

**ESTUDO DE VIDA ÚTIL ACELERADO VERSUS MODELAGEM
MATEMÁTICA: AVALIAÇÃO DA TÉCNICA MAIS ADEQUADA PARA
DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL DE PRODUTOS SENSÍVEIS À UMIDADE.**

ERIK S. YAMAMOTO¹; DANIELLE ITO²; ROSA M. V. ALVES³, ARIANE C. M. GOZA⁴,
CHRISTIANE Q. MOREIRA⁵.

Nº 11216

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo comparar a determinação de vida útil de refresco em pó por modelagem matemática em relação a testes acelerados e a correlação dos resultados com a vida útil do produto estocado em condições normais de estocagem. O refresco foi caracterizado quanto à isoterma de sorção de umidade e foi realizado o acompanhamento do ganho de umidade e avaliação visual do produto estocado em duas condições de estocagem 25°C/75%UR e 40°C/75%UR e em três estruturas de embalagens: BOPPmet/BOPP, PETmet/PEBD e PET/Al/PEBD por um período de até 8 meses. As estruturas foram caracterizadas quanto à taxa de permeabilidade ao vapor d'água nas duas condições de estocagem.

A 25°C/75%UR (condição normal de estocagem) o refresco na estrutura BOPPmet/BOPP teve uma vida de prateleira 3,2 vezes maior em relação à 40°C/75%UR (condição acelerada), no entanto na estrutura PETmet/PEBD o tempo de vida foi 1,7 vezes maior.

O produto mantido em PETmet/Al/PEBD mostrou-se inalterado quanto à análise visual e ganho de umidade desde o começo dos estudos, independentemente da condição de estocagem.

Os resultados obtidos através da modelagem matemática revelaram que os dados experimentais se distanciam dos reais, isto se deve principalmente ao fato de

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, yamamotoerik@gmail.com

² Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

³ Co-orientadora: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

⁴ Colaboradora: Técnica, CETEA/ITAL, Campinas-SP

⁵ Colaboradora: Técnica, CETEA/ITAL, Campinas-SP

que os dados experimentais das isotermas não são ajustados adequadamente pelas equações da literatura.

Os dados experimentais mostraram que o uso de testes acelerados e de modelos matemáticos não apresentam resultados que se correlacionam com a vida útil do refresco em pó em condições normais de estocagem.

ABSTRACT

This study aimed to compare the determination of powder juice shelf life by mathematical modeling in relation to accelerated testing and the correlation to shelf-life of the product stored in normal conditions. The powder juice was characterized in relation to the moisture sorption isotherm and the moisture gain and visual evaluation of the product was monitored and analysed in two storage conditions: 25°C/75%RH and 40°C/75%RH, and in three packages structures: BOPPmet/BOPP, PETmet/LDPE and PET/Al LDPE for a period of up to 8 months. The structures were characterized regarding the rate of water vapor transmission rate in both storage conditions.

At 25°C/75%RH (normal storage condition) the powder juice in BOPPmet/BOPP structure had a shelf life 3.2 times greater than at 40°C/75%RH (accelerated condition), however for the product inside PETmet/LDPE structure, the shelf life was 1.7 times higher.

The product kept in PETmet/Al/LDPE showed no moisture gain and visual change during the whole evaluation period, regardless the storage condition.

The results obtained through mathematical modeling revealed that the experimental data are different from the real data, this is mainly due to the fact that the experimental isotherms is not adjusted properly by the literature equations.

The experimental data showed that the use of accelerated testing and mathematical models do not show results that correlate with the powder juice shelf life under normal conditions of storage.

INTRODUÇÃO

O refresco em pó possui componentes altamente higroscópicas em sua formulação e por isso quanto exposto a ambientes com elevada umidade relativa tendem a aglomerar e se dissolver. Para preservar suas características, é necessário o uso de embalagens que apresentem alta barreira à umidade.

Atualmente, os principais fabricantes de refresco em pó utilizam estruturas laminadas com folha de alumínio, as quais oferecem a proteção adequada, mas

apresentam custo alto. Assim, as empresas constantemente buscam alternativas de embalagens visando redução de custo, no entanto são necessárias avaliações para se determinar o impacto das alterações da embalagem na vida útil do produto.

Uma maneira de se estimar a vida útil de um produto é através de testes acelerados. Entretanto, os resultados dos estudos acelerados nem sempre têm relação com os estudos prolongados, pois as condições de aceleração podem iniciar os mecanismos de degradação que não estão normalmente presentes em condições normais de estocagem. E principalmente nos casos do refresco em pó a elevação da temperatura aumenta o diferencial de pressão de vapor da água do alimento e atmosfera circundante, promovendo absorção de água pelo alimento, dissolução de açúcares amorfos presentes, formação de pontes líquidas, cristalização e *caking* (ENDO et al., 2007).

