

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS – UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E
SISTEMAS
NÍVEL DOUTORADO**

FLAVIO EDNEY MACUGLIA SPANEMBERG

**MODELO PARA MEDIDA DA DEGRADAÇÃO EM TEMPO REAL E ESTIMATIVA
DE VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS.**

São Leopoldo

2020

FLAVIO EDNEY MACUGLIA SPANEMBERG

MODELO PARA MEDIDA DA DEGRADAÇÃO EM TEMPO REAL E ESTIMATIVA
DE VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS.

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Produção e Sistemas, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Afonso Sellitto

São Leopoldo

2020

S732m

Spanemberg, Flavio Edney Macuglia.

Modelo para medida da degradação em tempo real e estimativa de vida útil de confeitos vítreos / Flavio Edney Macuglia Spabemberg. – 2020.

186 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas, São Leopoldo, 2020.

“Orientador: Prof. Dr. Miguel Afonso Sellitto.”

1. Alimentos. 2. Doces e balas – Indústria. 3. Alimentos – Embalagens. I. Título.

CDU 663.916

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Bibliotecária: Bruna Sant’Anna – CRB 10/2360)

FLAVIO EDNEY MACUGLIA SPANEMBERG

MODELO PARA MEDIDA DA DEGRADAÇÃO EM TEMPO REAL E ESTIMATIVA
DE VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS.

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Engenharia de
Produção e Sistemas, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Produção e
Sistemas da Universidade do Vale do Rio dos
Sinos - UNISINOS.

Aprovado em 26 de agosto de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Luis Korzenowski (UNISINOS)
Presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Miguel Afonso Sellitto (UNISINOS) - Orientador

Prof.^a Dr.^a Flavia Schwarz Franceschini Zinani (UNISINOS)

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha (UNISINOS)

Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks (IFSUL)

Dedico este trabalho aos meus pais, Alberi e Claudete;
À minha esposa, Jonia e meu filho, Vinícius.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À minha família pelo apoio, incentivo e paciência durante este período de quatro anos de dedicação aos estudos.

Ao professor e orientador Prof. Dr. Miguel Afonso Sellitto pelo incentivo, amizade e contribuições nos artigos e na tese.

Ao Prof. Dr. André Luis Korzenowski pela contribuição durante a disciplina de Gestão da Qualidade e todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas - PPGEPS – UNISINOS.

Ao Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) - Campus Pelotas, especialmente aos setores da PROPESP, pela disponibilidade de bolsistas de iniciação científica e a PROGEP/PROAP, pelo apoio financeiro ao projeto de qualificação.

Aos professores do curso Técnico em Química e da Engenharia Química do IFSUL - Campus Pelotas, pelas contribuições no trabalho.

À todos os alunos envolvidos nos projetos de pesquisa: Amanda, Anna, Michelle, Vinícius, Fernanda, Fernanda Heller, Rafael, Camila, Luciana, Luana, Aline e Naílson.

À Neugebauer LTDA, pela disponibilização dos produtos e das linhas de produção para a condução deste trabalho.

Acredito em Deus, todos os outros devem apresentar dados e fatos.

William Edwards Deming

RESUMO

A forte concorrência no mercado global e às crescentes demandas dos consumidores por novos produtos e de maior qualidade estimulam a indústria de confeitos a melhorar continuamente a confiabilidade e o processo de desenvolvimento de produtos. Frente a isto, o uso de modelos matemáticos pode proporcionar maior precisão e rapidez nos processos de estimativa de vida útil, além do conhecimento em tempo real da qualidade do alimento. O tempo de vida útil de confeitos vítreos é influenciado pela temperatura e umidade relativa do ambiente. Estes fatores aceleram o processo de absorção de água durante o período de transporte e armazenamento. Neste caso a degradação do alimento está relacionada ao seu teor de umidade. Quando esse atinge um valor crítico, alterações indesejáveis de textura inviabilizam a venda e o consumo. Portanto, a previsão do teor de umidade em função do tempo e de outros parâmetros permite avaliar a degradação a qualquer instante. O objetivo deste estudo foi desenvolver um modelo matemático para a estimativa da vida útil e a degradação de confeitos vítreos em tempo real. O método para a construção do modelo é ilustrado por meio da aplicação em balas duras produzidas em escala industrial. A influência dos parâmetros no modelo foi obtida por meio de modelos de difusão de umidade baseados na primeira lei de Fick. Em testes estáticos acelerados a 20, 25, 30 e 35°C o modelo foi suficientemente confiável para prever a vida útil de confeitos vítreos, com erros relativos menores que 6,39%. Na aplicação do modelo em teste dinâmico, o erro médio relativo entre o teor de umidade experimental e previsto foi de 0,87%, apontando que o modelo é suficientemente confiável para a previsão da degradação em função do tempo. O método e as propostas de melhoria sugeridas neste estudo podem ser utilizados como referência para a determinação do prazo de validade e em futuros estudos de estabilidade no meio acadêmico e na indústria. A aplicação do modelo dinâmico permite conhecer a degradação em tempo real, contribuindo para a redução de reclamações de clientes, perdas por devoluções e o consequente impacto ambiental.

Palavras-chave: Alimentos, balas duras, vida de prateleira, embalagens inteligentes.

ABSTRACT

The strong competitiveness in the global market and the increasing demands of consumers for new and better quality products motivate the confectionary industry to constantly improve reliability and the process of product development. In this scenario, the use of mathematical models may provide more preciseness and speed in the processes that estimate shelf life, besides real time knowledge about food quality. The shelf life of glassy confectionery is influenced by the temperature and environment relative humidity. These factors accelerate the process of water absorption along the time of transport and storage. In this case, food degradation is related to its moisture content. When this level reaches a critical value, undesirable alterations of texture make the selling and consumption infeasible. Thus, predicting the moisture content in relation to time and other parameters allows the evaluation of degradation at any time. The aim of this study was to develop a mathematical model to estimate the shelf life and the degradation of glassy confectionery in real time. The method for the construction of the model is illustrated by means of the application to hard candies produced on an industrial scale. The influence of the parameters in the model was obtained by moisture diffusion models based on Fick's first law. In static tests, accelerated to 20°C, 25°C, 30°C, and 35°C, the model was reliable enough to predict the shelf life of glassy confectionery, with relative errors lower than 6.39%. In the application of the model in dynamic test, the relative average error between the level of experimental moisture and the one predicted was 0.87%, suggesting the model is reliable enough for predicting degradation in relation to time. The method and the proposals of improvement suggested in this study may be used as a reference to determine the expiration date and in future studies of stability, both in the academic environment and in industry. The application of the dynamic model allows one to know the degradation in real time, contributing to decrease the complaints of customers, losses for returning products and, consequently, the environmental impact.

Key-Words: food, hard candies, shelf life, smart packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Lógica iterativa para construção da fundamentação teórica	38
Figura 2 - Mapa conceitual utilizado como referência para a fundamentação teórica	39
Figura 3 - Etiquetas de frutos do mar TTI inteligentes L5-8 em vários estágios de exposição térmica	45
Figura 4 - Princípio de funcionamento da etiqueta de identificação por radiofrequência (RFID).....	47
Figura 5 - Visão esquemática dos processos envolvidos na medição em tempo real da vida útil.	49
Figura 6 - Fluxograma de fabricação de confeitos vítreos estampados	62
Figura 7 - Cozinhador tipo serpentina com extração descontínua.....	63
Figura 8 - Cozinhador tipo serpentina com extração contínua	64
Figura 9 - Conjunto formador para produção de balas duras	65
Figura 10 - Estampadora rotativa para balas duras e pirulitos	65
Figura 11 - Principais aspectos relacionados à vida útil de balas duras	67
Figura 12 - Efeito da concentração de xarope de milho segundo a proporção xarope de glicose / sacarose.....	74
Figura 13 - Classificação das isotermas.....	78
Figura 14 - Representação da transição entre os estados vítreo e “gomoso” para um material amorfo	82
Figura 15 - Efeito da exposição ao tempo a 30% UR e 24 C no conteúdo de água e porcentagem de cristalinidade de sacarose amorfa	83
Figura 16 - Absorção de vapor de água por sacarose amorfa em várias umidades relativas.....	83
Figura 17 - Fluxo geral das etapas para modelagem da vida útil de balas duras e o estado de degradação em tempo real.....	85
Figura 18 - Etapas do processo de determinação do teor de umidade crítico de balas duras.	88
Figura 19 - Análise da aderência de material às embalagens.....	91
Figura 20 - Etapas para construção da isoterma de sorção	94
Figura 21 - Recipiente hermético contendo as partes integrantes do ensaio	97

Figura 22 - Aproximação da área superior e inferior da bala a uma elipse	99
Figura 23 - Fluxo geral empregado na determinação da TPVA	100
Figura 24 - Distribuição dos pontos experimentais na área de estudo	101
Figura 25 - Recipiente hermético contendo as partes integrantes do ensaio de TPVA	102
Figura 26 - a) Data logger e balas identificadas e b) termo-higrômetro e registro externo de T e UR	105
Figura 27 - Configuração do data logger inserido no interior do pacote	106
Figura 28 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção a 20°C e 75,5%UR	109
Figura 29 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 25°C e 75,3%UR	110
Figura 30 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 30°C e 75,1%UR	111
Figura 31 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 35°C e 74,9%UR	112
Figura 32 - Isotermas de sorção de balas duras ajustadas a modelos cúbicos, nas temperaturas de a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C	119
Figura 33 - Gráfico normal de resíduos referentes ao modelo da isoterma a a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C	120
Figura 34 - Gráfico d e resíduos internos studentizados x valores previstos referentes ao modelo da isoterma a a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C	121
Figura 35 - Pontos experimentais médios, desvio padrão e polinômios ajustado para as isotermas nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.	122
Figura 36 - Gráfico normal de resíduos (a) e resíduos internos studentizados versus valores previstos (b) referentes ao modelo da TPVA.	125
Figura 37 - Superfície de resposta para a TPVA	125
Figura 38 - Gráfico de perturbação com as variáveis T e UR	126
Figura 39 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 20°C e 75,5% UR	128
Figura 40 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 25°C e 75,3% UR	129

Figura 41 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 30°C e 75,1% UR.....	130
Figura 42 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 35°C e 74,9% UR.....	131
Figura 43 - a) Simulação de uma isoterma com valores de teor de umidade 3% maiores que os dados obtidos e b) Teor de umidade em função do tempo referente a simulação.....	132
Figura 44 - Superfície de resposta utilizada para a atividade de água (a_w) em função do teor de umidade (U) e temperatura (T).....	134
Figura 45 - Medidas de temperatura na parte interna do pacote com data logger e na parte externa da caixa pelo termo-higrômetro.....	135
Figura 46 - Medidas de umidade relativa na parte interna do pacote com data logger e na parte externa da caixa pelo termo-higrômetro.....	136
Figura 47 - Gráfico de saída do software Matlab com o teor de umidade experimental com desvio padrão e o teor de umidade previsto pelo modelo.	138
Figura 48 - Roteiro para determinação da vida útil em função de condições específicas de temperatura e umidade relativa (Condições estáticas).....	141
Figura 49 - Roteiro para modelo geral de monitoramento em tempo real da degradação e vida útil remanescente.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de transição vítrea de açúcares (base seca) encontrados em confeitos.....	70
Tabela 2 -: Efeito do teor de água na diminuição da Tg de sacarose.	70
Tabela 3 - Formulação das amostras.....	86
Tabela 4 – Ingredientes adicionados a massa de balas.....	87
Tabela 5 – Condições de temperatura e umidade relativa utilizadas nos testes acelerados.....	87
Tabela 6 - Relação entre a concentração mássica das soluções insaturadas de ácido sulfúrico e atividade de água a 20, 25, 30 e 35°C.....	95
Tabela 7 - Pontos experimentais, réplicas e soluções utilizadas.....	101
Tabela 8 - Umidade Inicial das amostras de bala dura	108
Tabela 9 – Tabela resumo dos valores de teor de umidade crítico (Uc), vida útil acelerada (Vu) e porcentagem de massa aderida (M _{ad}).....	113
Tabela 10 – teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a _w) a 20°C	114
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 20°C	115
Tabela 12 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a _w) a 25°C	115
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 25°C	116
Tabela 14 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a _w) a 30°C	116
Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 30°C	117
Tabela 16 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a _w) a 30°C	117
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 35°C	118
Tabela 18 -: Resultados dos testes de TPVA.....	123
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a TPVA em função da temperatura e Umidade relativa	124
Tabela 20 - Resumo das variáveis e constantes utilizadas na aplicação do modelo geral nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.....	126

Tabela 21 - Tempos de vida útil acelerados experimentais e previstos pelo modelo geral	127
Tabela 22 - Valores de teor de umidade experimental, valores de teor de umidade previstos, erro relativo e erro relativo médio	139

LISTA DE SIGLAS

ABIA	Associação Brasileira da Indústria de Alimentos
BRC	British Retail Consortium
BOD	Biochemical Oxygen Demand
DE	Dextrose Equivalente
FEFO	First-Expire, First-Out
DSC	Differential Scanning Calorimeter
FIFO	First In, First Out
DVS	Dynamic Vapor Sorption
DDI	Dynamic Dew Point Isotherm
FSSC	Food Safety System Certification
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
PPT	Polipropileno torção
PP	Polipropileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
BOPP	Polipropileno biorientado
RFID	Radio Frequency Identification
SM	Smart Packages
TTI	Time-Temperatura Integrator

LISTA DE SIMBOLOS

T _g	Temperatura de transição vítrea [K]
a _w	Atividade de água
TPVA	taxa de permeabilidade ao vapor d'água [kg.m ⁻² .s ⁻¹]
UR	Umidade relativa [%]
C	Concentração do ingrediente [mol.m ⁻³]
k	taxa de reação na temperatura T
n	ordem da reação
k ₀	taxa de reação na temperatura de referência T ₀
E _a	Energia de ativação [J]
R	R é a constante universal dos gases ideias [m ³ .Pa.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
C(t)	Concentração momentâneas do atributo de qualidade [mol.m ⁻³]
C ₀	Concentração inicial do atributo de qualidade [mol.m ⁻³]
b(T)	Coefficiente dependentes da temperatura na equação de Weibull
n(T)	Coefficiente dependentes da temperatura na equação de Weibull
N	Número de microrganismos
N ₀	Número de microrganismos no tempo zero
As	Valor assintótico do número máximo de microrganismos
μ _{max}	Taxa máxima de crescimento.
λ	Fase de defasagem
μ _a	potencial químico da água [J/mol]
μ _{a0}	potencial químico da água nas condições padrões [J/mol]
T _x	taxa de migração de umidade
F	Força motriz para a transferência de massa
R _t	Resistência a transferência de massa
Q	Massa de água que permeia através da embalagem [kg]
P	Coefficiente de permeabilidade ao vapor d'água [kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹]
e	Espessura do filme [m]
A	Área da embalagem [m ²]
p _e	Pressão de vapor de água no exterior da embalagem [Pa]
p _i	Pressão de vapor de água no interior da embalagem [Pa]
M _t	Massa do produto [kg]
p/p	Proporção em peso
b.u.	Base úmida
U	Teor de umidade do produto [% p/p b.u.]
p _s	Pressão de vapor da água pura na temperatura de estocagem [Pa]
URE	Umidade relativa externa [%]
b.s.	Base seca
M _t	massa do produto (M _t)
U ₀	Teor de umidade inicial do produto [% p/p b.u.]
U _f	Teor de umidade final do produto [% p/p b.u.]
U _c	Teor de umidade crítico do produto [% p/p b.u.]
Mad:	Massa aderida no envoltório [kg]
Me	Massa do envoltório [kg]
Mes	Massa do envoltório após lavagem e secagem [kg]
%Mad:	Percentual de massa aderida no envoltório [% p/p]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	TEMA E CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2	PROBLEMA E CONSIDERAÇÕES METODOLÓGICAS	26
1.3	OBJETIVOS	27
1.3.1	Objetivo Geral	27
1.3.2	Objetivos Específicos	27
1.4	JUSTIFICATIVA ACADÊMICA	28
1.5	JUSTIFICATIVA EMPRESARIAL	34
1.6	JUSTIFICATIVA SOCIAL	35
1.7	ESTRUTURA DA TESE	37
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	38
2.1	MONITORAMENTO DINÂMICO DA VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS	39
2.2	EMBALAGENS INTELIGENTES	42
2.2.1	Indicadores e sensores	43
2.2.2	Suporte de dados	45
2.3	MODELOS MATEMÁTICOS PARA A ESTIMATIVA DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS	49
2.3.1	Deterioração dos atributos de qualidade por reações químicas	50
2.3.2	Deterioração dos atributos de qualidade pelo crescimento de microrganismos	53
2.3.3	Deterioração da qualidade por reações químicas e crescimento microbiano em condições dinâmicas	54
2.3.4	Deterioração dos atributos de qualidade por alterações na textura ocasionada por perda ou ganho de umidade	55
2.3.5	Lei de Fick e a modelagem de absorção de água em alimentos	57
2.4	CONCEITO E TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE CONFEITOS VÍTREOS	60
2.4.1	Confeitos vítreos	60
2.4.2	Tecnologia de fabricação de confeitos vítreos	62
2.5	FATORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS IMPORTANTES PARA A VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS	66

2.5.1	Teor de umidade de balas duras	67
2.5.2	Teor de umidade crítico de confeitos vítreos	68
2.5.3	Temperatura de transição vítrea e influência da composição de açúcares.....	69
2.5.4	Inversão da sacarose em balas duras	71
2.5.5	Cristalização em confeitos vítreos.....	72
2.5.6	Aderência (stickiness)	73
2.5.7	Atividade de água e isothermas de sorção de confeitos vítreos	75
2.5.8	Isothermas de sorção de umidade em alimentos	76
2.5.9	Embalagens de confeitos vítreos.....	79
2.6	VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS	81
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	84
3.1	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	85
3.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE INICIAL E MASSA DO PRODUTO	87
3.3	TESTES ACELERADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE CRÍTICO.....	87
3.3.1	Preparação das amostras de balas duras	88
3.3.2	Preparação de solução saturada de cloreto de sódio.....	89
3.3.3	Acondicionamento e armazenamento das amostras	89
3.3.4	Acompanhamento da quantidade de água absorvida.....	89
3.3.5	Avaliação do final da vida de prateleira	89
3.3.6	Acompanhamento da massa aderida no envoltório.....	92
3.3.7	Cálculo do teor de umidade crítico.....	92
3.4	DETERMINAÇÃO DAS ISOTHERMAS DE SORÇÃO	93
3.4.1	Determinação das condições de temperatura e atividades de água da isoterma	94
3.4.2	Preparo das soluções de ácido sulfúrico.....	96
3.4.3	Acondicionamento dos componentes do ensaio	96
3.4.4	Acompanhamento dos ensaios, definição do equilíbrio e cálculo dos teores de umidade (U) após equilíbrio.	97
3.4.5	Ajuste dos pontos experimentais da isoterma	98

3.5	CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM.....	98
3.5.1	Área de transferência de massa.....	98
3.5.2	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA).....	99
3.5.3	Planejamento experimental da TPVA	100
3.5.4	Preparação e acondicionamento dos componentes do ensaio	102
3.5.5	Acompanhamento do ensaio.....	102
3.5.6	Cálculo da taxa de permeabilidade ao vapor d'água	102
3.6	APLICAÇÃO DO MODELO GERAL EM TESTES ACELERADOS ESTÁTICOS.....	103
3.7	APLICAÇÃO DO MODELO GERAL EM TESTE DINÂMICO (SEM CONTROLE DE TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA)	104
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
4.1	RESULTADOS PARA O TEOR DE UMIDADE INICIAL E MASSA DO PRODUTO	108
4.2	RESULTADOS DOS TESTES ACELERADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE CRÍTICO	108
4.2.1	Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítico e porcentagem de massa aderida no envoltório (20°C e 75,5%UR).....	108
4.2.2	Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítica e porcentagem de massa aderida no envoltório (25°C e 75,3%UR).....	109
4.2.3	Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítica e porcentagem de massa aderida no envoltório (30°C e 75,1%UR).....	110
4.2.4	Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítico e porcentagem de massa aderida no envoltório (35°C e 74,9%UR).....	111
4.3	RESULTADOS PARA AS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE A 20, 25, 30 E 35°C.....	114
4.4	RESULTADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM.....	122
4.4.1	Área de transferência de massa.....	122
4.4.2	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA).....	123
4.4.3	Análise estatística do modelo e superfície de resposta para a TPVA.....	123
4.5	RESULTADOS DO MODELO GERAL EM TESTES ESTÁTICOS.....	126

4.6	RESULTADOS DO MODELO GERAL EM TESTE DINÂMICO (SEM CONTROLE DE TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA)	133
4.7	ROTEIROS GERAIS PARA DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL (CONDIÇÕES ESTÁTICAS) E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO EM TEMPO REAL (CONDIÇÕES DINÂMICAS)	139
4.7.1	Roteiro para determinação da vida útil de confeitos vítreos (condições estáticas).....	140
4.7.2	Roteiro para o monitoramento da degradação em tempo real (condições dinâmicas).....	142
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	145
5.1	CONCLUSÕES	145
5.2	SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS.....	147
	APENDICEA A – CÓDIGO DE MATLAB PARA A DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL EM TESTES ACELERADOS ESTÁTICOS.....	163
	APENDICEA B – CÓDIGO DE MATLAB PARA A DETERMINAÇÃO DA DEGRADAÇÃO EM TESTE DINÂMICO	168

1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos é um setor importante da economia mundial, que enfrenta muitos desafios, oferecendo uma ampla gama de produtos com prazos de entrega curtos e de baixo custo (TANNER, 2016; COSTA et al. 2018). No Brasil, o setor de alimentos tem fundamental importância social e econômica, sendo responsável por 10% do PIB nacional e 20% do PIB da indústria de transformação (RAIMUNDO et al. 2017).

As características da indústria alimentícia, altamente relacionadas a pericibilidade dos alimentos, exigem esforços constantes na redução do tempo de entrega para evitar o desperdício de produtos devido ao fim do prazo de validade (SHOKRI et al. 2014; DE KEIZER et al, 2017).

Qualidade e confiabilidade têm sido evidenciadas na indústria alimentícia. Segundo Wilson et al. (2017) a qualidade do produto, conforme percebida pelo consumidor, e seu prazo de validade são fatores determinantes no momento da compra. Assim, produtores estão sendo forçados a oferecer prazos de validade cada vez maiores também como forma de assegurar a venda futura de seus produtos. Torna-se cada vez mais importante aperfeiçoar a confiabilidade deste tipo de produto. Confiabilidade pode ser definida como qualidade ao longo do tempo (SHARMA; TEWARI, 2019) e, portanto, em experimentos de melhoria da confiabilidade, é preciso estudar o desempenho em função do tempo.

Testes de degradação são conduzidos para estimar a confiabilidade do produto. Neste caso, é importante definir a variável de resposta que avalia a vida útil do produto, ou seja, a variável de degradação (LIO et al., 2015; CORRADINI, 2018). Avalia-se, assim, a redução no desempenho do produto até a sua falha ou indisponibilidade ao uso.

Variáveis de resposta de degradação podem ser avaliadas sob condições extremas de uso do produto, por meio da utilização de fatores de aceleração ou fatores de estresse que permite reduzir o tempo total de experimentação (JOSEPH; YU, 2006; CORRADINI, 2018).

Além dos esforços para a melhoria da confiabilidade dos alimentos é preciso considerar a eficiência das operações logísticas. O desperdício é uma preocupação

crítica na indústria de alimentos, onde 20% de todos os alimentos produzidos acabam em aterros devido a perda de qualidade e às vulnerabilidades da cadeia de suprimentos (CORRADINI, 2018; ATHAUDA; KARMAKAR, 2019).

A deterioração da qualidade é determinada principalmente pela duração das operações logísticas como transporte, armazenamento ou processamento, em combinação com a temperatura e umidade relativa sob a qual as operações são executadas (DE KEIZER et al. 2017). Quando o tempo ou a temperatura aumentam, a qualidade do produto diminui e é necessário mais esforço para entregar os produtos no prazo e com a qualidade certa. Informações sobre o decaimento da qualidade do produto podem ser usadas para aperfeiçoar sistemas de rotação de estoque, como FEFO - *First-Expire, First-Out* (JEDERMANN et al., 2014; RAAK et al., 2017), indo de encontro à grande demanda das empresas na implementação de sistemas de gestão de segurança alimentar como BRC (British Retail Consortium) e FSSC 22000 (KANNAN, P.; GUO, L., 2020).

A ideia básica do FEFO é aplicar a rotação de estoque de forma que a vida útil remanescente de cada item seja mais adequada às opções restantes de duração do transporte, reduzindo o desperdício (GRUNOW E PIRAMUTHU, 2013; DE MORAES et al. 2020).

Ao incorporar tecnologia para detectar degradação dos alimentos, especialmente para alimentos embalados, as embalagens inteligentes podem desempenhar um papel muito importante na redução do desperdício de alimentos (CHEN et al., 2020). Itens em estado crítico podem ser atribuídos a rotas de transporte mais curtas para evitar perdas e fornecer qualidade consistente aos clientes.

Sensoriamento remoto inteligente usando RFID - *radio frequency identification* ganhou uma enorme visibilidade na pesquisa e nas indústrias (WANG et al., 2018). Estes sensores são capazes de medir e informar em tempo real a influência de fatores que podem acelerar a degradação dos alimentos. Entre os fatores que mais impactam na degradação da qualidade de um produto alimentício ou farmacêutico estão a temperatura e a umidade relativa (CORRADINI, 2018). Segundo Tanner (2016) e Lorite et al. (2017) a temperatura desempenha um papel importante na segurança e qualidade dos alimentos durante o armazenamento e

fornecimento. Para muitos produtos alimentícios e medicamentos que se degradam devido a absorção de da água do ambiente, o monitoramento da umidade relativa (UR) é um fator importante para a medida da degradação (ALI et al., 2017).

Etiquetas RFID's equipadas com sensores podem fornecer dados para as flutuações de temperatura e umidade relativa experimentada pelo produto ao qual elas estão conectadas (TANNER, 2016; LORITE et al. 2017; ATHAUDA; KARMAKAR, 2019; ALI et al., 2017; XIE et al. 2019; CHEN et al., 2020). Esses dados podem ser usados em modelos matemáticos para prever a qualidade em tempo real, bem como para prever a vida de prateleira restante (TANNER, 2016; CORRADINI, 2018).

Em geral, o prazo de validade remanescente não pode ser medido diretamente, mas pode ser previsto por modelos biológicos, físicos e químicos que calculam o efeito da temperatura e outras influências.

Em muitos alimentos higroscópicos, a medida de qualidade é dada em função do conteúdo de água (BAPTESTINI et al., 2017). Quando a absorção de água do ambiente atinge níveis críticos, as alterações na textura inviabilizam a venda e o consumo (LI et al. 2018). Neste caso, o teor de umidade pode ser considerado como uma variável de degradação e ser utilizado na melhoria da confiabilidade e em modelos matemáticos para a predição de vida útil.

Os modelos para previsão da vida útil de produtos sensíveis a umidade em embalagens é baseado nas leis de difusão de Fick (BELL; LABUZA, 2000; KIM; SEO, 2018). As leis de Fick levam em consideração as relações entre o teor de umidade do produto alimentício, ambiente de armazenamento e propriedades de barreira do material de embalagem (DAK; et al., 2014).

Muitos produtos alimentares higroscópicos existem num estado sólido parcial ou totalmente amorfo (vítreo), tal como balas duras e alguns confeitos, alimentos em pó e alguns produtos farmacêuticos. A estabilidade de sólidos alimentares amorfos é afetada pela temperatura, pela composição e pela absorção de água durante o transporte e o armazenamento (NURHADI; ROOS, 2016; LI et al. 2018). O importante papel desempenhado pelos sólidos amorfos tem sido cada vez mais reconhecido nas indústrias alimentícia e farmacêutica durante as últimas décadas (LAITINEN, et al., 2013; MARTIN, 2019). Desvios das temperaturas e

umidades relativas ideais durante o transporte e armazenamento podem fazer com que as amostras saiam do estado vítreo, o que pode causar problemas com a estabilidade (ELLIOTT; BAGHERI, 2018).

O alimento mais comum no estado vítreo são as balas duras. Alterações na textura deste confeito ocasionadas pela absorção de umidade do ambiente e/ou abuso de temperatura são responsáveis por grande parte das devoluções e reclamações de consumidores (SPANEMBERG et al., 2019). Devido à proporção de embalagem em relação ao peso líquido e as restrições de reutilização como reprocesso (NADALETTI et al. 2011) o destino destas devoluções geralmente é o descarte, contribuindo para o impacto ambiental e o consequente custo de destinação para aterros legalizados. Esses problemas podem ser minimizados por maiores cuidados no processo de fabricação; melhorias nas embalagens e composição; estimativas de vida de prateleira mais confiáveis e o monitoramento de condições críticas de temperatura e umidade relativa na cadeia de suprimentos.

Frente ao que foi exposto, é possível perceber a importância e a aplicabilidade na indústria de alimentos de importantes áreas da engenharia de produção como a engenharia da qualidade, engenharia da confiabilidade e engenharia do produto. Os assuntos abordados na introdução referentes à tecnologia de confeitos vítreos e modelos matemáticos de previsão de vida útil são importantes para a definição do tema e contextualização da pesquisa, que é apresentada na próxima seção.

1.1 TEMA E CONTEXTUALIZAÇÃO

Muitos fatores afetam a vida útil de um produto alimentício. Estes podem ser classificados em fatores intrínsecos e extrínsecos. Segundo Chen et al., 2020, fatores intrínsecos estão relacionados às características de cada alimento, como atividade de água (a_w); valor de pH, nutrientes; microflora natural e contagem de microrganismos sobreviventes; bioquímica natural da formulação do produto (enzimas, reagentes químicos); e uso de conservantes. Já os fatores extrínsecos estão relacionados aos efeitos a que o produto final é submetido durante o transporte e armazenamento, incluindo variabilidade espacial de pressão; controle

de temperatura durante o armazenamento e distribuição; umidade relativa, exposição à luz e embalagem (MAITY et al., 2016).

O tema de pesquisa é a construção de um modelo que preveja a vida útil e a degradação de confeitos vítreos em tempo real e em função de fatores intrínsecos e extrínsecos. Apesar da aparente simplicidade destes confeitos, a sua estrutura é composta por açúcares no estado vítreo, o que torna complexo a estimativa de vida útil deste tipo de produto (HARTEL et. al., 2018; LI et al. 2018; SPANEMBERG et al., 2019). Os conceitos envolvidos no modelo podem ser extrapolados para confeitos de açúcar correlatos como drops, pastilhas e pirulitos. Alguns alimentos em pó e alguns produtos farmacêuticos possuem estruturas vítreas, entretanto outros modos de falha limitantes da vida útil como aglomeração em pós e perda de princípios ativos em medicamentos devem ser considerados (LI et al., 2018).

Por estarem em estado vítreo, os açúcares presentes nas balas duras são higroscópicos e absorvem de água do ambiente (TAN; WILLIAM, 2017; SPANEMBERG et al. 2019). A absorção de umidade leva à formação de uma camada fina de xarope na superfície do produto que acarreta alterações de textura e aderência na embalagem (ERGUN et al., 2010; LANS, 2016; HARTEL et al., 2018; SPANEMBERG et al. 2019). Desta maneira o teor de umidade inicial é um fator intrínseco importante para a determinação da vida útil de balas duras. Nesse contexto, outra variável importante para definição do tempo de vida útil de um produto alimentício higroscópico como a bala dura é o teor de umidade crítico (BAPTESTINI et al., 2017, SPANEMBERG et al. 2019). Segundo Pushpadass et al., 2014, o teor de umidade crítico é definido como o teor de umidade que o produto possui no final de sua vida útil. O teor de umidade crítico está diretamente relacionado a composição, diferentes tipos de xaropes de milho comerciais e a sacarose (açúcar cristal) presentes em confeitos vítreos podem influenciar diferentemente as propriedades físicas do produto (MILLER; HARTEL, 2015, NETRAMAI et al., 2018; HARTEL et. al., 2018; SPANEMBERG et. al, 2019). O teor de umidade crítico pode estar relacionado à temperatura de estocagem (fator extrínseco), já que a absorção de água reduz a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura em que ocorrem alterações nas propriedades e textura dos alimentos (RUIZ-CABRERA; SCHMIDT, 2015; TAN; WILLIAM, 2017).

Outro fator intrínseco importante para balas duras é a atividade de água (a_w), razão entre a pressão de vapor no alimento e a pressão da água pura (ERGUN et al., 2010). A atividade de água aumenta em função do teor de umidade e este comportamento é dado pela isoterma de sorção do alimento (ZHANG et al., 2017). Segundo Pushpadass et al., 2014 o conhecimento da isoterma de sorção é fundamental para o estudo da vida de prateleira de alimentos cuja vida útil é limitada pelo teor de umidade.

Entre os fatores extrínsecos relacionados à embalagem e pertinentes à vida útil de confeitados pode-se citar a área de transferência de massa da embalagem e a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA). Segundo Macedo et al., 2013 a TPVA é um parâmetro importante para a determinação do prazo de validade de produtos alimentícios sensíveis à umidade. A vida útil depende amplamente das taxas de permeação, que podem ocorrer rápida ou lentamente, dependendo da propriedade de barreira da embalagem. A TPVA é influenciada por outros fatores extrínsecos como a temperatura e a umidade relativa do ambiente de estocagem (MO et al. 2014).

Em algumas circunstâncias, os modelos para previsão da vida útil de alimentos sensíveis à umidade em embalagens se baseiam na primeira lei de Fick: em estado estacionário, a transferência de massa de uma região para outra é proporcional ao gradiente de concentração (LABUZA et al. 1972; BELL; LABUZA, 2000; MAUER et al., 2019). Desta maneira, é frequentemente usada para caracterizar a migração de umidade através de uma embalagem para dentro de um produto alimentício, assumindo que a água é rapidamente transportada da superfície para o interior do alimento (ERGUN et al., 2010). Com essas considerações a primeira lei de difusão de Fick considera a variação do teor de umidade em função do tempo e de fatores relacionados à embalagem (área de transferência de massa e TPVA) e condições ambientais (temperatura e umidade relativa). Desta maneira, engloba os fatores intrínsecos e extrínsecos relevantes para o desenvolvimento de um modelo matemático para o estudo da vida útil de confeitados vítreos.

1.2 PROBLEMA E CONSIDERAÇÕES METODOLÓGICAS

Dentre os estudos sobre estabilidade de açúcares vítreos encontrados na literatura os seguintes podem ser destacados pela importância para o presente estudo: Nowakowski; Hartel (2002); Smidova et al. (2003); Hadjikinova et al. (2003); Netramai et al. (2018) e Spanemberg et al. (2019). Nowakowski; Hartel (2002) e Smidova et al. (2003) avaliaram a influência da absorção de umidade e os efeitos causados na textura de açúcares no estado vítreo. Segundo Nowakowski; Hartel (2002) o aumento do teor de umidade em açúcares vítreos conduz a mudanças significativas nas propriedades físico-químicas. O aumento do teor de umidade reduz a temperatura de transição vítrea, T_g , embora o efeito dependa do tipo e proporção dos açúcares utilizados na formulação. Smidova et al. (2003) por meio de microscopia de polarização conclui que o armazenamento de balas duras a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea pode causar a cristalização. Tais conclusões atestam para a importância de se utilizar o teor de umidade como variável de degradação em futuros estudos de estabilidade de balas duras.

Como trabalhos específicos de Isotermas de balas duras podem-se citar Hadjikinova et al. (2003) e Netramai et al. (2018). Hadjikinova et al. (2003) investigaram os efeitos do sorbitol e isomalte nas propriedades de sorção de balas duras diet. Já Netramai et al. (2018) modelaram isotermas de sorção de balas duras em função de fatores extrínsecos (temperatura e umidade relativa) e intrínsecos (formulação e formato). Segundo os autores, os resultados obtidos podem ser usados como orientação para prever características de absorção de umidade ou para estimar a vida útil de balas duras em função de composições conhecidas e/ou condições de armazenamento. Spanemberg et al. 2019 estudaram o efeito da composição de açúcares no teor de umidade crítico de balas duras utilizando planejamento experimental de misturas. Segundo os autores o teor de umidade crítico aliado ao estudo de permeabilidade ao vapor d'água de embalagem e isotermas de sorção do produto são fundamentais para o desenvolvimento de modelos matemáticos para a previsão da vida útil de balas duras.

Diante do exposto, este estudo pretende responder a seguinte questão de pesquisa: Como prever a vida útil e a degradação de confeitos vítreos em tempo real?

Para responder a questão de pesquisa, foram utilizadas balas duras produzidas em escala industrial. Fatores intrínsecos e extrínsecos foram definidos de acordo com as constantes e variáveis necessárias para a resolução das equações, obtidas com base na primeira lei de Fick. O teor de umidade inicial foi determinado logo após a fabricação e o teor de umidade crítico determinado por meio de testes acelerados nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C. Para a determinação das isotermas de sorção de água as amostras foram armazenadas até o equilíbrio em temperaturas constantes de 20, 25, 30 e 35°C. e em diferentes condições de umidade relativa proporcionadas por soluções insaturadas de ácido sulfúrico. O ajuste dos pontos experimentais das isotermas foi feito por análise de regressão. A TPVA da embalagem foi obtida em função da temperatura (20 a 35°C) e umidade relativa (50 a 75 %UR) por meio de planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta.

O modelo foi testado para prever a vida útil acelerada em quatro diferentes temperaturas, 20, 25, 30 e 35°C e assim comparar com os valores experimentais obtidos. O modelo foi aplicado também simulando um ambiente real para prever o teor de umidade (degradação) em função do tempo em um teste dinâmico, sem controle de temperatura e umidade relativa.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi desenvolver um modelo matemático para a estimativa da vida útil e a degradação de confeitos vítreos em tempo real.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal, alguns objetivos específicos precisam ser alcançados:

- a) Avaliar a influência da temperatura no teor de umidade crítico de confeitos vítreos.
- b) Avaliar o comportamento das isotermas de sorção de confeitos vítreos em função da temperatura.

- c) Avaliar a influencia da temperatura e umidade relativa na TPVA da embalagem de confeitos vítreos.
- d) Desenvolver um modelo matemático estático para previsão da vida útil de confeitos vítreos em função de fatores intrínsecos e extrínsecos
- e) Desenvolver um modelo matemático dinâmico para estimativa da degradação de confeitos vítreos em função de fatores intrínsecos e extrínsecos.
- f) Propor, com base nos resultados, aplicações e roteiros gerais para determinação da vida útil e acompanhamento da degradação de confeitos vítreos em tempo real.

1.4 JUSTIFICATIVA ACADÊMICA

O tema de pesquisa é a construção de um modelo que prevê a vida útil e a degradação de confeitos vítreos em tempo real e em função de fatores intrínsecos e extrínsecos. Nesta seção, são apresentadas as possíveis lacunas referentes a esta pesquisa, assim como a importância do presente estudo no contexto da engenharia de produção.

O Quadro 1 é formado por artigos internacionais que apresentam os aspectos importantes norteadores deste tema, além de possíveis lacunas. As referências iniciam a partir do estudo de Gabarra; Hartel (1998) até 2020. Os trabalhos foram consultados nas bases de dados Scopus, Science Direct, Web of Science e Emerald durante o período de fevereiro de 2017 a março de 2020.

