	38.894	52	25.5	122.87	101.36
6	2.5	109.67	39.089	53	26.	122.38	101.85
7	3.	111.74	40.163	54	26.5	122.28	102.54
8	3.5	114.5	40.749	55	27.	122.08	103.22
9	4.	115.09	43.775	56	27.5	121.99	103.9
10	4.5	115.88	46.215	57	28.	121.79	104.59
11	5.	117.16	48.753	58	28.5	121.79	105.17
12	5.5	117.65	50.705	59	29.	121.59	105.95
13	6.	117.35	52.755	60	29.5	121.59	106.54
14	6.5	116.96	54.414	61	30.	121.49	107.12
15	7.	116.76	56.171	62	30.5	121.39	107.71
16	7.5	116.66	58.026	63	31.	121.39	108.29
17	8.	116.37	59.783	64	31.5	121.3	108.88
18	8.5	116.27	61.735	65	32.	121.3	109.37
19	9.	116.17	63.394	66	32.5	121.2	109.95
20	9.5	115.97	65.346	67	33.	121.1	110.34
21	10.	115.88	67.006	68	33.5	121.1	110.73
22	10.5	115.88	68.47	69	34.	121.1	111.22
23	11.	115.68	70.129	70	34.5	121.	111.61
24	11.5	115.68	71.593	71	35.	121.	112.
25	12.	115.58	73.058	72	35.5	120.9	112.3
26	12.5	115.48	74.522	73	36.	120.9	112.69
27	13.	115.38	75.986	74	36.5	120.8	112.88
28	13.5	115.29	77.255	75	37.	120.8	113.18
29	14.	115.19	78.426	76	37.5	120.61	113.47
30	14.5	115.09	79.89	77	38.	120.61	113.66
31	15.	115.09	81.062	78	38.5	120.61	114.05
32	15.5	114.99	82.428	79	39.	120.51	114.15
33	16.	114.89	83.502	80	39.5	120.51	114.44
34	16.5	114.79	84.771	81	40.	120.41	114.54
35	17.	114.69	85.844	82	40.5	120.41	114.83
36	17.5	114.69	87.016	83	41.	120.31	114.93
37	18.	114.69	88.089	84	41.5	120.31	115.23
38	18.5	114.69	89.066	85	42.	120.31	115.32
39	19.	114.89	90.139	86	42.5	120.11	115.42
40	19.5	114.99	91.115	87	43.	120.11	115.62
41	20.	115.09	92.091	88	43.5	120.01	115.62
42	20.5	115.19	93.068	89	44.	120.01	115.81
43	21.	115.48	94.044	90	44.5	120.01	115.91
44	21.5	115.58	94.922	91	45.	119.92	116.01
45	22.	115.68	95.801	92	45.5	119.92	116.1
46	22.5	116.86	96.582	93	46.	119.92	116.3
47	23.	118.14	97.265	94	46.5	119.82	116.4
				95	47.	119.82	116.4