Considerando que a principal causa de perda de qualidade do refresco em pó é o ganho de umidade, a vida útil do produto depende do nível de proteção oferecido pelo(s) material (is) da embalagem e também pode ser definida através de modelo matemático, nos quais a vida útil pode ser estimada, desde que seja assumido que esta depende somente do conteúdo de umidade do produto (ALVES; BORDIN, 1998).

Os dados obtidos por modelagem matemática foram avaliados comparativamente aos resultados obtidos no teste sob condições aceleradas de estocagem e os resultados de ambos os testes serão confrontados com os resultados de vida útil do produto mantido em condições normais de estocagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

O refresco em pó de sabor laranja foi adquirido no mercado de Campinas. O produto estava embalado originalmente na estrutura PET/Al/PEBD com dimensão de 11 cm de comprimento e 9 cm de largura.

Foram contatadas empresas para fornecer os dois materiais de embalagem (PETmet/PEBD e BOPPmet/BOPP) que foram utilizados neste estudo.

5.1. Caracterização do refresco - Isoterma de sorção de umidade

Para determinar a isoterma de sorção de umidade utilizou-se dessecadores contendo soluções saturadas de sais, com faixa relativa entre 11 e 89%, mantidas em câmaras com temperatura de $25,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ e $40,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$, por um tempo suficiente

para a estabilização do peso da amostra (28 dias). Após esse período, determinou-se as umidades de equilíbrio para cada condição de umidade relativa.

5.2. Caracterização de Embalagens - Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

A Taxa de Permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi determinada a 25°C/75%UR e 40°C/75%UR por meio de método gravimétrico segundo a metodologia ASTM E 96/E 96 M-10 - *Standard test methods for water vapor transmission of materials*. O ganho de peso foi quantificado em balança analítica Mettler, modelo AT 400, cm resolução de 10^{-4} g. O condicionamento foi feito em câmara Vötsch, modelo VC 0033, com controle de temperatura e umidade relativa.

5.3. Preparo e Acondicionamento e Avaliação ao longo da estocagem

Foram preparadas embalagens dos dois materiais alternativos (PETmet/PEBD e BOPP/metBOPP). As condições de termossoldagem foram otimizadas de forma a se ter um fechamento hermético para cada tipo de material. As embalagens foram mantidas sob temperatura e umidade relativa controladas em duas condições distintas 25,0°C/75%UR e 40,0°C/75%UR, o produto foi avaliado periodicamente quanto ao ganho de umidade e avaliação visual. A determinação de umidade foi realizada conforme descrito anteriormente.

5.3. Modelagem Matemática

Os resultados experimentais das isotermas do refresco em pó foram ajustados para vários modelos como: linear, GAB, BET, Iglesias & Cherife, Henderson, Kuhn, Mizrahi, Henderson, Caurie, Halsey entre outros. Esse modelamento, exceto o ajuste linear, foi feito utilizando programa computacional desenvolvido por Murat Balaban – empresa Fishery Industrial Technology Center - Kodiak - Universidade do Alaska (autorizado para o Centro Frutotec – ITAL).

Uma vez feito os ajustes das isotermas, as equações foram substituídas no modelo matemático apresentado anteriormente e descrito novamente a seguir

$$dt = \frac{Ms \cdot U_{Re}}{100 \cdot A \cdot TPVA} \int_{U_0}^{U_f} \frac{dU}{U_{Re} - Aa(U)} \quad (1)$$

No caso do ajuste para equação linear esta equação fica como descrito em abaixo:

$$t = \frac{Ms \cdot Aa_e \cdot \alpha}{100 \cdot A \cdot t} \cdot \ln \left(\frac{U_e - U_o}{U_e - U_c} \right)$$

E foram considerados os seguintes parâmetros:

- Umidade inicial de 0,22% b.s (0,22% b.u.)
- Umidade crítica de 0,70% b.s. (a 25°C/75%UR e 40°C/75%UR)
- Quantidade de produto por embalagem= 30g, o que corresponde a 29,9g de produto seco, uma vez que a umidade inicial era de 0,22% b.u.
- Área da embalagem = 0,014m²

TPVA – taxas apresentadas para os dois materiais PETmet/PEBD e BOPPmet/BOPP nas duas condições de estocagem 25°C / 75%UR e 40°C / 75%UR

Substituindo todos os resultados e ajustes das isotermas mencionados estimou-se os períodos de vida de prateleira

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização do Refresco

A isoterma de sorção de umidade a 25°C e 40°C estão representadas graficamente na Figura 1.