Quadro 1 - Síntese das lacunas e aspectos norteadores da pesquisa

Autor(es)	Revista	Produto	Aspectos norteadores da pesquisa	Lacunas
Gabarra; Hartel (1998)	Journal of Food Science (F.I: 2.081)	Misturas de açúcares vítreos	Os efeitos dos açúcares de xarope de milho na transição vítrea (Tg) e a cristalização da sacarose liofilizada foram estudados. O mecanismo pelo qual os açúcares do xarope de glucose interferiram na cristalização da sacarose amorfa dependia não apenas da Tg, mas também foi influenciado por interações específicas entre moléculas	Necessidade de estudos que avaliem o teor de umidade crítico de confeitos vítreos em função da composição e temperatura. O efeito da composição pode ser avaliado pelo teor de umidade crítico.
Nowakowski; Hartel (2002)	Journal of Food Science (F.I: 2.081)	Misturas de açúcares vítreos	A absorção de umidade em açúcares vítreos leva a mudanças significativas nas propriedades físico-químicas. O aumento do teor de umidade reduziu a temperatura de transição vítrea, Tg, embora o efeito dependesse do tipo de xarope de milho. A viscosidade aumentou em função da umidade até atingir o máximo, após o que a absorção de umidade adicional reduziu a adesividade.	Necessidade de estudos que avaliem o teor de umidade crítico de confeitos vítreos com uma visão industrial
Hadjikinova et al. (2003)	Czech. J. Food Sci	Balas duras diet	Medida das características de sorção de balas duras diet utilizando isoterma de	Oportunidade de estudos de isotermas utilizando balas

	(F.I: 0.846)		sorção a 20°C. Comparativo entre a utilização de sorbitol e isomalte.	duras normais em outras temperaturas
Smidova et al. (2004)	Czech. J. Food Sci (F.I: 0.846)	Balas duras	Utilizando microscopia de polarização conclui que o armazenamento de balas duras a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea pode causar a cristalização.	Necessidade de estudos que avaliem o teor de umidade crítico de confeitos vítreos com uma visão industrial
Jedermann et al. (2008)	Dynamics in Logistics	Alimentos em geral	Modelos de previsão de vida útil podem integrar os atributos de qualidade selecionados pelos usuários e prever quais cargas devem ser enviadas para lojas ou restaurantes específicos, a fim de maximizar estoques e qualidade	Necessidade de trabalhos que consigam transformar fatores intrínsecos e extrínsecos em estimativas de degradação e vida útil utilizando modelos matemáticos
Ergun et al. (2010)	Critical Reviews in Food Science and Nutrition (F.I: 6.077)	Confeitos de açúcar	O teor de umidade é um dos fatores mais críticos que afetam a qualidade e o prazo de validade dos confeitos de açúcar. Em termos de vida útil é sabido que a diferença entre a atividade da água (a_w) do confeito e a UR do ambiente circundante determina se um confeito ganha ou perde umidade durante o armazenamento. A primeira lei de Fick é frequentemente usada para caracterizar a migração de umidade através de uma embalagem para dentro de um produto alimentar. Em muitas circunstâncias de importância para o prazo de validade de confeitos, essas suposições não são verdadeiras; portanto, a primeira lei de Fick é limitada em sua utilidade para muitos sistemas de confeitaria.	Necessidade de estudos que avaliem o teor de umidade crítico de confeitos vítreos com uma visão industrial. Não há estudos que quantifiquem a taxa de absorção de água do ambiente em confeitos vítreos. Há oportunidade de aplicação da primeira lei de Fick em confeitos vítreos com uma visão industrial
Nadaletti et al. (2011)	Journal of Food Process Engineering (F.I: 1.448)	Balas duras	O trabalho investigou o uso de calda de reprocesso com adição de lactato de sódio na fabricação de balas duras.	Este trabalho evidencia a necessidade utilização de métodos para a determinação da vida de prateleira para comparar melhorias na composição e processo de produção
Macedo et al. (2013)	Food Control (F.I: 4.248)	Granola	Aplicação de isotermas de sorção e primeira lei de Fick em estimativa de vida de prateleira da granola	Aplicação do método em confeitos vítreos
Tanner (2016)	Reference Module in Food Science	Alimentos em geral	Etiquetas RFID com sensores podem fornecer dados para flutuações de temperatura experimentadas pelo produto ao qual estão conectadas. Esses dados podem ser usados em modelos matemáticos para prever a qualidade em tempo real e também para prever modelos avançados para estimar atributos de qualidade em algum momento no futuro	Necessidade de trabalhos que consigam transformar fatores intrínsecos e extrínsecos em estimativas de degradação e vida útil utilizando modelos matemáticos
Ali et al. (2017)	Aces Journal (F.I: 0.584)	Alimentos sensíveis a Umidade relativa	Este artigo apresenta uma etiqueta de identificação por radiofrequência (RFID) de baixo custo, flexível e sem chip para aplicações de monitoramento de umidade relativa	A redução de custos associados justifica a utilização de modelos matemáticos para transformar dados de sensores em dados de degradação e vida útil remanescente.
Bibi et al. (2017)	Trends in Food Science & Technology (F.I: 8.519)	Alimentos em geral	Os estudos demonstram como o RFID pode atender às necessidades de um melhor monitoramento da qualidade dos alimentos, acoplando a comunicação por radiofrequência e a rastreabilidade. A implementação de sensores, que é uma tecnologia muito nova sendo estudada e desenvolvida concomitantemente, pode levar a uma melhor detecção de marcadores de degradação de alimentos e, assim, a uma redução na perda de alimentos, que é um dos principais problemas do mundo.	Necessidade de trabalhos que consigam transformar fatores intrínsecos e extrínsecos em estimativas de degradação e vida útil utilizando modelos matemáticos
Li et al. (2018)	Drying Technology (F.I: 2.307)	Sólidos vítreos	À medida que a teor de umidade aumenta, a T_g se aproxima da temperatura de armazenamento, o material vítreo começará claramente a mudar de estrutura, o que resulta em sérios problemas, como cristalização, aglomeração e aderência.	Necessidade de estudos que avaliem o teor de umidade crítico de confeitos vítreos

Netramai et al. (2018)	J Food Process Preserv (F.I.: 1.288)	Balas duras	O estudo avaliou os efeitos de fatores intrínsecos, composição e tamanho das balas e fatores extrínsecos, temperatura de armazenamento e umidade relativa, nas características de absorção de umidade de balas duras. Os resultados indicaram que o teor de umidade em equilíbrio das balas foi afetado pelo teor de sacarose e ácido cítrico, bem como pela temperatura de armazenamento e umidade relativa. Os resultados mostraram que a relação área de superfície por peso e o teor de ácido cítrico afetaram significativamente o comportamento de sorção das balas duras	Efeitos verificados nas isotermas de sorção. Existe a oportunidade de aplicação de modelos matemáticos para previsão da vida de prateleira de balas duras. Oportunidade do estudo do efeito das embalagens na taxa de absorção de água
Corradini (2018)	Annual Review of Food Science and Technology (F.I.: 8.511)	Alimentos em geral	A avaliação em tempo real de indicadores de segurança, atributos de qualidade e fatores ambientais, juntamente com modelos adequados para estimativa de prazo de validade, pode ter um impacto significativo na rotação do estoque da cadeia de suprimentos de alimentos e estratégias de mitigação de resíduos. Para isso, a coleta de informações em tempo real e a análise e integração de dados são fatores cruciais para melhorar as estimativas de prazo de validade e, conseqüentemente, a logística de alimentos.	Necessidade de trabalhos que consigam transformar fatores intrínsecos e extrínsecos em estimativas de degradação e vida útil utilizando modelos matemáticos
Joshi et al. (2019)	Food Packaging and Shelf Life (F.I.: 3.630)	Polpas de frutas em pó	Aplicação da lei de Fick em modelo matemático para prever a qualidade/degradação do morango na cadeia de suprimentos.	Há oportunidade de aplicação da primeira lei de Fick em confeitos vítreos
Roduit et al. (2019)	Molecules (F.I.: 3.060)	Alimentos sensíveis a temperatura	O conhecimento da temperatura e de suas flutuações é um fator muito importante para a estimativa do prazo de validade dos materiais, portanto é de grande importância combinar os dados de temperatura e tempo, que são coletados e armazenados em registradores de dados, com uma análise cinética do processo de deterioração	A abordagem proposta é universal e pode ser usada para qualquer alimento, método de determinação do prazo de validade e qualquer tipo de data logger.
Chang et al. (2019)	Journal of Food Process Engineering (F.I.: 1.448)	Polpas de frutas em pó	Aplicação de isotermas de sorção e primeira lei de Fick em estimativa de vida de prateleira de polpa de graviola em pó	Aplicação do método em confeitos vítreos
Spanemberg et al. (2019)	Journal of Food Process Engineering (F.I.: 1.448)	Balas duras	Os efeitos da composição de açúcares na vida de prateleira acelerada e no teor de umidade crítico de balas duras foram examinados usando planejamento experimental. O teor de umidade crítico é uma variável fundamental para estimar a vida útil em condições ambientais usando modelos matemáticos.	O teor de umidade crítico é fundamental para a construção de modelos matemático para a previsão da vida útil de confeitos vítreos. Necessidade utilização de métodos para a determinação da vida de prateleira para comparar melhorias na composição e processo de produção
Pal; Kant, (2020)	ACM Transactions on Sensor Networks (F.I.: 2.507)	Alimentos em geral	Discussão da rápida transformação em andamento no espaço logístico no sentido de reduzir significativamente o desperdício de alimentos, estado de degradação e detectar proativamente a contaminação de alimentos e melhorar a eficiência das operações de logística.	A redução de custos associados justifica a utilização de modelos matemáticos para transformar dados de sensores em dados de degradação e vida útil remanescente.

Estudos sobre estabilidade de alimentos vítreos (LI et al., 2018) de açúcares vítreos (GABARRA; HARTEL, 1998; NOWAKOWSKI; HARTEL, 2002) e balas duras (SMIDOVA et al., 2004) relatam aspectos referentes a efeitos da formulação e da absorção de água na estabilidade do alimento, porém o teor de umidade que

delimita o final da vida útil é uma oportunidade de futuros estudos (ERGUN et al., 2010). O teor de umidade crítico foi estudado em função da formulação de açúcares por Spanemberg et al., 2019, o autor sugere que o teor de umidade crítico pode ser estimado em futuros estudos e utilizado em modelos matemáticos para a previsão da vida útil de confeitos vítreos. Para a utilização em modelos matemáticos é importante também conhecer a relação entre a temperatura e o teor de umidade crítico. Estudos recentes de Joshi et al. (2019) e Chang et al. (2019) aplicam isotermas de sorção e modelos matemáticos baseados na primeira lei de difusão de Fick na estimativa de vida útil de polpa de fruta em pó, entretanto esta aplicação em confeitos vítreos ainda é uma lacuna na literatura (ERGUN et al., 2010; NETRAMAI et al., 2018; SPANEMBERG et al., 2019). Isotermas de sorção de balas duras diet foram estudadas por Hadjikinova et al. (2003) e em balas duras clássicas por Netramai et al. (2018). Esses autores estudaram as características de sorção em função da composição (HADJIKINOVA et al. (2003) e em função da composição, formato e temperatura (NETRAMAI et al. (2018), porém as isotermas não foram utilizadas em modelos matemáticos para a previsão da vida de prateleira.

Estudos de melhorias da vida útil de confeitos vítreos em função de novas formulações, processos e embalagens, tais como os trabalhos de Nadaletti et al. (2011); Netramai et al., (2018) e Spanemberg et al. (2019) justificam a importância da utilização de modelos matemático de referência na literatura para previsão da vida de prateleira.

A coleta de informações por meio de sensores e dispositivos RFID em tempo real e a análise e integração de dados são fatores cruciais para melhorar as estimativas de prazo de validade e, conseqüentemente, a logística de alimentos (JEDERMANN et al. (2008); TANNER (2016); ALI et al. (2017); CORRADINI (2018); RODUIT et al. (2019); PAL; KANT, 2020). Entretanto, a literatura ainda carece de modelos matemáticos e estudos que consigam transformar fatores intrínsecos e extrínsecos em estimativas de degradação e vida útil utilizando modelos matemáticos em alimentos sensíveis a umidade como os confeitos vítreos.

É importante destacar também a importância da pesquisa para a engenharia de produção. Segundo Santos e Simon (2018), entre as competências do

engenheiro de produção classificadas como *muito importantes* do ponto de vista da indústria destacam-se:

- a) Dimensionar e integrar recursos físicos, humanos e financeiros a fim de produzir, com eficiência e ao menor custo, considerando a possibilidade de melhorias contínuas;
- b) Incorporar conceitos e técnicas da qualidade em todo o sistema produtivo, tanto nos seus aspectos tecnológicos quanto organizacionais, aprimorando produtos e processos, e produzindo normas e procedimentos de controle e auditoria;
- c) Compreender a inter-relação dos sistemas de produção com o meio ambiente, tanto no que se refere à utilização de recursos escassos quanto à disposição final de resíduos e rejeitos, atentando para a exigência de sustentabilidade.

A perspectiva da aplicação prática na produção, utilizando alimentos produzidos em escala industrial e equipamentos normalmente disponíveis na indústria de confeitos, somados à aplicação de técnicas estatísticas e modelos matemáticos para melhoria contínua de indicadores relacionados à qualidade de produto e processos; desperdício de alimentos; impacto ambiental e custos evidenciam que esta pesquisa vem ao encontro das competências demandadas pela indústria.

Pode-se citar ainda a contribuição direta da pesquisa para duas grandes áreas da engenharia de produção: a engenharia da qualidade e a engenharia do produto. De acordo com a ABEPRO (2020a) a engenharia de produto é um conjunto de ferramentas e processos de projeto, planejamento, organização, decisão e execução envolvida nas atividades estratégicas e operacionais de desenvolvimento de novos produtos. Compreendendo desde a concepção até o lançamento do produto e sua retirada do mercado com a participação das diversas áreas funcionais da empresa. O atendimento das necessidades de inovação em formatos, funcionalidades, cores e embalagens pela indústria de confeitos exige uma grande renovação das linhas de produto para atender as demandas de marketing e do consumidor final. Um dos grandes gargalos no processo de desenvolvimento de novos produtos é a estimativa da vida de prateleira. A melhoria da eficiência deste

processo por meio de testes acelerados e modelagem matemática, conforme explorado neste estudo torna-se um diferencial perante a concorrência.

A engenharia da qualidade trata do planejamento, projeto e controle de sistemas de gestão da qualidade que consideram o gerenciamento por processos, a abordagem factual para a tomada de decisão e a utilização de ferramentas da qualidade (ABEPRO, 2020b). Os modelos e roteiros para testes estáticos e dinâmicos disponibilizados neste estudo remetem à inovação e melhoria contínua da qualidade e redução de custos na indústria de alimentos, garantindo assim a sobrevivência das empresas frente ao ambiente competitivo e a nova postura dos consumidores.

A confiabilidade de processos e produtos, como uma subárea da engenharia da qualidade é aplicada para melhorar proativamente a confiabilidade do produto. Seus conceitos são aplicados durante o estágio de projeto de um produto. Mudanças nesta etapa são mais fáceis e menos dispendiosas de se fazer no início do desenvolvimento, antes do investimento de capital, lançamento do produto ou durante a produção. Aumentar a confiabilidade de um produto impacta em uma menor probabilidade da ocorrência de produtos defeituosos, ou seja, melhorar os indicadores de qualidade. A aplicação da Lei de Fick neste estudo teve como objetivo estudar a confiabilidade de um produto que se degrada devido à absorção de umidade. Esta aplicação abre perspectivas de utilização do conceito em outros produtos, alimentícios ou não, que se degradam pela ação da umidade. Implicando assim em uma ampliação da utilização dos conceitos de fenômenos de transporte na área de engenharia de produção.

Por qualidade entendem-se também programas de certificação, auditorias e normalização, outra subárea da engenharia da qualidade. Certificações dão visibilidade para a empresa, demonstrando a capacidade do sistema produtivo em atender aos requisitos. No caso específico da indústria de alimentos se destacam as normas de segurança alimentar. Técnicas estatísticas, gerenciais e implantação de sistemas de informação conforme sugeridas neste estudo são importantes para o cumprimento da legislação de alimentos e o aperfeiçoamento de sistemas de rastreabilidade e de rotação de estoque (FEFO).

Perante as lacunas apresentadas e a contribuição para a pesquisa em importantes áreas e subáreas da engenharia de produção, a presente pesquisa justifica-se academicamente.

1.5 JUSTIFICATIVA EMPRESARIAL

Para manter seus produtos no mercado com os níveis demandados de qualidade, empresas industriais necessitam de ferramentas eficazes para o desenvolvimento e melhoria contínua de produtos. Devido à exigência dos consumidores, as indústrias vêm constantemente desenvolvendo novos produtos com a incorporação de novos ingredientes e tecnologias com o objetivo de estender a vida de prateleira. O uso estratégico dos conceitos ligados à confiabilidade pode trazer benefícios às organizações, ligados à redução de custos, melhorias significativas no setor produtivo e uma melhoria na imagem da empresa frente a seus clientes. Confirmando assim a confiabilidade como importante área de pesquisa, dada a contribuição que pode ser gerada com os estudos nessa área.

O surgimento da tecnologia RFID fornece uma plataforma para uma eficiência significativa no processo de produção de alimentos, no gerenciamento de fluxos de materiais, na logística e no transporte e na captura de informações eletrônicas (TANNER, 2016). Estima-se que bilhões de itens usem etiquetas RFID para reconhecimento em um futuro próximo (KHAN et al., 2016). Segundo Tanner, 2016 estas tecnologias permitem a otimização das operações logística por meio da rastreabilidade, informações da qualidade em tempo real e previsões mais realistas da vida útil remanescente. Dentro de uma rede de logística para produtos alimentícios ou farmacêuticos, a deterioração da qualidade é uma consideração importante, pois leva à perda de valor e ao desperdício (DE KEIZER et al. 2017).

Este trabalho se justifica, dado que modelos matemáticos de previsão de vida de prateleira vão ao encontro destas tecnologias. Por meio de modelos matemáticos, é possível superar a discrepância entre a vida útil informada em um rótulo estático e a vida útil real de um produto que sofreu variações de temperatura e umidade relativa durante o transporte e armazenamento.

É importante enfatizar também a indústria de confeitos de açúcar onde o conceito da modelagem será aplicado. Esta representa uma grande indústria em

todo o mundo. As receitas na indústria de confeitos de açúcar totalizaram 86.463 milhões de dólares em 2019, correspondendo a 12.043,68 milhões de kg de produtos. O mercado deverá crescer 3,6% ao ano até 2023. Em relação aos números da população total, foram geradas receitas por pessoa de 11,73 USD em 2019. O consumo médio per capita foi de 1,6 kg em 2019 (STATISTA, 2020a). No Brasil a quebra no ritmo do crescimento econômico nos últimos anos impactou fortemente a trajetória da indústria brasileira de confeitos, ainda assim, a produção na faixa de 543,6 milhões de kg em 2019 mantém o Brasil na terceira colocação mundial do segmento de balas e confeitos de açúcar, atrás dos Estados Unidos e Alemanha. A média de consumo no Brasil é de 1,7 kg por habitante/ano (STATISTA, 2020b).

Atualmente, métodos empíricos ainda são utilizados para determinação do prazo de validade de produtos de confeitaria como as balas duras (HARTEL, 2018; SPANEMBERG et al. 2019). As imprecisões de modelos empíricos podem gerar toneladas de produto não conforme. A imagem da empresa também é afetada quando este tipo de não conformidade é percebido pelo consumidor final.

Esta pesquisa se justifica devido ao impacto que o problema gera no setor de confeitos. Proporciona um método prático e de baixo custo para o estudo da vida de prateleira.

1.6 JUSTIFICATIVA SOCIAL

Estima-se que a população mundial atinja 9,7 bilhões em 2050, resultando no aumento da demanda por recursos e no aumento da produção de resíduos (GURAN et al., 2019). A necessidade de alimentar uma população mundial cada vez maior torna obrigatória a redução de milhões de toneladas de resíduos evitáveis ao longo da cadeia de abastecimento alimentar (JEDERMANN et al., 2014). Segundo Corradini (2018), a indústria de alimentos enfrenta atualmente dois grandes desafios: (a) a necessidade de fornecer alimentos acessíveis, nutritivos e seguros a uma população em crescimento contínuo e (b) uma demanda crescente por alimentos minimamente processados e altamente perecíveis. O primeiro desafio pode ser atingido por meio do aumento da produção de alimentos, no entanto, essa abordagem pode não ser sustentável, ambientalmente viável ou economicamente

viável no futuro (AUGUSTIN et al. 2016). Uma estratégia alternativa para garantir um suprimento adequado de alimentos é aperfeiçoar o uso de recursos, reduzindo perdas e desperdícios. Segundo Tanner (2016), o problema do desperdício não é particular para as nações em desenvolvimento; por exemplo, nos EUA, a indústria de alimentos descarta anualmente 40% dos alimentos produzidos, estimados em US \$ 165 bilhões anuais (PAL; KANT, 2020). O desperdício de alimentos na Europa e na América do Norte é de 95 a 115 kg / ano per capita e a extensão da perda e desperdício de alimentos no mundo alcança aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas por ano (CORRADINI, 2018). A duração das operações, bem como as condições ambientais durante estas operações, afeta significativamente o desempenho de uma rede logística para produtos alimentícios (DE KEIZER et al. 2017).

Em um contexto ambiental, tanto o desperdício de alimentos quanto o desperdício de recursos energéticos precisam ser destacados. Os alimentos desperdiçados que acabam em aterros (cerca de 33 milhões de toneladas somente nos EUA) contribuem significativamente para as emissões de metano (TANNER, 2016). É importante notar que o enorme desperdício de alimentos tem sérios impactos colaterais além do aumento dos custos para o cliente, eles incluem uma enorme, mas evitável, pegada de carbono, desperdício de água e o uso desnecessário de fertilizantes, que resulta em zona morta nos oceanos (PAL; KANT, 2020).

Em vista do grave problema do alto desperdício de alimentos e da baixa eficiência de transporte, a automação e o manuseio inteligente da distribuição de alimentos tornam-se cruciais. Conseqüentemente, o monitoramento e a modelagem adequados das condições de vida de prateleira e de distribuição / armazenamento são cruciais para dificultar os processos de deterioração, comunicar efetivamente o estado de um produto e minimizar o desperdício de alimentos. A transformação de informações em estimativas reais de vida de prateleira depende de modelos matemáticos adequados que possam avaliar o efeito da entrada registrada em um atributo de qualidade e transformá-lo em uma resposta utilizável.

Destaca-se também a importância social da indústria de alimentos no contexto de geração de empregos. Segundo dados da ABIA (2020), a indústria

alimentícia brasileira é a maior empregadora com 36,1 mil empresas no setor, responsáveis por 1,658 milhões de trabalhos diretos e formais em 2019, o que corresponde a quase um quarto dos postos gerados pela indústria de transformação. Assim, considerando os contextos apresentados torna-se importante socialmente esta pesquisa.

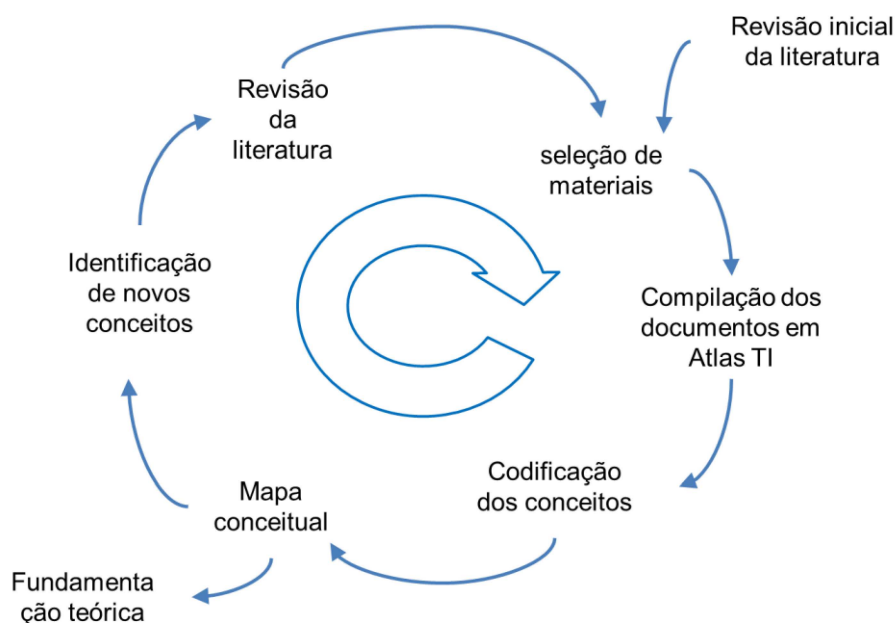
1.7 ESTRUTURA DA TESE

O capítulo 1 da tese está estruturado de forma a apresentar a pesquisa e sua contextualização, abrangendo a introdução, as justificativas sob os enfoques acadêmico, empresarial e social, o problema de pesquisa, o objetivo geral e os específicos e a estrutura do trabalho. O capítulo 2 apresenta a revisão teórica utilizada como base para a estruturação e desenvolvimento da pesquisa, servindo como fundamentação da tese. O capítulo 3 define os materiais e métodos usados para realizar cientificamente o estudo: equipamentos e reagentes utilizados, métodos de delineamento, definições de técnicas de amostragem e de análise estatística de dados. O capítulo 4 apresenta e discute os resultados experimentais. Além disto, são sugeridos roteiros para estimativa da vida útil e de degradação em tempo real de confeitos vítreos. O capítulo 5 apresenta as conclusões, as limitações do estudo e encaminha oportunidades de novas pesquisas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

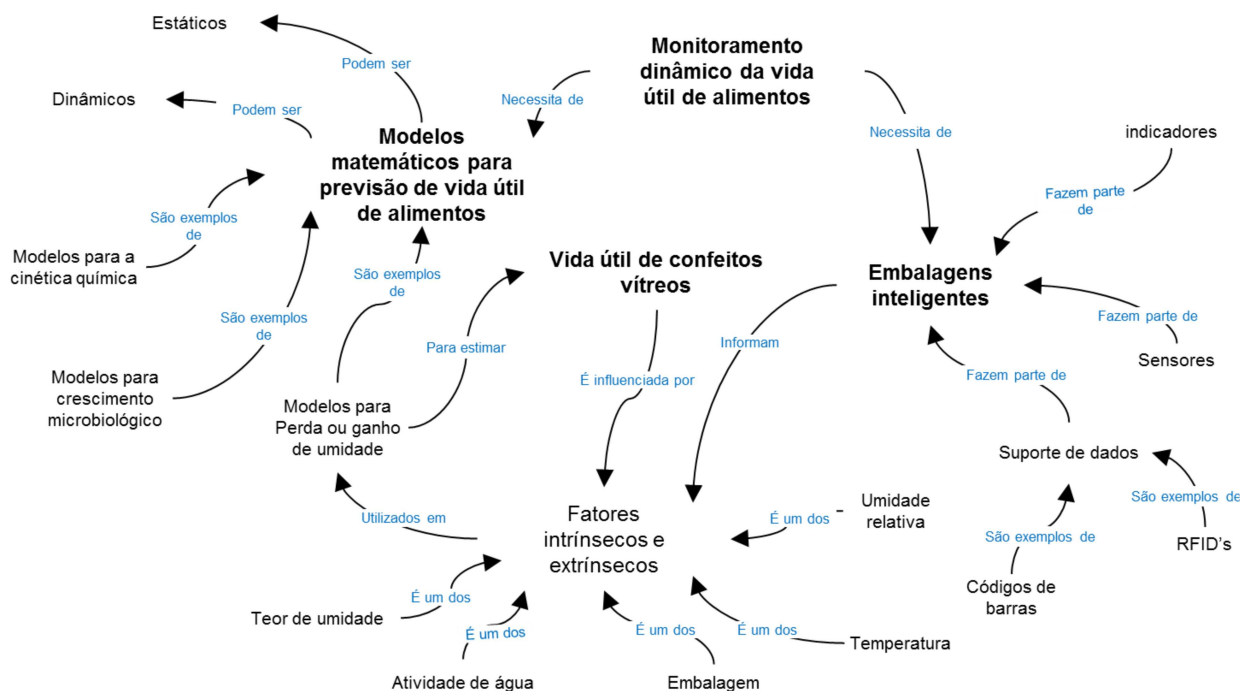
Neste capítulo são apresentados os principais conceitos referentes à presente pesquisa. A lógica iterativa para a construção da fundamentação teórica está resumida na Figura 1.

Figura 1 - Lógica iterativa para construção da fundamentação teórica



Após uma revisão inicial da literatura, as principais referências foram selecionadas e compilada utilizando o software Atlas TI (Atlas TI ® 7.070.0, Atlas.ti GmbH Inc., USA). Após codificação com o auxílio do software um primeiro mapa conceitual foi elaborado. Após a primeira análise, novos conceitos foram identificados e o processo de iteração seguiu até o esgotamento dos conceitos e a elaboração do mapa conceitual definitivo. Os mapas conceituais representam conhecimentos que constituem conceitos ou palavras-chave sobre temática específica (CHEN, et al., 2018). Um mapa conceitual é tipicamente apresentado como uma rede, com os conceitos colocados nos nós e os relacionamentos como linhas de conexão, que podem ser rotulados para indicar o relacionamento (NOVAK; CAÑAS, 2006). O mapa conceitual definitivo é apresentado na Figura 2 e serviu de referência para elaboração do referencial teórico deste trabalho.

Figura 2 - Mapa conceitual utilizado como referência para a fundamentação teórica



2.1 MONITORAMENTO DINÂMICO DA VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS

As datas de validade atualmente impressas em embalagens de produtos alimentícios e bebidas fornecem aos consumidores um guia aproximado de sua vida útil esperada, porque nas estimativas de vida útil é assumido que o alimento experimenta um range limitado de condições de manuseio e armazenamento pré-definidas. Isto é uma norma na indústria de alimentos, no entanto, deixa de fornecer informações sobre o estado dos alimentos dentro da embalagem a qualquer instante, portanto, sistemas dinâmicos de vida útil podem ser introduzidos para uma interpretação em tempo real (POYATOS-RACIONERO et al., 2018; CHEN et al., 2020). De acordo com Corradini (2018), etiquetas estáticas não levam em consideração as condições que podem reduzir a vida útil de um produto (como abuso de temperatura), o que pode levar a problemas associados à segurança e desperdício de alimentos (POYATOS-RACIONERO et al., 2018). De acordo com Hertog et al. (2014); Chen et al. (2020) e Pal; Kant (2020) a utilização de modelos dinâmicos possibilita empregar a estratégia de FEFO (First Expired, First Out - Primeiro Expirado, Primeiro a Sair) em vez de FIFO (First In, First Out - Primeiro a

entrar, Primeiro a Sair). Desta maneira os avanços nas estimativas do prazo de validade em tempo real têm o potencial de melhorar a segurança, a confiabilidade e a sustentabilidade do suprimento de alimentos. Além disto, a utilização de modelos dinâmicos pode apoiar a pesquisa sobre o desempenho de embalagens, fornecendo orientação ao desenvolvimento de embalagens inteligentes (SOHAIL et al. 2018; HELLER et al., 2019).

O prazo de validade é definido como o período de tempo sob condições definidas de armazenamento, nas quais um alimento permanece aceitável para consumo humano em termos de segurança, atributos nutricionais e características sensoriais (JEDERMANN et al. 2014). A deterioração progressiva da qualidade e segurança limita a vida útil de um alimento, e a distribuição ou armazenamento em condições inadequadas, como alta temperatura ou umidade relativa, aceleram esse processo (CHEN et al., 2020). Alterações químicas, bioquímicas, físicas e microbiológicas ocorrem durante a vida útil de um produto. Identificar um único atributo crítico que possa sinalizar inequivocamente o fim da vida útil de um produto é geralmente difícil (CORRADINI, 2018; CHEN et al., 2020). As alterações microbiológicas consistem em multiplicação e deterioração microbiana (BRUL et al., 2007; VAN BOEKEL, 2008; PAL; KANT, 2020). Em geral, alterações microbiológicas são importantes para os produtos de curta vida-de-prateleira, já as alterações químicas e sensoriais são mais importantes para produtos de média e longa vida-de-prateleira; porém, os três tipos podem ser importantes para os produtos de curta e média vida-de-prateleira. Entre as alterações químicas encontram-se reações de oxidação lipolítica e degradação de nutrientes, sabor, aroma e textura (SOHAIL et al., 2018). Uma das alterações físicas que ocorrem durante a estocagem é a migração de umidade entre o produto e o ambiente de estocagem (PEREIRA et al., 2018; SPANEMBERG et al., 2019; LUFU, et al., 2019).

Uma das principais causas de alterações físicas deteriorantes em alimentos é a migração de umidade. Este fator pode ser observado em produtos frescos, através da perda da umidade, e em produtos secos, que podem perder a estabilidade por absorção de umidade (PEREIRA et al., 2018; LUFU, et al., 2019; PAL; KANT, 2020;). O ganho de umidade pode afetar a textura dos alimentos. A mudança de uma forma crocante para deformável é devida à transição vítrea de um

produto (RUIZ-CABRERA; SCHMIDT, 2015; PELEG, 2019). A absorção de moléculas de água aumenta o volume livre na estrutura, que tem efeito de plastificação, aumentando assim a flexibilidade e mobilidade das moléculas, podendo resultar em perda de crocância, aderência, cristalização e aglomeração (LI et al., 2018; HARTEL et al., 2018; GIANNAKOUROU; TAOUKIS, 2019).

Os atributos que definem o fim da vida útil de um alimento, seja por deterioração química, física ou microbiológica, estão relacionados ao produto, consumidor e as características específicas do mercado (MANZOCCO 2016, SCIORTINO et al. 2016). Além disso, critérios diferentes são usados não apenas para escolher um atributo de qualidade limitante, mas também para selecionar o nível de limite que marca o fim da vida útil (CORRADINI, 2018). A seleção de um parâmetro de qualidade limitante e um nível de limite correspondente além do qual o produto não é mais aceitável permite estimar valores de tempo de corte, isto é, datas de vencimento, para um produto. Uma data de validade representa o tempo necessário para que o atributo de qualidade escolhido atinja seu nível inaceitável em condições específicas de armazenamento (HEISING et al. 2014a). Esse tempo estimado, que geralmente inclui uma margem de segurança selecionada arbitrariamente, é carimbado ou impresso na embalagem dos produtos para fornecer orientação aos consumidores e varejistas na forma de datas de validade. Entretanto, condições ótimas de distribuição ou armazenamento são raramente encontradas. Pesquisas recentes sobre a distribuição de temperatura de refrigeradores e produtos na cadeia alimentar indicaram uma alta prevalência de desvios das condições recomendadas, tanto no nível comercial quanto no consumidor (JEDERMANN et al. 2014; BADIA-MELIS et al., 2016, EVANS; REDMOND 2016, OSORIO et al. 2017). O abuso de temperatura, umidade relativa ou outros desvios das condições de armazenamento recomendadas podem resultar em uma discrepância entre a vida útil remanescente real e a vida útil nominal na etiqueta do produto, causando incerteza nas operações logísticas (CORRADINI, 2018; PAL; KANT, 2020).

É provável que a importância dos rótulos com data de validade fixa diminua à medida que os avanços tecnológicos que fornecem uma estimativa em tempo real do tempo de prateleira para lotes de alimentos ou itens individuais ganhem popularidade e/ou se tornem acessíveis (TANNER, 2016; HELLER et al. 2019;

ATHAUDA; KARMAKAR, 2019; CHEN et al., 2020). Os modelos dinâmicos para estimativas de vida útil têm como objetivo estimar a degradação ou a validade remanescente do produto, fundamentado na qualidade aceita pelo mercado consumidor, possibilitando a tomada de decisões seguras para a sua logística (HEISING et al. 2014a; HERTOOG et al., 2014; GIANNAKOUROU; TAOUKIS, 2019).

As modernas tecnologias de dispositivos e embalagens inteligentes para determinar fatores intrínsecos e extrínsecos em tempo real, juntamente com as ferramentas preditivas e os métodos computacionais apropriados, podem fornecer estimativas precisas da degradação e da vida útil restante de um produto alimentício em tempo real. Essas mudanças representam uma oportunidade significativa para melhorar a sustentabilidade econômica e ambiental da cadeia de suprimentos.

2.2 EMBALAGENS INTELIGENTES

As embalagens separam os produtos do ambiente externo e, em geral, possuem quatro funções básicas: conservação, comunicação, conveniência e contenção (MÜLLER, SCHMID, 2019). Por isto contribuem significativamente para a entrega e preservação dos alimentos. No entanto, uma eliminação completa da perda de qualidade não é possível. As propriedades intrínsecas de alimentos mudam constantemente após a produção (CORRADINI, 2018; PAL; KANT, 2020). Exceto raras exceções e dependendo do conteúdo da embalagem, ocorrem processos biológicos, químicos ou físicos, que acabam levando à deterioração do produto. Essas mudanças são, na maioria dos casos, difíceis de avaliar pelos consumidores e esta incerteza implica no descarte desnecessário de alimentos (MÜLLER; SCHMID, 2019; CHEN et al., 2020). Para reduzir esse desperdício não intencional de produtos, os chamados conceitos de embalagens inteligentes ou embalagens espertas (SM – Smart Packages) podem ser utilizados. Além disto, o monitoramento permanente por meio de SM não apenas minimiza o desperdício desnecessário de alimentos, mas também protege os consumidores contra possíveis intoxicações alimentares, reduz reclamações e devoluções e melhora a rastreabilidade (VANDERROOST et al., 2014; POYATOS-RACIONERO et al., 2018; SOHAIL et al., 2018).

As atividades de inovação em embalagens de alimentos expandiram-se gradualmente em direção ao desenvolvimento de SM (MÜLLER; SCHMID, 2019). Segundo Vanderroost et al., 2014 o conceito de SM, num sentido mais amplo, inclui o monitoramento das mudanças internas e externas ocorridas em um produto (inteligente) e responder (ativas), comunicando-se com uma interface externa (elétrica ou óptica). Para este fim, sistemas de SM geralmente envolvem elementos de hardware, por exemplo, detectores de gás, indicadores de frescura e maturação, indicadores de tempo-temperatura (TTI – Time-temperatura integrator) e dispositivos de identificação por radiofrequência (RFID) (POYATOS-RACIONERO et al., 2018; SOHAIL et al., 2018; CHEN et al., 2020). Uma possível classificação destes dispositivos é dada de acordo com as seguintes características (HEISING et al. 2014a; MÜLLER, P.; SCHMID, 2019):

Condições ambientais: Esta espécie monitora condições que podem levar a mudanças nas características de qualidade dos alimentos. Exemplos desses tipos são indicadores de tempo-temperatura, indicadores de vazamento de gás e sensores de umidade relativa. Dependendo do fator de monitoramento, esses sistemas podem ser colocados fora ou dentro da embalagem.

Características de qualidade ou compostos indicadores de qualidade: Este tipo é usado para o monitoramento direto dos atributos de qualidade do próprio alimento. Exemplos são sensores biológicos e sensores / indicadores de frescura. Esses dispositivos geralmente estão localizados dentro da embalagem.

Portadores de dados: esses sistemas são usados apenas para armazenar e transferir dados, enquanto indicadores e sensores são usados para monitorar o ambiente externo e exibir as informações posteriormente.

Nesta seção, os avanços e tendências atuais de dispositivos como sensores, indicadores e suporte de dados utilizados em SP são discutidos.

2.2.1 Indicadores e sensores

Os indicadores fornecem um status visível da qualidade do produto, por exemplo, como uma mudança de cor. Por outro lado, os sensores detectam continuamente uma entrada, como temperatura, umidade, pressão, movimento e até

composição química, capturam os valores e, na maioria dos casos, transmitem a saída eletronicamente por uma rede para processamento posterior (LORITE ET AL. 2017; WANG; YUE, 2017).

A transformação do sinal em prazo de validade, como no caso dos indicadores, baseia-se em modelos matemáticos adequados que podem avaliar o efeito da entrada gravada em um atributo de qualidade e transformá-lo em uma resposta utilizável (CORRADINI, 2018; CHEN et al., 2020). Os indicadores determinam a presença ou ausência de uma substância, a extensão de uma reação entre substâncias diferentes ou a concentração de uma substância específica (VANDERROOST et al., 2014). Essa informação é visualizada por alterações diretas, por exemplo, diferentes intensidades de cores. Dependendo do indicador, eles são colocados dentro ou fora da embalagem (GHAANI et al., 2016). Em geral, os indicadores ou integradores de tempo-temperatura (TTI – time-temperature integrators) são dispositivos simples e baratos anexados ao pacote. É possível distinguir três tipos de TTI: **indicadores críticos de temperatura**, que mostram se os produtos foram aquecidos acima ou resfriados abaixo de uma temperatura permitida. Em segundo lugar, **indicadores parciais do histórico**, que indicam se um produto foi submetido à temperatura, que causam uma alteração na qualidade do produto. Terceiro, um **indicador de histórico completo** que registra o perfil completo da temperatura ao longo da cadeia de suprimento de alimentos (MÜLLER, SCHMID, 2019; CHEN et al., 2020). Os indicadores fornecem aos produtores, varejistas e consumidores uma dica visual do histórico cumulativo de tempo e temperatura de um produto, que indica se o produto foi exposto a combinações destes parâmetros que podem resultar em níveis de deterioração acima de um limite aceitável (SOHAIL et al. 2018; POYATOS-RACIONERO et al., 2018; CHEN et al. 2020; PAL; KANT, 2020). A Figura 3 mostra um exemplo de etiquetas indicadoras utilizadas em frutos do mar, com diversos estágios de exposição térmica. Uma gama de funcionalidades e exemplos de indicadores é encontrada em Fuertes et al. (2016); Poyatos-Racionero et al. (2018) e Müller e Schmid (2019).

Figura 3 - Etiquetas de frutos do mar TTI inteligentes L5-8 em vários estágios de exposição térmica



Fonte: adaptado de Vitsab (2020)

Como nos indicadores, o objetivo dos sensores é tornar-se uma interface entre o produto e os consumidores, comunicando o estado real dos alimentos, o que, por sua vez, informa a decisão ao consumidor (HEISING et al. 2014a; CORRADINI, 2018; PAL; KANT, 2020). Segundo Müller e Schmid (2019), um sensor é definido como um dispositivo usado para detectar, localizar ou quantificar energia ou matéria, emitindo um sinal para a detecção ou medição de uma propriedade física ou química à qual o dispositivo responde. A maioria dos sensores consiste em dois componentes: eles possuem uma parte do sensor que também é conhecida como receptor. Este detecta a presença, atividade, composição ou concentração de determinados atributos (GHAANI et al., 2016; FUERTES et al., 2016; MÜLLER, SCHMID, 2019). A informação física ou química também é convertida pelo receptor em uma forma de energia que pode ser medida pelo segundo componente, o transdutor. Além disso, o transdutor é usado para converter o sinal medido em um sinal analítico útil. Pode ser um sinal elétrico, químico, óptico ou térmico. (POYATOS-RACIONERO et al., 2018; CHEN et al., 2020).

2.2.2 Suporte de dados

Os suportes de dados ajudam a tornar mais eficiente o fluxo de informações na cadeia de suprimentos (SOHAIL et al. 2018). A função dos suportes de dados não é monitorar a qualidade dos produtos, mas garantir rastreabilidade,

automatização, proteção contra roubo ou proteção contra falsificação (POYATOS-RACIONERO et al., 2018; CHEN et al., 2020). Para garantir isso, os suportes de dados armazenam e transmitem informações sobre armazenamento, distribuição e outros parâmetros (MÜLLER, SCHMID, 2019). Os suportes de dados usados com mais frequência são etiquetas de código de barras e RFID (GHAANI et al., 2016).

Os códigos de barras são baratos, fáceis de usar e são amplamente utilizados para facilitar o controle de estoque, registro de estoque e *checkout*. Em geral, os códigos de barras podem ser divididos em unidimensionais e bidimensionais (SOHAIL et al. 2018). Dependendo do tipo, eles têm diferentes capacidades de armazenamento. Um código de barras unidimensional é um padrão de espaços e barras paralelas. Segundo Chen et al., 2020, os códigos de barras bidimensionais oferecem mais capacidade de memória (por exemplo, para data da embalagem, número do lote, peso da embalagem, informações nutricionais ou instruções de preparação) devido à combinação de pontos e espaços dispostos em uma matriz. Isso oferece grande comodidade para varejistas e consumidores. Um exemplo de código de barras 2D são códigos QR (resposta rápida) (HEISING et al. 2014a; MÜLLER, SCHMID, 2019).

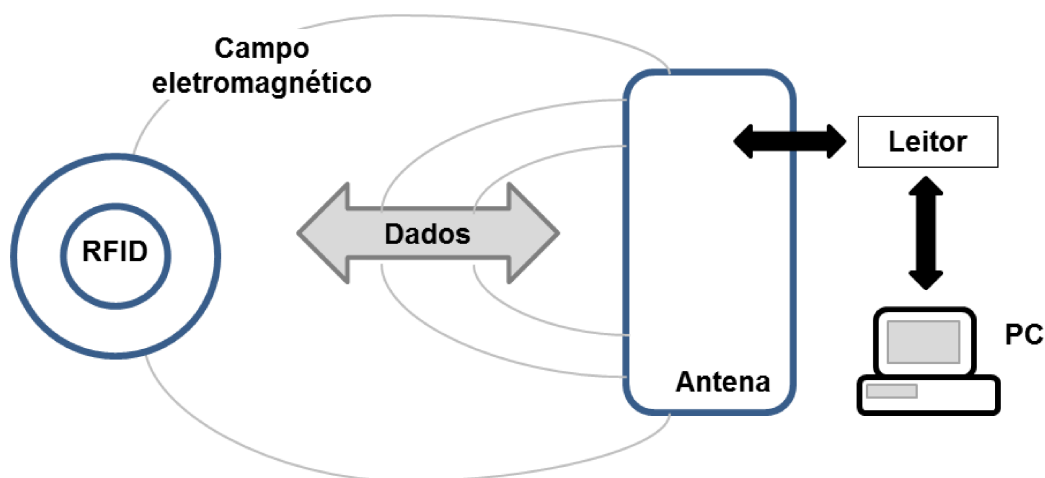
A tecnologia RFID é baseada na utilização de ondas eletromagnéticas (rádio frequência) como meio para comunicar os dados de identificação de um produto (PAL; KANT, 2020). As etiquetas RFID são portadoras de dados avançadas com armazenamento de dados de até 1 MB, além de capacidade de não contato e sem linha de visão para coletar dados em tempo real (MÜLLER, SCHMID, 2019). Eles coletam, armazenam e transmitem informações em tempo real ao sistema de informações de um usuário (ARNAUD; COSTA et al., 2020). Em comparação aos códigos de barras, as etiquetas RFID são mais caras e precisam de uma rede de informações eletrônicas mais robustas (FUERTES et al., 2016).