96	47.5	119.72	116.49	148	73.5	41.191	99.9
97	48.	119.72	116.59	149	74.	40.501	99.217
98	48.5	119.62	116.59	150	74.5	39.417	98.534
99	49.	119.62	116.69	151	75.	38.727	97.753
100	49.5	119.52	116.79	152	75.5	37.841	97.07
101	50.	119.52	116.88	153	76.	37.348	96.289
102	50.5	119.42	116.88	154	76.5	36.757	95.605
103	51.	119.42	116.98	155	77.	36.363	94.825
104	51.5	119.42	116.98	156	77.5	35.771	94.044
105	52.	119.42	117.08	157	78.	35.377	93.263
106	52.5	119.42	117.08	158	78.5	34.885	92.58
107	53.	119.52	117.18	159	79.	34.392	91.896
108	53.5	119.62	117.18	160	79.5	34.096	91.115
109	54.	119.62	117.18	161	80.	33.899	90.432
110	54.5	119.92	117.27	162	80.5	33.604	89.554
111	55.	120.11	117.27	163	81.	33.604	88.87
112	55.5	120.11	117.37	164	81.5	33.21	88.089
113	56.	120.31	117.37	165	82.	33.505	87.309
114	56.5	120.41	117.37	166	82.5	33.604	86.528
115	57.	120.41	117.37	167	83.	34.096	85.747
116	57.5	120.41	117.47	168	83.5	34.294	85.161
117	58.	120.41	117.47	169	84.	34.589	84.38
118	58.5	113.02	116.3	170	84.5	35.673	83.697
119	59.	107.99	116.88	171	85.	36.166	83.014
120	59.5	105.33	116.98	172	85.5	35.771	82.428
121	60.	98.929	117.18	173	86.	36.067	81.842
122	60.5	94.495	117.27	174	86.5	36.56	81.257
123	61.	91.244	117.37	175	87.	36.757	80.671
124	61.5	87.5	117.47	176	87.5	36.363	80.183
125	62.	83.263	117.47	177	88.	36.264	79.597
126	62.5	81.095	117.47	178	88.5	36.461	79.012
127	63.	78.238	117.47	179	89.	36.658	78.621
128	63.5	74.1	117.37	180	89.5	36.56	78.036
129	64.	71.833	117.27	181	90.	36.855	77.645
130	64.5	70.257	117.08	182	90.5	37.151	77.255
131	65.	67.301	114.64	183	91.	37.348	76.669
132	65.5	63.261	111.61	184	91.5	37.151	76.279
133	66.	61.389	110.44	185	92.	37.644	75.888
134	66.5	60.207	109.76	186	92.5	37.644	75.4
135	67.	57.251	109.08	187	93.	37.841	75.01
136	67.5	55.477	108.49	188	93.5	37.545	74.619
137	68.	53.704	107.71	189	94.	37.447	74.229
138	68.5	52.423	107.12	190	94.5	37.545	73.936
139	69.	51.142	106.24	191	95.	37.841	73.643
140	69.5	49.073	105.66	192	95.5	38.038	73.253
141	70.	47.694	104.78	193	96.	37.841	72.96
142	70.5	46.905	104.1	194	96.5	38.038	72.569
143	71.	45.23	103.41	195	97.	37.939	72.277
144	71.5	44.541	102.73	196	97.5	38.038	71.984
145	72.	43.949	101.95	197	98.	38.235	71.691
146	72.5	42.472	101.27	198	98.5	38.136	71.398
147	73.	41.782	100.58	199	99.	38.136	71.105

200	99.5	38.235	70.91
201	100.	38.136	70.617
202	100.5	38.333	70.324
203	101.	38.333	70.032
204	101.5	38.333	69.739
205	102.	38.53	69.544
206	102.5	38.432	69.251
207	103.	38.235	69.153
208	103.5	36.757	68.86
209	104.	36.067	68.665
210	104.5	35.574	68.47
211	105.	35.574	68.177
212	105.5	35.18	67.982
213	106.	34.885	67.787
214	106.5	34.589	67.591
215	107.	34.294	67.299
216	107.5	33.801	67.103
217	108.	33.801	66.908
218	108.5	33.801	56.952
219	109.	33.604	56.561
220	109.5	33.308	54.121
221	110.	33.308	49.631
222	110.5	33.111	43.677
223	111.	33.111	43.579
224	111.5	33.013	43.384
225	112.	32.816	43.286