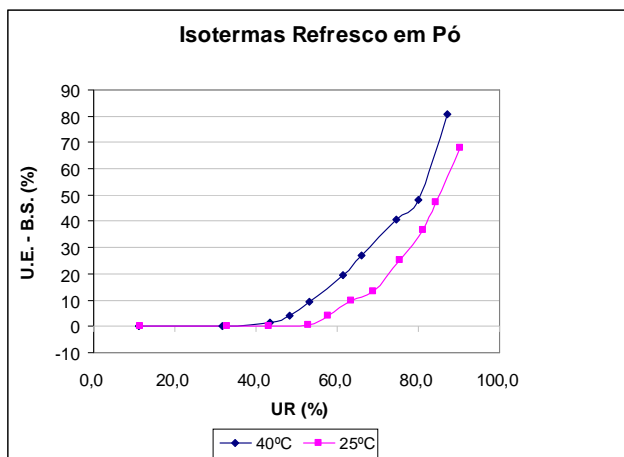


FIGURA 1. Representação gráfica das isotermas de sorção a 25°C e 40°C

A umidade crítica do refresco em pó foi em torno de 0,7%b.s. quando estocado a 25° e de 0,6%b.s. a 40°C, em função da ocorrência de aglomeração e alteração de cor nos produtos. Tal fato pôde ser observado pela Figura 1, na qual o refresco aparentou aglomeração em aproximadamente 43,4%UR a 40°C enquanto que a 25°C, a aglomeração ocorreu a 52,9%UR. Notou-se que após o ganho de umidade crítica, o refresco absorveu umidade numa taxa mais elevada, fazendo com que sua isoterma de sorção se comportasse como um gráfico de uma função exponencial.

6.2. Caracterização da Embalagem

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de TPVA dos materiais nas duas condições de estocagem.

TABELA 1. Taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) a 25°C/75%UR e a 40°C/75%UR – método Gravimétrico.

Material de embalagem	Valor	TPVA (g água . m ⁻² .dia ⁻¹) / Condição	
		25,0°C/75%UR	40,0°C/75%UR
PETmet/PEBD	M	0,38	0,89
	IV	0,32 – 0,47	0,78 – 1,00
	CV(%)	18,5	8,3
BOPP/metBOPP	M	0,28 *	0,51
	IV	0,23 – 0,37	0,47 – 0,63
	CV(%)	17,9	13,0
PET/Al/PEBD	M	<0,01 ⁽¹⁾	<0,01 ⁽¹⁾
	IV	(2)	(2)
	CV(%)	(2)	(2)

Valores referentes a seis e a (*) quatro determinações

M – média; IV - intervalo de variação; CV - coeficiente de variação

(1) – Correspondente ao limite de quantificação do método nas condições analíticas empregadas e (2) – Valores não aplicáveis

6.3. Acompanhamento do produto ao longo da Estocagem

Os resultados de umidade a 25,0°C/75%UR e a 40,0°C/75%UR estão representados graficamente na Figura 2 e o aspecto visual nas Figuras 3 e 4.

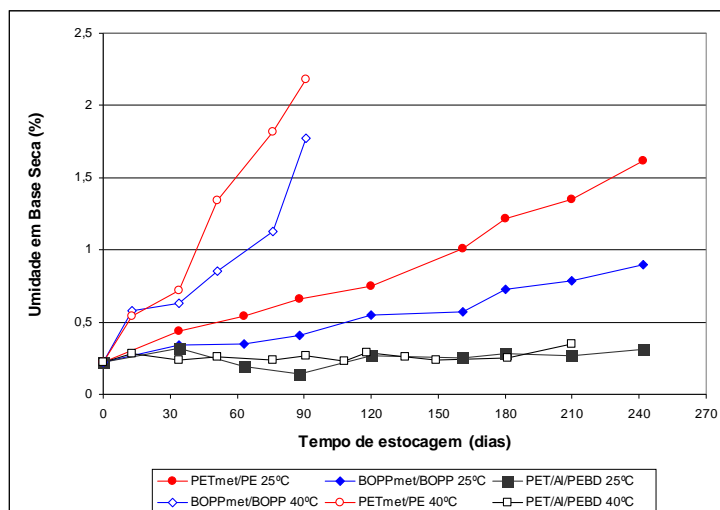


FIGURA 2. Comparação do ganho de umidade das três estruturas estudadas nas condições 25°C/75%UR e 40°C/75%UR.