A etiqueta RFID ativa utiliza uma fonte de energia interna (bateria) dentro da etiqueta para alimentar continuamente a etiqueta e seus circuitos de comunicação. Nas etiquetas RFID passivas, as informações são gravadas na memória do RFID e recuperadas por um leitor; em tags ativos, as informações são transmitidas ao leitor (CORRADINI, 2018; SOHAIL et al. 2018; PAL; KANT, 2020). As tecnologias passivas e ativas possuem suas vantagens e desvantagens específicas,

dependendo do objetivo da aplicação. Por exemplo, as etiquetas passivas são ideais para identificação de produto, devido ao seu baixo custo, ao passo que as etiquetas ativas possuem capacidade de comunicação à longa distância e capacidades auxiliares para monitoramento remoto de parâmetros como temperatura e, umidade relativa.

O RFID oferece vantagens para toda a cadeia de suprimento de alimentos (SOHAIL et al. 2018; MÜLLER, SCHMID, 2019). Isso inclui rastreabilidade, gerenciamento de inventário e promoção de qualidade e segurança. Um sistema RFID consiste em três componentes (POYATOS-RACIONERO et al., 2018): um tag formado por um microchip conectado a uma pequena antena, um leitor que emite sinais de rádio e recebe respostas do tag em troca e um *middleware* que une o *hardware* RFID e os aplicativos corporativos. O princípio de funcionamento da etiqueta de identificação por radiofrequência (RFID) é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Princípio de funcionamento da etiqueta de identificação por radiofrequência (RFID)



Fonte: adaptado de Müller, Schmid (2019)

O acoplamento de sensores com RFIDs e sua integração em uma rede de sensores sem fio aprimoram não apenas a rastreabilidade, mas também a funcionalidade, principalmente em termos de relatórios de validade em tempo real e mitigação de desperdício de alimentos (FUERTES et al., 2016; CORRADINI, 2018; SOHAIL et al. 2018; PAL; KANT, 2020). Os RFIDs constituem os nós da rede de sensores sem fio, o que também exige que um coordenador da rede carregue os dados em um serviço em nuvem para processamento adicional (CORRADINI, 2018; FUERTES et al., 2016; PAL; KANT, 2020; ARNAUD; COSTA et al., 2020). As

unidades de sensor-RFID fornecem à embalagem dos alimentos um dispositivo de monitoramento responsável por coletar informações sobre o ambiente dos alimentos (por exemplo, temperatura e umidade relativa) durante sua distribuição, e o armazenamento e o uso da computação em nuvem podem recuperar a vida útil restante com base nos sinais registrados a partir dessa unidade em particular. (CORRADINI, 2018; SOHAIL et al. 2018; FUERTES et al., 2016; PAL; KANT, 2020).

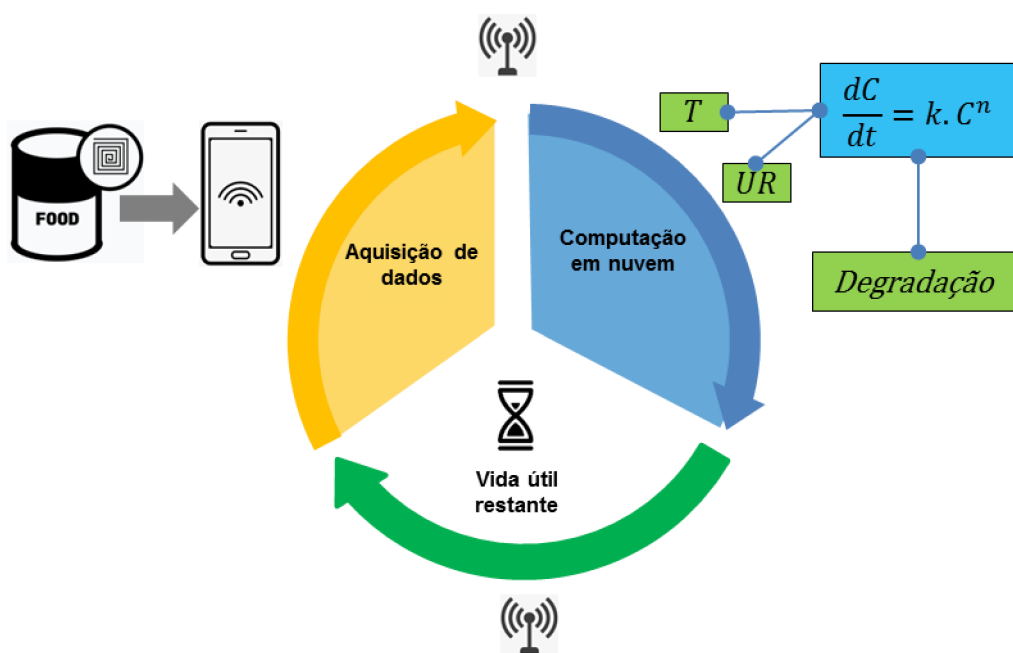
A integração de indicadores TTIs com RFIDs foi estudada por Bibi et al. (2017). Os autores discutiram as vantagens de sua utilização para gerenciar a cadeia de suprimento de alimentos em termos de rotação de inventário, transparência da indústria de alimentos e da cadeia de suprimentos, satisfação do consumidor e segurança.

A ideia de embalagens inteligentes é a utilização conjunta de indicadores e sensores e envolve adicionar propositadamente um dispositivo de monitoramento a um alimento para informar direta ou indiretamente sua vida útil (ARNAUD; COSTA et al., 2020). As novas técnicas de aquisição de dados implementadas em dispositivos portáteis ou mesmo adaptadas a *smartphones* podem permitir a aquisição rápida de dados sobre vários atributos de alimentos que, se corretamente correlacionados com os indicadores de validade, podem ser convertidos em vida útil remanescente real (FUERTES et al., 2016; CORRADINI, 2018). Esses dados adquiridos são comunicados sem fio e uma plataforma de software baseada em nuvem poderia ser usada para analisar rapidamente esses dados para o monitoramento em tempo real da qualidade do produto (PAL; KANT, 2020). Isso requer uma infraestrutura virtual robusta fornecida por um ambiente de computação global, ferramentas de modelagem e bancos de dados adequados para a análise de dados multidimensionais e uma plataforma de visualização adequada para o uso eficiente do consumidor (FUERTES et al., 2016; ARNAUD; COSTA et al., 2020). A Figura 5 mostra uma Visão esquemática dos processos envolvidos na medição em tempo real da vida útil.

Os avanços atuais e futuros na estimativa e no prazo de validade têm o potencial de melhorar a segurança e a sustentabilidade do suprimento de alimentos. Entretanto maior estudo deve ser despendido em tecnologias avançadas de fabricação para reduzir o custo de produção em massa e reduzir a complexidade da

integração de dispositivos inteligentes nas atuais linhas de embalagem (PAL; KANT, 2020). Além disto, é necessária uma investigação mais aprofundada sobre questões de segurança e viabilidade para possibilitar a incorporação de SP em uma ampla gama de aplicações.

Figura 5 - Visão esquemática dos processos envolvidos na medição em tempo real da vida útil.



Fonte: Adaptado de Corradini (2018)

Atualmente, a maioria das tags avançadas, como aquelas que detectam posição, temperatura, choque e umidade relativa, são usadas apenas em remessas de alimentos perecíveis e produtos de alto valor como vacinas e alguns medicamentos. Mas o custo dessa tecnologia está caindo rapidamente (ARNAUD; COSTA et al., 2020). Nos próximos anos, *hardwares* mais baratos, melhorias na vida útil da bateria e recursos de comunicação mais eficientes estenderão o leque de aplicativos economicamente viáveis para expansão destas tecnologias a uma maior variedade de alimentos e processos.

2.3 MODELOS MATEMÁTICOS PARA A ESTIMATIVA DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS

A seleção de modelos matemáticos apropriados e técnicas de análise de dados são essenciais para prever a vida útil, levar em conta a variabilidade nas

condições ambientais e permitir o monitoramento em tempo real (CORRADINI, 2018; GIANNAKOUROU; TAOUKIS, 2019). A perda de qualidade, ocasionada pela perda nutricional ou o crescimento de microrganismos são processos inevitáveis de deterioração que são afetados pela composição dos alimentos, condições de armazenamento e tempo (VAN BOEKEL, 2008; CORRADINI, 2018; LUFU, et al., 2019; PAL; KANT, 2020). Ao entender os processos de deterioração, a taxa de reações e sua dependência de fatores ambientais, pode-se usar modelos matemáticos para avaliar vários cenários potenciais e expandir o tempo em que um produto permanece aceitável para consumo ou aperfeiçoar os sistemas de distribuição para oferecer melhor qualidade ao receptor final (HEISING et al. 2014a; JEDERMANN et al. 2014). Nesta seção, são apresentados os principais métodos e equações utilizadas para modelar processos de degradação e cálculo da vida de prateleira remanescente de alimentos em condições estáticas e dinâmicas. Maior ênfase foi dada ao modelo de Fick para embalagens o qual foi aplicado neste trabalho.

2.3.1 Deterioração dos atributos de qualidade por reações químicas

A deterioração química dos alimentos durante o processamento e armazenamento é geralmente acompanhada pela perda de nutrientes, nutracêuticos, pigmentos, sabores e outros compostos desejáveis ou pelo acúmulo de compostos indesejáveis que transmitem sabor e/ou alteram a cor dos alimentos (PELEG et al. 2017; PELEG, 2019). Existem diversos estudos que visam revelar os mecanismos químicos e a modelagem desses processos deteriorativos e o desenvolvimento de medidas de proteção para eliminá-los ou retardar seu progresso (VAN BOEKEL, 2008; PELEG et al. 2012; PELEG et al. 2017).

Tradicionalmente, a perda isotérmica (condições estáticas) de nutrientes e atributos de qualidade nos alimentos durante o armazenamento é descrita em termos de cinética de ordem fixa (ordem zero, primeira ou superior). Como qualquer outra reação química, certo parâmetro **A** é convertido em outro **B**, ao longo do tempo. À medida que a reação avança a concentração de **A** diminui, enquanto a de **B** aumenta. A perda ou ganho de concentração de um ingrediente específico

limitante da vida útil em qualquer instância pode ser descrita pela Equação 1 (PELEG et al. 2017; PELEG, 2019; PAL; KANT, 2020).

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n \quad (1)$$

onde C é a concentração do ingrediente, k é a taxa de reação que depende da temperatura e de outros fatores, e n é a ordem da reação que é 0 (ordem zero) ou 1 (primeira ordem) para a maioria dos produtos alimentares. Entretanto segundo Corradini (2018) a ordem cinética de reações bioquímicas e biológicas complexas geralmente não é claramente definida e precisa ser obtida experimentalmente para garantir um modelo de degradação apropriado.

A Equação 1 permite medir a qualidade por meio da concentração de certos ingredientes nos produtos alimentícios. Por exemplo, a concentração de vitamina C, enxofre em frutas ou vegetais, oxidação de gorduras em leite em pó, e concentração de pigmentos em diversos produtos. O tempo de vida de prateleira (t_{SL}), ou seja, o tempo despendido para atingir a menor qualidade aceitável (ou concentração) C_1 , dada a concentração inicial C_0 é dado pela Equação 2, resultado da integração da Equação 1.

$$\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{C^n} = \int_0^{t_{SL}} k \cdot dt \quad ==>> \quad t_{SL} = \frac{\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{C^n}}{k} = \frac{f(C_0, C_1)}{k} \quad (2)$$

onde $f(C_0, C_1) / k$ é a função de qualidade composta pela concentração inicial C_0 e pela concentração C_1 .

A temperatura é identificada como um dos fatores ambientais mais importantes que afetam a vida útil de alimentos (WANG; YUE 2017). O efeito da temperatura está implícito na taxa de reação (k) que em diferentes temperaturas pode ser modelada usando a equação de Arrhenius (Equação 3) (VAN BOEKEL, 2008; PELEG et al. 2012; AMODIO et al. 2015, COUTINHO et al. 2015; PELEG, 2019).

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3)$$

onde k é a taxa de reação na temperatura T , k_0 é a taxa constante na temperatura de referência T_0 , E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases ideais. Apesar de seu amplo uso em estudos alimentares, frequentemente foram observados problemas na aplicação da equação de Arrhenius para reações químicas, enzimáticas e não enzimáticas (AMODIO et al. 2015, COUTINHO et al. 2015). Entretanto outros modelos alternativos foram propostos (HEISING et al. 2014b, PRABHAKAR et al. 2019) e mostraram desempenho igualmente bom ou até melhor quando observados desvios da linearidade.

Segundo Peleg et al. (2017) a perda de um nutriente pode ser considerada um fenômeno de falha, em que a fração das moléculas intactas diminui com o tempo (VAN BOEKEL, 2008). Devido a este fato, um modelo alternativo muito flexível para descrever esse processo é derivado da função de distribuição Weibull e pode ser expresso como pela Equação 4 (VAN BOEKEL, 2008; CORRADINI, 2018; PELEG, 2019).

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-b(T).t^{n(T)}} \quad (4)$$

onde $C(t)$ e C_0 são as concentrações momentâneas e iniciais do atributo de qualidade e $b(T)$ e $n(T)$ são coeficientes dependentes da temperatura, $b(T)$ é considerado um parâmetro de taxa, e a potência $n(T)$ é uma função constante ou fraca da temperatura quando o fenômeno de falha, por exemplo, a degradação de um composto, exibe um padrão geral semelhante a diferentes temperaturas.

Embora aplicações recentes do modelo Weibull tenham sido utilizadas para descrever alterações químicas e sensoriais em alimentos (SPADA et al. 2012; ONG et al., 2012; AMODIO et al. 2015; QUEVEDO et al., 2016; YANG et al., 2018; PRABHAKAR et al., 2019), outros modelos também podem fornecer caracterizações adequadas da cinética da deterioração de alimentos e componentes alimentares, uma revisão destes podem ser vistos em Barsa et al. (2012).

Muitos estudos de armazenamento concentraram-se principalmente no papel da temperatura e, em menor grau, no de outros fatores como o teor de umidade ou atividade da água (PELEG, 2019). A umidade relativa também pode influenciar as taxas de reações químicas deteriorantes em alimentos (VAN BOEKEL,

2008; CORRADINI, 2018). Isto acontece porque a temperatura e o conteúdo de umidade do produto armazenado podem variar simultaneamente, principalmente quando a embalagem não é perfeitamente impermeável após longos períodos. O efeito combinado da temperatura e teor de umidade (ou atividade de água) na taxa de perda de nutrientes e outras reações químicas deteriorantes nos alimentos foram estudados principalmente em relação ao processo de secagem (YANG et al., 2018).

No armazenamento prolongado de alimentos, as mudanças na temperatura e/ou no teor de umidade são muito mais lentas e nunca tão dramáticas, mas seu efeito pode ser considerável conforme aponta o estudo de Peleg (2019), onde o autor demonstra a flexibilidade de modelos de degradação química de alimentos sob condições variáveis de temperatura e umidade relativa.

2.3.2 Deterioração dos atributos de qualidade pelo crescimento de microrganismos

O crescimento de microrganismos deteriorantes é frequentemente considerado o atributo limitador nas estimativas de prazo de validade. A concentração de bactérias como Mesófilos, Psicotrópicos, Lactobacilos, Enterococos, Coliformes e outros, pode ser um indicador de qualidade para produtos à base de carne (VAN BOEKEL, 2008). Alterações microbiológicas em alimentos frescos ocorrem devido ao crescimento de diferentes microrganismos. Às vezes, esses crescimentos são desejáveis (como na fermentação), mas principalmente o crescimento microbiano é indesejável, pois leva à deterioração e, portanto, a doenças no corpo humano (PAL; KANT, 2020). Assim, prever o crescimento microbiano, como de bactérias, nos alimentos é de extrema importância para a previsão do prazo de validade.

As curvas de crescimento microbiano são geralmente sigmoidais e podem ser descritas usando vários modelos de crescimento. O crescimento microbiano pode ser modelado usando o modelo Gompertz, Equação 5 (VAN BOEKEL, 2008; PAL; KANT, 2020).

$$\ln \frac{N}{N_0} = A_s \cdot e^{\left[-e^{\left(\frac{\mu_{\max} \cdot e}{A_s} \cdot (\lambda - t) + 1 \right)} \right]} \quad (5)$$

onde N é o número de microrganismos, N_0 é o número de microrganismos no tempo zero, A_s é o valor assintótico do número máximo de microrganismos, μ_{\max} a taxa máxima de crescimento e λ é a fase de defasagem. O modelo de Gompertz é aplicado para estudar o crescimento de salmonelas em Van Boekel (2008). Alguns outros modelos de crescimento microbiano em alimentos frescos são relatados. Uma discussão completa sobre modelos de crescimento microbiano pode ser encontrada em Peleg e Corradini (2011).

2.3.3 Deterioração da qualidade por reações químicas e crescimento microbiano em condições dinâmicas

A maioria das publicações neste campo relata os resultados de experimentos estáticos, ou seja, onde o alimento em questão, ou um sistema modelo, foi armazenado em várias temperaturas constantes e a concentração do nutriente ou pigmento de interesse foi determinada em intervalos de tempo fixos (PELEG, 2019; GOULETTE et al. 2020). Uma vez que a cinética da reação tenha sido determinada e os parâmetros cinéticos calculados, eles podem ser usados para prever o progresso da reação sob uma variedade de condições dinâmicas ou não-isotérmicas do tipo encontrado no armazenamento real, servindo como ferramenta na determinação do prazo de validade dos alimentos em tempo real (GIANNAKOUROU; TAOUKIS, 2019). As datas de vencimento e as estimativas de prazo de validade são tradicionalmente realizadas armazenando produtos alimentares dentro da faixa de temperatura recomendada, incluindo seu limite mais alto. No entanto, flutuações de temperatura são frequentemente observadas o que requer a capacidade de obter estimativas sob condições dinâmicas (CORRADINI, 2018).

As equações para a taxa não isotérmica são derivadas do modelo de Weibull (Equação 4) e maiores detalhes e aplicações destes modelos são encontradas em Corradini e Peleg, (2004, 2006 e 2007). A obtenção dos parâmetros cinéticos

relevantes para estes modelos é feita utilizando o método do ponto final, maiores detalhes estão disponíveis em Peleg et al. (2017).

Aplicações de modelos preditivos dinâmicos (não isotérmicos) em reações de deterioração química (PELEG et al., 2015; PRABHAKAR et al. 2019; GIANNAKOUROU; TAOUKIS, 2019; GOULETTE et al. 2020) e o crescimento microbiológico (CORRADINI, PELEG, 2005; PELEG E CORRADIN, 2011; DEY et al., 2020) em alimentos podem ser encontrados na literatura.

2.3.4 Deterioração dos atributos de qualidade por alterações na textura ocasionada por perda ou ganho de umidade

A migração de água ocorre devido a diferenças de atividade de água entre o alimento e o meio. Produtos secos tendem a ter atividade de água menor que a umidade relativa do ambiente, criando assim uma força termodinâmica para o vapor de água migrar para os produtos (MAUER et al., 2019). No caso de produtos com alta atividade de água como frutas e hortaliças este processo é invertido (LUFU, et al., 2019). Os produtos frescos como frutas e hortaliças perdem água continuamente desde o manuseio pós-colheita e durante a distribuição. Perdas de umidade relativamente pequenas são suficientes para causar alterações indesejáveis de textura como a murchidão (PEREIRA et al., 2018). Além disso, a perda de água diminui o valor econômico ao reduzir o peso vendável (HERTOG et al., 2014). O fluxo de água através da superfície do alimento para o meio ambiente é proporcional à diferença de pressão de vapor entre a atmosfera interna do fruto e a do meio ambiente, comportamento que obedece à Lei de Fick (DAK; SAGAR, 2014; LUFU, et al., 2019).

Muitos produtos farmacêuticos e alimentos sólidos podem absorver a umidade durante o armazenamento em longo prazo, pois os materiais de embalagem comumente usados são permeáveis à umidade (CHEN; LI, 2003; ZHANG et al., 2017; KIM; SEO, 2018). Entre os defeitos que afetam e/ou delimitam a vida de prateleira de alimentos sensíveis à umidade, podem ser destacados a aglomeração em pós (CHANG et al., 2019; MAUER et al., 2019), perda de crocância (KWAK et al., 2019; TORRICO et al., 2019), cristalização (HARTEL et al., 2018) e

aderência (NETRAMAI et al., 2018; SPANEMBERG, et al. 2019; WANG, R.; HARTEL, 2020),

O teor de umidade pode ser usado como critério crítico para avaliar a qualidade dos produtos sensíveis à umidade (BAPTESTINI et al., 2017; SPANEMBERG et al., 2019). No entanto, a determinação do teor de umidade dos produtos embalados é impraticável. Neste caso, a capacidade de prever o teor de umidade durante o armazenamento sob uma variedade de condições é muito importante para reduzir o custo e o tempo do ciclo de desenvolvimento do produto (CHEN; LI, 2003; MAUER et al., 2019). A transferência de umidade nos alimentos embalados depende da atividade da água do produto, das condições ambientais e da permeabilidade da embalagem ao vapor de água (MACEDO et al., 2013; CHANG et al., 2019). Portanto, a determinação do prazo de validade é altamente dependente das características de permeabilidade dos materiais de embalagem (KIM; SEO, 2018; SETH et al. 2018). O prazo de validade de um produto alimentar sensível à umidade pode ser estimado usando modelos matemáticos que descrevem e conectam a isoterma de sorção de equilíbrio do produto, o teor de umidade inicial e crítico, as propriedades de permeabilidade da embalagem e também a temperatura e umidade relativa do ambiente de armazenamento (MACEDO et al., 2013; CHANG et al., 2019).

Em ambos os casos, perda ou ganho de umidade, a variação do teor de umidade em função do tempo pode ser obtida por meio das leis de difusão de Fick. Muitos pesquisadores estimaram a vida útil de alimentos sensíveis à umidade com base na migração de umidade em condições estáticas (MACEDO et al., 2013; DAK; et al., 2014; PUSHPADASS et al. 2014; DEVI et al., 2016; BAPTESTINI et al. 2017; SETH et al. 2018; CHANG et al., 2019). Exemplos de utilização de modelos de Fick em condições dinâmicas são encontrados para frutas (JEDERMANN et al., 2014; PEREIRA et al., 2018; JOSHI et al., 2019 e LUFU, et al., 2019). Entretanto não há na literatura a aplicação destes modelos na previsão de vida de prateleira de confeitos vítreos em condições estáticas ou dinâmicas (SPANEMBERG et al., 2019).

2.3.5 Lei de Fick e a modelagem de absorção de água em alimentos

A movimentação de umidade no interior de um sistema está atrelada a existência de uma força motriz, ou de uma diferença no estado termodinâmico da água, que propicia a migração da água de um estado para outro, até atingir o equilíbrio (ZHANG et al., 2015; MAUER et al., 2019). A força motriz termodinâmica é expressa em termos de uma diferença no potencial químico, μ de água entre duas regiões. O potencial químico indica a tendência de um componente aquoso escapar para a fase vapor e é representado pela Equação 6 (ERGUN et al., 2010).

$$\mu a = \mu a_0 + RT \cdot \ln a_w \quad (6)$$

onde:

μa : potencial químico da água

μa_0 : potencial químico da água nas condições padrões

R: constante dos gases

T: temperatura absoluta da solução

a_w : atividade de água

Uma vez que o potencial químico não é facilmente medido, uma diferença na atividade de água é geralmente usada para caracterizar a força motriz da migração de umidade (MAUER et al., 2019).

A Equação 7 descreve a taxa de migração de umidade (Tx) entre regiões distintas de um dado alimento. Esta taxa depende da magnitude da força motriz (F) e da capacidade das moléculas de água de se mover da região de maior atividade de água para a região de menor atividade de água, resistência (Rt).

$$Tx = \frac{F}{\sum Rt} \quad (7)$$

A força motriz para a migração de umidade está relacionada às diferenças de atividade de água entre o alimento e a umidade relativa do ambiente. As resistências à migração de umidade estão relacionadas à rapidez com que as

moléculas de água se movem através da matriz do alimento e da embalagem na qual o alimento está contido (ERGUN et al., 2010).

Para materiais de embalagem, a taxa de difusão de vapor de água governa a resistência à migração de água. A força motriz para a transferência de umidade também pode ser relacionada como a diferença entre a pressão de vapor de água no interior e no exterior da embalagem. A variação de concentração no caso de embalagens está relacionada à quantidade de água que permeia a embalagem (dQ), que é igual ao acréscimo de umidade do produto. Desta maneira a expressão para a primeira lei de Fick pode ser expressa como a Equação 8 (BELL; LABUZA, 2000).

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{P \cdot A}{e} \cdot (p_e - p_i) \quad (8)$$

onde:

Q: quantidade de água que permeia através da embalagem

t: tempo

P: coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água do material de embalagem

e: espessura do filme

A: área da embalagem

p_e : pressão de vapor de água no exterior da embalagem

p_i : pressão de vapor de água no interior da embalagem

Outra maneira de expressar dQ pode ser observada pela Equação 9.

$$dQ = Mt \cdot dU \quad (9)$$

onde:

Mt: massa do produto

U: teor de umidade do produto em base úmida

É possível, ainda, estabelecer relações para p_e e p_i baseadas no conceito de atividade de água (ZHANG et al., 2017), como pode ser observado nas Equações 10 e 11.

$$\frac{URE}{100} = \frac{p_e}{p_s} \quad (10)$$

$$a_w = \frac{p_i}{p_s} \quad (11)$$

onde p_s é pressão de vapor da água pura na temperatura de estocagem

Substituindo as Equações 9, 10 e 11 na Equação 8 tem-se a Equação 12 como ponto de partida para a obtenção de dados referentes à variação do teor umidade ao longo do tempo:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{P.A}{Mt.e} p_s \left(\frac{URE}{100} - a_w \right) \quad (12)$$

Além disto, o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (P) é um parâmetro que se aplica apenas a materiais simples e homogêneos, o que não é o caso da maioria dos materiais de embalagem, pois normalmente são compostos de estruturas laminadas ou coextrusadas (BELL; LABUZA, 2000). Nesses casos o correto é empregar a TPVA, parâmetro determinado experimentalmente, e que se relaciona com o coeficiente de permeabilidade pela Equação 13 (KIM; SEO, 2018).

$$P = \frac{TPVA.e}{p_s.URE/100} \quad (13)$$

De acordo com a relação entre P e TPVA estabelecida pela Equação 13, é possível fazer uma substituição na equação 12. Desta forma a equação fica (Equação 14):

$$\frac{dU}{dt} = \frac{TPVA \cdot A}{Mt \cdot \frac{URE}{100}} \cdot p_s \left(\frac{URE}{100} - a_w \right) \quad (14)$$

onde:

t = tempo

Mt = massa do produto

URE = Umidade relativa do ambiente de estocagem

TPVA = Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

U = teor de umidade do produto em base úmida

a_w = Atividade de água do produto

Na aplicação deste modelo, assume-se que a transferência de vapor de água de fora para dentro da embalagem é lenta e desta forma à medida que o vapor de água permeia a embalagem, ele vai sendo rápida e uniformemente absorvido pelo produto. A a_w no interior da embalagem vai se alterando devido ao aumento do teor de umidade (ZHANG et al., 2017; CABALLERO-CERÓN et al., 2015) e neste caso, para resolver a Equação 14 é necessário conhecer a relação entre a_w e U. Essa relação é conhecida como a isoterma de sorção do produto na temperatura de armazenamento (BASU et al., 2006; SETH et al. 2018) e seu conceito é detalhado na Seção 2.5.3.1. Para conhecer a variação do teor de umidade com o tempo devem-se conhecer os teores de umidade inicial e final. No caso de determinação da vida de prateleira o teor de umidade final é caracterizado como o teor de umidade limitante da vida útil, ou seja, o teor de umidade crítico (SPANEMBERG, et al., 2019).

2.4 CONCEITO E TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE CONFEITOS VÍTREOS

2.4.1 Confeitos vítreos

Devido à grande variedade de processos, ingredientes, embalagens, formatos e sabores, os confeitos vítreos podem ser classificados segundo Hartel et al. (2018) em:

- a) Balas duras: massa de açúcares fundida adicionada de aroma, corante e ácido, caracterizadas por serem transparentes ou translúcidas.
- b) Balas duras recheadas: são balas duras caracterizadas por conter em seu interior recheios líquidos, pastosos ou sólidos.
- c) Pirulitos: são balas duras simples com inserção de hastes de papel, madeira ou plástico.
- d) Rocks: são balas duras simples caracterizadas por apresentarem figuras ou dizeres em seu corpo e obtidas por montagem de várias balas duras de cores diferentes.
- e) Starlight Mints: são balas duras caracterizadas por apresentarem filamentos coloridos em seu corpo obtidos em equipamentos específicos chamados *Ball Forming*.

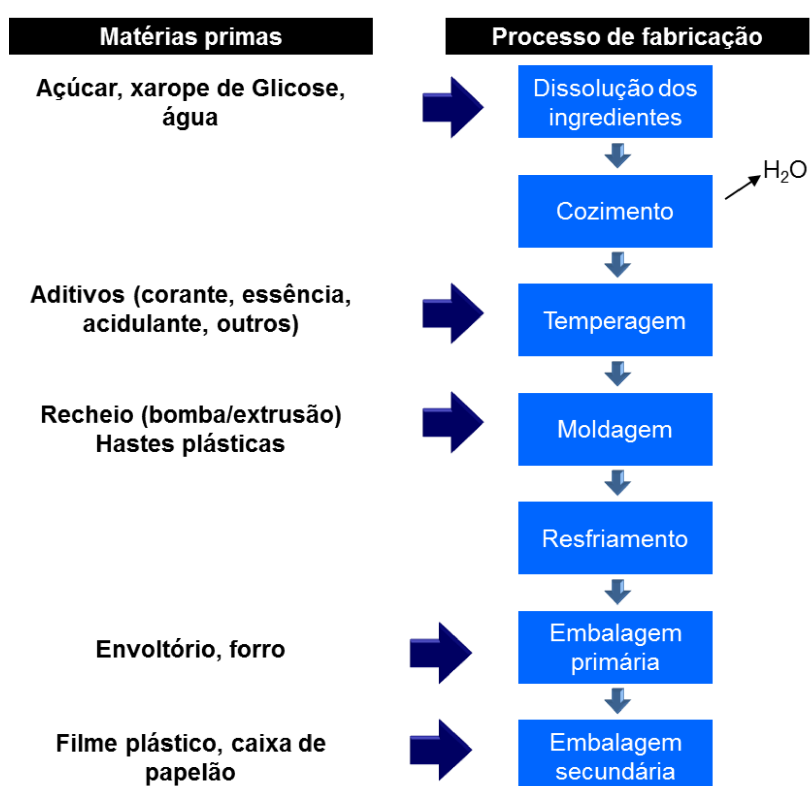
Além da classificação acima, podem se destacar ainda os drops, balas duras diet, balas duras de leite e as balas duras de café. Dentro da classificação de pirulitos, podem-se destacar os pirulitos recheados e os pirulitos planos.

Confeitos vítreos são soluções de açúcar sub-resfriado, altamente supersaturadas, que têm uma viscosidade tão alta que estão no estado vítreo (KITZ, 1993; JEFFERY, 2001; ERGUN et al., 2010; NETRAMAI et al., 2018). Segundo Hartel (2012) são definidas como uma solução concentrada de carboidratos na qual a maior parte da água foi removida e que foi resfriada abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g) com rapidez suficiente para que a cristalização do açúcar não possa ocorrer (ERGUN et al., 2010; HARTEL et al., 2018). Confeitos vítreos são cozidos em temperaturas de 149° C a 152° C para reduzir conteúdo de água e são tipicamente preparadas a partir de sacarose, xarope de glicose (ou xarope de milho), e/ou outros açúcares e edulcorantes (SPANEMBERG, et al., 2019). Corantes e aromatizantes, e ácidos orgânicos são ingredientes comuns e são adicionados em menor quantidade à massa de bala antes que ela seja moldada nas formas desejadas e resfriada até a temperatura ambiente.

2.4.2 Tecnologia de fabricação de confeitos vítreos

Segundo o tipo de processo, os confeitos vítreos podem ser classificados como depositados ou estampados (JACKSON, 1995; HARTEL et al., 2018). Esta diferenciação se dá devido à etapa de formação do produto após o cozimento, sendo que o processo de formação por estampo é o mais utilizado. O processo por estampagem é composto de dissolução dos açúcares, cozimento, temperagem, moldagem, resfriamento e embalagem (Figura 6).

Figura 6 - Fluxograma de fabricação de confeitos vítreos estampados

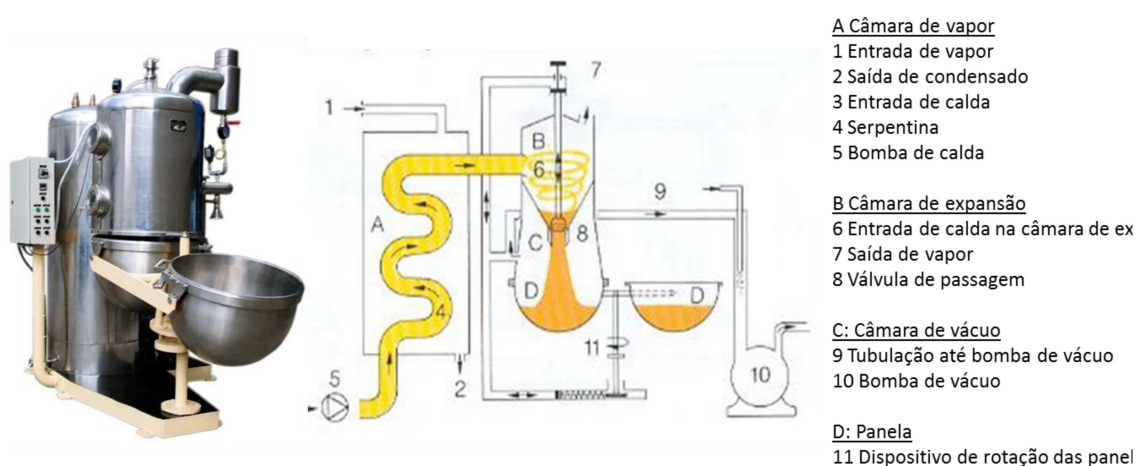


A dissolução de açúcares inicia com a pesagem dos ingredientes sob agitação constante e aquecimento suficiente para permitir a completa dissolução dos cristais de sacarose (REINHEIMER et al., 2010). Segundo Hartel et al. (2018), a etapa de dissolução é fundamental na fabricação de balas duras, porque a presença de material cristalino pode causar a cristalização descontrolada nas demais fases do processo. A quantidade de água adicionada também deve ser controlada para permitir a dissolução dos ingredientes, mas o excesso pode causar cozimento prolongado. Nesta etapa é importante também a proporção e o tipo de açúcares na

formulação. Segundo Nowakowski e Hartel (2002) a estabilidade do produto final depende de uma formulação adequada. Após dissolução dos açúcares a calda formada passa pelo processo de cozimento. Nesta etapa, para produção em maior escala, são utilizados cozinhadores do tipo serpentina com extração de massa contínua e descontínua (JACKSON, 1995).

Nos cozinhadores com extração descontínua (Figura 7), o xarope a uma temperatura de 90 a 100 °C é alimentado continuamente por bomba, passando por uma serpentina localizada dentro de uma câmara de vapor onde é cozida a temperaturas de 149° C a 152° C (REINHEIMER et al., 2010) Após sair da serpentina, a massa entra em uma câmara de expansão para eliminação do vapor formado e em seguida segue para uma câmara de vácuo onde ocorre o resfriamento da massa, eliminação de bolhas e remoção de umidade. Depois disso a massa é retirada em um reservatório localizado abaixo da câmara de vácuo, seguindo para o processo de temperagem em mesas de resfriamento providas de camisa com circulação de água fria, onde também são adicionados o acidulante, corantes e aromatizantes.

Figura 7 - Cozinhador tipo serpentina com extração descontínua



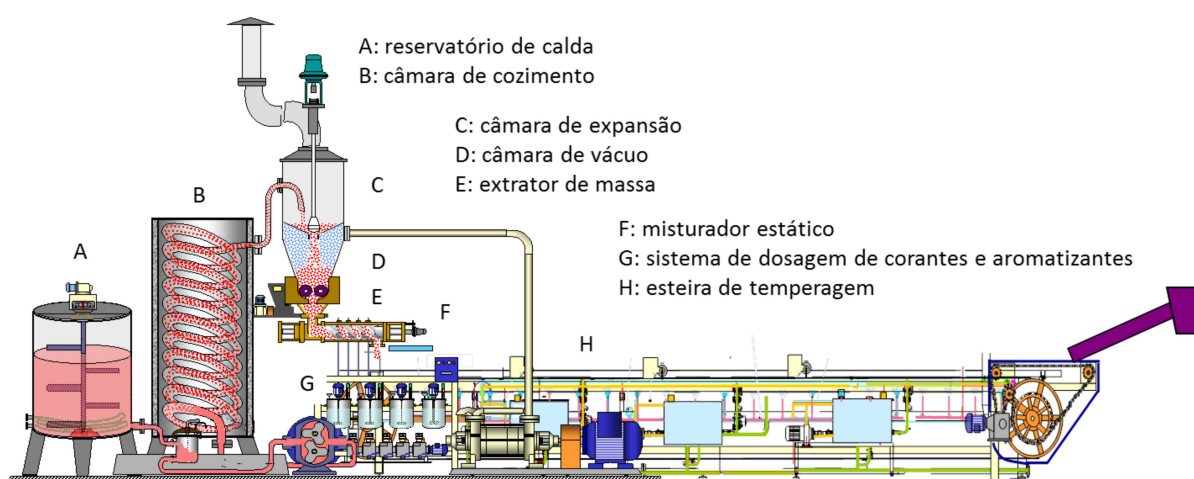
Fonte: Adaptado de Incall (2020)

O processo por extração contínua (Figura 8) se diferencia porque a extração da massa da câmara de vácuo é feita continuamente por meio de cilindros, os quais abastecem um misturador estático onde são misturados os corantes, ácidos e

aromas. A etapa de temperagem é feita de maneira contínua por meio de esteiras de aço inoxidável resfriadas por jatos de água fria.

A vantagem dos cozinhadores com extração contínua é a maior capacidade de produção, além da redução da mão de obra e do baixo teor de umidade residual no produto final (HARTEL et al, 2018). Em contrapartida, requerem alto investimento inicial e limitam a quantidade de sacarose na formulação para 60% em base seca (SPANEMBERG, et al., 2019). Ainda neste processo, a adição de ácidos orgânicos na massa em temperatura elevada no misturador estático causa maior inversão da sacarose, a qual pode ser minimizada pela adição de um sal tampão. O estudo de Nadaletti et al.(2011) é um exemplo da utilização do Lactato de Sódio em balas duras.

Figura 8 - Cozinhador tipo serpentina com extração contínua



Fonte: Spanemberg et al.(2019)

Após temperagem, seja pelo processo de cozimento contínuo ou descontínuo, a massa é enviada ao sistema formador, composto de bastonadeira, trefila, estampadeira e esteira de resfriamento (Figura 9). Na bastonadeira, cones giratórios inclinados dão a massa um formato de um tronco de cone, onde a extremidade menor é ajustada para passar na trefila. A trefila, por meio de vários conjuntos de discos perfilados girando em alta velocidade, dá o acabamento final ao cordão de massa inicialmente formado na bastonadeira, ajustando desta maneira o cordão para posterior estampagem.

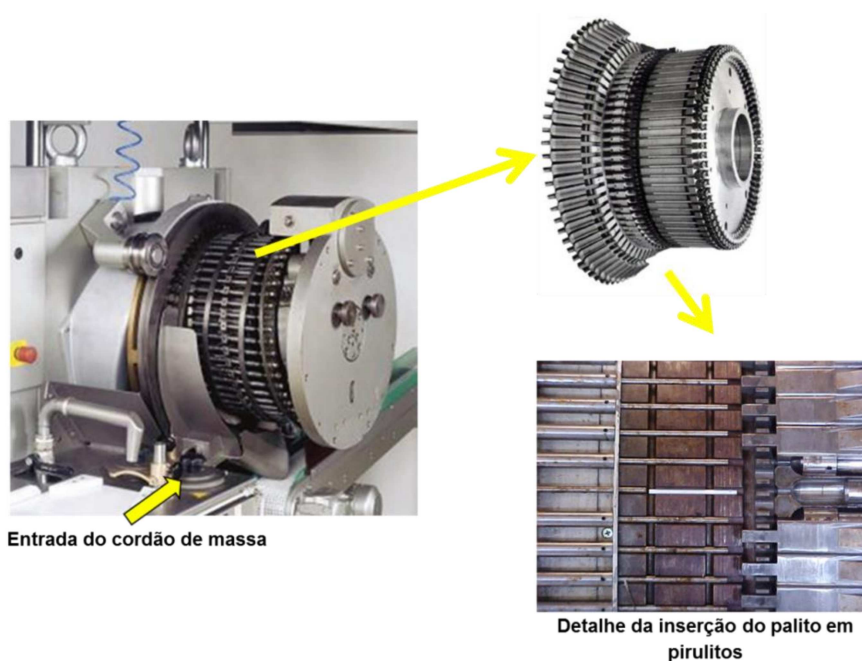
Figura 9 - Conjunto formador para produção de balas duras



Fonte: Adaptado de Tgmachine (2020)

Na etapa de estampagem, os movimentos rotativos de facas móveis contra uma matriz dentada cortam o cordão de massa e modelam o produto. Na fabricação de pirulitos, simultaneamente a formação do produto, hastes plásticas de polipropileno são alimentadas e inseridas no produto por meio de hastes metálicas (Figura 10). As balas estampadas são resfriadas em túnel com circulação de ar frio e destinadas a etapa de embalagem (REINHEIMER et al., 2013).