**Dados de História de Temperatura térmica para Experimento 3, Lata com termopar
T2**

Data #	Time	Tc	Retort T	Data #	Time	Tc	Retort T
1	0.00E+00	36.815	33.505	47	23.	123.86	123.66
2	0.5	36.717	101.89	49	24.	123.86	123.76
3	1.	38.874	107.3	50	24.5	123.95	123.86
4	1.5	43.971	110.46	51	25.	123.86	124.25
5	2.	50.342	112.53	52	25.5	123.86	123.76
6	2.5	57.203	114.2	53	26.	123.66	123.56
7	3.	62.594	116.17	54	26.5	123.56	123.76
8	3.5	69.652	118.44	55	27.	123.27	101.39
9	4.	73.573	119.62	56	27.5	120.52	98.042
10	4.5	79.944	120.8	57	28.	118.37	91.047
11	5.	84.453	124.35	58	28.5	115.82	76.366
12	5.5	89.452	124.35	59	29.	112.39	72.523
13	6.	95.529	122.77	60	29.5	108.66	67.203
14	6.5	100.23	121.1	61	30.	104.65	63.557
15	7.	103.27	121.69	62	30.5	100.23	57.744
16	7.5	106.12	122.87	63	31.	95.627	55.97
17	8.	108.76	123.36	64	31.5	90.432	52.423
18	8.5	110.82	123.56	65	32.	85.825	49.467
19	9.	112.58	123.76	66	32.5	81.414	46.708
20	9.5	114.25	124.05	67	33.	77.199	44.344
21	10.	115.53	123.96	68	33.5	73.279	42.57
22	10.5	116.9	124.25	69	34.	69.162	40.599
23	11.	117.98	124.25	70	34.5	65.731	39.417
24	11.5	118.86	123.96	71	35.	62.594	37.841
25	12.	118.47	124.05	72	35.5	59.752	37.249
26	12.5	117.09	124.35	73	36.	57.105	36.166
27	13.	117.49	124.25	74	36.5	54.753	35.082
28	13.5	121.11	124.15	75	37.	52.204	34.195
29	14.	121.7	124.05	76	37.5	50.244	33.801
30	14.5	121.8	123.86	77	38.	48.382	33.111
31	15.	121.9	123.86	78	38.5	46.715	32.619
32	15.5	122.48	124.74	79	39.	45.147	32.224
33	16.	122.84	124.05	80	39.5	43.677	31.732
34	16.5	122.88	124.35	81	40.	42.402	31.436
35	17.	122.97	124.35	82	40.5	41.226	31.141
36	17.5	123.17	124.15	83	41.	40.148	30.648
37	18.	123.27	123.96	84	41.5	39.266	30.451
38	18.5	123.37	124.25	85	42.	38.384	30.155
39	19.	123.46	123.96	86	42.5	37.501	29.958
40	19.5	123.56	124.05	87	43.	36.717	29.86
41	20.	123.56	124.05	88	43.5	36.129	29.663
42	20.5	123.76	123.96	89	44.	35.345	29.466
43	21.	123.76	123.96				
44	21.5	123.86	123.86				
45	22.	123.86	123.76				
46	22.5	123.86	123.86				

continua

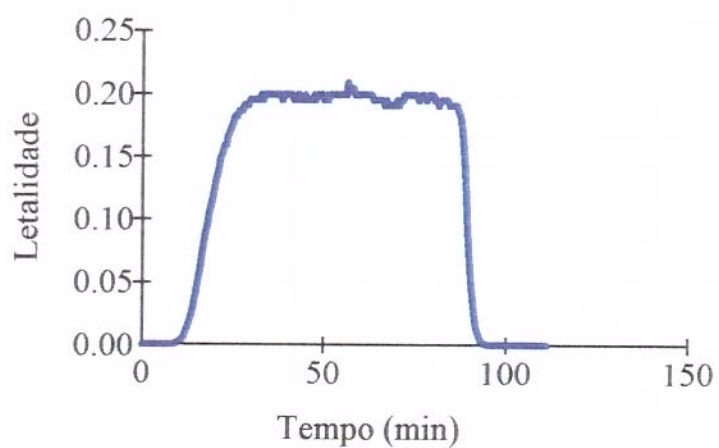
**Dados de História de Temperatura térmica para Experimento 3, Lata com termopar
T7**