		
0 dias - BOPPmet/BOPP	161 dias BOPPmet/BOPP	242 dias - BOPPmet/BOPP
		
0 dias - PETmet/PE	88 dias - PETmet/PE	242 dias - PETmet/PE
		
0 dias - PET/Al/PEBD	120 dias - PET/Al/PEBD	242 dias - PET/Al/PEBD

FIGURA 3. Aparência do refresco em pó sabor laranja nas três estruturas a 25°C/75%UR.







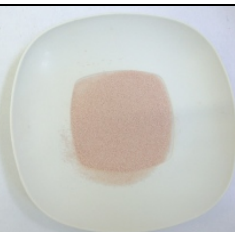


		
0 dias - BOPPmet/BOPP	51 dias - BOPPmet/BOPP	91 dias - BOPPmet/BOPP
		
0 dias - PET met/PE	51 dias - PET met/PE	91 dias - PET met/PE
		
0 dias - PET/Al/PEBD	108 dias - PET/Al/PEBD	210 dias - PET/Al/PEBD

FIGURA 4. Aparência do refresco em pó sabor laranja nas três estruturas a 40°C/75%UR

Observa-se nas Figuras 3 que a descaracterização do produto mantido a 40°C/75%UR ocorreu ao mesmo tempo nas duas estruturas alternativas. Entretanto, a 25°C/75%UR o refresco na estrutura BOPPmet/BOPP teve uma vida de prateleira 1,83 maior em comparação ao PETmet/PEBD. O produto mantido nessa condição na estrutura BOPPmet/BOPP teve vida de prateleira 3,2 vezes maior em relação à 40°C/75%UR, enquanto que para a estrutura PETmet/PEBD, o tempo de vida a 25°C/75%UR foi 1,7 vezes maior em comparação com a outra condição estudada.

Nota-se pela Figura 3 e 4 que o produto mantido em PET/Al/PEBD manteve-se estável independentemente de sua condição de estocagem.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da vida útil estimada por modelagem matemática e a vida útil obtida no estudo real.

TABELA 4. Vida útil estimada após ajuste da isoterma pelas diferentes equações

Modelo de ajuste da isoterma	Condições de estocagem	Estimativa de vida útil (dias) - $U_c = 0,7\%b.s.$	
		PETmet/PEBD	BOPPmet/BOPP
Reta	25°C/75%UR	72	98
Iglesias e Chirife		50	67
Caurie		63	85
Mizrahi		30	40
Vida útil real		63 - 88	160 - 180
Reta	40°C/75%UR	26	38
Iglesias e Chirife		21	31
Caurie		26	38
Mizrahi		15	22
Vida útil real		34 - 51	34 - 51

A 40°C/75%UR os ajustes da isoterma proporcionaram estimativas de vida útil inferiores aos determinados na prática, o mesmo ocorrendo nos ajustes a 25°C/75%UR, sendo que para o refresco no BOPPmet/BOPP houve a maior discrepância de dados, o valor calculado foi metade do observado na vida útil real.

CONCLUSÃO

O produto mantido em PETmet/Al/PEBD mostrou-se inalterado quanto à análise visual e ganho de umidade desde o começo dos estudos, independentemente da condição de estocagem.

A 25°C/75%UR (condição normal de estocagem) o refresco na estrutura BOPPmet/BOPP teve uma vida de prateleira 3,2 vezes maior em relação à 40°C/75%UR (condição acelerada), no entanto na estrutura PETmet/PEBD o tempo de

vida a 25°C/75%UR foi 1,7 vezes maior em relação à 40°C/75%UR. Os resultados indicam que uso de condição acelerada na determinação de vida útil deste tipo de produto não é indicada uma vez que o fator obtido é diferente dependendo da barreira ao vapor d'água oferecida por cada tipo de material.

Os resultados obtidos através da modelagem matemática revelaram que os dados experimentais se distanciam dos reais, isto se deve principalmente ao fato de que os dados experimentais das isotermas não são ajustados adequadamente pelas equações da literatura.

Os dados experimentais mostraram que o uso de testes acelerados e de modelos matemáticos não apresentam resultados que se correlacionam com a vida útil do refresco em pó em condições normais de estocagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. Estimativa da vida útil de café solúvel por modelo matemático. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 1, jan./abr. 1998. 9 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 96/E 96M-05**: standard test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia, 2005. 11 p.

ENDO, E. B.; BORGES, S. V.; DAIUTO, E. R. et al. Avaliação da vida de prateleira do suco de maracujá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) desidratado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 382-386, abr./jun. 2007.