Figura 10 - Estampadora rotativa para balas duras e pirulitos

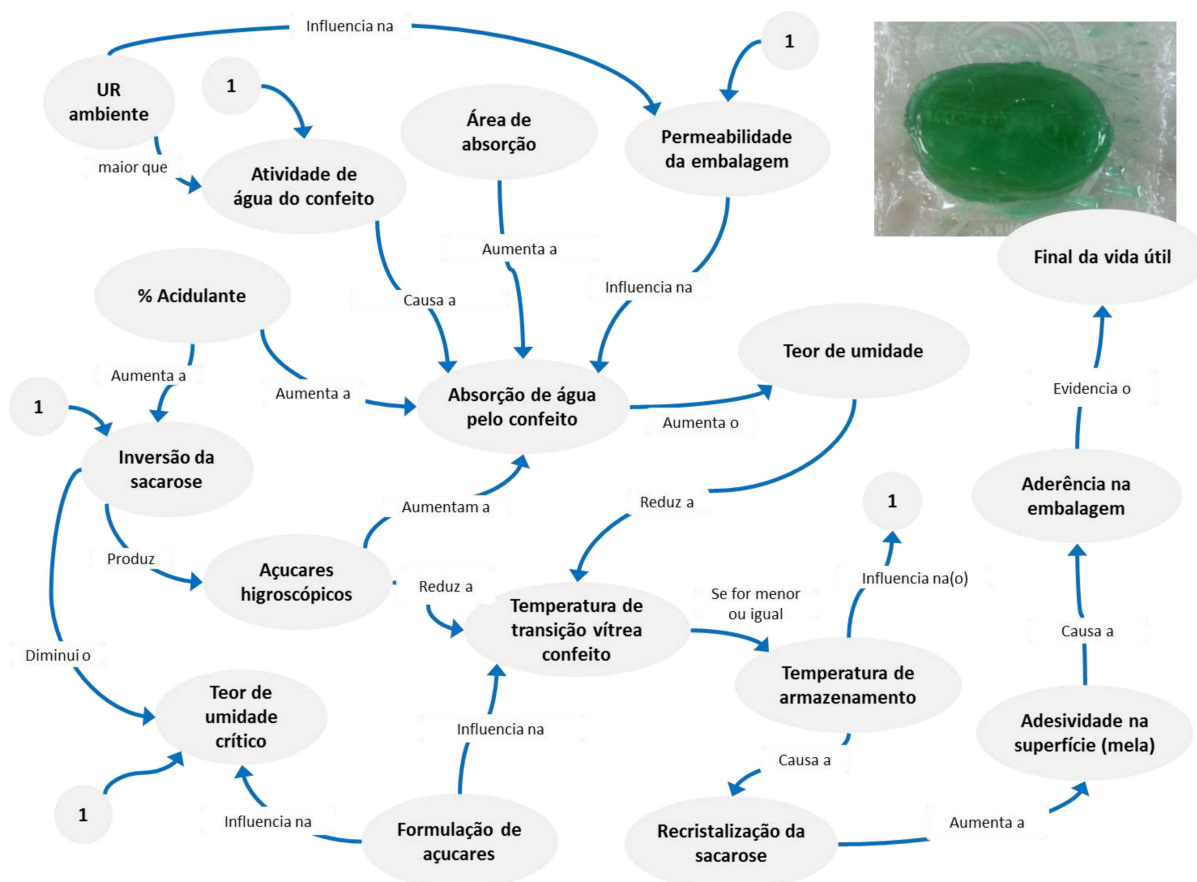


Fonte: adaptado de IMD (2020)

2.5 FATORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS IMPORTANTES PARA A VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS

A água é um dos componentes mais importantes de confeitos vítreos e da maioria dos alimentos. A natureza da ligação da água com os componentes dos alimentos e sua interação com a atmosfera circundante afeta as características físicas e textura, bem como a vida de prateleira (ERGUN et al., 2010). Muitos fatores podem afetar a estabilidade de confeitos vítreos, incluindo os ingredientes e o teor de umidade, bem como as condições de processamento, embalagens e armazenamento (ERGUN et al., 2010; NETRAMAI, et al. 2018; SPANEMBERG, et al., 2019). Além disso, produtos feitos com altos níveis de certos tipos de xaropes de milho são extremamente higroscópicos e rapidamente captam a umidade do ambiente (NOWAKOWSKI; HARTEL, 2002). Normalmente, o açúcar em balas duras existe em estado vítreo (ou amorfo), resultando em sua aparência clara e transparente e textura dura e quebradiça (ROOS; DRUSCH, 2016). A mudança do açúcar para o estado cristalino ou “granulação” devido à absorção de água durante o armazenamento pode levar a mudanças significativas nas características dos produtos, afetando sua vida de prateleira (TAN; KERR, 2017). Conforme exposto, a água é preponderante no estudo da estabilidade de confeitos vítreos e deste modo os mecanismos que aceleram o processo de migração de água e as consequências disto devem ser estudados. A Figura 11 apresenta um mapa conceitual que resume os aspectos que serão discutidos nesta seção do trabalho.

Figura 11 - Principais aspectos relacionados à vida útil de balas duras



2.5.1 Teor de umidade de balas duras

Uma das principais funções da água em fórmulas de confeitaria é dissolver os ingredientes e ajudar na mistura. Na maioria dos doces, a água é usada para dissolver e preparar a pasta de açúcar e xarope de milho (glicose). Dependendo do método de cozimento, é necessário entre 20 e 35% de água em massa de sólidos de açúcar para dissolver a suspensão (HARTEL et al., 2018). Logo após o cozimento o teor de umidade fica entre 2 a 3% p/p b.u (SPANEMBERG et al., 2019). O aumento do teor de umidade durante o armazenamento pode levar a mudanças nas propriedades físico-químicas do produto (NOWAKOWSKI; HARTEL, 2002; TAN; KERR, 2017; NETRAMAI et al. 2018).

Numerosos métodos têm sido usados para quantificar a quantidade de água em um alimento, desde métodos de secagem simples até análises espectroscópicas mais sofisticadas. No entanto, duas categorias de métodos, perda por secagem e titulação Karl Fischer são usadas na indústria de confeitos. As perdas por secagem

podem acarretar problemas de remoção incompleta de água. A perda de voláteis, além da água também pode levar a resultados imprecisos (ERGUN et al., 2010). Outras fontes de erro incluem a formação de uma crosta na superfície do produto, o que retarda a fuga de água e a decomposição devido à reação de Maillard ou a caramelização de açúcares, que produz água (MATHLOUTHI, 2001). Embora a titulação de Karl Fischer não seja tão rápida ela ainda é considerada um método rápido (20-25 minutos) e muito usado na indústria. O reagente reage apenas com a água, o que elimina o erro proveniente da detecção dos constituintes voláteis (BEARD, 2001).

No caso de confeitos vítreos a absorção de umidade do ambiente pode levar à formação de uma camada fina de xarope na superfície do produto que acarreta alterações de textura como a aderência na embalagem e/ou cristalização (NOWAKOWSKI; HARTEL; 2002; LANS, 2016; SPANEMBERG et al., 2019). Este problema pode ser observado no momento de desembulhar o produto e neste caso pode se notar a aderência do produto na embalagem. A cristalização é evidenciada pela coloração opaca e redução na dureza (LI et al., 2018).

2.5.2 Teor de umidade crítico de confeitos vítreos

Em balas duras o modo de falha característico está relacionado à quantidade de água absorvida e, sendo assim, delimitado pelo teor de umidade crítico, ou seja, o teor de umidade que o produto possui no final de sua vida útil (SETH et al., 2018). Smidova et al., 2004 determinou o teor de umidade de diversos confeitos vítreos comerciais. Segundo seus dados, os produtos comerciais tinham geralmente um teor de umidade inferior a 5% em peso. Segundo Ergun et al., (2010) e Netramai et al. (2018) esta proporção pode ser considerada como referência de teor de umidade crítico. Entretanto, este valor pode ser dependente de várias condições. Spanemberg, et al, 2019 encontraram teores de umidade crítico entre 3,06 a 3,95% para diferentes proporções de açúcar, concluindo que o teor de umidade crítico é influenciado pela composição de açúcares. Além disto, a quantidade de acidulantes adicionada também pode ser um fator determinante (NADALETTI et al. 2011; NETRAMAI et al., 2018).

Diante ao exposto, alterações na composição de açúcares ou acidulantes no produto original e/ou decorrentes da inversão da sacarose no processo de produção e/ou armazenamento influenciam na temperatura de transição vítrea e consequentemente no teor de umidade crítico, o qual pode resumir diversos fatores intrínsecos importantes para a modelagem da vida de prateleira de confeitos vítreos.

Nesta seção são discutidas a temperatura de transição vítrea e a inversão da sacarose, assim como a implicação destes fatores nas alterações de textura de confeitos vítreos. Entre estas alterações, destacam-se a cristalização e a aderência.

2.5.3 Temperatura de transição vítrea e influência da composição de açúcares

A compreensão do comportamento da água em confeitos tem crescido ao longo dos anos, passando do uso do teor de umidade para a atividade da água e, mais recentemente, para os princípios da mobilidade da água e transição vítrea (LI et al., 2018). A temperatura (ou faixa de temperaturas) em que ocorre a transição entre o estado vítreo e um estado emborrachado, mais fluido é a temperatura de transição vítrea (T_g) (TAN; WILLIAM, 2017). Segundo Roos e Drusch (2016) a aderência, aglomeração e colapso estrutural são modificações das propriedades físicas ligadas à diminuição da viscosidade em temperaturas acima da T_g . Por isto a T_g tem sido proposta como um parâmetro físico-químico que é um indicador das propriedades, estabilidade e segurança de alimentos vítreos.

Manter qualquer produto a uma temperatura abaixo de T_g retarda severamente os modos de deterioração baseados na difusão, desde que a absorção de umidade seja evitada (PELEG, 2019). Acima da T_g , a mobilidade molecular aumenta e a viscosidade diminui. A maior mobilidade leva a transformações estruturais dependentes do tempo, tais como viscosidade e colapso durante o processamento e armazenamento de alimentos (RUIZ-CABRERA; SCHMIDT, 2015; PELEG, 2019). A temperatura de transição vítrea depende do peso molecular, do grau de reticulação do polímero e da concentração plastificante, por exemplo, o conteúdo de água. Carboidratos com baixo peso molecular geralmente têm menor T_g , enquanto aqueles com alto peso molecular geralmente têm T_g mais alta (TAN; KERR, 2017). Em geral, a T_g decresce com o peso molecular, a correlação geral

entre a massa molecular de uma série de carboidratos e a Tg tem se tornado bem estabelecida e amplamente aceita, a Tg pode variar substancialmente até mesmo com uma série de compostos da mesma massa molecular e com apenas diferenças sutis na estrutura molecular (ROOS; DRUSCH, 2016). Como exemplo disto, pode-se citar a glicose e a frutose, que são dois monossacarídeos de mesma massa molecular, mas que apresentam valores de Tg bem distintos; o mesmo ocorre com sacarose e maltose (Tabela 1). Edulcorantes com alto peso molecular, como xarope de milho 42 DE (dextrose equivalente), tipicamente aumentam Tg, enquanto aqueles com menor peso molecular, como açúcar invertido, tipicamente diminuem Tg.

Tabela 1 - Temperatura de transição vítrea de açúcares (base seca) encontrados em confeitos.

Açúcares	Tg (°C)
Frutose	5
Glucose	31
Lactose	101
Maltose	87
Sacarose	62 - 70

Fonte: Adaptado de Roos e Drusch (2016).

O aumento do teor de umidade também diminui a Tg (Tabela 2). Apenas alguns por cento da água podem causar uma grande diminuição na Tg de um confeito. Em balas duras, por exemplo, um aumento de 1% no conteúdo de água corresponde a uma redução de aproximadamente 7° a 8° C na Tg.

Tabela 2 -: Efeito do teor de água na diminuição da Tg de sacarose.

Teor de umidade (%)	Tg (°C)
0	69
1	61
2	50
3	42
4	35
5	29

Fonte: Adaptado de Nowakowski e Hartel, 2002.

A estabilidade de confeitos vítreos também está relacionada à sua temperatura de transição vítrea, que é determinada pelos tipos de adoçantes utilizados e pelo teor de água (GABARRA; HARTEL, 1998; NOWAKOWSKI; HARTEL, 2002; HARTEL et al., 2018). A remoção da água durante a produção de balas duras ou na forma de gelo na fabricação de sorvetes, por exemplo, também produzem estruturas vítreas. Frequentemente estes materiais amorfos são sólidos

com estrutura vítrea (HARTEL et. al., 2011). Este aspecto pode ser evidenciado pela aparência clara e transparente e textura dura e quebradiça.

Sob o ponto de vista prático, a T_g é um parâmetro frequentemente utilizado para definir a estabilidade de confeitos vítreos (HARTEL et. al., 2018). O estado vítreo é mantido quando a T_g esta acima da temperatura ambiente. Quando a temperatura do produto aumenta acima da T_g ou a T_g cai abaixo da temperatura ambiente (por meio de absorção de umidade, por exemplo), o alimento pode perder seu estado vítreo e aumentar a mobilidade molecular até o ponto que mudanças significativas possam ocorrer (aderência, cristalização e perda de sabor) (LI et al., 2018). Desta forma a Temperatura ambiente pode ser importante para o final da vida de prateleira, influenciando no teor de umidade crítico. Entretanto não há na literatura estudos correlacionando o teor de umidade crítico com a temperatura de armazenamento.

A transição vítrea pode ser detectada pelas modificações que ocorrem nas propriedades dielétricas (constante dielétrica), mecânica (viscosidade), termodinâmicas (entalpia, volume livre, calor específico, coeficiente de expansão térmica). Estas alterações nas propriedades permitem observar a transição vítrea por diversos métodos. O método mais comum para a determinação da T_g é a calorimetria diferencial de varredura (DSC - differential scanning calorimeter) que permite detectar a mudança do calor específico (ROOS; DRUSCH, 2016).

2.5.4 Inversão da sacarose em balas duras

Durante o cozimento de xaropes de açúcar, ocorre frequentemente a reação de hidrólise da sacarose, também conhecida como Inversão da sacarose. A quebra da molécula de sacarose na presença de calor, em meio ácido, forma dois açúcares que formam a sua molécula: glicose e frutose. Quando isto acontece a bala apresenta maior tendência de absorver umidade do ambiente, uma vez que a frutose é bastante higroscópica (NADALETTI et al. 2011). Quanto mais tempo o produto é mantido em altas temperaturas e na presença de ácidos, maior é o grau de inversão da sacarose e conseqüentemente maior é a higroscopicidade da mistura (HARTEL et al., 2018). Além da maior higroscopicidade, a frutose e glicose formadas contribuem também para redução da T_g da mistura (ERGUN et al., 2010). Estes

efeitos combinados contribuem para a perda de estabilidade do produto. Assim, a inversão de um xarope de confeitaria durante o cozimento leva a uma diminuição na T_g e, portanto, a uma redução da estabilidade do açúcar vítreo.

Ácidos orgânicos são acrescentados em balas duras com a função de realçar o sabor, os mais utilizados na produção de balas duras são os ácidos cítrico, málico, tartárico e láctico, sendo o cítrico o mais utilizado (HARTEL et al. 2018). Os estudos de Netramai et al. (2018) mostraram que em temperatura de armazenamento de 25°C, a presença de ácido cítrico (a 0,5 e 1,0% p/p b.s.) aumentou a absorção de água pelas balas duras. Segundo o autor, a causa pode ser natureza higroscópica do ácido cítrico e possível inversão de sacarose. Apesar da inversão da sacarose ocorrer principalmente durante o cozimento, segundo experimentos de Nadaletti et al. (2011) a inversão da sacarose ocorre também durante a armazenagem nas condições dadas em seu estudo, sendo minimizada pela adição de lactato de sódio.

A conseqüente alteração química devido à reação de inversão altera a composição de confeitos vítreos e neste caso impacta no teor de umidade crítico. Entretanto não existem estudos que quantificam este impacto.

2.5.5 Cristalização em confeitos vítreos

Segundo Gabarra e Hartel (1998) e Li et al. (2018), um problema muito comum encontrado em confeitos vítreos durante a produção e estocagem é a cristalização. Balas com cristais durante a estocagem mudam de transparente para opaca na aparência e tendem a perder sabor (TAN; KERR, 2017). A cristalização durante a estocagem é geralmente acompanhada de pegajosidade e progride da superfície para o centro (KITZ, 1993; MILLER; HARTEL, 2015).

A absorção de umidade pelos açúcares vítreos, inicialmente na superfície, leva à maior mobilidade molecular do açúcar e à redução da temperatura de transição vítrea (T_g), resultando na cristalização do açúcar (BUND; HARTEL, 2010; ROOS; DRUSCH, 2016). Quando balas duras com baixo teor de xarope de milho e alto teor de sacarose são armazenados a uma temperatura maior que T_g , a cristalização da sacarose, ou granulação, pode ocorrer, levando a textura mais

macia e perda de sabor (TAN; KERR, 2017). No algodão doce e em certos confeitos vítreos, a mobilidade aumentada devido à diminuição da Tg geralmente leva à cristalização da sacarose, a não ser que haja suficientes inibidores de cristalização presentes na formulação. Smidova et. al. (2004) conclui, por meio de microscópio de luz polarizada e calorimetria diferencial por varredura (DSC), que a Tg em balas duras se reduz com o aumento do conteúdo de umidade, ocasionando também um aumento proporcional do número de cristais. Pode-se dizer que a cristalização em balas duras pode ser minimizada por meio do controle da umidade inicial do produto e da proteção do produto contra a absorção de água do ambiente. O mesmo efeito pode ser obtido com o aumento da Tg inicial da mistura, com adição de compostos com maior peso molecular ou Tg mais alta. Nowakowski e Hartel (2002) mediram Tg e dureza de açúcares vítreos preparados a partir de várias proporções de sacarose (43-85% p/p b.s.) e xaropes comerciais de milho (15-57% p/p b.s.) e descobriram que o xarope de milho não apenas agia como inibidor da cristalização para limitar a mobilidade molecular das moléculas de sacarose e naturalmente aumentou a dureza, mas também aumentou a adesividade. Labuza e Labuza (2004) atribuíram a cristalização do algodão doce durante o armazenamento à sua alta área superficial, ausência de xarope de milho e exposição à alta umidade relativa do ar. Verificou-se que, em umidade relativa abaixo de Tg, o algodão-doce preparado (> 99,5% de sacarose) podia ser armazenado a $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante mais de 12 meses sem alterações significativas na aparência e textura. No entanto, acima de Tg a estrutura colapsou e o açúcar cristalizou dentro de alguns dias, uma vez que a absorção excessiva de umidade conduziu a uma queda significativa de Tg para valores abaixo da temperatura de armazenamento.

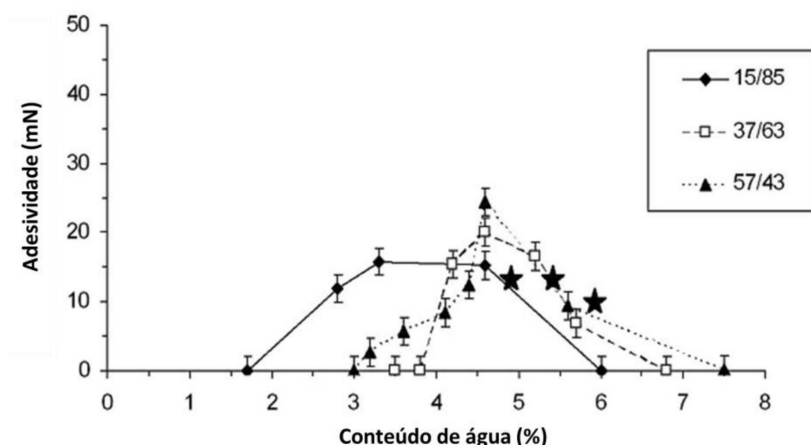
2.5.6 Aderência (stickiness)

À medida que cristais de açúcar se formam, a água da fase líquida que envolve o cristal é expelida devido ao processo excludente de formação da rede cristalina (ERGUN et al., 2010; HARTEL et al., 2018). Esse aumento no teor de umidade na superfície devido ao processo inicial de cristalização é responsável pela liberação de água que pode resultar em aglomeração em pós e aderência em confeitos vítreos (LI et al., 2018). Em etapas posteriores, este aumento do teor de

umidade na região de cristalização causa um aumento da atividade da água e pode fazer com que a umidade migre de volta para o ar, resultando em uma perda líquida de peso (BELL; LABUZA, 2000).

A aderência, conhecida popularmente na indústria como “mela” é uma condição física que está relacionada às forças coesivas dentro do confeito e às forças adesivas entre diferentes materiais, como uma bala dura e seu envoltório por exemplo. A adesividade pode ser medida pela análise de textura mecânica, e está relacionada à aderência ao tocar um material (ERGUN et al., 2010). A Figura 12 mostra os resultados encontrados por Nowakowski e Hartel (2002), referentes à adesividade de misturas de açúcares vítreos em função do teor de umidade.

Figura 12 - Efeito da concentração de xarope de milho segundo a proporção xarope de glicose / sacarose



Fonte: adaptado de Nowakowski e Hartel (2002)

Os resultados mostraram um aumento na adesividade com o aumento do teor de umidade para um máximo dependente da composição do xarope de milho. Entretanto, maiores estudos precisariam ser feitos para determinar se este máximo alcançado na curva está relacionado ao teor máximo de adesividade aceita pelo consumidor final. Segundo o autor, acima do máximo, a viscosidade diminuiu, uma vez que a umidade adicional reduziu a coesão. Outra explicação para este fenômeno pode estar relacionado à redução de umidade na superfície causada pela perda de água devido à cristalização. A força de adesão foi maior em balas duras com uma alta proporção de xarope de milho. O máximo na curva de adesividade ocorreu quando os valores de Tg ainda estavam acima da temperatura ambiente,

em contraste com a expectativa de que Tg deveria estar abaixo da temperatura de medição antes que a adesividade se tornasse evidente. Ainda segundo Nowakowski e Hartel, 2002 esta contradição pode ser explicada com base na natureza das medições (superfície versus total). Ou seja, a umidade da superfície era consideravelmente maior do que o teor de umidade da bala inteira. A adesividade é um fenômeno de superfície, a medição de Tg por DSC é uma medida média em massa. Assim, a camada superficial deve ter tido um conteúdo de umidade significativamente maior (levando a uma Tg menor) do que a massa, que ainda estava no estado vítreo.

Normalmente, a condição de aderência ao envoltório é caracterizada por uma situação irreversível, caracterizando o final da vida útil de confeitos vítreos. Porém este modo de falha deve refletir o nível mínimo de aceitação do consumidor final. Neste aspecto o nível de aceitação utilizando métodos visuais (SPANEMBERG, et al.,2019) e/ou quantitativos vinculados ao teor de umidade seriam oportunidades para determinar com maior praticidade o teor de umidade crítico limitante para o final da vida de prateleira de confeitos vítreos.

2.5.7 Atividade de água e isothermas de sorção de confeitos vítreos

O teor de umidade tem um significativo impacto na textura e na vida de prateleira. No entanto, o teor de água, por si só, não é suficiente para caracterizar completamente a qualidade e o prazo de validade de confeitos. A atividade de água, ou a pressão de vapor relativa, do confeito é um parâmetro importante frequentemente usado para descrever a estabilidade microbiana, textura e migração de água durante o armazenamento (ZHANG et al., 2017). A atividade da água, uma propriedade coligativa baseada no número e tamanho das moléculas dissolvidas na água, é principalmente influenciada pela presença de açúcares dissolvidos, outros adoçantes, sais (por exemplo, caramelo) e umectantes em confeitos. A atividade da água é definida como a razão entre as pressões de vapor dos alimentos e a pressão de vapor da água pura, Equação 15 (MAVROU et al., 2018).

$$a_w = p_i / p_s \quad (15)$$

onde, p_i é a pressão de vapor medida no ar acima de um alimento e (p_s) é a pressão de vapor da água pura à mesma temperatura e pressão.

Segundo Ergun et al. (2010) a atividade de água crítica para balas duras esta compreendida entre 0,3–0,4. Neste intervalo, Netramai et al. (2018) encontrou, na maioria das formulações testadas, teores de umidade inferiores a 4% p/p b.u., exceto algumas formulações com alto teor de sacarose que apresentaram maiores teores de umidade (cerca de 5% p/p b.u.).

2.5.8 Isotermas de sorção de umidade em alimentos

Os perfis de sorção e dessorção de um alimento são geralmente representados pelo teor de umidade de equilíbrio versus atividade de água (a_w) a temperatura constante (ZHANG et al., 2017; BAPTESTINI et al., 2017). Esses perfis são comumente conhecidos como isotermas de sorção de umidade. As curvas de sorção mostram relações de equilíbrio entre a água no alimento e o ar circundante, mas não fornecem informações sobre a taxa de troca de umidade (ERGUN et al., 2010).

As isotermas podem ser geradas gravimetricamente pelo método estático, determinando o teor de umidade de equilíbrio em uma série de atividades de água. As amostras são equilibradas com soluções de umidades relativas conhecidas (KAMAU et al., 2018). Tradicionalmente, as soluções de sais saturados têm sido usadas para determinar as isotermas de sorção de umidade porque elas produzem uma pressão de vapor constante na atmosfera acima da solução (ZHANG et al., 2017). Soluções de ácido sulfúrico também são muito confiáveis para a geração de atividades de água constante (CHINMA et al. 2015). Possuem a vantagem de proporcionar maior quantidade de pontos na isoterma. Devem ser manuseadas com cuidado devido à natureza corrosiva do ácido especialmente em baixas atividades de água. Outro problema é a alteração da concentração devido à perda ou ganho de umidade durante o teste. Isto pode ser compensado por meio da padronização da solução final (BELL; LABUZA, 2000).

Os métodos estáticos apresentam desvantagens devido ao tempo necessário para atingir o equilíbrio do produto, dificuldade de precisão, maiores

quantidades de amostras e maior habilidade do pesquisador para fazer as medições de peso durante a obtenção do equilíbrio (CHEN et al. 2017; LI et al., 2019). Esses inconvenientes têm sido resolvidos com o desenvolvimento de métodos dinâmicos. Nos métodos dinâmicos as amostras são colocadas em uma microbalança e um fluxo de ar com umidade relativa conhecida e temperatura constante passam continuamente sobre elas (CABALLERO-CERÓN et al., 2015). A exposição constante ao fluxo de ar e o pequeno peso da amostra reduzem o tempo de determinação de dias para horas, possibilitando medir pontos em altos níveis de a_w sem o risco de crescimento microbiano ou alterações físico-químicas na amostra (CARTER, et al., 2015). Segundo Atungulu et al. (2018) apenas uma amostra é necessária para a isoterma completa de sorção, o peso é registrado automaticamente e o manuseio da amostra é reduzido.

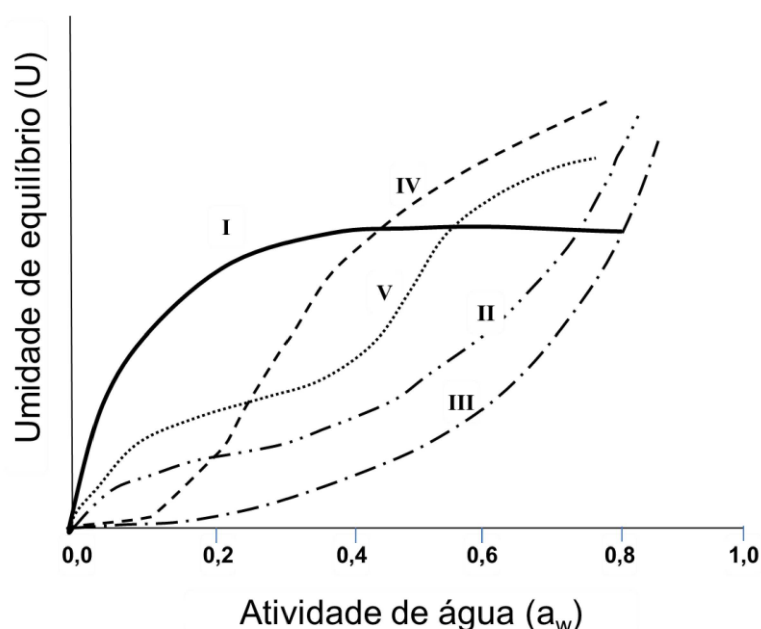
No método DVS (Dynamic Vapor Sorption) o peso da amostra é continuamente registrado a uma UR e temperatura constantes. A UR é controlada usando uma mistura contínua de fluxo de gás de nitrogênio seco e vapor de água. As alterações de UR são programadas como etapas fixas controladas pelo tempo ou pelos valores de UR, enquanto o peso é medido continuamente até que o equilíbrio seja alcançado para cada UR avaliada (LIN et al. 2017; JEBRI et al. 2019). O equipamento consiste em duas câmaras simétricas mantidas na mesma UR e temperatura, uma para a amostra e outra como uma célula vazia usada como referência (CARTER, et al., 2015). O tamanho da amostra é pequeno (mg), reduzindo o tempo de equilíbrio de dias para horas para cada ponto da isoterma de sorção (CABALLERO-CERÓN et al., 2015; XIAO et al. 2015).

No método DDI (Dynamic Dew Point Isotherm) a atividade da água e as alterações no peso da amostra devido ao fluxo contínuo de uma corrente de vapor saturada (adsorção) ou ar seco (dessorção) sobre a amostra são medidas diretamente (LI et al., 2019). O equilíbrio termodinâmico pode não ser alcançado durante a medição e, portanto, os resultados podem diferir daqueles obtidos por outros métodos, particularmente para amostras com uma taxa lenta de difusão de água (CABALLERO-CERÓN et al. 2015; LI et al., 2019). A câmara de amostra no gerador de isotermas consiste em uma balança de precisão, um sensor de ponto de orvalho de espelho padrão, portas de entrada para ar seco e ar saturado por água e

um sensor de temperatura por infravermelho (CABALLERO-CERÓN et al., 2015; CARTER, et al., 2015). O método DDI é projetado para obter uma isoterma de sorção completa (adsorção e dessorção) com uma amostra em um curto período de tempo de aproximadamente 24 h, obtendo uma isoterma de alta resolução (> 50 pontos) (CABALLERO-CERÓN et al., 2015). Devido a esta quantidade de pontos é indicado para avaliar mudanças de estado como transição vítrea e cristalização

A forma, o perfil e a tendência das isotermas também fornecem informações para caracterizar a relação entre água e o alimento (OZTURK; TAKHAR, 2018). As isotermas podem ser classificadas em cinco tipos, de acordo com suas formas (Figura 13).

Figura 13 - Classificação das isotermas



Fonte: adaptado de Caballero-Cerón et al.(2015)

Alimentos contendo grandes quantidades de açúcar, como balas duras (HADJIKINOVA et al., 2003); e pós de frutas (RODRÍGUEZ-BERNAL et al., 2015), normalmente têm isoterma em forma de J ou tipo III. Neste tipo de isoterma são absorvidas pequenas quantidades de água em baixa atividade de água. No entanto, o teor de umidade aumenta acentuadamente em $a_w > 0,6$ (BELL; LABUZA 2000).

Hadjikinova et al. (2003) encontraram curvas de sorção Tipo III para balas duras sem açúcar feitas com sorbitol e isomalte. O estudo realizado mostrou que o

uso de isomalte em vez de sorbitol em balas duras dietéticas diminuiu a absorção de umidade do produto final. Netramai, et al. (2018) estudou os efeitos de fatores intrínsecos, composição e tamanho de balas duras e fatores extrínsecos, temperatura de armazenamento e umidade, nas características de sorção de umidade de balas duras. Foram preparados em laboratório nove tipos de balas duras simples com várias percentagens de sacarose (45,0 a 65,0% p / p) e ácido cítrico (0,0 a 1,0% p / p). As amostras preparadas tinham uma razão de área superficial por peso de 2,05 a 3,69 cm² / g. As isotermas de sorção de umidade de todas as formulações de balas duras foram construídas em 25°C e 35°C e foram bem representadas pelo modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). A composição de açúcares e a quantidade de ácido cítrico afetaram significativamente as características de sorção de umidade de balas duras.

2.5.9 Embalagens de confeitos vítreos

Conforme já discutido, confeitos vítreos tendem a ganhar umidade devido a baixa atividade de água. Além deste problema, alterações na cor que podem acontecer devido ao efeito da luz e opacidade devido a cristalização (ERGUN et al., 2010). Com relação ao aroma, pode acontecer o desenvolvimento de odores estranhos provindos do ambiente ou a perda de aromas (HARTEL et al., 2018). Devido a estas alterações, embalagens devem ser utilizadas para proteger o produto. Muitos confeitos vítreos como balas duras e pirulitos são vendidos individualmente e neste caso precisam ser também embalados individualmente devido ao aspecto higiênico, prevenir para que não se grudem uns nos outros e evitar a troca de aromas.

De modo geral, para confeitos, as embalagens devem atender aos seguintes requisitos (HAN, et al., 2018): barreira ao vapor d'água, barreira a luz; barreira aos aromas; atender a legislação vigente com relação a migração de componentes tóxicos da embalagem para o produto; suportar ações mecânicas do transporte e armazenamento e resistir ao ataque de insetos.

A barreira ao vapor d'água é geralmente avaliada por meio da determinação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) da embalagem, sendo expressa em g_{água}/m²dia ou unidades equivalentes (ANUKIRUTHIKA et al., 2020). A

padronização de sua medida e a sua determinação é usualmente realizada de acordo com o método do copo ou ASTM E96 1989 a 38°C e 90% UR (condição tropical) de maneira que seja possível a comparação entre embalagens (PUSHPADASS et al., 2014). Entretanto, pode ser determinada para cada situação específica de temperatura e umidade relativa. No caso da utilização na modelagem de vida útil, deve ser determinada para a temperatura e umidade relativa a qual serão realizados os testes (MACEDO et al., 2013). Dentre os fatores que influenciam a TPVA devem ser ressaltados a espessura do material, a temperatura, a umidade relativa, adição de aditivos e pigmentos. A umidade relativa na qual a TPVA é determinada, representa o gradiente de concentração que irá promover a permeação do vapor d'água e, portanto, interfere no valor da TPVA (TURAN, 2019).

Devido à alta velocidade das embrulhadoras e empacotadoras automáticas as propriedades mecânicas e eletrostáticas são determinantes para a escolha do material da embalagem primária e secundária (PAINE; PAINE, 2012). Geralmente em balas duras e pirulitos, ambas as extremidades são torcidas para efeito de fechamento. O chamado PPT (polipropileno torção) é usualmente empregado em embalagens primárias devido ao baixo custo e por receber tratamento específico para manter a torção após embrulhamento. Forros plásticos normalmente de BOPP (Polipropileno biorientado) são utilizados como maneira de proteger o alimento, evitando que a tinta do envoltório fique aderida no produto. Entretanto em alguns casos não são necessários devido a utilização de dupla camada ou impressão externa. Embora os materiais primários possuam certa barreira ao vapor d'água, apresentam pouca proteção nesta situação, porque o fechamento não é selado, apenas torcido (JAYAN et al., 2018). Desta forma é necessário o uso de uma embalagem secundária que proporcione barreira à umidade, sendo utilizados sacos termosoldados, feitos principalmente de PP e/ou camadas de outros polímeros como PEBD (polietileno de baixa densidade) ou BOPP (ANUKIRUTHIKA et al., 2020). Em casos de produtos com maior valor agregado, são utilizados recipientes metálicos, frascos de vidro e laminados de alumínio. Embalagens terciárias, na maior parte dos casos, as caixas de papelão são utilizadas para facilitar a paletização e proteger contra insetos e impactos no transporte (PAINE; PAINE, 2012).

2.6 VIDA ÚTIL DE CONFEITOS VÍTREOS

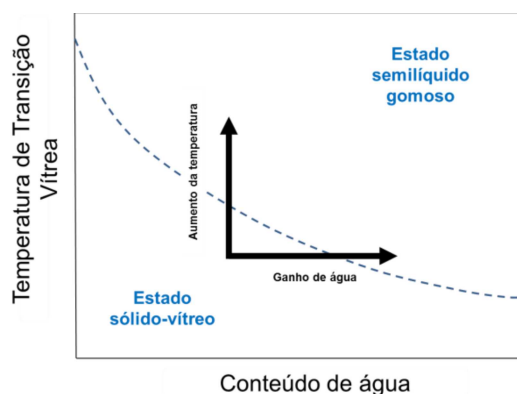
Muitos fatores podem afetar a estabilidade de açúcares no estado vítreo, incluindo os ingredientes e o conteúdo de umidade inicial, bem como as condições de armazenamento (TAN; WILLIAM, 2017). Por apresentarem baixa atividade de água as balas duras estão pouco susceptíveis ao crescimento microbiano (ERGUN et al., 2010), mas têm grande facilidade de absorver água do ambiente. Sendo assim, o principal limitante de sua vida útil são as alterações na textura como cristalização e posterior aderência na embalagem. Segundo Miller e Hartel, (2015), embora não seja o único modo de falha para confeitos, a migração de umidade é sem dúvida o principal determinante no final do prazo de validade aceitável para muitos confeitos de açúcar. Em particular, faltam dados publicados sobre a estabilidade e vida de prateleira em misturas complexas de açúcares no estado vítreo (HARTEL et al., 2018; SPANEMBERG et al., 2019).

Para um alimento com baixo teor de umidade, o teste da vida útil envolve embalar e armazenar o produto em condições típicas e examinar o produto em intervalos regulares, avaliando qualidades físico-químicas e microbiológicas (CORRADINI, 2018). Testes de vida útil em confeitos frequentemente avaliam mudanças nas propriedades físico-químicas relacionadas a mudanças no teor de umidade. O final do prazo de validade depende, então, da taxa de migração de umidade e do efeito do teor de água nas propriedades físico-químicas do confeito. Segundo Spanemberg et al., 2019, o método tradicional ainda é utilizado para a avaliação da vida útil e consiste no acondicionamento dos produtos nas embalagens e nas condições controladas indicadas na ficha técnica do produto. Análises periódicas são realizadas para avaliar a perda de qualidade. Estes estudos além de caros consomem muito tempo. Para contornar estes problemas, modelos matemáticos baseados nas leis de difusão de Fick podem ser utilizados desde que seja assumido que o modo de falha dependa somente do teor de umidade crítico (DAK; et al., 2014). Para o caso de desenvolvimento de novos produtos com característica diferentes dos de linha de produção ou até mesmo para comparação entre novos desenvolvimentos torna se fundamental o conhecimento de métodos acelerados e modelos computacionais para estimativa da vida de prateleira.

A dificuldade na aplicação da Equação 14 em produtos formados por açúcares no estado vítreo é encontrar o comportamento de sorção de água, ou seja, a relação entre a atividade de água e o teor de umidade no equilíbrio, a temperatura constante. Esta relação é dada pela isoterma de sorção de água (BELL; LABUZA 2000). O teor de umidade pode representar valores incorretos para este tipo de análise porque há diferenças significativas entre o teor de umidade na superfície do produto em relação ao total do produto (NOWAKOWSKI; HARTEL, 2002).

A transição vítrea em confeitos de açúcar durante a obtenção dos pontos de equilíbrio da isoterma também é um fator que dificulta a construção de isotermas de sorção úteis para a predição de vida de prateleira de confeitos vítreos. Segundo Bell e Labuza (2000) a diferença nas propriedades do açúcar após transição influencia na isoterma de sorção de umidade. A transição do estado sólido-vítreo para um estado semilíquido gomoso pode ocorrer, tanto pelo aumento da temperatura, como pelo aumento na concentração do plasticizante, no caso, o ganho de água (Figura 14).

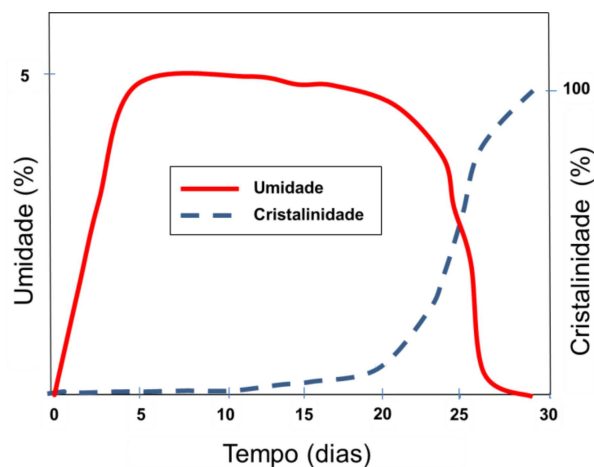
Figura 14 - Representação da transição entre os estados vítreo e “gomoso” para um material amorfo



Fonte: adaptado de Bell e Labuza (2000).

A mudança de estado implica em diferenças nas propriedades, incluindo o aumento exponencial da mobilidade molecular e ao decréscimo de viscosidade (GABARRA; HARTEL, 1998). O aumento da mobilidade permite que as moléculas colidam na orientação adequada para formar um núcleo. Tal núcleo é o ponto de partida para a cristalização que eventualmente se espalha para toda a matriz (TAN; KERR, 2017). A formação de cristais conduz a expulsão da água para o ambiente, alterando as características de sorção, como pode ser visto na Figura 15.

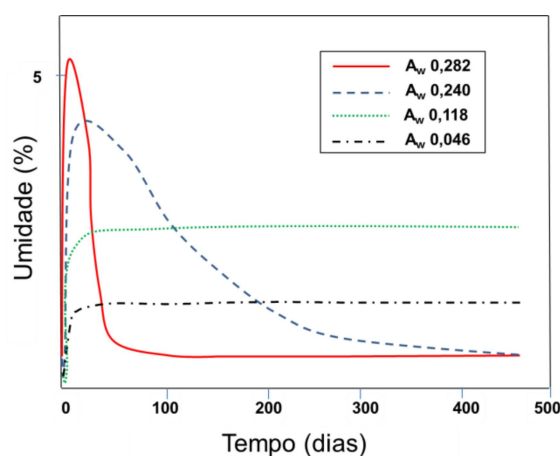
Figura 15 - Efeito da exposição ao tempo a 30% UR e 24 C no conteúdo de água e porcentagem de cristalinidade de sacarose amorfa



Fonte: adaptado de Palmer et al. (1956).

As mudanças de estado podem ser identificadas por meio do acompanhamento dos perfis de sorção de umidade em função do tempo. Por exemplo, observando a absorção de água de sacarose amorfa da Figura 16 é possível perceber que nas atividades de água de 0,046 e 0,118 o sistema entrou em equilíbrio enquanto nas atividades de água de 0,240 e 0,282 a sacarose mudou de estado. Obviamente, que a alteração do estado em função do tempo é um complicador para a análise e construção de isotermas verdadeiras de sorção de umidade em estruturas vítreas.