				continuação			
Data #	Time	Tc	Retort T	Data #	Time	Tc	Retort T
1	0.00E+00	58.831	33.505	48	23.5	118.71	124.05
2	0.5	57.959	101.89	49	24.	119.1	123.76
3	1.	58.25	107.3	50	24.5	119.39	123.86
4	1.5	58.444	110.46	51	25.	119.68	124.25
5	2.	58.153	112.53	52	25.5	120.07	123.76
6	2.5	58.056	114.2	53	26.	120.26	123.56
7	3.	58.056	116.17	54	26.5	120.55	123.76
8	3.5	58.153	118.44	55	27.	120.94	101.39
9	4.	58.25	119.62	56	27.5	119.48	98.042
10	4.5	58.444	120.8	57	28.	117.64	91.047
11	5.	58.637	124.35	58	28.5	116.19	76.366
12	5.5	59.025	124.35	59	29.	113.96	72.523
13	6.	59.703	122.77	60	29.5	111.25	67.203
14	6.5	60.963	121.1	61	30.	108.34	63.557
15	7.	62.804	121.69	62	30.5	105.05	57.744
16	7.5	64.257	122.87	63	31.	103.11	55.97
17	8.	65.71	123.36	64	31.5	101.85	52.423
18	8.5	67.454	123.56	65	32.	100.2	49.467
19	9.	70.167	123.76	66	32.5	98.362	46.708
20	9.5	73.074	124.05	67	33.	96.328	44.344
21	10.	76.271	123.96	68	33.5	94.196	42.57
22	10.5	79.275	124.25	69	34.	92.064	40.599
23	11.	82.472	124.25	70	34.5	89.642	39.417
24	11.5	85.573	123.96	71	35.	87.414	37.841
25	12.	88.286	124.05	72	35.5	85.282	37.249
26	12.5	90.999	124.35	73	36.	83.15	36.166
27	13.	93.324	124.25	74	36.5	81.019	35.082
28	13.5	95.359	124.15	75	37.	78.984	34.195
29	14.	97.393	124.05	76	37.5	76.853	33.801
30	14.5	99.137	123.86	77	38.	74.915	33.111
31	15.	100.88	123.86	78	38.5	73.074	32.619
32	15.5	102.63	124.74	79	39.	71.233	32.224
33	16.	104.18	124.05	80	39.5	69.586	31.732
34	16.5	105.63	124.35	81	40.	67.648	31.436
35	17.	107.08	124.35	82	40.5	66.098	31.141
36	17.5	108.54	124.15	83	41.	64.548	30.648
37	18.	109.89	123.96	84	41.5	63.094	30.451
38	18.5	111.15	124.25	85	42.	61.738	30.155
39	19.	112.31	123.96	86	42.5	60.381	29.958
40	19.5	113.28	124.05	87	43.	58.928	29.86
41	20.	114.25	124.05	88	43.5	57.765	29.663
42	20.5	115.12	123.96	89	44.	56.603	29.466
43	21.	115.9	123.96	90	44.5	55.537	29.367
44	21.5	116.67	123.86	91	45.	54.374	29.269
45	22.	117.26	123.76	92	45.5	53.211	29.071
46	22.5	117.74	123.86				
47	23.	118.22	123.66				
continua							

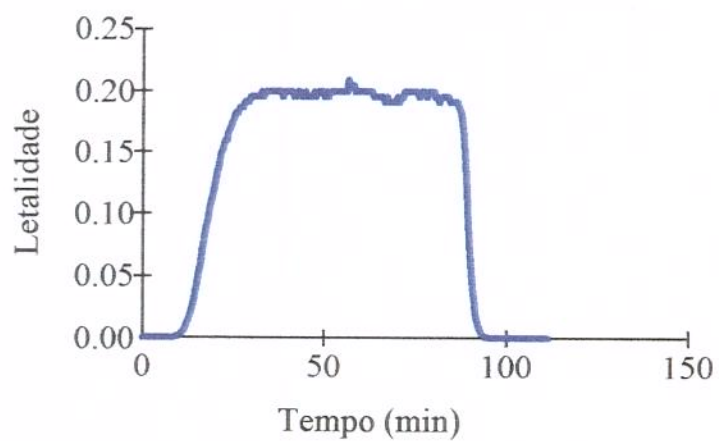
APÊNDICE 10

Curvas de Letalidade x Tempo para os diferentes experimentos de verificação,
constantes no apêndice 9