Figura 16 - Absorção de vapor de água por sacarose amorfa em várias umidades relativas



Fonte: adaptado de Makower e Dye (1956).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Para modelar a vida útil de balas duras em função do tempo, foi levada em consideração a primeira lei de Fick na forma da Equação 14. Esta equação foi escolhida por ser largamente utilizada no estudo de vida de prateleira de alimentos sensíveis a umidade em embalagens. Desta maneira, a construção de um modelo global passa pela determinação dos fatores intrínsecos e extrínsecos que compõe a equação: massa do produto (Mt), Umidade relativa (URE), Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), área de transferência de massa (A), teor de umidade inicial (U_o) e final (U_f) e atividade de água (a_w). Para integração da Equação 14 é preciso conhecer a isoterma de sorção, $a_w(U)$ na temperatura desejada e por este motivo a a_w deve ser conhecida em função do teor de umidade (U) e da temperatura (T). Além disto, a TPVA é fortemente influenciada pela T e UR do ambiente de estocagem. Com estas considerações o modelo para o cálculo do teor de umidade em função do tempo pode ser expresso pela Equação 16.

$$\int_{t_0}^{t_f} dt = \frac{Mt \cdot \frac{URE}{100}}{TPVA(T, URE) \cdot A} \cdot \int_{U_o}^{U_f} \frac{dU}{\frac{URE}{100} - a_w(U, T)} \quad (16)$$

Na estimativa de tempo de vida útil, o teor de umidade final (U_f) é substituído pelo teor de umidade crítico (U_c), o qual também é dependente da temperatura e neste caso o tempo é dado pela Equação 17.

$$\int_{t_0}^{t_c} dt = \frac{Mt \cdot \frac{URE}{100}}{TPVA(T, URE) \cdot A} \cdot \int_{U_o}^{U_c(T)} \frac{dU}{\frac{URE}{100} - a_w(U, T)} \quad (17)$$

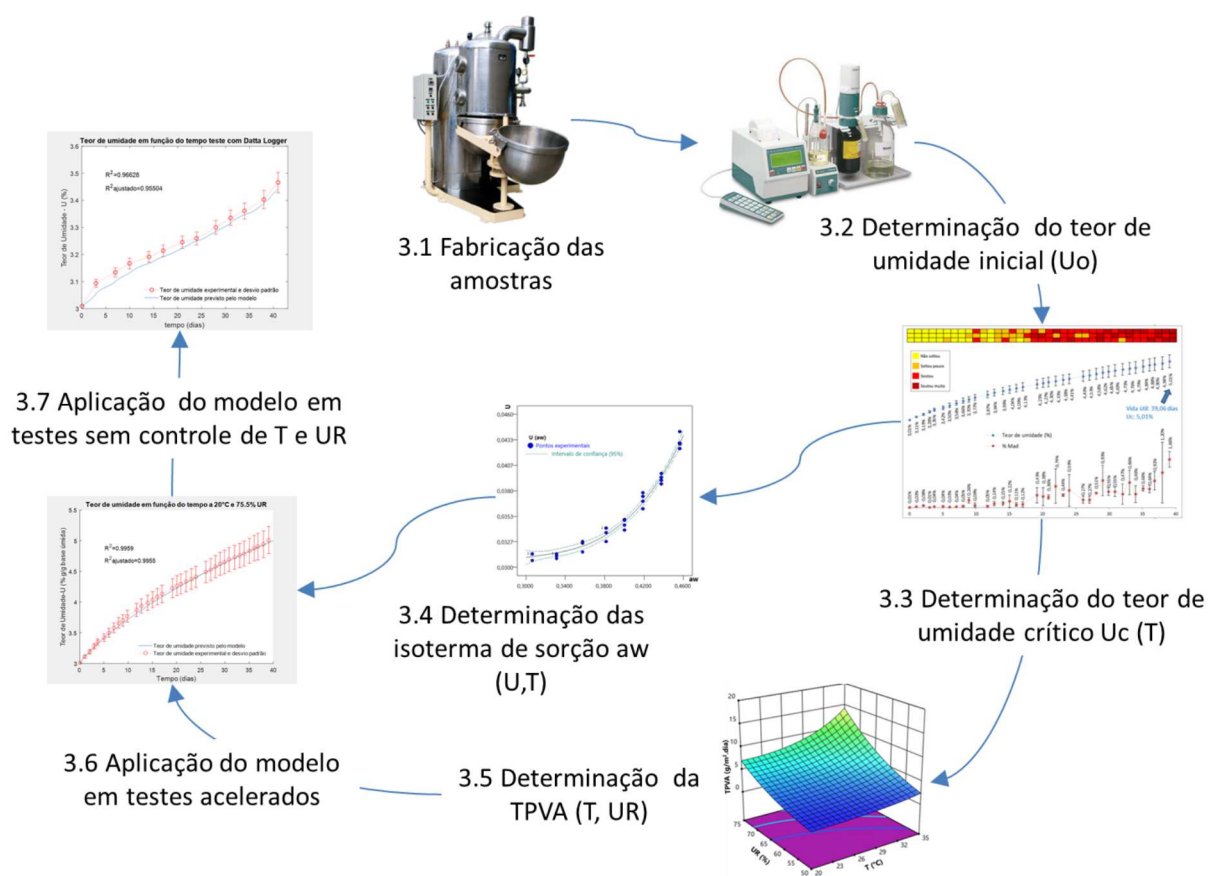
Para utilização das equações 16 e 17 as seguintes considerações foram feitas:

- A transferência de vapor de água de fora para dentro da embalagem é lenta e desta forma a medida que o vapor de água permeia a embalagem, vai sendo rápida e uniformemente absorvido pelo produto.
- O teor de umidade inicial determinado experimentalmente foi utilizado para toda a população estudada.
- A área de transferência de massa através da embalagem foi aproximada à área do alimento.

- O teor de umidade crítico, para uma mesma formulação é influenciado somente pela temperatura do ambiente de estocagem.
- O modelo foi construído baseado em um range de temperatura e umidade relativa compreendidos entre 20°C e 35°C e 50 a 75% respectivamente.

A Figura 17 apresenta um fluxo geral das etapas que foram empregadas neste estudo para modelar a vida útil de balas duras em função do tempo.

Figura 17 - Fluxo geral das etapas para modelagem da vida útil de balas duras e o estado de degradação em tempo real



3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de balas duras utilizadas são de proveniência da Neugebauer Alimentos Ltda., uma grande fabricante de confeitos do estado do Rio grande do Sul. Trata-se da primeira fábrica de chocolates e caramelos do Brasil. Atualmente está presente em mais de 50 países, e produz mensalmente cerca de 500 toneladas de

doce de leite, 1500 toneladas de chocolate e 1000 toneladas de pirulitos balas e gomas de mascar. Recentemente, em 2019, recebeu a FSSC 22000, que se baseia nas Normas ISO para avaliação e certificação do sistema de gestão da segurança na cadeia de alimentos (NEUGEBAUER, 2020).

A fabricação ocorreu de acordo com o processo tradicional de produção de balas duras, processo por estampagem. A calda foi preparada em coolmixer marca Ter Braak com sistema automático de abastecimento e pesagem. Os ingredientes da calda foram pesados, misturados e aquecidos a 90°C, a fim de diluir completamente os açúcares. A Tabela 1 apresenta os ingredientes utilizados na preparação da calda, seguindo formulação comercial do fabricante:

Tabela 3 - Formulação das amostras

Ingredientes da calda	Massa (kg)	%água (p/p)	Massa (kg b.s.)	% p/p b.s.
Água	270	-	-	-
Açúcar cristal tipo 3	1200	0,02%	1200	61%
Xarope de glucose 40 DE, 82° BRIX	925	18,50%	755	39%
Total (kg)	2396	-	1954	100%

Após diluição dos ingredientes, as balas foram processadas em cozinhador tipo serpentina com extração descontínua, em temperatura de 145°C e pressão de vácuo de 600 mmHg. Após o processo de cozimento, uma batelada de aproximadamente 50 kg foi reservada para adição dos ingredientes responsáveis pelo sabor e cor (Tabela 4). Após adição dos ingredientes a massa obtida foi submetida aos processos de estampagem e resfriamento. Após o resfriamento as balas foram embrulhadas com envoltórios de material polipropileno (espessura, 25µm) e empacotadas em embalagem de polietileno de baixa densidade (espessura, 50µm). Após a fabricação, os pacotes foram adicionados em fardos plásticos dentro de baldes plásticos herméticos providos de tampas para evitar a absorção de água do ambiente. A coleta das amostras ocorreu após embrulhamento e empacotamento. Uma informação importante com relação ao empacotamento é a inserção de pequenos furos no pacote (polietileno de baixa densidade) com o objetivo de retirar o ar e facilitar o encaixotamento. Procedimento comum em indústrias do setor que também foi seguido neste estudo para representar melhor a situação real.

Tabela 4 – Ingredientes adicionados a massa de balas

Ingredientes da massa	Massa (g)	% (p/p)
Aroma idêntico o natural Abacaxi	80	0,16%
Ácido cítrico	700	1,4%
Corante amarelo tartrazina	0,09	0,003%

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE INICIAL E MASSA DO PRODUTO

O teor de umidade inicial (U_0) das amostras foi determinado pelo método de Karl Fischer, utilizando-se titulador volumétrico compacto (Mettler Toledo KF V20S). Dez unidades de produto foram reservadas para análise do teor de umidade inicial. Para a aplicação do método, amostras moídas de aproximadamente 50 mg foram pesadas e transferidas para o frasco de titulação do aparelho. A diluição da amostra foi feita utilizando 50% de álcool metílico anidro 0,005% de água (Neon), 30% de formamida P.A. (Neon) e 20% de clorofórmio P.A. (Neon). Este meio foi titulado com solução reagente de Karl Fisher sem piridina (Merk), e o fim da reação detectado automaticamente pelo equipamento.

A massa líquida total (M_t) foi obtida pela média do peso de 30 unidades de balas duras (Equação 18).

$$\overline{M_t} = \sum_{i=1}^{i=n} M_{t_i} / n \quad (18)$$

3.3 TESTES ACELERADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE CRÍTICO.

Com o objetivo de conhecer a relação com a temperatura, o teor de umidade crítico foi determinado via testes acelerados de vida de prateleira. Para isto, as amostras foram mantidas em ambiente hermético sob condições preestabelecidas de temperatura e umidade relativa conforme Tabela 5. Para a manutenção da temperatura foi utilizada uma incubadora refrigeradora B.O.D. (Lucadema LUCA-161/01) e para a manutenção do meio à umidade relativa desejada foram utilizadas soluções de cloreto de sódio saturadas. O teor de umidade de aproximadamente 75% foi definido em testes preliminares para garantir a aceleração do teste.

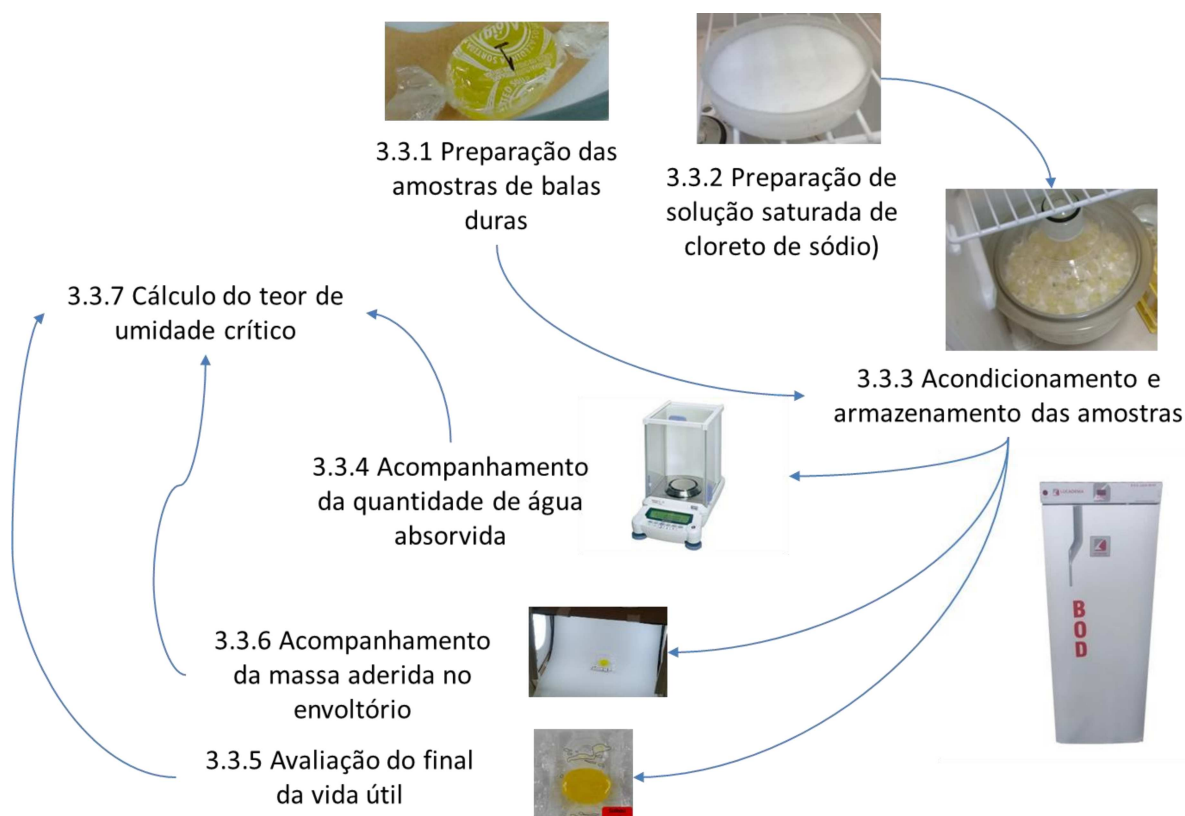
Tabela 5 – Condições de temperatura e umidade relativa utilizadas nos testes acelerados

Solução de Sal utilizada	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%) ⁽¹⁾
Cloreto de Sódio P.A.	20±1	75,5
	25±1	75,3
	30±1	75,1
	35±1	74,9

⁽¹⁾ Umidade relativa referente a temperatura de estocagem obtido de Grenn & Southard (2019)

O acompanhamento da quantidade de água absorvida pelas amostras, a avaliação visual da aderência das balas à embalagem e a verificação da porcentagem de massa aderida no envoltório foram realizados com periodicidade diária. A Figura 18 esquematiza as etapas pertencentes à determinação do teor de umidade crítico, e que serão detalhadas nas próximas seções.

Figura 18 - Etapas do processo de determinação do teor de umidade crítico de balas duras.



3.3.1 Preparação das amostras de balas duras

O ponto de partida deste ensaio consiste na identificação e pesagem inicial de 120 balas com envoltório. A identificação ocorreu com a inscrição de números na embalagem e as pesagens ocorreram em balança analítica (Shimadzu AY220).

3.3.2 Preparação de solução saturada de cloreto de sódio

Para o preparo das soluções saturadas de cloreto de sódio (NaCl) foram seguidas as recomendações de Bell e Labuza (2000). Foram utilizados aproximadamente 200 g de cloreto de sódio padrão analítico (P.A.) e 60 g de água destilada. A solução foi preparada adicionando o sal em uma placa de petri de maneira que ocupasse aproximadamente $\frac{3}{4}$ do seu volume preenchido com o sal. Após foi adicionado a água em temperatura superior as condições utilizadas nos testes para garantir a saturação da solução. Esta foi então agitada lentamente até formação de uma película fina de água de aproximadamente 1,5 a 2,0 mm.

3.3.3 Acondicionamento e armazenamento das amostras

As amostras foram acondicionadas em dessecador que, por sua vez, foi levado à incubadora refrigeradora B.O.D. (Lucadema LUCA-161/01), onde permaneceu ao longo do experimento.

3.3.4 Acompanhamento da quantidade de água absorvida


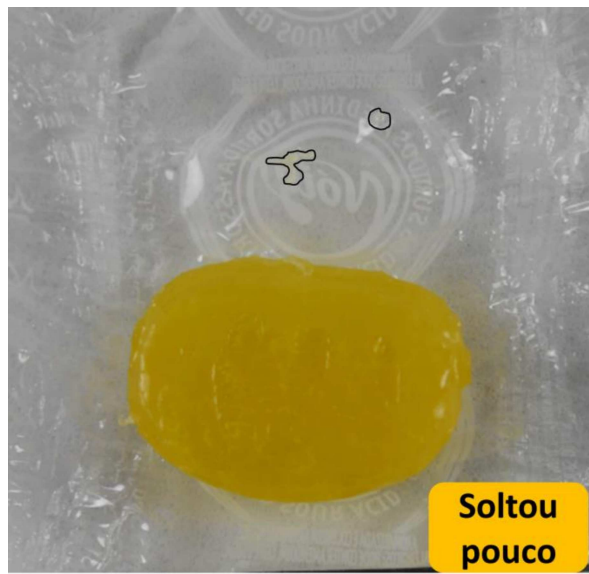


Do total de amostras acondicionadas em dessecador, dez unidades com envoltório foram reservadas para o acompanhamento da quantidade de água absorvida. O ganho de massa das dez unidades foi monitorado ao longo do ensaio por meio de pesagens diárias em balança analítica (Shimadzu AY220). Pelo ganho de massa das mesmas foi calculado a quantidade de água absorvida e o teor de umidade.

3.3.5 Avaliação do final da vida de prateleira

O monitoramento da aderência de material à embalagem ao longo do ensaio é de fundamental importância para a detecção do final da vida útil. O critério visual das amostras foi realizado com base em Spanemberg et al 2019. Um total de 120 amostras presentes no dessecador foi destinado a esta análise. Diariamente três balas foram retiradas de maneira aleatória do dessecador, desembulhadas, fotografadas e avaliadas quanto à aderência.

O critério estabelecido para a classificação está descrito na Figura 19. O final da vida útil foi determinado quando as três amostras foram classificadas, na mesma data como “soltou muito”.

Figura 19 - Análise da aderência de material às embalagens

 <p>Não Soltou</p>	 <p>Soltou pouco</p>
<p>Embalagem intacta, sem material aderido a embalagem.</p>	<p>Quantidade pequena de material aderido à embalagem. Não há resistência para desembrulhar.</p>
 <p>Soltou</p>	 <p>Soltou muito</p>
<p>Material aderido à embalagem. Há pouca resistência para desembrulhar.</p>	<p>Grande quantidade de material aderido à embalagem. Grande resistência para desembrulhar</p>

Fonte: adaptado de Spanemberg et. al. (2019)

3.3.6 Acompanhamento da massa aderida no envoltório

Após a avaliação do final da vida de prateleira, os envoltórios foram pesados em balança analítica (Shimadzu AY220). Após pesagem, os envoltórios foram limpos e mantidos sob secagem por um período de 24 horas. Depois de secos, os envoltórios passaram por nova pesagem. A diferença de massa entre as duas pesagens representa a quantidade de massa de bala que ficou aderida após desembulhar. O cálculo da massa aderida foi obtido por meio da Equação 19.

$$Mad = Me - Mes \quad (19)$$

onde:

Mad: massa aderida no envoltório (g)

Me: massa do envoltório (g)

Mes: massa do envoltório após lavagem e secagem (g)

Já a porcentagem de massa aderida ao envoltório é obtida por meio da Equação 20.

$$\% Mad = \left(\frac{Mad}{M_T - Me} \right) \cdot 100 \quad (20)$$

onde:

%Mad: massa aderida no envoltório (% p/p);

Mt: massa total da bala (g);

Me: massa do envoltório (g).

A porcentagem de massa aderida crítica foi definida como o menor valor encontrado para as balas caracterizadas como “soltou muito”.

3.3.7 Cálculo do teor de umidade crítico

O teor de umidade crítico (U_c) em % p/p base úmida é definido pela Equação 21:

$$U_c = \left(\frac{Ml \cdot (U_o/100) + Maa}{Ml + Maa} \right) \cdot 100 \quad (21)$$

onde:

U_c = Teor de umidade crítico (% p/p b.u)

Ml = massa líquida da bala no início do teste (g)

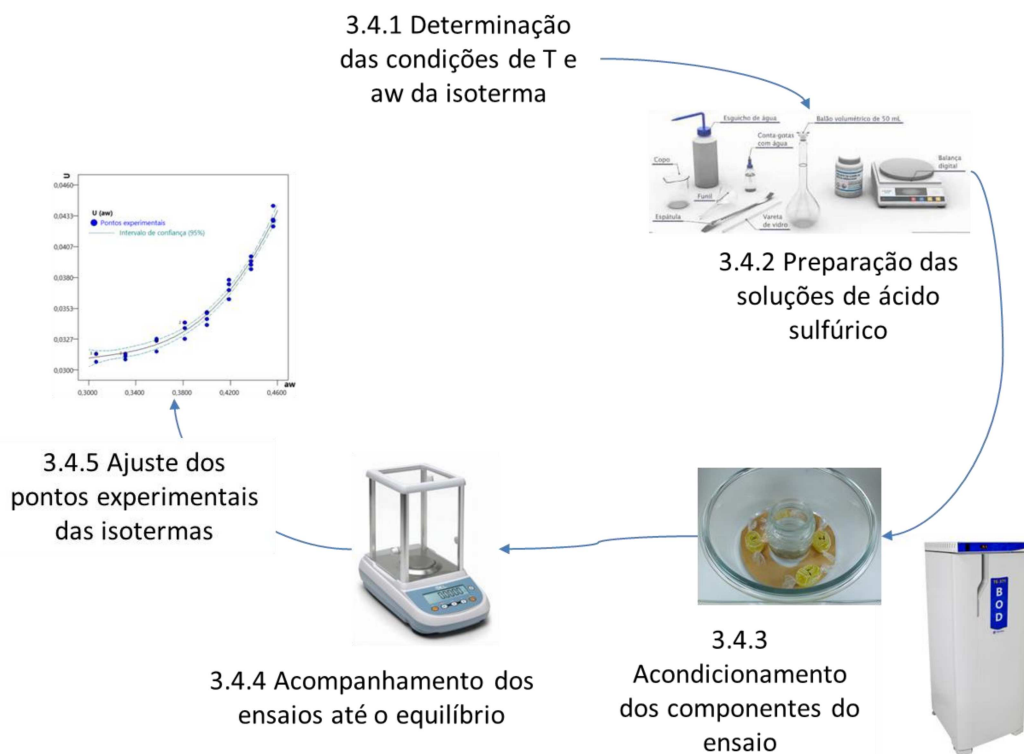
U_o = Teor de umidade inicial (% p/p b.u.)

Maa = Massa de água absorvida até o final da vida útil (g)

3.4 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Para tornar possível a integração das Equações 16 e 17 é preciso deixar toda a expressão em função do teor de umidade. Isto é obtido usualmente pela representação na forma de isotermas de sorção. Neste estudo, torna-se necessário também a relação entre a atividade de água e a temperatura para resolução da equação geral. Para a construção das isotermas de sorção de umidade das balas duras, as considerações gerais propostas por Wolf et al.(1985) e Labuza (2000) foram levadas em conta. A Figura 20 representa as etapas seguidas para a construção das isotermas de sorção.

Figura 20 - Etapas para construção da isoterma de sorção



3.4.1 Determinação das condições de temperatura e atividades de água da isoterma

Balas duras costumam apresentar atividade de água inicial entre 0,25 e 0,35 (ERGUN et al. 2010) e segundo estimativas de outros autores (NETRAMAI et al., 2018; HARTEL et al., 2018) alterações físico-químicas significativas que reduzem a vida útil de balas duras ocorrem quando a atividade de água alcança valores superiores a 0,40. É previsível então que em atividades de água superiores possa ocorrer transformação física de alguns ingredientes do estado amorfo ao cristalino liberando umidade (AN et al., 2017), impedindo que o sistema atinja o equilíbrio e conduzindo a pseudo isotermas (YU et al., 2008).

Para contornar, minimizar e ao mesmo tempo obter pontos experimentais suficientes e coerentes com intervalo de modelagem, optou se por evitar valores muito acima da atividade de água de 0,4. Com isto, o planejamento experimental inicial contempla valores de a_w contidas entre os intervalos de aproximadamente 0,3 a 0,45. Caso haja necessidade, de posse dos teores de umidade crítica, é possível

incrementar o planejamento experimental de modo que abranja o ponto experimental correspondente à atividade de água crítica, garantindo assim que o modelo contemple a relação entre a_w e U até o final da vida útil.

Segundo Bell e Labuza (2000) duas temperaturas são suficientes para que seja possível encontrar as relações nas demais temperaturas por interpolação. Para este estudo, por tratar se de um produto composto por açúcares vítreos, os quais podem apresentar diferentes comportamentos durante a construção das isotermas (NURHADI; ROOS, 2016), optou se por utilizar quatro temperaturas compreendidas entre 20 a 35°C.

Para garantir número suficiente de pontos experimentais optou-se por utilizar soluções de ácido sulfúrico insaturadas em detrimento a soluções salinas saturadas com o objetivo de obter mais pontos no intervalo de estudo. A proporção em massa entre ácido sulfúrico e água na solução garante ambientes com atividade de água (umidade relativa) constante. As temperaturas, a concentração mássica e as atividades de água utilizados no planejamento experimental para a construção das isotermas de sorção está disponíveis na Tabela 6.

Tabela 6 - Relação entre a concentração mássica das soluções insaturadas de ácido sulfúrico e atividade de água a 20, 25, 30 e 35°C

Concentração mássica (% p/p)	a_w 20°C	a_w 25°C	a_w 30°C	a_w 35°C
52,49	0,2935	0,3000	0,3064	0,3127
51,29	0,3181	0,3247	0,3312	0,3376
50,03	0,3443	0,3510	0,3575	0,3639
48,90	0,3683	0,3750	0,3815	0,3879
48,03	0,3871	0,3937	0,4002	0,4066
47,16	0,4059	0,4125	0,4190	0,4252
46,29	0,4247	0,4312	0,4376	0,4438
45,42	0,4435	0,4500	0,4563	0,4624
43,10 ¹	-	0,5000	-	-
40,93 ¹	0,54,00	-	-	-
36,04 ¹	0,64,00	-	-	-

¹ Pontos extras adicionados ao planejamento experimental

A relação entre título, temperatura e atividade de água foram obtidas diretamente ou por interpolação em Grenn e Southard (2019).

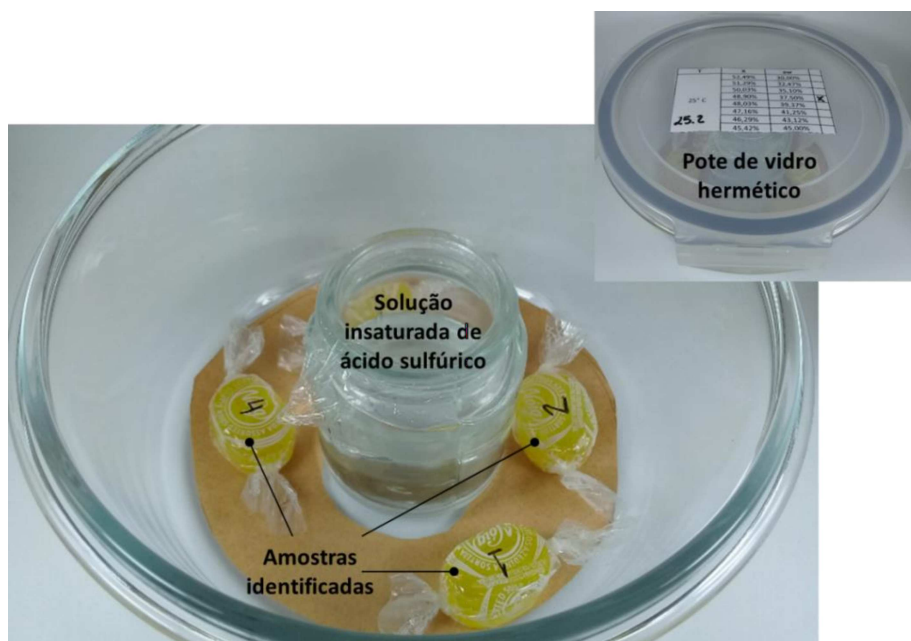
3.4.2 Preparo das soluções de ácido sulfúrico

As soluções com títulos descritos na Tabela 6 foram preparadas por método gravimétrico, balança (Shimadzu AY220), partindo de solução de ácido sulfúrico com título de 97% (densidade igual a 1,84) e diluindo com água destilada até título desejado; foi necessário utilizar um banho de gelo, visto que a adição da solução de ácido sulfúrico 97% à água é um processo exotérmico e propiciava liberação significativa de calor e consequente evaporação da água.

3.4.3 Acondicionamento dos componentes do ensaio

Foi necessário planejar um ambiente específico no intuito de acondicionar as partes integrantes do ensaio. Conforme é possível observar na Figura 21, o experimento ocorreu no interior de um recipiente de vidro hermético de 1,7 L (Mor), pré-testados com relação à hermeticidade. Dentro do recipiente hermético foram colocadas a solução de ácido sulfúrico e quatro unidades de balas duras embrulhadas (quadruplicata), previamente identificadas e pesadas em balança analítica (Shimadzu AY220) com divisões de 0,0001g. Para que a temperatura do ensaio se mantivesse controlada, os recipientes herméticos foram acomodados no interior de uma incubadora refrigeradora B.O.D. (Lucadema LUCA-161/01).

Figura 21 - Recipiente hermético contendo as partes integrantes do ensaio



3.4.4 Acompanhamento dos ensaios, definição do equilíbrio e cálculo dos teores de umidade (U) após equilíbrio.

As amostras foram monitoradas semanalmente por meio de método gravimétrico. Pesagens periódicas foram realizadas até obtenção do equilíbrio. O critério de equilíbrio foi definido quando a diferença entre as pesagens das amostras se manteve dentro do erro da balança analítica (0,01%) por três pesagens consecutivas. O teor de umidade no equilíbrio em base úmida foi obtido por meio da Equação 22.

$$U_e = \frac{Ml \cdot (U_o) + Maa}{Ml + Maa} \quad (22)$$

onde:

U_e = Teor de umidade no equilíbrio (g/g b.u)

Ml = massa líquida da bala no início do teste (g)

U_o = Teor de umidade inicial (%)

Maa = Massa de água absorvida até equilíbrio (g)

3.4.5 Ajuste dos pontos experimentais da isoterma

O ajuste dos pontos experimentais e a análise estatística dos resultados foram realizados utilizando o software *Design-Expert*® 12.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM

A caracterização da embalagem foi feita de acordo com os parâmetros pertinentes neste estudo e constitui da medida da área de transferência de massa (A) e pela determinação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) em função da temperatura e umidade relativa.

3.5.1 Área de transferência de massa

Foram determinadas as dimensões de trinta unidades de balas para que fosse possível estimar um valor de área de transferência de massa médio. A área de transferência de massa através da embalagem foi considerada a própria área da bala já que está totalmente em contato com o envoltório. As superfícies superior e inferior das balas foram aproximadas a elipses (Figura 22), enquanto a superfície lateral foi aproximada de um retângulo. A Equação 23 foi utilizada para cálculo da área total.

$$A_T = A_L + 2 \cdot A_E \quad (23)$$

onde

A_L = Área lateral

A_E = Área da elipse

Sendo a A_L e A_E dados pelas equações 24 e 25

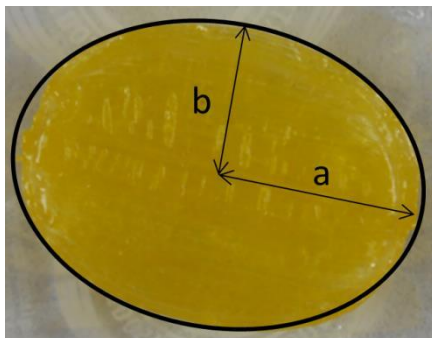
$$A_L = h \cdot 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)} \quad (24)$$

onde: h é a altura da bala

a e b são as dimensões da elipse

$$A_E = \pi \cdot a \cdot b \quad (25)$$

Figura 22 - Aproximação da área superior e inferior da bala a uma elipse

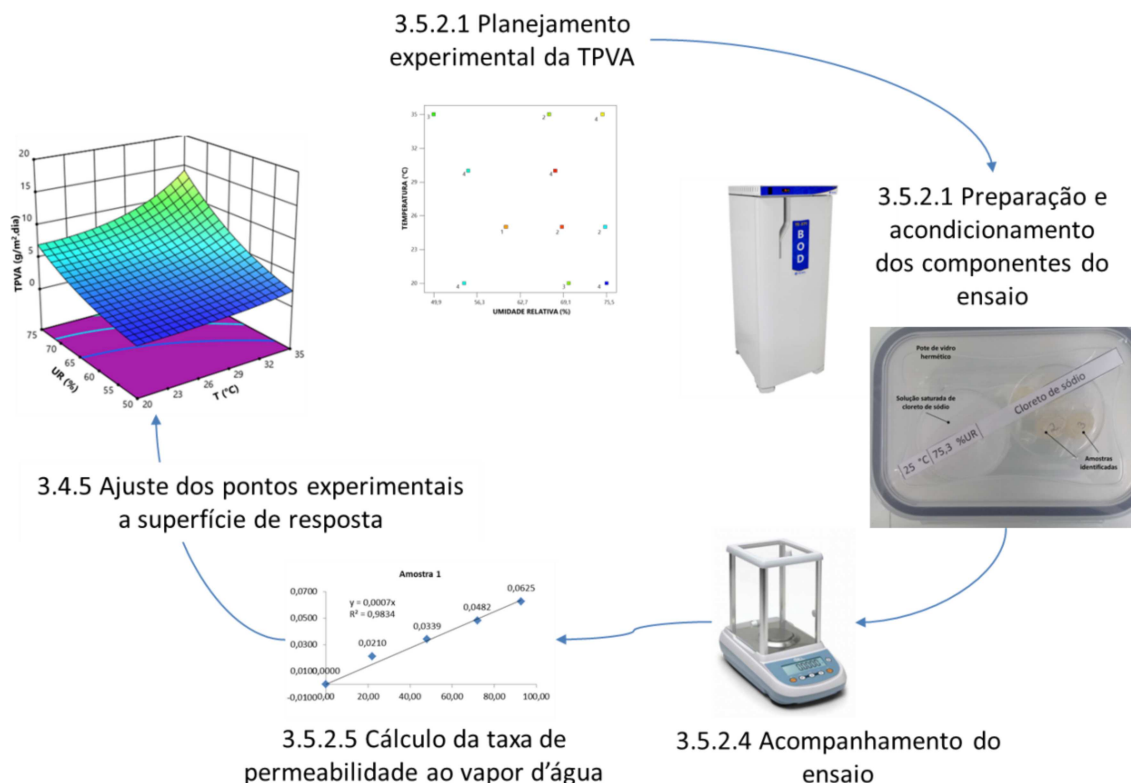


3.5.2 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA)

A avaliação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dos envoltórios foi realizada com o próprio produto embrulhado. Este procedimento foi seguido em pré-testes e retratou melhor o comportamento real de absorção de água através da embalagem em regime estacionário. A absorção de água pode ocorrer em maior quantidade tanto pelos estiramentos causados pelo processo de dupla torção quanto pelo próprio local onde ocorre a torção na embalagem.

O fluxo geral para determinação da TPVA em função da temperatura e umidade relativa de estocagem é mostrado na Figura 23 e detalhado nas seções posteriores.

Figura 23 - Fluxo geral empregado na determinação da TPVA



3.5.3 Planejamento experimental da TPVA

Por meio do planejamento experimental deseja-se a construção uma superfície de repostas da TPVA em função da temperatura e umidade relativa. Para definir o planejamento dos pontos experimentais, é necessário considerar quais modelos poderiam ser apropriados para descrever as respostas de interesse. Normalmente, em planejamento de experimentos isto não conhecido antes da obtenção dos resultados dos experimentos. Além disto, é comum que diferentes respostas sigam diferentes modelos.

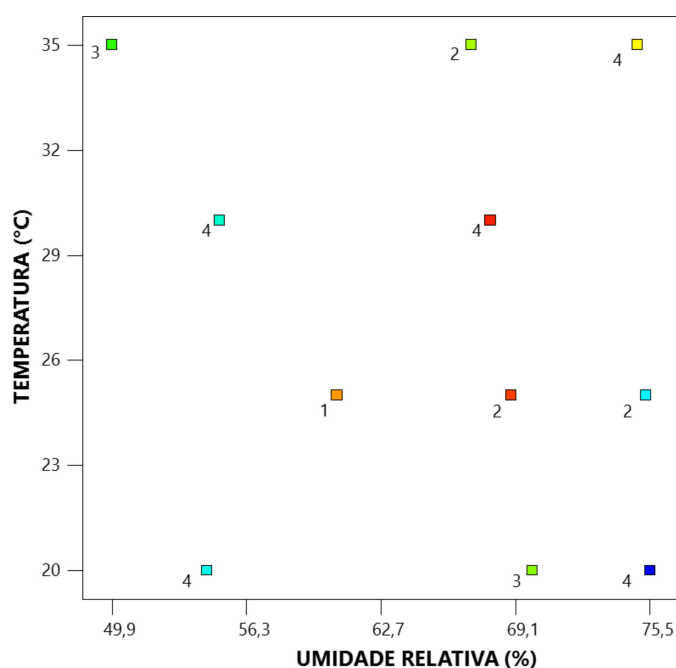
Para definição dos pontos experimentais, foi utilizado o projeto D-ótimo do software Design-Expert (Design-Expert® 12, Stat-Ease Inc., USA). O projeto D-ótimo é construído para minimizar a variância geral do coeficiente de regressão previsto, maximizando o valor do determinante da matriz de informação. Em comparação com outros designs, o design D-ótimo tem um número menor de execuções e, portanto, requer baixo custo de experimentação (Al Hagbani et al. 2018).

Foram utilizados oito pontos experimentais acrescidos de mais três pontos adicionais para testar a falta de ajuste. Com estes pontos experimentais é possível o ajuste dos dados a um modelo cúbico (terceira ordem) para determinação das respostas, caso seja necessário. Para maior precisão, repetições foram realizadas em pontos centrais e vértices. Os pontos experimentais foram ajustados de modo a se adequarem às condições de temperatura de trabalho das câmaras incubadoras e das umidades relativas proporcionadas pelas soluções salinas saturadas. Os pontos utilizados no planejamento experimental, réplicas e soluções utilizadas para manter a umidade relativa constante são mostrados na Tabela 7 e ilustrados na Figura 24.

Tabela 7 - Pontos experimentais, réplicas e soluções utilizadas.

Temperatura (°C)	URE (%)	Solução utilizada	Repetições
20	69,9	Iodeto de potássio	3
20	75,5	Cloreto de sódio	4
20	54,4	Nitrato de magnésio	4
25	60,6	Acido sulfúrico (38% p/p)	1
25	68,9	Iodeto de potássio	2
25	75,3	Cloreto de sódio	2
30	55,0	Acido sulfúrico (41% p/p)	4
30	67,9	Iodeto de potássio	4
35	49,9	Nitrato de magnésio	3
35	67,0	Iodeto de potássio	2
35	74,9	Cloreto de sódio	4

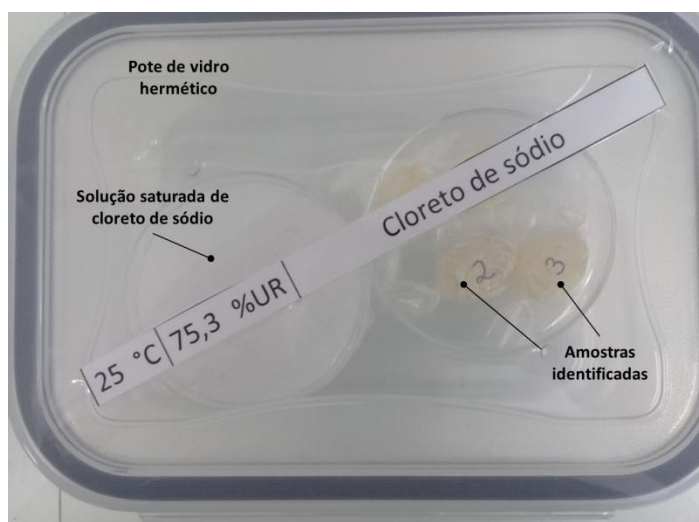
Figura 24 - Distribuição dos pontos experimentais na área de estudo



3.5.4 Preparação e acondicionamento dos componentes do ensaio

Em um recipiente de vidro hermético de 1,7 L (Mor), pré-testados com relação à hermeticidade (Figura 25) foram adicionados às amostras de balas duras embrulhadas, previamente pesadas e identificadas, e as soluções para manter a umidade relativa constante conforme planejamento experimental da Tabela 7. As soluções insaturadas de ácido sulfúrico foram preparadas conforme Seção 3.4.2 e as soluções salinas saturadas conforme Seção 3.3.2. Para que a temperatura do ensaio se mantivesse controlada, os recipientes herméticos foram acomodados no interior de uma incubadora refrigeradora B.O.D. (Lucadema LUCA-161/01).

Figura 25 - Recipiente hermético contendo as partes integrantes do ensaio de TPVA



3.5.5 Acompanhamento do ensaio

O ganho de massa das amostras (Δm) foi acompanhado diariamente com o auxílio de balança analítica (Shimadzu AY220) durante 5 dias. O tempo de 5 dias foi estimado por meio de pré-testes para garantir a absorção de água em regime permanente.

3.5.6 Cálculo da taxa de permeabilidade ao vapor d'água

Utilizando os dados de variação da massa (Δm) em função da variação de tempo (Δt) referente aos 5 dias, a TPVA, em $\text{g/m}^2 \cdot \text{dia}$, foi calculada pela Equação 26.

$$TPVA = \frac{\beta}{A} \quad (26)$$

onde A é a área de transferência de massa em m^2 , obtida conforme seção 3.5.1. e β é coeficiente de inclinação da reta obtido por regressão linear passando pela origem, em g/dia. Os valores de β para cada experimento foram obtidos por mínimos quadrados conforme Equação 27.

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^{n=5} \Delta m. \Delta t}{\sum_{i=1}^{n=5} \Delta t^2} \quad (27)$$

1. Ajuste dos pontos experimentais a superfície de resposta

O ajuste dos pontos experimentais à superfície de resposta e a análise estatística dos resultados foram realizados utilizando o software Design-Expert® 12.

3.6 APLICAÇÃO DO MODELO GERAL EM TESTES ACELERADOS ESTÁTICOS

O objetivo aqui foi comparar a vida útil obtida nos testes acelerados e o comportamento do valor do teor de umidade em função do tempo (seção 3.3) com os valores previstos pela Equação 17. Para este propósito foram utilizados:

- a) Valores das temperaturas de cada teste e sua respectiva umidade relativa utilizados na seção 3.3.
- b) Massa do produto (M_t) em gramas (Seção 3.2)
- c) Área de transferência de massa média (Seção 3.5.1)
- d) teor de umidade crítico para cada temperatura (Seção 3.3)
- e) Superfície de resposta da TPVA em função da temperatura e umidade relativa (Seção 3.5.2).
- f) Resultados experimentais referentes à vida útil acelerada, e teor de umidade em função do tempo (Seção 3.3).
- g) Coeficientes a , b , c e d referentes aos modelos cúbicos das Isotermas de sorção $U(a_w)$ obtidas a cada temperatura (Seção 3.4).

Foi utilizado o software Matlab versão R2016a para a criação do código apresentado no Apêndice A, como exemplo de aplicação a 20°C e 75,5%UR. As etapas mais importantes do código em Matlab estão descritas abaixo:

- a) Cálculo da TPVA em função da temperatura e umidade relativa de acordo com a superfície de resposta.
- b) Cálculo da função inversa $a_w(U)$ utilizando o comando *finverse(x)*.
- c) Cálculo do tempo de vida útil acelerado utilizando a Equação 16. Para isto foi utilizado o método dos trapézios para resolução da integral indefinida por meio da função *trapz(X, Y)* e a integração realizada entre os limites de U_o a U_c .
- d) Cálculo do erro relativo percentual entre vida útil experimental versus vida útil prevista pelo modelo (Equação 28).

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{\text{Valor experimental} - \text{Valor previsto}}{\text{Valor experimental}} * 100 \quad (28)$$

- e) Cálculo do teor de umidade em função do tempo utilizando um método iterativo com o comando *for*.
- f) Comparação entre os valores de teor de umidade previstos e experimentais por meio gráfico e pelo cálculo do coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajus}).
- g) Cálculo do erro relativo médio percentual entre os valores de teor de umidade previstos e experimentais conforme Equação 29.

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{1}{n} \left(\frac{\text{Valor experimental} - \text{Valor previsto}}{\text{Valor experimental}} * 100 \right) \quad (29)$$

onde n é o número de observações

3.7 APLICAÇÃO DO MODELO GERAL EM TESTE DINÂMICO (SEM CONTROLE DE TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA)

O objetivo aqui é comparar os valores experimentais do teor de umidade em função do tempo obtida em teste sem nenhum controle de temperatura e umidade relativa, simulando condições reais de estocagem. Para isto, um pacote com 87

unidades embrulhadas foi aberto por um corte na parte superior e as balas retiradas, identificadas e pesadas individualmente em balança analítica (Shimadzu AY220). Após pesagem e identificação as balas duras foram recolocadas no pacote juntamente com um data logger (Incoterm LOG32THP) programado para medida de temperatura e umidade relativa a cada período de 20 min (Figura 26a). Após esta preparação, o pacote foi fechado cuidadosamente com fita e acondicionado em caixas de papelão ondulado. A caixa permaneceu em uma sala sem controle de temperatura e umidade relativa. Um termo-higrômetro digital (Incoterm 7663) foi mantido na parte externa da caixa para acompanhar as condições externas de temperatura e umidade relativa de armazenamento (Figura 26b). Duas vezes por semana o pacote foi reaberto e todas as balas pesadas novamente para acompanhar o ganho de peso. Os parâmetros utilizados no data logger estão disponíveis na Figura 27. Os registros de temperatura e umidade relativa externa pelo termo-higrômetro foram registrados aleatoriamente.

Figura 26 - a) Data logger e balas identificadas e b) termo-higrômetro e registro externo de T e UR

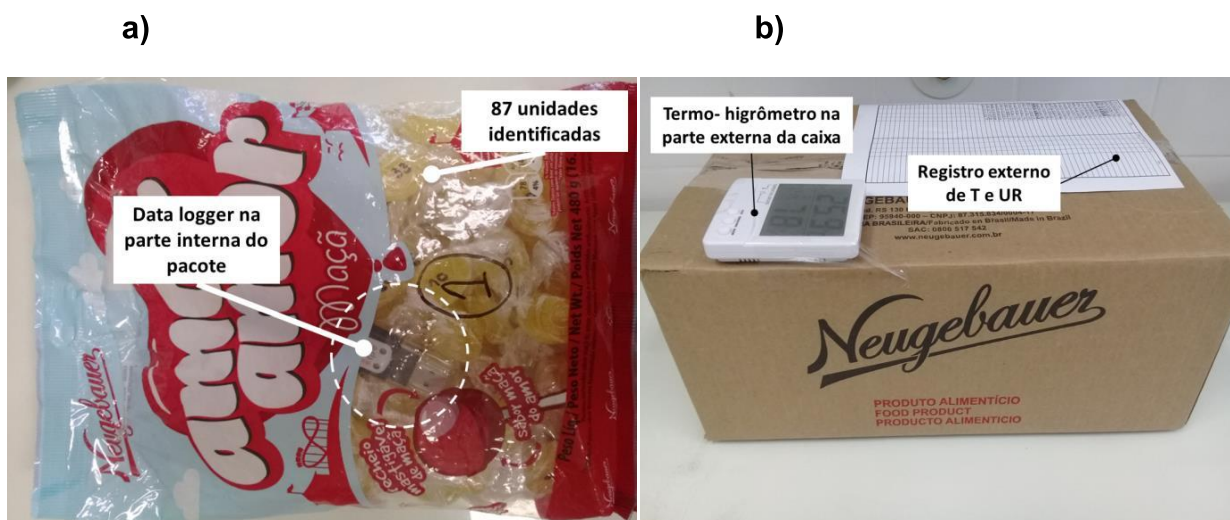
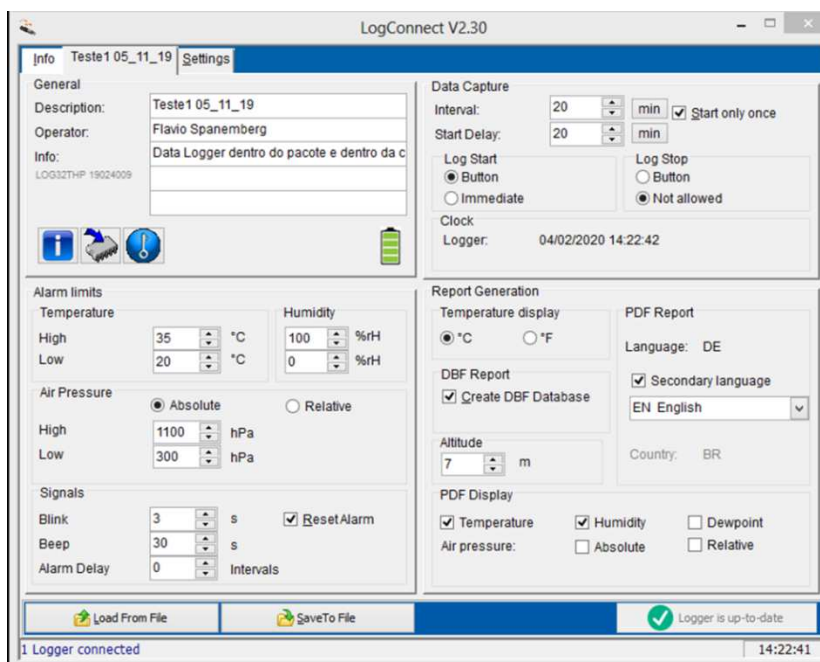


Figura 27 - Configuração do data logger inserido no interior do pacote



Para comparação entre os valores de teor de umidade experimentais e calculados pelo modelo foram necessários os seguintes dados:

- a) Valores das temperaturas e umidade relativa fornecidas pelo data logger a cada 20 min.
- b) Massa do produto (Mt) em gramas (Seção 3.2)
- c) Área de transferência de massa média (A) (Seção 3.5.1).
- d) Cálculo da TPVA (Seção 3.5.2) a cada 20 min em função da temperatura e umidade relativa
- f) Atividades de água em função do teor de umidade e temperatura, ou seja, $a_w(U,T)$. Para utilização no modelo geral foram feitas interpolações lineares a cada 1°C entre as curvas obtidas nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C, gerando um modelo global na forma de uma superfície de resposta que representa a atividade de água em função do teor de umidade e da temperatura. As interpolações foram feitas utilizando o software Excel® e a equação geral correspondente a superfície de resposta foi obtida utilizando o software Design-Expert (Design-Expert® 12, Stat-Ease Inc., USA).

e) Resultados experimentais médios e desvio padrões dos teores de umidade foram obtidos por meio das pesagens das 87 unidades embrulhadas.

Foi utilizado o software Matlab versão R2016a para a criação do código apresentado no Apêndice B. As etapas mais importantes do cálculo são:

- a) Cálculo da TPVA em função da temperatura e umidade relativa de acordo com a superfície de resposta a cada 20min.
- b) Cálculo da atividade de água a cada 20 min utilizando equação geral de interpolação, dados de temperatura e teor de umidade.
- c) Cálculo do teor de umidade a cada 20 min utilizando um método iterativo com o comando for e método dos trapézios para resolução da integral indefinida.
- d) Comparação entre os valores de teor de umidade previstos e experimentais por meio gráfico, erro relativo, erro relativo médio e pelo cálculo do coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajus})

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS PARA O TEOR DE UMIDADE INICIAL E MASSA DO PRODUTO

Na determinação do teor de umidade inicial, via método de Karl Fisher, foram utilizadas 10 amostras de balas duras, obtendo-se o teor de umidade inicial médio (U_o). Os dados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Umidade Inicial das amostras de bala dura

Teor de Umidade inicial (% p/p b.u.)	Teor de umidade inicial média (% p/p b.u.)
3,55	
3,40	
2,62	
3,28	
2,94	3,01±0,26
2,46	
2,81	
2,81	
3,11	
3,15	

Considerando o desvio padrão encontrado para as amostras, o resultado é coerente com os teores de umidade iniciais apontados por Nowakowski; Hartel (2002) e Spanemberg et al. (2019). A massa líquida total (M_t) estimada pela média de 30 unidades foi de $6,1248 \pm 0,17$ g.

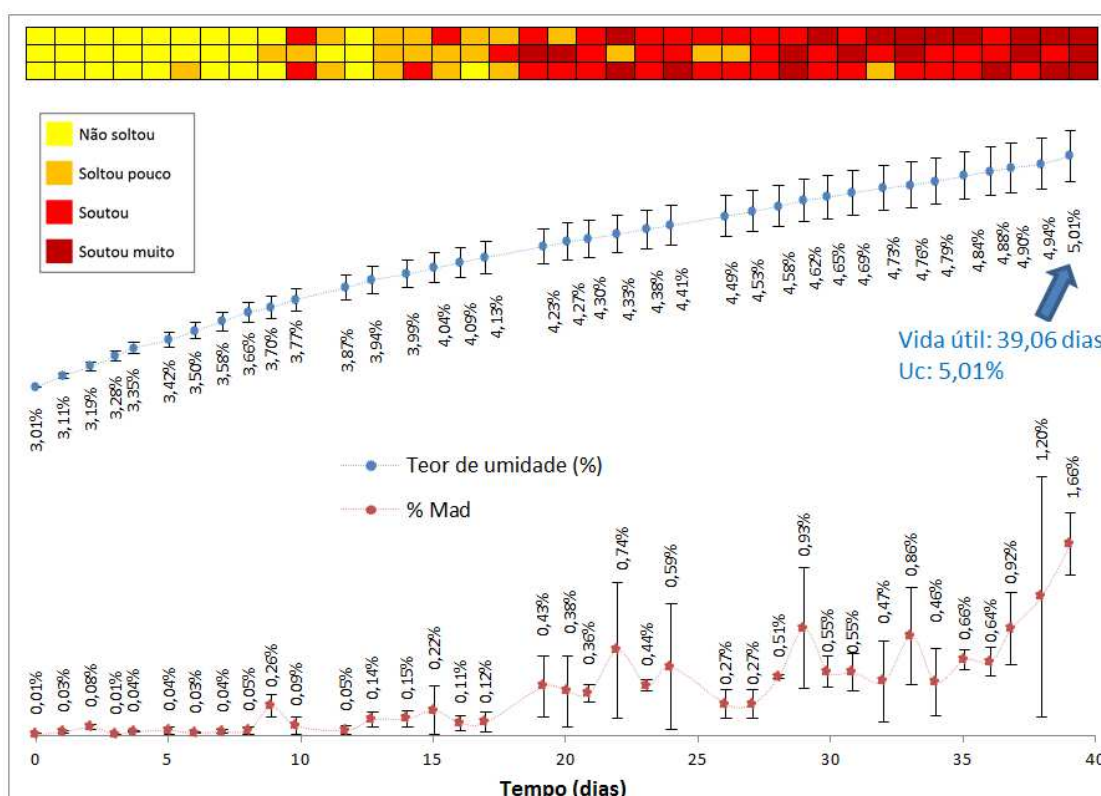
4.2 RESULTADOS DOS TESTES ACELERADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE CRÍTICO

4.2.1 Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítico e porcentagem de massa aderida no envoltório (20°C e 75,5%UR)

A vida útil experimental a 20°C e 75,5 % UR para balas duras com envoltório tipo PPT-*torção* foi estimada em 39,06 dias considerando o critério de três balas com a classificação “*soltou muito*” no mesmo dia. O valor obtido para o teor de umidade médio de 10 amostras no final da vida útil (U_c) foi de $5,01 \pm 0,22\%$. Pela observação

da percentagem de massa aderida nos envoltórios o menor valor para %Mad com classificação “*soltou muito*” foi de 0,72%. Na Figura 28 são apresentados o acompanhamento do teor de umidade médio de 10 amostras com desvio padrão; o acompanhamento da percentagem de massa aderida de 3 amostras com desvio padrão e o acompanhamento dos critérios de aderência à embalagem até o final da vida útil estimada.

Figura 28 - Critério de aderência, teores de umidade e percentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção a 20°C e 75,5%UR

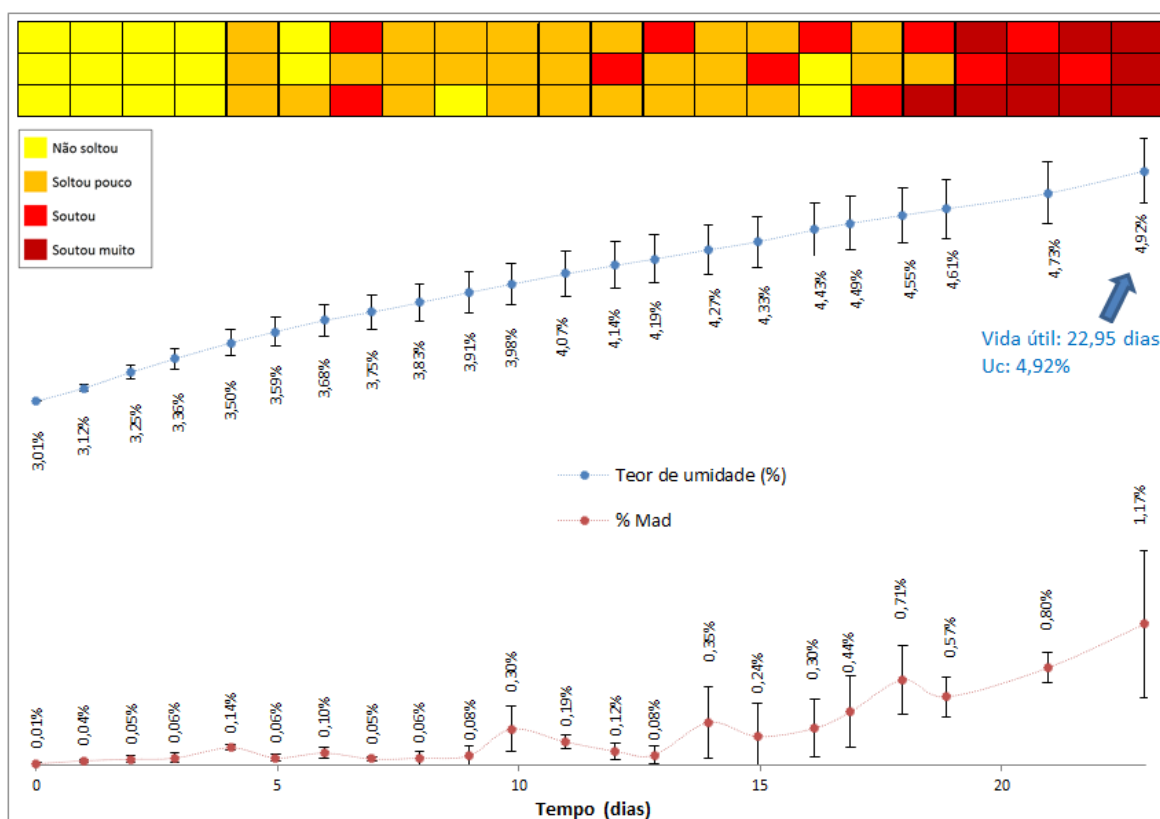


4.2.2 Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítica e percentagem de massa aderida no envoltório (25°C e 75,3%UR)

A vida útil experimental a 25°C e 75,3 % UR para balas duras com envoltório tipo PPT-torção foi estimada em 22,95 dias considerando o critério estabelecido. O valor obtido para o teor de umidade médio de 9 amostras no final da vida útil (Uc) foi de 4,92%±0,27%. Uma das amostras foi retirada da média para o cálculo da Uc pois estava com dois envoltórios, problema comum de embrulhamento, que neste caso criou barreira extra contra absorção de água. Pela observação da percentagem de

massa aderida nos envoltórios o menor valor para %Mad com classificação “*soltou muito*” foi de 0,70%. Na Figura 29 são apresentados o acompanhamento do teor de umidade médio de 10 amostras com desvio padrão; o acompanhamento da porcentagem de massa aderida de 3 amostras com desvio padrão e o acompanhamento dos critérios de aderência à embalagem até o final da vida útil estimado a 25°C e 75,3%UR.

Figura 29 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 25°C e 75,3%UR

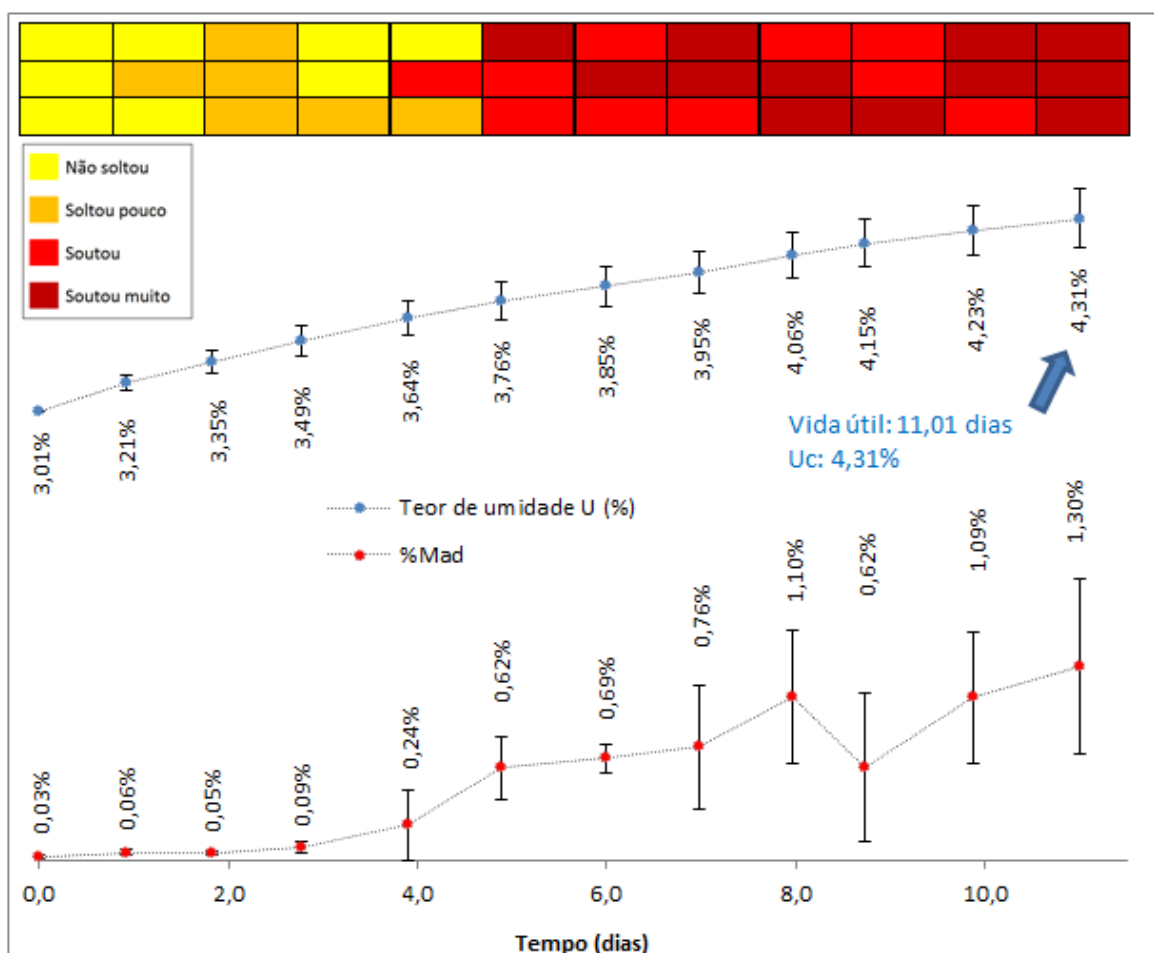


4.2.3 Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítica e porcentagem de massa aderida no envoltório (30°C e 75,1%UR)

A vida útil experimental a 30°C e 75,1 % UR para balas duras com envoltório tipo PPT foi estimada em 11,01 dias. O valor obtido para o teor de umidade médio de 10 amostras no final da vida útil (Uc) foi de 4,31%±0,20%. Pela observação da porcentagem de massa aderida nos envoltórios o menor valor para %Mad com classificação “*soltou muito*” foi de 0,65%. Na Figura 30 são apresentados o acompanhamento do teor de umidade médio de 10 amostras com desvio padrão; o

acompanhamento da porcentagem de massa aderida de 3 amostras com desvio padrão e o acompanhamento dos critérios de aderência à embalagem até o final da vida útil estimado para balas duras armazenadas a 30°C e 75,1% UR.

Figura 30 - Critério de aderência, teores de umidade e porcentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 30°C e 75,1%UR

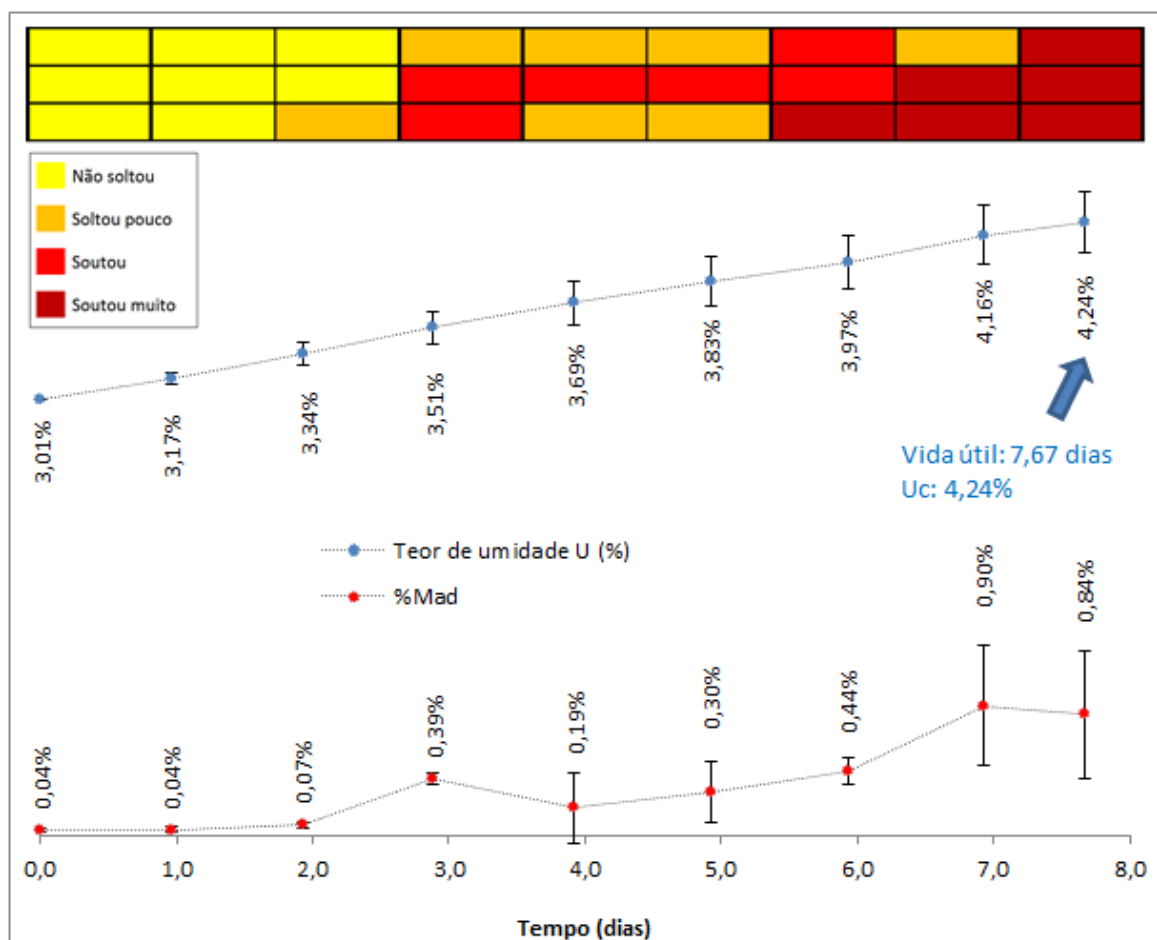


4.2.4 Resultados da vida útil experimental, teor de umidade crítico e porcentagem de massa aderida no envoltório (35°C e 74,9%UR)

A vida útil experimental a 35°C e 74,9 % UR para balas duras com envoltório tipo PPT-torção foi estimada em 7,67 dias. O valor obtido para o teor de umidade médio de 10 amostras no final da vida útil (Uc) foi de 4,24%±0,21%. Pela observação da porcentagem de massa aderida nos envoltórios o menor valor para %Mad com classificação “soltou muito” foi de 0,69%. Na Figura 31 são apresentados

o acompanhamento do teor de umidade médio de 10 amostras com desvio padrão; o acompanhamento da percentagem de massa aderida de 3 amostras com desvio padrão e o acompanhamento dos critérios de aderência à embalagem até o final da vida útil estimado para balas duras armazenadas a 35°C e 74,9% UR.

Figura 31 - Critério de aderência, teores de umidade e percentagem de massa aderida para envoltórios do tipo PPT – torção à 35°C e 74,9%UR



A análise das Figuras 28 a 31 permite constatar o aumento na adesividade da bala no envoltório em função do teor de umidade. Isto é percebido tanto pelo critério visual quanto pelo percentual de massa aderida. Resultados encontrados também por Spanenberg et al. (2019) que verificou forte correlação entre a vida de prateleira acelerada e o teor de umidade crítico.

O aumento da variabilidade referente aos valores de teor de umidade durante o teste para este tipo de envoltório pode estar relacionada ao processo de

fabricação. A presença de micro furos, fissuras e até mesmo pequenas aberturas na embalagem são comuns ao processo de embalagem por dupla torção. Variabilidade que pode ser observada também na porcentagem de massa aderida. Possíveis diferenças no teor de umidade inicial também podem contribuir neste aspecto, já que o teor de umidade inicial de cada amostra não é conhecido e foi estimado pela média (3,01%).

A Tabela 9 resume os dados encontrados nos testes de vida útil acelerados. O valor de massa aderida da tabela corresponde ao menor valor encontrado para uma bala classificada como soltou muito.

Tabela 9 – Tabela resumo dos valores de teor de umidade crítico (U_c), vida útil acelerada (V_u) e porcentagem de massa aderida (M_{ad})

T / UR	V_u (dias)	U_c (% p/p b.u.)	M_{ad} (%)
20°C / 75,5%	36,09	5,01±0,22	0,72
25°C / 75,3%	22,95	4,92±0,27	0,70
30°C / 75,1%	11,01	4,31±0,20	0,65
35°C / 74,9%	7,67	4,24±0,21	0,69

Dos dados da Tabela 9 é possível perceber uma redução do teor de umidade crítico em função da temperatura e a consequente redução da vida útil acelerada. Isto pode ser explicado porque à medida que a água é absorvida a T_g se aproxima da temperatura de estocagem e o material começa a mudar claramente de estrutura, o que resulta em sérios problemas, tais como cristalização, aglomeração e adesividade (LI et al, 2018). O aumento da solubilidade com a temperatura também pode contribuir neste sentido, já que neste caso a solubilização facilita a aderência do produto à embalagem. Não se percebe uma relação direta da porcentagem de massa absorvida com a temperatura pois esta variável está associada ao critério utilizado para determinação do final de vida útil. De modo a criar um panorama comparativo, pode-se citar Spanemberg et. al. (2019) que encontraram, para balas duras com uma formulação contendo sacarose (60%) e xarope de milho com alto teor de maltose (40%), teor de umidade crítico igual a $3,76 \pm 0,06$ à 38°C e 75% de umidade relativa, indicando que diferenças na formulação, processo de fabricação e nas condições de ensaio exercem influência no teor umidade crítico. Os resultados obtidos também estão de acordo com Netramai et al. (2018), que conclui que os teores de umidade crítico de balas duras são inferiores a 5%.

Spanemberg et al. (2019) encontraram uma vida útil acelerada de 41,7 dias a 38°C e 75%UR. Este valor é bem superior ao valor de 7,67 dias encontrados neste estudo a 35°C e 74,9%. Esta diferença está relacionada ao tipo de embalagem utilizada, vale ressaltar que o autor utilizou em seus testes acelerados produtos embrulhados e empacotados, o que gera barreira extra contra absorção de água e consequentemente uma vida útil acelerada bem superior.

4.3 RESULTADOS PARA AS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE A 20, 25, 30 E 35°C

Os valores referentes ao teor de umidade no equilíbrio a 20°C, obtidos em quadruplicata estão disponíveis na Tabela 10. Os valores variaram de 2,99±0,03% para a_w de 0,2935 até 3,25±0,08% com a_w de 0,4435. Os dois pontos extras adicionados ao planejamento experimental, 0,5400 e 0,6400 foram utilizados para garantir no intervalo de estudo o teor de umidade crítico a 20°C, 5,01%.

Tabela 10 – teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a_w) a 20°C

a_w	U (% p/p b.u.)
0,2935	2,99±0,03
0,3181	3,00±0,02
0,3443	3,08±0,01
0,3683	3,04±0,03
0,3871	3,10±0,07
0,4059	3,17±0,04
0,4247	3,12±0,02
0,4435	3,25±0,08
0,5400	3,86±0,09
0,6400	5,40±0,14

O ajuste dos pontos experimentais utilizando o software Design-Expert® sugere um modelo cúbico dado pela Equação 30 e pode ser visualizado na Figura 32a.

$$U(a_w) = 0,755057 \cdot a_w^3 - 0,769575 \cdot a_w^2 + 0,272002 \cdot a_w - 0,002786 \quad (30)$$

Conforme dados da análise de variância (ANOVA) mostrados na Tabela 11 o teste F indica que o modelo cúbico é representativo. Além disso, o modelo não apresentou falta de ajuste significativo e possui valores adequados de R^2 , $R^2_{ajustado}$, indicando que é suficiente para descrever adequadamente a relação entre U e a_w a 20°C.

Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 20°C

Fatores	Valor-F	Valor-p	
Modelo	1568,11	< 0,0001	significativo
A- a_w	268,34	< 0,0001	
A ²	836,22	< 0,0001	
A ³	44,90	< 0,0001	
Resíduo			
Falta de ajuste	1,13	0,3715	não significativo
R²	0,9924		
R² ajustado	0,9918		

Os valores referentes ao teor de umidade no equilíbrio a 25°C, obtidos em quadruplicata estão disponíveis na Tabela 12. Os valores variaram de 2,97±0,02% para a_w de 0,3000 até 4,12±0,06% com a_w de 0,4500. O ponto extra adicionado ao planejamento experimental, 0,5000, foi utilizado para garantir no intervalo de estudo o teor de umidade crítico a 25°C, 4,92%.

Tabela 12 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a_w) a 25°C

a_w	U (% p/p b.u.)
0,3000	2,97±0,02
0,3247	3,04±0,03
0,3510	3,06±0,02
0,3750	3,14±0,02
0,3937	3,24±0,04
0,4125	3,45±0,01
0,4312	3,73±0,07
0,4500	4,12±0,06
0,5000	6,02±0,10

O ajuste dos pontos experimentais utilizando o software Design-Expert® sugere um modelo cúbico dado pela Equação 31 e pode ser visualizado na Figura 32b

$$U(a_w) = 5.85360. a_w^3 - 5.85839. a_w^2 + 1.96811. a_w - 0.191497 \quad (31)$$

Conforme dados da análise de variância (ANOVA) mostrados na Tabela 13 o teste F indica que o modelo cúbico é representativo. Além disso, o modelo não apresentou falta de ajuste significativo e possui valores adequados de R^2 , $R^2_{ajustado}$, indicando que é suficiente para descrever adequadamente a relação entre U e a_w a 25°C.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 25°C

Fatores	Valor-F	Valor-p	
Modelo	5733,51	< 0,0001	significativo
A- a_w	1232,22	< 0,0001	
A^2	4570,04	< 0,0001	
A^3	337,67	< 0,0001	
Resíduo			
Falta de ajuste	0,4050	0,8405	não significativo
R^2	0,9982		
$R^2_{ajustado}$	0,9977		

Os valores referentes ao teor de umidade no equilíbrio a 30°C, obtidos em quadruplicata estão disponíveis na Tabela 14. Os valores variaram de 3,12±0,03% para a_w de 0,3064 até 4,32±0,06% com a_w de 0,4500. Neste caso não foi necessário utilizar pontos extras no planejamento experimental já que o teor de umidade crítico a 30°C, 4,31% está localizado entre as a_w de 43,76% e 45,63%.

Tabela 14 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a_w) a 30°C

a_w	U (% p/p b.u.)
0,3064	3,12±0,03
0,3312	3,12±0,02
0,3575	3,24±0,05
0,3815	3,36±0,07
0,4002	3,46±0,05
0,4190	3,71±0,07
0,4376	3,93±0,05
0,4563	4,32±0,08

O ajuste dos pontos experimentais utilizando o software Design-Expert® sugere um modelo cúbico dado pela equação 32 e pode ser visualizado na Figura 32c

$$U(a_w) = 2,93488. a_w^3 - 2,70220. a_w^2 + 0,843349. a_w - 0,058022 \quad (32)$$

Conforme dados da análise de variância (ANOVA) mostrados na Tabela 15 o teste F indica que o modelo cúbico é representativo. Além disso, o modelo não apresentou falta de ajuste significativo e possui valores adequados de R^2 , $R^2_{ajustado}$, indicando que é suficiente para descrever adequadamente a relação entre U e a_w a 30°C.

Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 30°C

Fatores	Valor-F	Valor-p	
Modelo	524,48	< 0,0001	significativo
A- a_w	362,19	< 0,0001	
A ²	105,24	< 0,0001	
A ³	6,10	0,0199	
Resíduo			
Falta de ajuste	1,21	0,3313	não significativo
R²	0,9825		
R² ajustado	0,9806		

Os valores referentes ao teor de umidade no equilíbrio a 35°C, obtidos em quadruplicata estão disponíveis na Tabela 16. Os valores variaram de 3,17±0,02% para a_w de 0,3127 até 4,44±0,08% com a_w de 0,4624. Neste caso também não foi necessário utilizar pontos extras no planejamento experimental já que o teor de umidade crítico a 35°C, 4,24%, está localizado entre as a_w de 44,38% e 46,24%.

Tabela 16 - Teores de umidade (U) no equilíbrio referentes a cada atividade de água (a_w) a 30°C

a_w	U (% p/p b.u.)
0,3127	3,17±0,02
0,3376	3,22±0,03
0,3639	3,29±0,02
0,3879	3,39±0,03
0,4066	3,53±0,04
0,4252	3,74±0,09
0,4438	4,03±0,03
0,4624	4,44±0,08

O ajuste dos pontos experimentais utilizando o software Design-Expert® sugere um modelo cúbico dado pela Equação 33 e pode ser visualizado na Figura 32d.

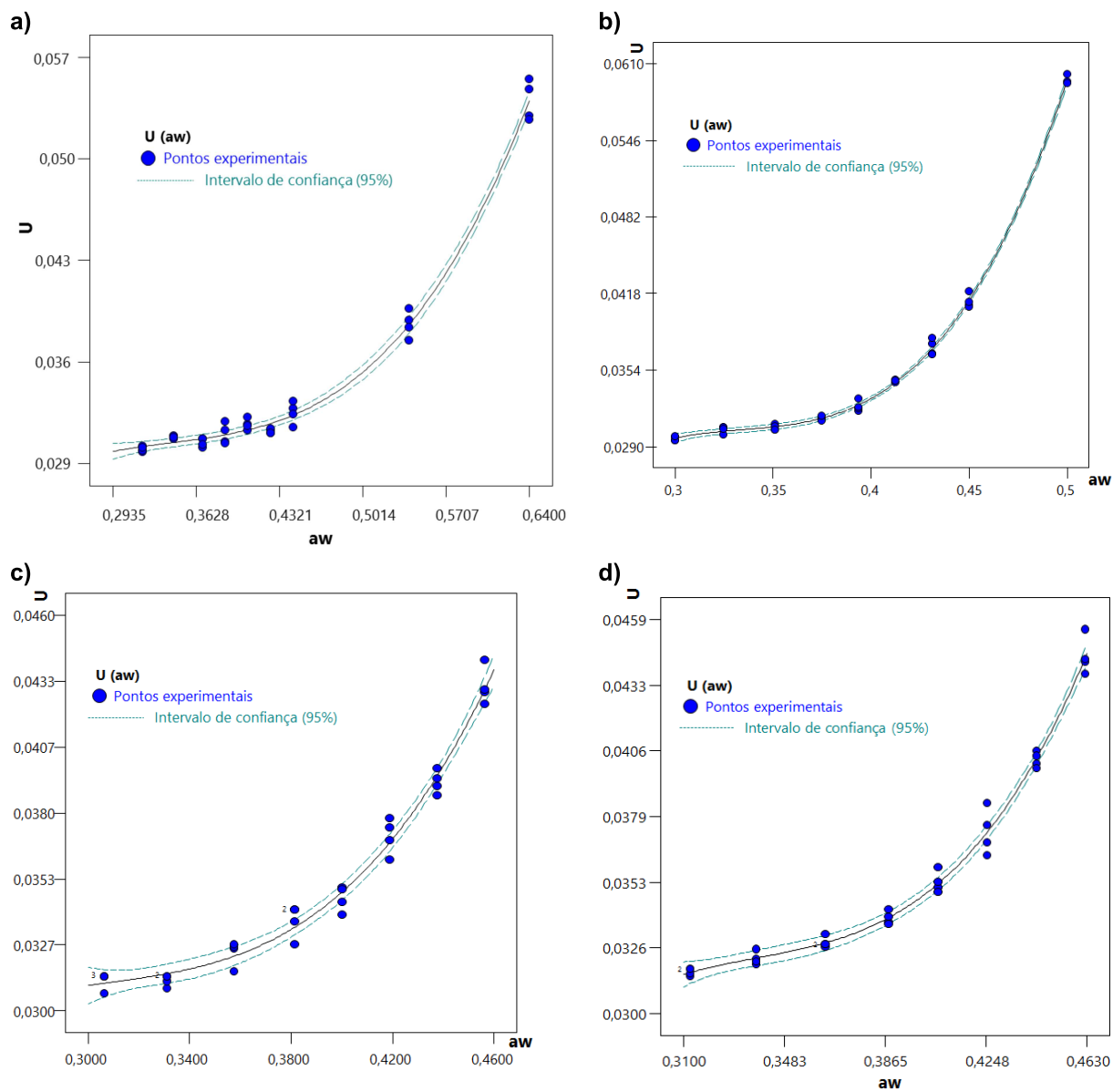
$$U(a_w) = 4,98733. a_w^3 - 5,05504. a_w^2 + 1,722800. a_w - 0,166886 \quad (33)$$

Conforme dados da análise de variância (ANOVA) mostrados na Tabela 17 o teste F indica que o modelo cúbico é representativo. Além disso, o modelo não apresentou falta de ajuste significativo e possui valores adequados de R^2 , R^2_{ajustado} , indicando que é suficiente para descrever adequadamente a relação entre U e a_w a 35°C.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) do modelo da isoterma a 35°C

Fatores	Valor-F	Valor-p	
Modelo	898,93	< 0,0001	significativo
A- a_w	352,99	< 0,0001	
A ²	329,33	< 0,0001	
A ³	26,94	< 0,0001	
Resíduo			
Falta de ajuste	0,0419	0,9664	não significativo
R ²	0,9897		
R ² ajustado	0,9886		

Figura 32 - Isotermas de sorção de balas duras ajustadas a modelos cúbicos, nas temperaturas de a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C



A Figura 33 mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C. Percebe-se uma linha reta para o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, sem *outliers* ou agrupamentos nos dados, o que implica que os resíduos são normalmente distribuídos ao redor da média. Além disto, não são percebidos tendências ou agrupamentos nos resíduos (Figura 34).