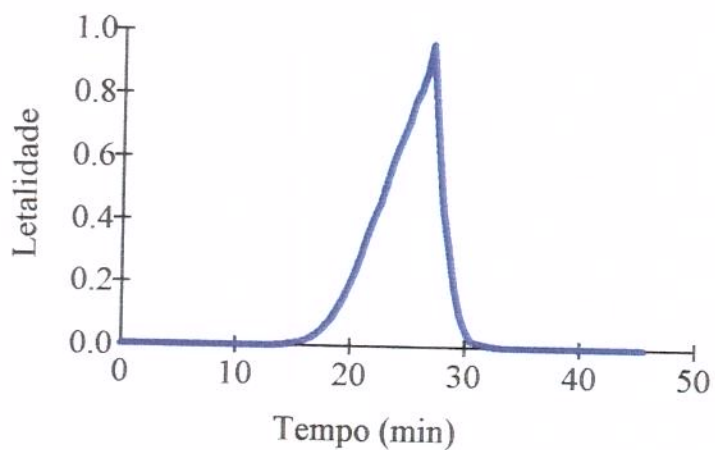
LETALIDADE x TEMPO
(PTC com agitação – Lata T8)



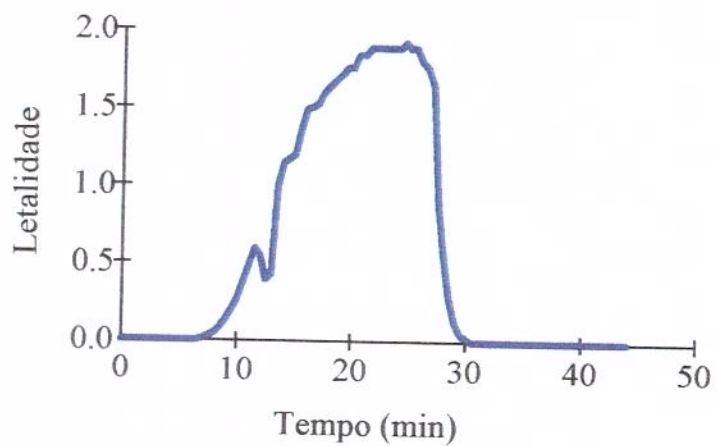
LETALIDADE x TEMPO
PTC com agitação – Lata T5



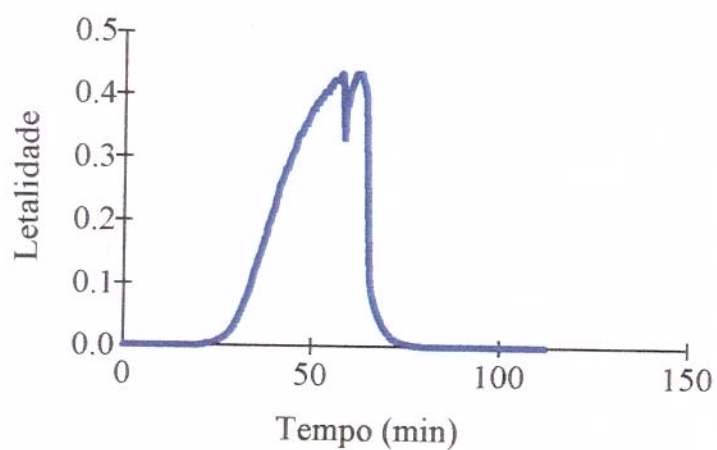
LETALIDADE x TEMPO
PTC sem agitação – Lata T7



LETALIDADE x TEMPO
PTC sem agitação – Lata T2



LETALIDADE x TEMPO
PTV sem agitação – Lata T4



LETALIDADE x TEMPO
PTV sem agitação – Lata T3