Figura 33 - Gráfico normal de resíduos referentes ao modelo da isoterma a a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C

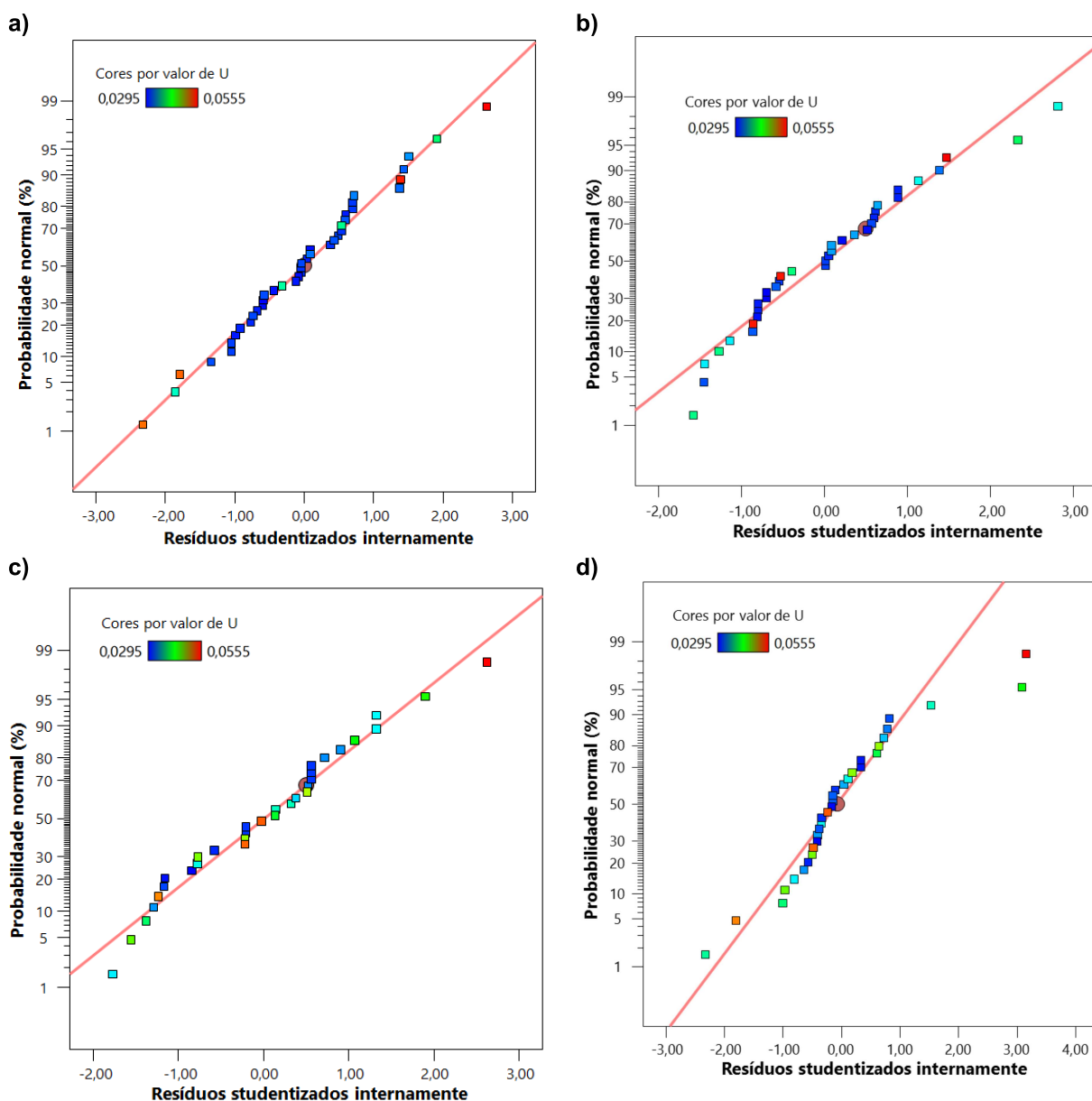
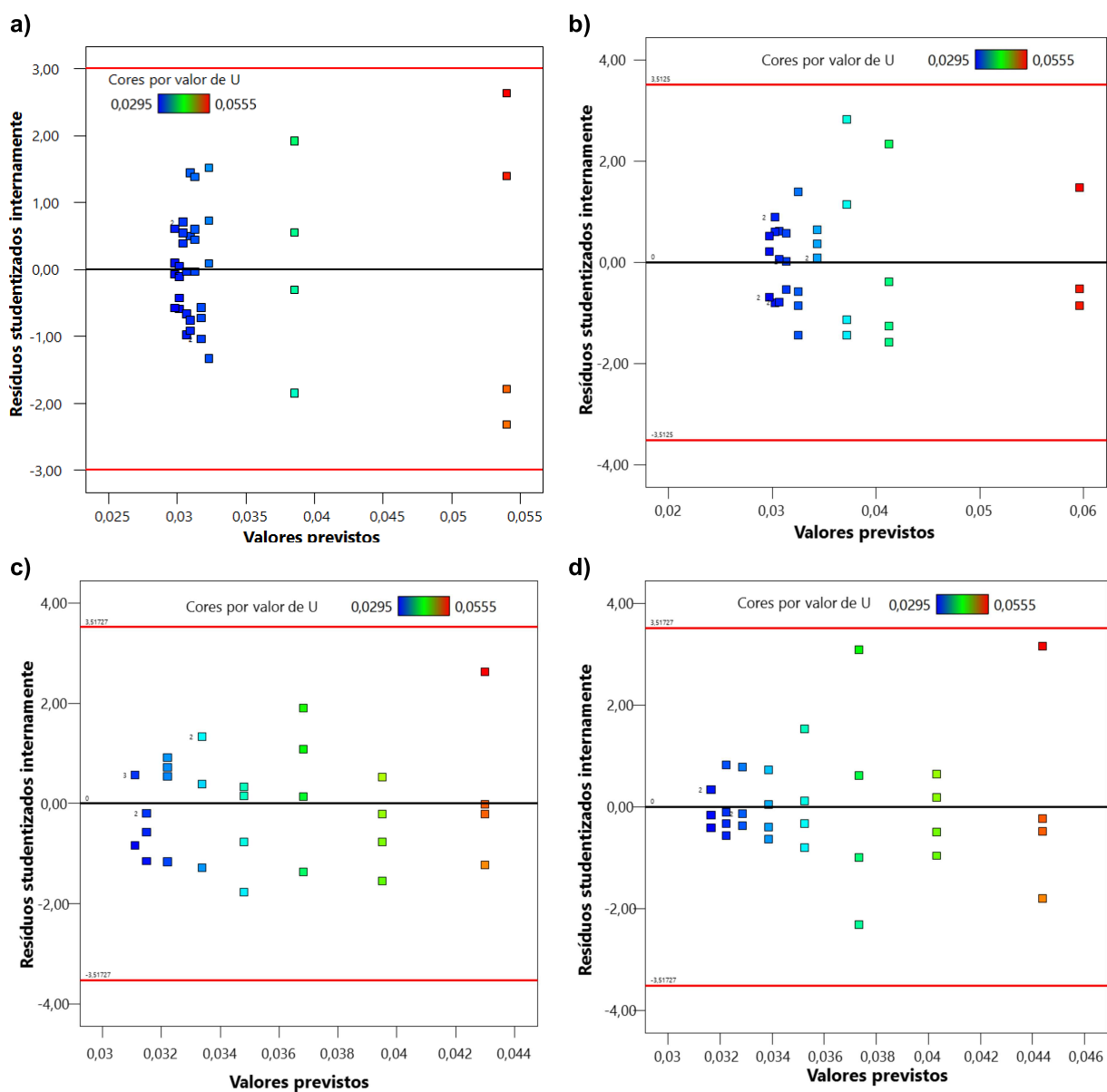
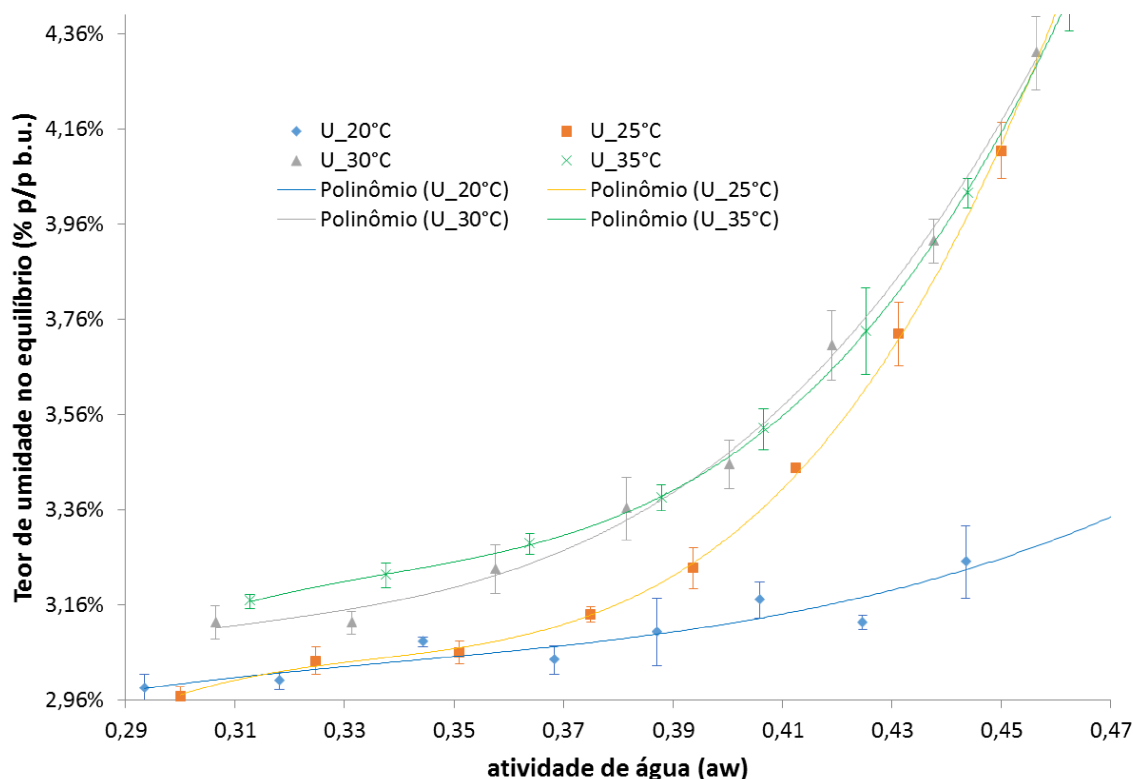


Figura 34 - Gráfico d e resíduos internos studentizados x valores previstos referentes ao modelo da isoterma a a) 20°C, b) 25°C, c) 30°C e d) 35°C



A propósito de comparação, a Figura 35 faz um demonstrativo dos pontos médios, desvio padrão e polinômios ajustado para as isotermas nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

Figura 35 - Pontos experimentais médios, desvio padrão e polinômios ajustado para as isotermas nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.



É possível verificar pela Figura 35 que as isotermas apresentam baixo teor de umidade de equilíbrio em baixas atividades de água. Estes tipos de isotermas, classificadas como tipo III ou forma de J são normalmente encontradas para alimentos contendo grandes quantidades de açúcar. Formato este também encontrados por Hadjikinova et al. (2003); Rodríguez-Bernal et al. (2015) e Netramai et al. (2018).

4.4 RESULTADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM

4.4.1 Área de transferência de massa

A área de transferência de massa foi calculada de acordo com o método descrito na Seção 3.5.1 deste trabalho. O valor médio de 30 amostras para a área de transferência de massa através da embalagem foi de $0,00156987 \pm 0,00002519$ m².

4.4.2 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA)

Os valores de TPVA do envoltório variaram de $1,45 \pm 0,20$ g/m².dia a 20°C e 54,4% UR a $14,33 \pm 4,04$ g/m².dia a 35°C e 74,9% UR conforme Tabela 18. O valor de 11 g/m².dia é apresentado como referencia para a TPVA de polipropileno na espessura de 25 µm a 38°C e 90%UR (PAINE; PAINE, 2012). Este valor é inferior aos $14,33$ g/m².dia encontrados nas condições de 35°C e 74,9% UR. Os maiores valores de TPVA encontrados em relação à literatura podem estar relacionados a fato de que foram utilizados produtos já embrulhados. O processo de embrulhamento de balas duras por torção é susceptível a infiltração de vapor d'água pelos estiramentos causados pela torção da embalagem (JAYAN et. al., 2018). Além disto, a passagem de água pode ocorrer também pelo próprio local de fechamento por torção.

Tabela 18 -: Resultados dos testes de TPVA.

Temperatura (°C)	URE (%)	TPVA médio (g/m ² .dia)
20	69,9	5,78±0,08
20	75,5	6,08±0,60
20	54,4	1,45±0,20
25	60,6	2,64
25	68,9	5,23±0,60
25	75,3	9,16±0,41
30	55,0	2,12±0,49
30	67,9	6,25±0,99
35	49,9	2,63±0,30
35	67,0	8,13±0,04
35	74,9	14,33±4,04

4.4.3 Análise estatística do modelo e superfície de resposta para a TPVA

O teste F para o modelo quadrático foi significativo indicando que um polinômio de segunda ordem é suficiente para representar a superfície de resposta da TPVA em função da temperatura e umidade relativa. Entretanto uma faixa não constante de resíduos foi observada no gráfico de resíduos versus os valores de resposta previstos. Um padrão em forma de funil neste gráfico indicou a necessidade de uma transformação na forma da Equação 34 (Myers et al., 2016).

$$Y' = \log_{10}(Y + k), \quad k = 0 \quad (34)$$

A Tabela 19 mostra a saída do programa de computador *Design-Expert* para a análise de variância (ANOVA). O modelo quadrático com transformação na variável de resposta mostrou que a falta de ajuste não foi significativa com valores de R^2 e R^2_{ajustado} próximos a unidade, indicando que o modelo é estatisticamente robusto para a representação dos dados. O modelo quadrático ajustado, com a transformação na variável de resposta é dado pela Equação 35.

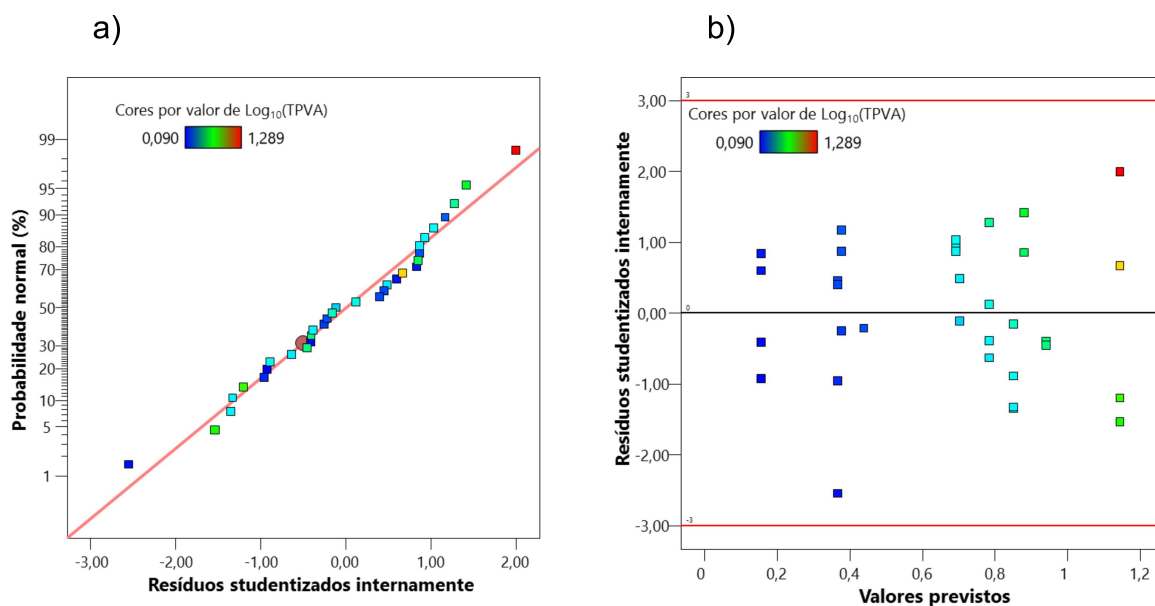
$$\log_{10} TPVA = -2,61102 - 0,036723.T + 0,074509.UR - 0,000243.T.UR + 0,001374.T^2 - 0,000283.UR^2 \quad (35)$$

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a TPVA em função da temperatura e Umidade relativa

Fatores	Valor-F	Valor-p	
Modelo	91,56	< 0,0001	significativo
A-T	80,06	< 0,0001	
B-UR	358,70	< 0,0001	
AB	0,8299	0,3704	
A ²	4,01	0,0553	
B ²	0,7760	0,3861	
Resíduo			
Falta de ajuste	2,51	0,0604	não significativo
R²	0,9340		
R² ajustado	0,9167		

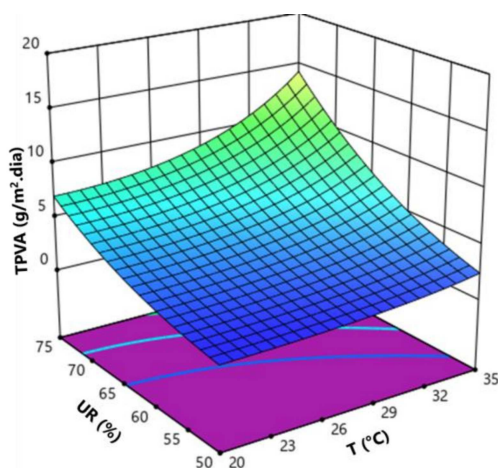
A Figura 36a mostra o gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo da TPVA. Percebe-se uma linha reta para o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, sem *outliers* ou agrupamentos nos dados, o que implica que os resíduos são normalmente distribuídos ao redor da média. Além disto, não são percebidas tendências ou agrupamentos nos resíduos (Figura 36b).

Figura 36 - Gráfico normal de resíduos (a) e resíduos internos studentizados versus valores previstos (b) referentes ao modelo da TPVA.



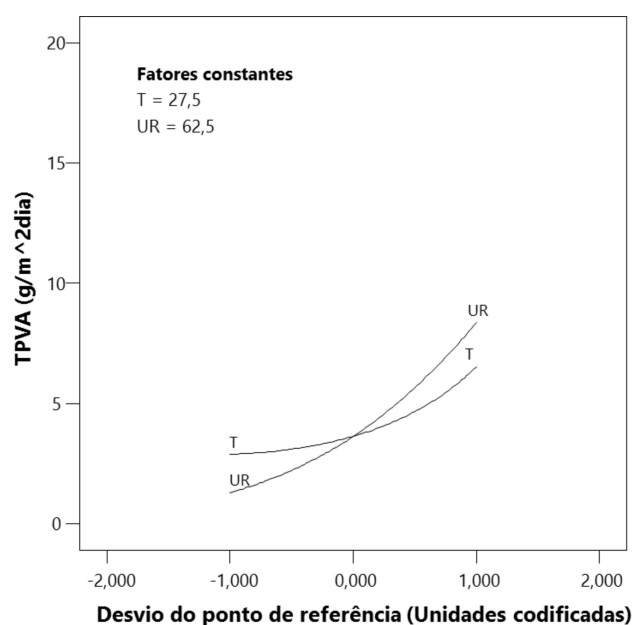
A superfície de resposta referente ao modelo quadrático da TPVA é mostrada na Figura 37. Na Figura 38 é apresentado o gráfico de perturbação referente ao ponto central da superfície de resposta da TPVA. O gráfico de perturbação ajuda na comparação dos efeitos de cada fator em um ponto particular da área experimental (EKPENI et al., 2016). Da análise destas figuras é possível observar que a TPVA aumenta com a temperatura e umidade relativa. Os valores observados estão de acordo com a literatura, já que, a taxa de absorção de água aumenta com o aumento da temperatura e umidade relativa (MO et al. 2014).

Figura 37 - Superfície de resposta para a TPVA



Do gráfico de perturbação (Figura 38) é possível verificar o maior impacto da umidade relativa na TPVA. Como a TPVA é inversamente proporcional ao tempo de vida útil, conforme Equação 17, as alterações de umidade relativa terão maior peso na aceleração da degradação de balas duras em comparação a temperatura.

Figura 38 - Gráfico de perturbação com as variáveis T e UR



4.5 RESULTADOS DO MODELO GERAL EM TESTES ESTÁTICOS

A Equação 17 foi aplicada para prever a vida útil acelerada em quatro diferentes temperaturas e assim comparar com os valores experimentais de vida útil acelerada obtidos na Seção 4.2. Para facilitar entendimento, os valores utilizados no cálculo foram resumidos e disponibilizados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resumo das variáveis e constantes utilizadas na aplicação do modelo geral nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

Variáveis/Constantes	Temperaturas			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
Umidade relativa - UR (%)	75,5	75,3	75,1	74,9
Taxa de permeabilidade ao vapor d'água - TPVA (g/m ² .dia)	7,07	7,55	9,46	13,90
Massa do produto - Mt (g)	6,1248	6,1248	6,1248	6,1248
Área de transferência de massa - A (m ²)	0,00156987	0,00156987	0,00156987	0,00156987
Teor de umidade inicial - Uo (% p/p b.u.)	3,01	3,01	3,01	3,01
Teor de umidade crítica - Uc (% p/p b.u.)	5,01	4,92	4,31	4,24

Os resultados referentes à vida útil acelerada prevista pelo modelo estão resumidos na Tabela 21. O menor erro relativo foi de 2,02%, encontrado para a temperatura de 35°C e 74,9%UR e o maior erro relativo foi de -6,39% referente a temperatura de 20°C e 75,5%UR. De acordo com os valores de erro, inferiores a 5%, pode se afirmar que o modelo é suficientemente confiável para prever a vida útil de balas duras.

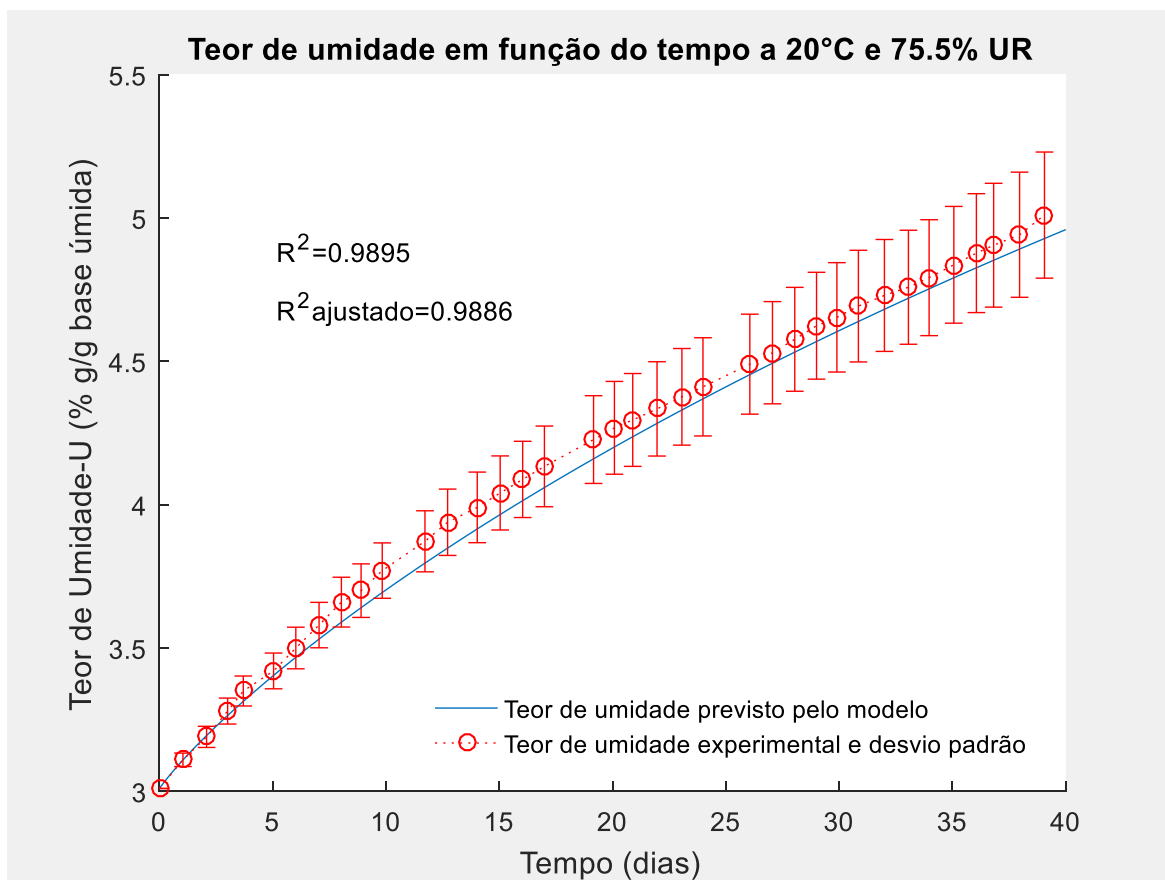
Tabela 21 - Tempos de vida útil acelerados experimentais e previstos pelo modelo geral

T / UR	Tempo de vida útil (dias)		Erro relativo (%)
	Experimental	Previsto	
20°C / 75,5%UR	39,06	41,56	-6,39
25°C / 75,3%UR	22,95	24,28	-5,80
30°C / 75,1%UR	11,01	11,50	-4,44
35°C / 74,9%UR	7,67	7,51	2,02

A Equação 16 foi utilizada para prever o ganho de umidade em função do tempo e comparar com os valores experimentais de teor de umidade obtidos na Seção 4.2. As Figuras 39 a 42 mostram o gráfico de saída do software Matlab onde são apresentados o teor de umidade experimental com desvio padrão e o teor de umidade previsto pelo modelo. A comparação entre os valores experimentais e previstos em função do tempo foi feita pelo coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), os quais são apresentados em cada gráfico.

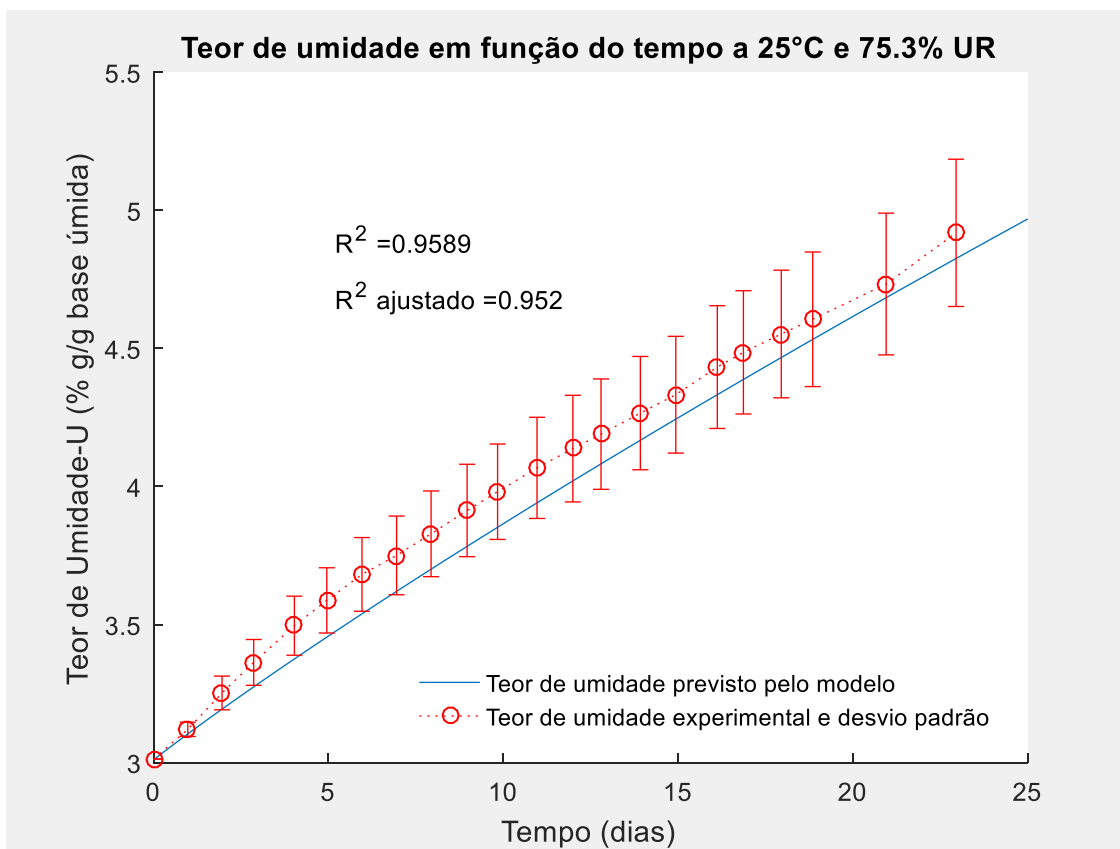
A 20°C e 75% UR os valores previstos pelo modelo apresentaram um maior desvio em relação aos valores médios observados entre os dias 7 e 24, entretanto o erro relativo médio foi de 1,28%. Os dados permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais e com valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ muito próximos da unidade (Figura 39).

Figura 39 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 20°C e 75,5% UR



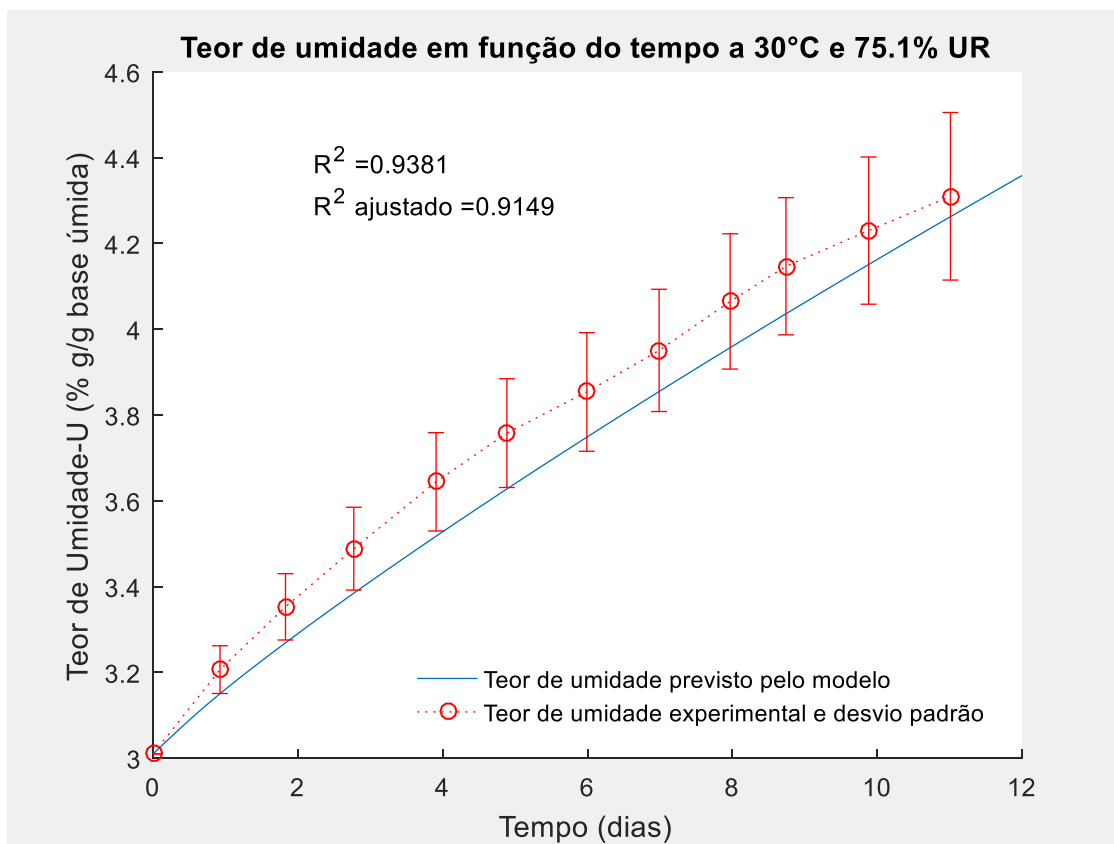
Para o teste a 25°C e 75,3% UR os valores previstos pelo modelo apresentaram valores menores que os valores médios experimentais em praticamente todos os dias observados. Apesar da curva não ser suficientemente côncava para representar os dados experimentais, os dados previstos permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais, com erro médio relativo de 2,51% e com valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ próximos da unidade (Figura 40).

Figura 40 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 25°C e 75,3% UR



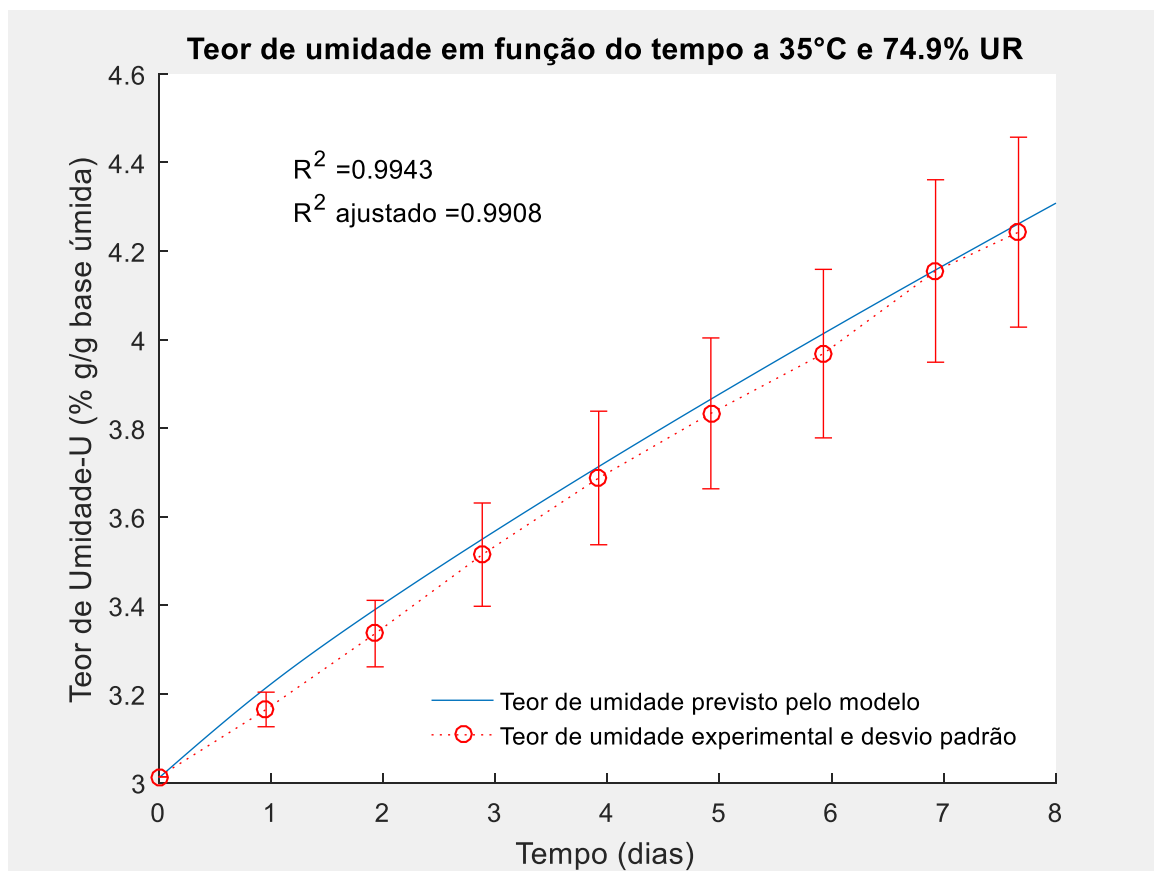
Para o teste a 30°C e 75,1% UR os valores previstos pelo modelo também apresentaram valores menores que os valores médios experimentais em praticamente todos os dias observados. Neste caso a curva também não foi suficientemente côncava para representar os dados experimentais. Apesar disto os valores previstos se aproximam dos valores experimentais com a proximidade ao teor de umidade crítico. Os dados previstos permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais, com erro médio relativo médio de 2,43% e valores de R^2 e R^2_{ajustado} próximos da unidade (Figura 41).

Figura 41 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 30°C e 75,1% UR



Para o teste a 35°C e 74,9% UR os valores previstos pelo modelo apresentaram valores maiores que os valores médios experimentais em praticamente todos os dias observados. Neste caso a curva apresentou maior concavidade em relação aos dados experimentais. Devido a ser o teste com maior temperatura, esta diferença pode estar associada a variações de temperatura na incubadora refrigeradora, já que a temperatura influencia na taxa de absorção de água (ZHANG et al., 2019). Os dados previstos permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais, com exceção do primeiro dia. O erro médio relativo foi de -0,62% e os valores de R^2 e R^2 ajustado obtidos estão próximos da unidade (Figura 42).

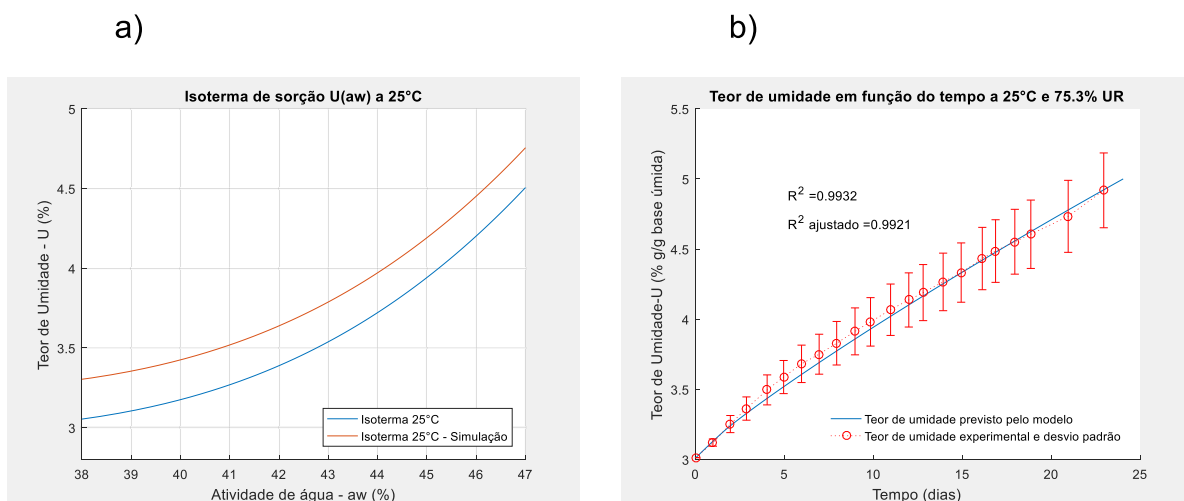
Figura 42 - Teor de umidade experimental e previstos pelo modelo geral a 35°C e 74,9% UR



A obtenção de valores de teor de umidade previstos menores que os valores experimentais nas temperaturas de 20, 25 e 30°C pode estar diretamente associados à obtenção das isotermas de sorção. Uma simulação foi feita na temperatura de 25°C para entender o efeito da isoterma de sorção no comportamento dos valores de teor de umidade em função do tempo. Na Figura 43a é apresentada a simulação de uma isoterma com valores de teor de umidade no equilíbrio 3% maiores que os obtidos experimentalmente. Este aumento do teor de umidade no equilíbrio influencia nos valores previstos pelo modelo como pode ser visto na Figura 43b em comparação com a Figura 45. Uma possibilidade é que os valores experimentais possam ter ficado um pouco abaixo do real equilíbrio. Esta menor quantidade de água absorvida no equilíbrio pode ter acontecido devido ao critério de peso constante adotado. É possível que na parte experimental o equilíbrio ainda não tenha sido atingido e a transferência de massa ser tão baixa que ficou aquém do valor mínimo de 0,01% (erro da balança analítica) considerado como critério de peso constante. Ou seja, se a bala ficasse mais tempo absorvendo água é

possível que o teor de umidade no equilíbrio fosse maior, aproximando os dados previstos pelo modelo aos dados experimentais (Figura 43b).

Figura 43 - a) Simulação de uma isoterma com valores de teor de umidade 3% maiores que os dados obtidos e b) Teor de umidade em função do tempo referente a simulação



Da análise dos gráficos percebe-se que o comportamento dos pontos experimentais e previstos nos intervalos observados seguem, em todos os casos, funções crescentes com concavidade voltada para baixo. Isto está de acordo com a lei de Fick expressa na forma da Equação 16. O aumento da atividade de água com o tempo reduz a diferença de concentração de água entre a bala e o ambiente de estocagem (ZHANG et al., 2017), neste caso a diferença $(UR/100 - aw)$ reduz, diminuindo a velocidade de absorção de água com o tempo.

De acordo com os valores de erro relativo, inferiores a 6,39%, e os valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ próximos a unidade pode-se afirmar que o modelo é suficientemente adequado para prever a vida útil de balas duras. Desta maneira é possível utilizá-lo para a determinação da vida útil nas temperaturas testadas e em qualquer umidade relativa.

O fabricante indica na ficha técnica do produto uma data de validade de 24 meses (2 anos), desde que sejam mantidas condições de temperatura e umidade relativa controladas de 20°C e 50% respectivamente. Dificilmente estas condições são mantidas já que é comum o transporte e armazenamento de balas duras sem controle de temperatura ou umidade relativa. Simulando com a Equação 17, para estas condições estabelecidas na ficha técnica do produto, foi obtida uma vida útil

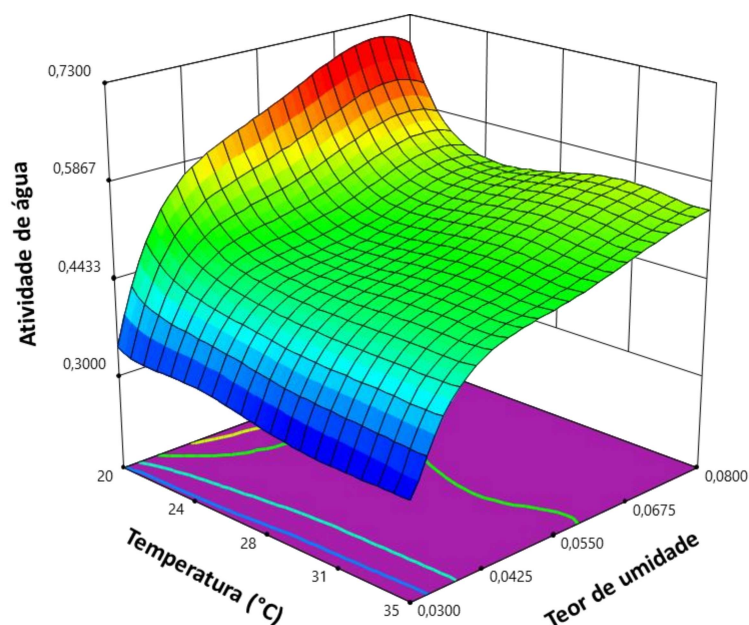
infinita já que no vigésimo sexto dia a atividade de água (a_w) do produto se iguala a umidade relativa de estocagem (50%UR). Neste caso, ocorre um equilíbrio e a bala não absorve e nem ganha umidade permanecendo sempre estável.

Para um aumento de 5°C na temperatura, ou seja, a aplicação do modelo da Equação 17 para o armazenamento na temperatura de 25°C e 50% UR aponta uma vida útil de 790 dias ou 2,2 anos. Para efeito de comparação, Spanemberg et al, (2019), utilizou um método empírico para estimar em 683 dias ou 1,9 anos a vida útil de balas duras com formulação de açúcares com proporções semelhantes a este estudo, 60% de sacarose e 40% de xarope de glicose 40DE em base seca.

4.6 RESULTADOS DO MODELO GERAL EM TESTE DINÂMICO (SEM CONTROLE DE TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA)

A Equação 16 foi aplicada para prever o teor de umidade em função do tempo em um teste sem controle de temperatura ou umidade relativa. Teste este que simula uma situação real de estocagem. Para esta aplicação, além de conhecer a relação da atividade de água com o teor de umidade é preciso conhecer também em função da temperatura. Esta relação foi obtida por meio da interpolação linear das isotermas inversas, $a_w(U)$ obtidas a 20, 25, 30 e 35°C. A superfície de resposta para este propósito, gerada pelo software design expert é mostrada na Figura 44. A equação geral obtida foi utilizada no código de Matlab para o cálculo e está disponível no Apêndice B.

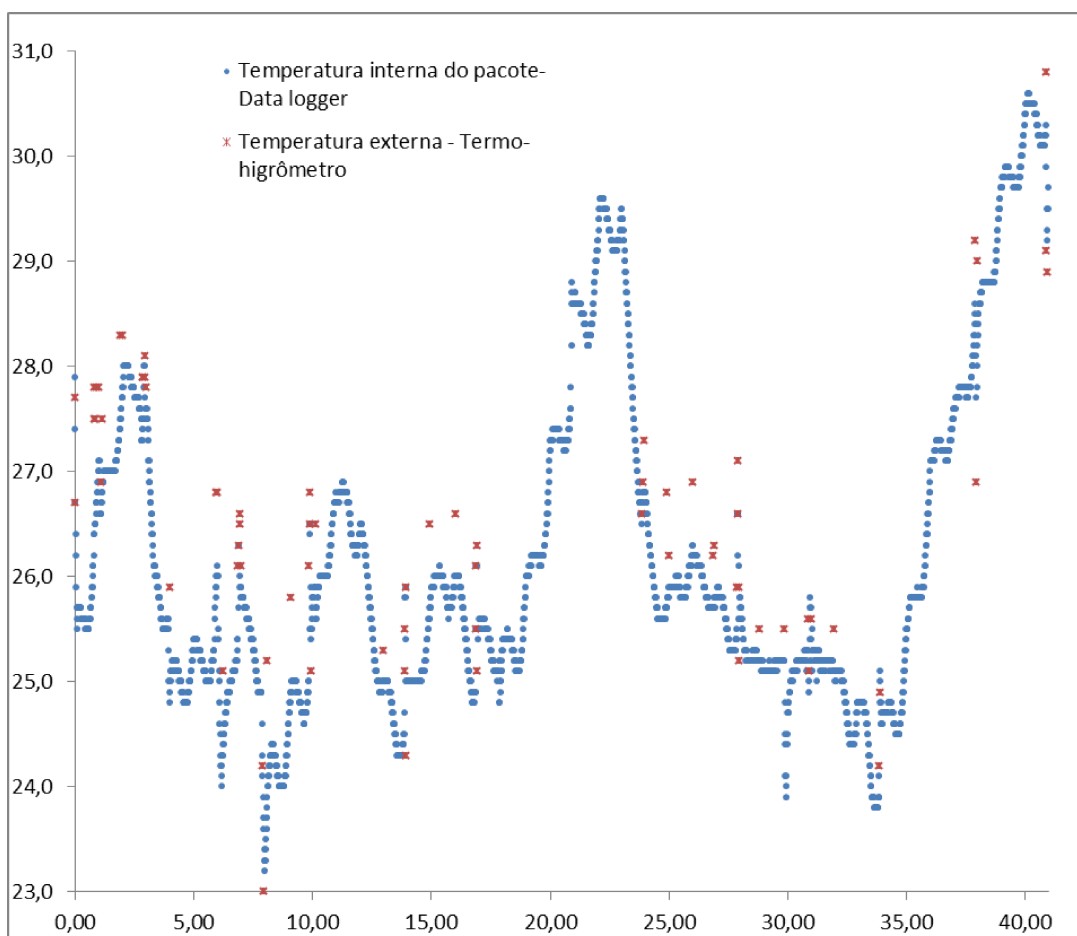
Figura 44 - Superfície de resposta utilizada para a atividade de água (a_w) em função do teor de umidade (U) e temperatura (T)



Os valores de TPVA em função da temperatura e umidade relativa, a cada 20min, foram calculados conforme Equação 35. Os dados referentes ao teor de umidade inicial, Massa seca, área de transferência de massa foram considerados constantes para este cálculo e são os mesmos apresentados na Tabela 20.

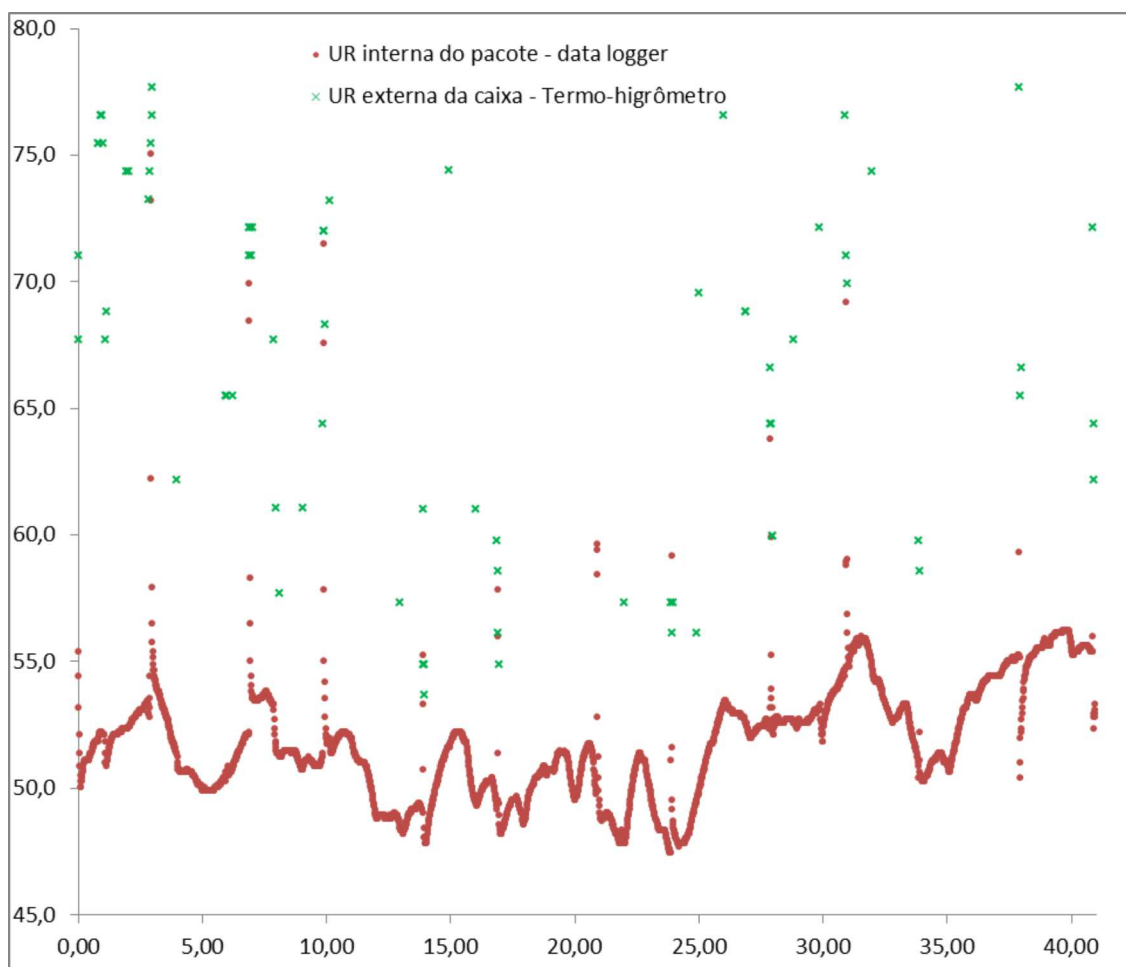
Os 2952 valores de temperatura e umidade relativa medidos pelo data logger no interior do pacote e os 73 valores registrados pelo termo-higrômetro na parte externa da caixa, ambos referentes a um período de 41 dias são apresentados nas Figuras 45 e 46.

Figura 45 - Medidas de temperatura na parte interna do pacote com data logger e na parte externa da caixa pelo termo-higrômetro



A média das temperaturas medidas na parte interna do pacote foi de 26,2 °C, sendo que a maior e a menor temperatura registradas foram de 30,0 e 23,2°C respectivamente. Na parte externa da caixa a média de temperatura foi de 26,6°C com o maior e menor registro de 32,0 e 23,0°C respectivamente. A diferença entre a temperatura média no interior do pacote e a temperatura média na parte externa da caixa foi de 0,4°C. Este resultado mostra que a embalagem do pacote e a caixa de papelão oferecem pouca proteção em relação à transferência de calor para ou do meio externo.

Figura 46 - Medidas de umidade relativa na parte interna do pacote com data logger e na parte externa da caixa pelo termo-higrômetro



Pela Figura 46 é possível identificar picos de umidade relativa medidos pelo data logger. Este valores maiores estão relacionados às medidas de umidade relativa realizadas pelo data logger quando este permaneceu fora do pacote durante a parte experimental de pesagens.

A média dos valores de umidade relativa medidas na parte interna do pacote foi de 51,8%, sendo que o maior e a o menor valor registrados foi de 47,5% e 75,0 % respectivamente. Na parte externa da caixa a média dos valores de umidade relativa foi de 66,9% com o maior e menor registro de 77,7% e 53,7% respectivamente.

Alguns valores de umidade relativa obtidos na parte interna do pacote entre os dias 15 e 25 foram pouco menores que 50% e estão fora dos níveis estabelecidos no planejamento experimental da TPVA.

A diferença entre a umidade relativa média no interior do pacote e a média na parte externa da caixa foi de 15,1%. É comum a presença de furos no pacote para retirada o ar e com isto reduzir o volume do pacote. Esta comparação mostra que a embalagem do pacote mesmo com a presença de furos e a caixa de papelão que tem alta permeabilidade ao vapor d'água conseguem ainda fornecer barreira contra a transferência de massa do meio externo.

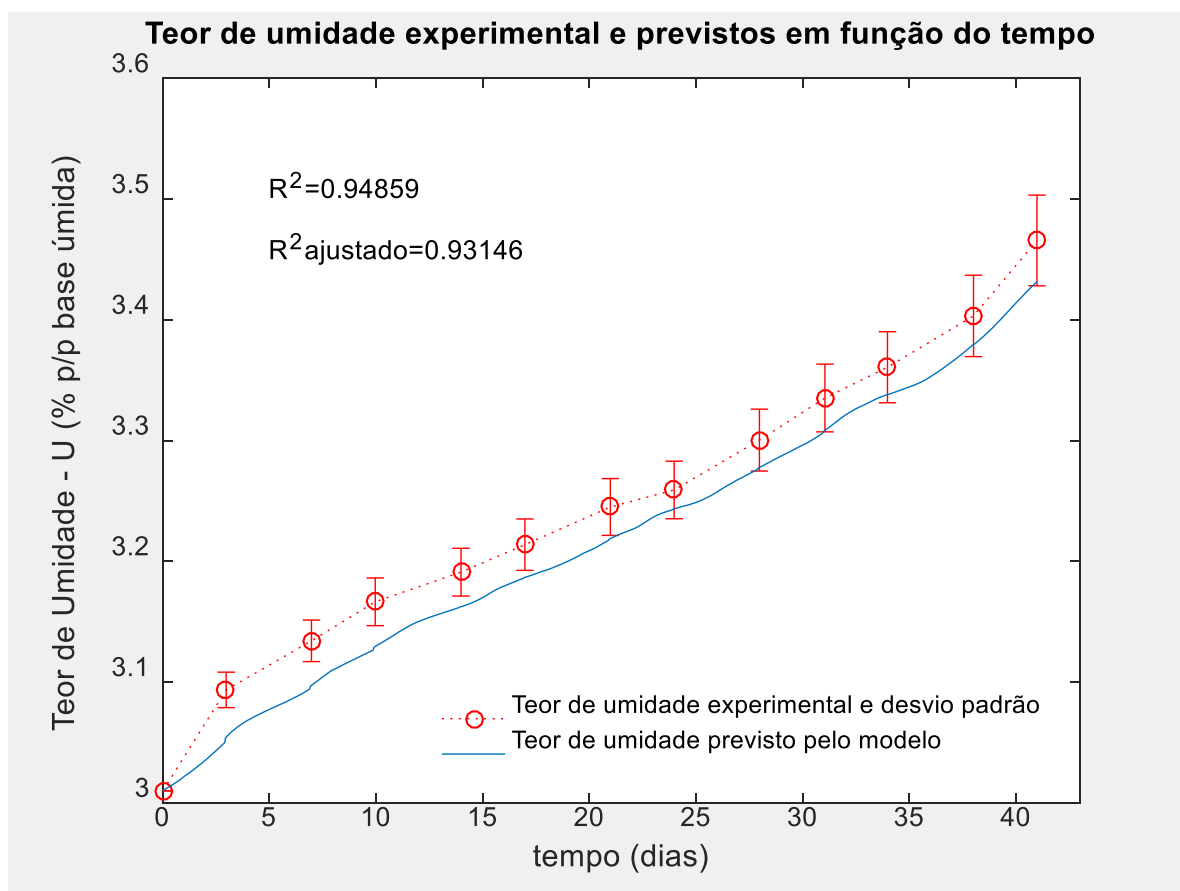
O teor de umidade previsto foi calculado em função do tempo pela Equação 16 para cada par temperatura e umidade relativa medidos pelo *data logger* a cada 20 min. Os teores de umidade experimentais foram calculados em função das diferenças de peso pela Equação 21.

A Figura 47 mostra o gráfico de saída do software Matlab onde são apresentados o teor de umidade experimental com desvio padrão e o teor de umidade previsto pelo modelo. A comparação entre os valores experimentais e previstos em função do tempo é feita pelo coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), os quais são apresentados no gráfico. Os dados previstos permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais aproximadamente a partir do 17º dia e com valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ próximos da unidade. Assim como nos testes acelerados, percebe-se um aumento no desvio padrão dos dados de teor de umidade com o tempo. Este comportamento pode ser explicado pela variabilidade comum ao processo de produção, conforme já discutido na Seção 4.2.

Os valores previstos pelo modelo apresentaram valores menores que os valores médios experimentais em todos os dias observados. O que também aconteceu nos testes acelerados a 20, 25 e 30°C. Este comportamento é esperado já que o modelo geral foi construído com base nestes dados. Além disto, a temperatura variou justamente dentro deste range, 23,2 a 30°C. Neste caso o método de obtenção das isotermas, mais especificamente o critério de equilíbrio pode ter influenciado nesta diferença conforme já foi discutido na Seção 4.5.

Os valores de umidade relativa inferiores a 50% obtidos entre os dias 15 a 25 não parecem ter sido relevantes para a determinação do teor de umidade em função do tempo já que o erro absoluto médio neste período foi de apenas 0,56%.

Figura 47 - Gráfico de saída do software Matlab com o teor de umidade experimental com desvio padrão e o teor de umidade previsto pelo modelo.



A Tabela 22 apresenta o erro relativo para cada teor de umidade experimental e o erro relativo médio. O menor erro relativo foi de 0,59%, encontrado no tempo de 23,97 dias e o maior erro relativo foi de 1,41% referente ao tempo de 2,97 dias. O erro relativo médio foi de 0,87%. Apontando que o modelo é suficientemente confiável para a previsão do teor de umidade em função do tempo em armazenamento sem o controle de temperatura e umidade relativa.

Tabela 22 - Valores de teor de umidade experimental, valores de teor de umidade previstos, erro relativo e erro relativo médio

Tempo (dias)	Teor de umidade experimental (% p/p b.u.)	Teor de umidade previsto (% p/p b. u.)	Erro relativo (%)
2,97	3,09±0,01	3,05	1,41
6,97	3,13±0,02	3,10	1,04
9,96	3,17±0,02	3,13	1,15
13,98	3,19±0,02	3,16	0,97
16,97	3,21±0,02	3,19	0,74
20,98	3,25±0,02	3,22	0,77
23,97	3,26±0,02	3,24	0,59
27,97	3,30±0,03	3,28	0,62
31,04	3,34±0,03	3,31	0,76
33,97	3,36±0,03	3,34	0,62
38,00	3,40±0,03	3,38	0,68
40,98	3,47±0,04	3,43	1,03
Erro relativo médio			0,87

4.7 ROTEIROS GERAIS PARA DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL (CONDIÇÕES ESTÁTICAS) E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO EM TEMPO REAL (CONDIÇÕES DINÂMICAS)

Nesta seção são sugeridos roteiros gerais para determinação da vida útil de confeitos vítreos (condições estáticas) e monitoramento da degradação em tempo real (condições dinâmicas). Além dos roteiros sugeridos, são apontadas oportunidades para complementação e melhoria do método, aplicações e implicações gerenciais e comerciais para a indústria de confeitos e sugestões de novos estudos. Os roteiros, assim como as observações desta seção, são extensíveis a produtos que possuem mesmas características, mas diferentes formatos, tais como pirulitos planos, pirulitos bola, drops, balas duras diet, balas duras de leite e balas duras de café. Em algumas balas duras ocorre a adição de princípios ativos e atenção especial deve ser dada no sentido da degradação de principio ativo. Como exemplo, em algumas balas duras ocorre a adição de vitamina C e neste caso a degradação esta relacionada também a perda de nutrientes por reações químicas durante armazenamento (RODUIT et al. 2019). Neste aspecto outros modelos como Arrhenius devem ser utilizados conjuntamente para determinar o modo de falha limitante (CORRADINI, 2018). Para balas mastigáveis, caramelos, e outros confeitos estas etapas precisam de um detalhamento maior no sentido de identificação de modos de falha concorrentes, sendo assim, uma oportunidade de novos estudos na área de confeitos.

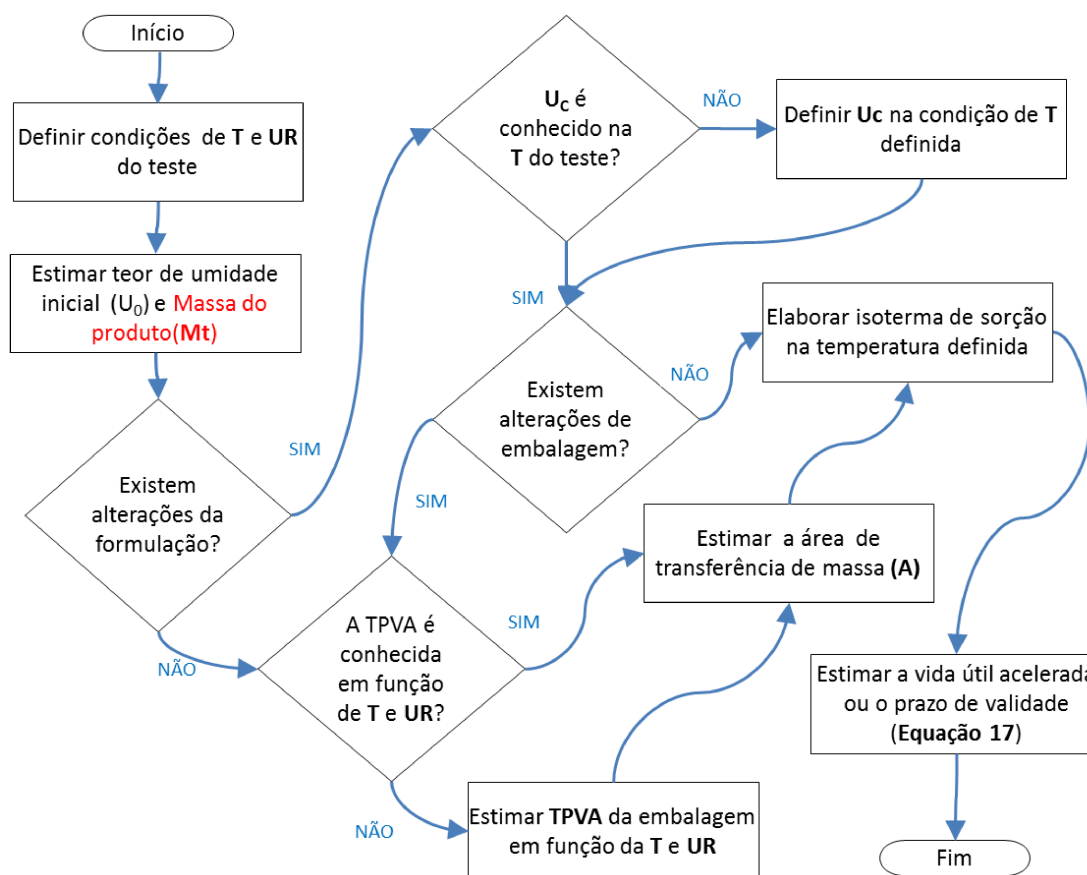
4.7.1 Roteiro para determinação da vida útil de confeitos vítreos (condições estáticas)

A Figura 48 apresenta a sugestão de um roteiro para determinação do tempo de vida útil utilizando a equação 17. É importante notar que testes acelerados são necessários para a determinação do teor de umidade crítico. Caso seja conhecido, a vida útil pode ser determinada somente com o modelo matemático desde que sejam determinados o teor de umidade inicial, a área de transferência de massa, a TPVA e a isoterma de sorção na temperatura especificada. O método gravimétrico utilizado na obtenção de isotermas de sorção costuma ser demorado devido ao tempo dispendido até a obtenção de equilíbrio (HARTEL et al. 2018), constituindo assim o gargalo para a determinação da vida de prateleira. Uma opção é a utilização de isotermas do tipo DDI, as quais possuem um tempo de duração bem menor (CARTER et al. 2015). A alta resolução do método DDI torna possível caracterizar mudanças abruptas nas propriedades de absorção de umidade resultantes de alterações no produto (NURHADI; ROOS, 2016). A análise de curvas de isotermas DDI é um tema para futuras pesquisas. Este procedimento permite identificar a atividade de água crítica a qual pode ser utilizada diretamente em modelos matemáticos sem a necessidade de conhecer o teor de umidade crítico.

Segundo a ANVISA (2020), uma vez que tenham sido descartadas razões de saúde e o alimento discernivelmente se deteriora antes que os níveis de bactérias atinjam níveis perigosos, a determinação do prazo de validade deve ser baseada na deterioração do alimento utilizando métodos diretos ou indiretos. Os métodos diretos exigem que os alimentos sejam armazenados por um intervalo de tempo equivalente ou maior que o prazo de validade previsto, para observar, testar e registrar mudanças nas características dos produtos (CORRADINI, 2018). A partir destas informações, o prazo de validade pode ser confirmado. Também são conhecidos como estudos em tempo real ou estudos de longa duração. Métodos indiretos, como os estudos acelerados ou modelos preditivos para prever a estabilidade também são uma alternativa, desde que a empresa disponha de conhecimentos técnicos para a aplicação correta, ou seja, conhecimento que pode ser consultado pela literatura ou por especialistas. Este estudo contribui no sentido de viabilizar conhecimento técnico de referência para a utilização de métodos

indiretos na estimativa do prazo de validade de seus produtos na indústria de confeitos.

Figura 48 - Roteiro para determinação da vida útil em função de condições específicas de temperatura e umidade relativa (Condições estáticas).



Balas e pirulitos que pintam a língua, pirulito helicóptero, pirulito apito, pirulitos fluorescentes, recheio que imitam sangue ou ardem na língua, pirulitos que estalam na boca, sabores que imitam sensações (quente e frio), figurinhas, tatuagens e o desenvolvimento de novas embalagens que chamam a atenção são exemplos de funcionalidades e formatos divertidos que atraem os consumidores de confeitos que na maior parte são formados por crianças. As características desta indústria tornam o desenvolvimento de novos produtos um diferencial competitivo (SPANEMBERG, et al., 2019). Segundo a legislação de alimentos (ANVISA, 2020), para cada novo desenvolvimento existe a necessidade da avaliação da vida útil. Nestes casos a utilização de testes acelerados e modelos preditivos para este fim é especialmente importante.

Alterações nos ingredientes visando melhorias na qualidade e confiabilidade são rotineiras na indústria de confeitos e o impacto na estabilidade do produto deve ser avaliado. Como modificações dos ingredientes em balas duras que podem alterar a vida de prateleira podemos citar, por exemplo: adição de sal tampão para reduzir a inversão de sacarose durante cozimento e armazenamento (NADALETTI et al. 2011); substituição, redução ou aumento de acidulantes (NETRAMAI et al. 2018); aumento da utilização de reprocesso; alteração na composição de açúcares devido a variação de preço de mercado (SPANEMBERG et al. 2019). Além disto, o desenvolvimento de embalagens adequadas e alterações de equipamentos e tecnologias de fabricação também podem afetar a vida de prateleira. A aplicação do roteiro proposto em atividades de desenvolvimento e melhoria são oportunidades de novos estudos na indústria de confeitos.

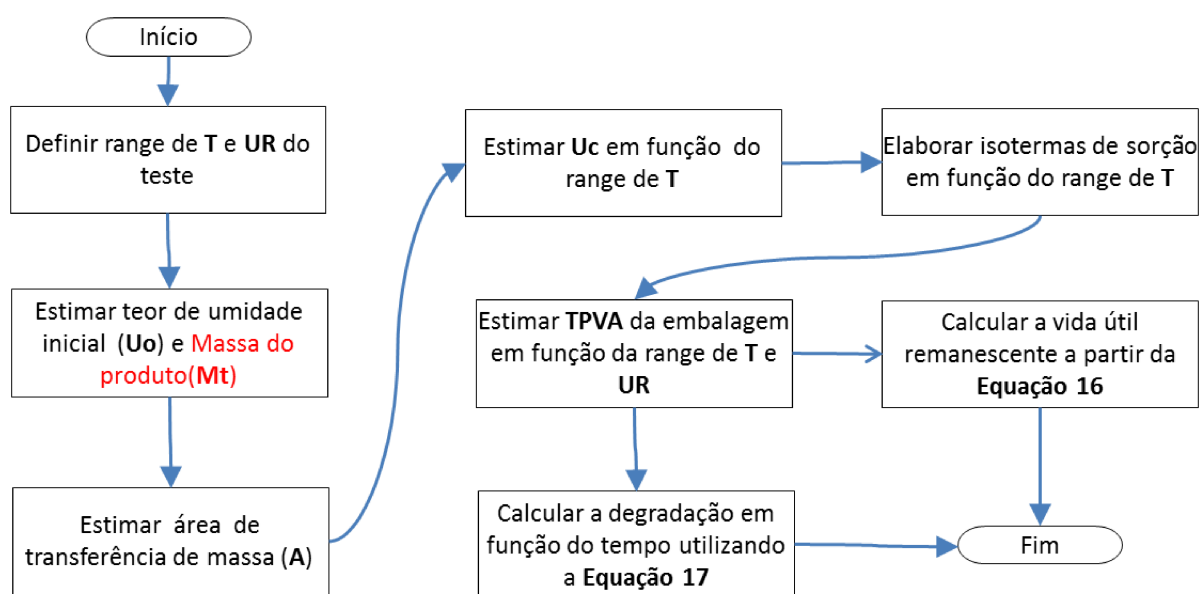
O roteiro apresentado vem ao encontro das necessidades da indústria confeitaria já que proporciona maior agilidade no desenvolvimento de novos produtos. A utilização de métodos mais rápidos e precisos para a determinação da vida útil também impacta na maior confiabilidade do produto e a consequente redução do número de não conformidades e reclamações de clientes e consumidores finais. A perda financeira é facilmente percebida pelos custos de disposição de produtos defeituosos e custos diretos de mão de obra, matéria prima e energia despendidos na fabricação. Entretanto o impacto ambiental e a consequência da não qualidade impactam na imagem da empresa e são difíceis de mensurar.

4.7.2 Roteiro para o monitoramento da degradação em tempo real (condições dinâmicas)

O teor de umidade crítico funciona como uma marca do final da vida útil de muitos confeitos de açúcar, então o acompanhamento do teor de umidade em função do tempo utilizando a Equação 16 permite identificar a degradação em tempo real. A utilização da Equação 16 a partir de um instante qualquer de degradação possibilita ainda a obtenção da vida útil remanescente. A Figura 49 mostra os passos para criação de um modelo geral para o monitoramento da degradação e vida útil remanescente de balas duras. Para aplicação destes passos é fundamental

uma estimativa inicial do range de temperatura e umidade relativa a qual o produto será exposto durante toda a cadeia de suprimentos. Estes dados são necessários já que a isoterma de sorção e o teor de umidade crítico são funções da temperatura e a TPVA função da temperatura e umidade relativa. Condições de clima e estações do ano do local de destino devem ser consideradas além de condições de armazenamento na indústria, transporte, armazenamento em centros de distribuição, armazéns, supermercados, gondolas, etc.

Figura 49 - Roteiro para modelo geral de monitoramento em tempo real da degradação e vida útil remanescente



Como aplicação deste roteiro pode-se citar os testes de campo com dispositivos, por exemplo, data logger, que informa temperatura e umidade relativa em tempo real. Estas avaliações permitem identificar e mapear condições ambientais dos locais de armazenamento e transporte, permitindo a identificação de pontos sujeitos a aceleração da degradação e assim evitar grandes quantidades de devolução de produto devido ao final antecipado da vida de prateleira.

Em uma visão de futuro os dados obtidos em tempo real por meio de rede de sensores sem fio (RSSF) instalados em pacotes, caixas ou paletes podem coletar e enviar dados para um computador central que por meio do modelo matemático disponibiliza dados de degradação e vida útil remanescente. Embora esta tecnologia atualmente esteja mais voltada a área de produtos farmacêuticos e alimentos

perceíveis (RODUIT et al.. 2019), novas tecnologias estão sendo desenvolvidas no sentido de redução de tamanho e custo de etiquetas e embalagens inteligentes (TANNER, 2016; CHEN et al., 2020).

Este roteiro, empregado em testes de campo ou em medidas em tempo real é especialmente importante para o monitoramento e prevenção de devoluções de produtos ocasionada pela deterioração acelerada. Em muitos casos, por falta de evidências, as empresas de confeitos precisam arcar com os prejuízos porque não existem maneiras de evidenciar que os clientes, normalmente grandes distribuidoras ou supermercados armazenam o produto em condições divergentes às recomendadas pelo fabricante na embalagem.

O monitoramento em tempo real permite a melhoria das operações logísticas no sentido de entregar primeiro os produtos que estão mais próximos do final do prazo de validade ou com maior deterioração, ou seja, o aperfeiçoamento de ferramentas de segurança alimentar como o FEFO. O monitoramento também é importante para evitar ou identificar necessidades de recolhimento do produto (*recall*). O atendimento a legislação de alimentos é essencial para a certificação de sistemas de gestão de segurança alimentar como, por exemplo, a FSSC/ISO 22000. Sistemas muitas vezes necessários para atendimento dos requisitos do cliente e a conquista de novos mercados.

Como proposta de novas pesquisas pode-se citar a própria aplicação do roteiro em testes de campo ou até mesmo o desenvolvimento e a viabilidade da utilização de dispositivos em embalagens inteligentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste estudo foi desenvolver um modelo matemático para a estimativa da vida útil e acompanhamento da degradação de confeitos vítreos em tempo real. O modelo foi desenvolvido com base na primeira lei de Fick, a qual está fundamentada em variáveis intrínsecas e extrínsecas que foram determinadas experimentalmente em amostras de balas duras obtidas em escala industrial. Na seção 5.1 são discutidos os achados da pesquisa com base no objetivo geral e objetivos específicos. Na seção 5.2 são propostas sugestões de futuros estudos, levando em consideração a aplicação dos roteiros e a melhoria do método.

5.1 CONCLUSÕES

O teor de umidade crítico foi determinado em função da temperatura por meio de testes acelerados. Os resultados apontam para uma redução do teor de umidade crítico com o aumento da temperatura e a consequente redução da vida útil acelerada. Aliada a um critério visual, a porcentagem de massa aderida mostrou ser uma medida quantitativa importante para a detecção do final da vida útil de confeitos vítreos. Por tratar-se de lacunas na literatura, estas conclusões são importantes para a continuidade dos estudos de determinação de vida de prateleira de confeitos vítreos.

As isotermas de sorção foram bem representadas por modelos cúbicos sem apresentar falta de ajuste significativo e com valores de R^2 e R^2_{ajustado} próximos da unidade. Os formatos das isotermas, classificados como tipo III ou forma de J obtidas neste estudo estão de acordo com dados da literatura para alimentos com grande proporção de açúcares. Neste trabalho, a utilização de isotermas parciais, com intervalos planejados e englobando o teor de umidade crítico proporcionou maior agilidade na elaboração e maior precisão quando aplicada na estimativa da vida útil e avaliação da degradação.

A TPVA do envoltório foi obtida em função da temperatura e umidade relativa por meio de superfície de resposta. O modelo quadrático com transformação logarítmica na variável de resposta mostrou falta de ajuste não significativa com valores de R^2 e R^2_{ajustado} próximos a unidade, indicando que o modelo é estatisticamente

robusto para a representação dos dados. Pela análise foi possível concluir que a TPVA aumenta com o aumento da temperatura e umidade relativa sendo o maior impacto relacionado à umidade relativa. Valores maiores de TPVA foram encontrados em relação à literatura. Estes resultados refletem melhor a realidade já que o processo comum de torção fornece caminhos privilegiados para a infiltração de água através da embalagem. Este fato também justifica a variação no teor de umidade nas amostras nos testes acelerados. Neste caso, para resultados mais precisos, a redução da variabilidade no processo pode ser obtida por meio de trabalhos de melhoria contínua, padronização, treinamento de regulagens para operadores e um programa mais profundo de manutenção preventiva.

O modelo estático foi aplicado para prever a vida útil acelerada e a degradação em quatro diferentes temperaturas, 20, 25, 30 e 35°C e assim comparar com os valores experimentais obtidos. O maior erro relativo na determinação da vida útil foi de 6,39%. Os dados de degradação previstos permaneceram dentro do desvio padrão dos dados experimentais. O maior erro médio relativo foi de 2,51% para a temperatura de 25°C. Estes resultados demonstram que o modelo é suficientemente confiável para prever a vida útil e a degradação de confeitos vítreos e pode ser aplicado em futuros estudos de estabilidade na indústria.

Como objetivo de testar o modelo, simulando um ambiente real de armazenamento, a Equação 16 foi aplicada para prever o teor de umidade em função do tempo em um teste dinâmico. Medidas internas do pacote e externas da caixa de papelão foram realizadas com um *data logger* e um termo-higrômetro respectivamente. A diferença entre as temperaturas e umidades relativas médias externas e internas foi de 0,4°C e 15,1% respectivamente, indicando que o conjunto de embalagens utilizado pelo fabricante proporciona maior barreira a transferência de massa em comparação com a transferência de calor.

As medidas de temperatura e umidade relativa obtidas pelas leituras do *data logger* a cada 20 minutos foram utilizadas para calcular o teor de umidade em função do tempo utilizando o modelo matemático. A comparação foi feita com os valores experimentais obtidos por pesagens periódicas. Valores de R^2 e R^2_{ajustado} próximos da unidade e erro relativo médio de 0,87% apontam que o modelo é suficientemente confiável para a previsão do teor de umidade em função do tempo

em condições dinâmicas. Os valores previstos pelo modelo foram inferiores aos valores médios experimentais em todos os dias observados. Esta pequena diferença pode estar relacionada ao critério de peso constante estabelecido para caracterizar o teor de umidade no equilíbrio durante a obtenção das isotermas.

5.2 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

O valor do teor de umidade crítico foi determinado em função das temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C. Uma sugestão de aprofundamento dos estudos é a extrapolação destes valores e um conjunto maior de pontos experimentais de modo a obter uma relação mais precisa entre temperatura e teor de umidade crítico.

A construção de isotermas de sorção utilizando o método gravimétrico estático ainda é muito utilizada na literatura, porém são demoradas devido ao tempo necessário até atingimento do equilíbrio. Para maior agilidade em aplicações industriais existem opções de novos equipamentos disponíveis no mercado que produzem isotermas utilizando métodos dinâmicos. Os métodos DDI ou DVS, por exemplo, seriam uma oportunidade de futuros trabalhos com confeitos já que oferecem maior número de pontos experimentais, maior precisão, eliminam alterações associadas ao manuseio da amostra e evitam possíveis fenômenos de transferência de massa com o ambiente.

O roteiro estático pode ser utilizado como método de referência para a determinação da vida útil em futuros estudos de estabilidade no meio acadêmico e/ou industrial. Estudos de estabilidade são úteis no desenvolvimento de novos ingredientes, novas embalagens e novas tecnologias de fabricação. Além disto, pode ser utilizado em indústrias de confeitos para a determinação do prazo de validade de acordo com as recomendações de temperatura e umidade relativa de estocagem estabelecida pelo fabricante, evitando assim a utilização de métodos empíricos ou métodos diretos, os quais exigem que os alimentos sejam armazenados por um intervalo de tempo equivalente ou maior que o prazo de validade previsto, impactando em maiores tempos e custos.

Em futuros testes dinâmicos, uma relação mais precisa entre as temperaturas e umidades relativas internas e externas podem ser obtidas por meio de um maior

número de dados na parte externa da caixa, utilizando, por exemplo, outro *data logger* na parte externa. Isto permitiria a modelagem em função da temperatura e umidade relativa externa. O que seria mais viável na prática já que não seriam necessárias as medidas individuais dos pacotes e sim do ambiente de transporte e armazenamento.

O roteiro dinâmico proposto neste estudo pode ser aplicado em testes de campo, por exemplo, a utilização de um *data logger* que coletaria dados em diferentes rotas para estudo comparativo, ou por priorização, selecionando rotas e/ou destinos onde ocorrem maiores perdas ou reclamações de clientes. Informações de testes de campo podem detectar e mapear locais críticos para a degradação, evitando assim reclamações de clientes e consumidores, devoluções de produtos e o consequente impacto ambiental.

Outra aplicação do roteiro dinâmico seria o monitoramento em tempo real. Um exemplo disto é a utilização de sensores dinâmicos de vida útil, ou seja, a combinação de tecnologias de RFID integradas a sensores de temperatura e umidade relativa. Sendo estes dados interpretados por modelos matemáticos que estimam a vida útil restante e o estado de degradação em função do tempo. Essas tecnologias podem complementar ou substituir as datas de validade, fornecendo dados efetivos e realistas para cada lote ou item único de alimento durante seu período de vida útil, contribuindo assim para a eficiência das operações logísticas e a redução do desperdício de alimentos. A etiquetagem e o monitoramento dinâmico e em tempo real da validade são uma realidade; no entanto, os estudos ainda não atingiram amplamente a indústria de alimentos, principalmente para produtos com longa data de validade e baixo valor agregado como confeitos.

REFERÊNCIAS

- ABEPRO. Associação Brasileira de Engenharia de Produção. **Áreas da Engenharia de Produção: Engenharia do produto.** Disponível em <<http://portal.abepro.org.br/a-profissao/#1521896769203-69d7449d-4ab3>> acesso em: 21 jul. 2020a.
- ABEPRO. Associação Brasileira de Engenharia de Produção. **Áreas da Engenharia de Produção: Engenharia da qualidade.** Disponível em <<http://portal.abepro.org.br/a-profissao/#1521896769203-69d7449d-4ab3>> acesso em: 21 jul. 2020b.
- ABIA. Associação Brasileira da Indústria de Alimentos. **Números do setor.** Disponível em:< <https://www.abia.org.br/numeros-setor> > acesso em: 14 jul. 2020.
- AL-UBAYDLI O.; LIST, J. A. Do Natural Field Experiments Afford Researchers More or Less Control than Laboratory Experiments? **American Economic Review**, v. 105, n. 5, p. 462–466, 2015.
- ALI, A; JAFRI, S. I.; HABIB, A.; AMIN, Y.; TENHUNEN, H. RFID Humidity Sensor Tag for Low-cost Applications, **Aces Journal**, v. 32, n. 12, p. 1083-1088, 2017.
- AMODIO, M. L.; DEROSI, A.; MASTRANDREA, L.; COLELLI, G. A study of the estimated shelf life of fresh rocket using a non-linear model. **Journal of Food Engineering**, 150, 19–28. (2015).
- AN, D.S., LEE, J.H, LEE, D.S. Water vapor and oxygen barrier estimation in designing a single-serve package of powdered infant formula for required shelf life. **J Food Process Eng.** e12592, p 1-5, 2017.
- ANUKIRUTHIKA, T.; SETHUPATHY, P.; WILSON, A.; KASHAMPUR, K.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, doi:10.1111/1541-4337.12556 , 2020.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para determinação de prazos de validade de alimentos** n. 16, versão 1, de 5 de outubro de 2018. Disponível em:< http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/5056443/Guia+16_2018+Prazo+de.pdf/e40032da-ea48-42ff-ba8c-a9f6fc7af7af> acesso em: 18 jul. 2020.
- ARNAUD, A.; COSTA, G. **Ultra low-cost sensors using RFID standards for data collection, for IoT systems in food production and logistics.** 2020 IEEE 11th Latin American Symposium on Circuits & Systems (LASCAS). doi:10.1109/lascas45839.2020.9068972, 2020.
- ATHAUDA, T.; KARMAKAR, N. C. The realization of Chipless RFID resonator for multiple physical parameter sensing. **IEEE Internet of Things Journal**, 2019. doi:10.1109/jiot.2019.2901470

ATUNGULU, G. G.; OLATUNDE, G.; SADAKA, S. Impact of rewetting and drying of rough rice on predicted moisture content profiles during in-bin drying and storage. **Drying Technology**, v.36, n.4, p.468–476, 2017.

AUGUSTIN, M. A.; RILEY, M.; STOCKMANN, R.; BENNETT, L.; KAHL, A.; LOCKETT, T.; COBIAC, L. Role of food processing in food and nutrition security. **Trends in Food Science & Technology**, v. 56, p. 115–125, 2016.

BADIA-MELIS, R.; MC CARTHY, U.; UYSAL, I. Data estimation methods for predicting temperatures of fruit in refrigerated containers. **Biosystems Engineering**, v.151, p.261–272, 2016.

BAPTESTINI, F. M.; CORRÊA, P. C. OLIVEIRA, G. H. H.; CECON, P. C.; SOARES, N. F. F. Kinetic modeling of water sorption by roasted and ground coffee. **Acta Scientiaru Agronomy**, v. 39, n. 3, p. 273-281, July-Sept., 2017.

BARSA, C. S.; NORMAND, M. D.; PELEG, M. On Models of the Temperature Effect on the Rate of Chemical Reactions and Biological Processes in Foods. **Food Engineering Reviews**, v.4, n.4, p.191–202, 2012.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. **Drying Technology**, v.24, n.8, p.917–930, 2006.

BEARD, G. E. Moisture measurement: An overview. **Manufacturing Confectioner**, v...81, n.6, p.73–80, 2001.

BELL, L. N.; LABUZA, T. P. **Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use**, 2nd Ed. American Association Cereal Chemistry, St. Paul, MN., 2000.

BIBI, F.; GUILLAUME, C.; GONTARD, N.; SORLI, B. A review: RFID technology having sensing aptitudes for food industry and their contribution to tracking and monitoring of food products. **Trends in Food Science & Technology**, v.62, p.91–103., 2017.

BRUL, S; VAN GERWEN, S.; ZWIETERING, M. **Modelling Microorganisms in Food**. Cambridge / Boca Raton, FL: Woodhead publishing limited CRC Press, 2007.

BUND, R. K., & HARTEL, R. W. **Crystallization in foods and food quality deterioration**. In L. H. Skibsted, J. Risbo, & M. L. Andersen (Eds.), *Chemical deterioration and physical instability of food and beverages* (pp. 186–213). Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2010.

CABALLERO-CERÓN, C.; GUERRERO-BELTRÁN, J. A.; MÚJICA-PAZ, H.; TORRES, J. A.; WELTI-CHANES, J. Moisture Sorption Isotherms of Foods: Experimental Methodology, Mathematical Analysis, and Practical Applications. *Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems*, p.187–214, 2015.

CARTER, B. P., GALLOWAY, M. T., CAMPBELL, G. S., CARTER, A. H. The critical water activity from dynamic dewpoint isotherms as an indicator of crispness in low moisture cookies. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v.9, n.3, p. 463–470, 2015.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. A model of non-isothermal degradation of nutrients, pigments and enzymes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, n.3, p.217–226, 2004.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Estimating non-isothermal bacterial growth in foods from isothermal experimental data. **Journal of Applied Microbiology**, v.99, n.1, p.187–200, 2005.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat processes and storage with non-linear kinetic models. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, n.1, p.24–34, 2006.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Shelf-life estimation from accelerated storage data. **Trends in Food Science & Technology**, v.18, n.1, p.37–47, 2007.

CORRADINI, M.G. Shelf Life of Food Products: From Open Labeling to Real-Time Measurements. **Annual Review of Food Science and Technology**, v.9, n.1, p.12–19, 2018.

COSTA, L. B. M.; GODINHO FILHO, M.; FREDENDALL, L. D.; PAREDES, F. J. G. Lean, six sigma and lean six sigma in the food industry: A systematic literature review, **Trends in Food Science & Technology**, v.82, p. 122-133, 2018.

COUTINHO, N. D.; SILVA, V. H. C.; MUNDIM, K. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B. Description of the effect of temperature on food systems using the deformed Arrhenius rate law: deviations from linearity in logarithmic plots vs. inverse temperature. **Rendiconti Lincei**, v.26, n.2, p.141–149. 2015.

CHANG, L. S.; KARIM, R.; SABO MOHAMMED, A.; CHAI, K. F.; GHAZALI, H. M. Moisture sorption isotherm and shelf life prediction of anticaking agent incorporated spray-dried soursop (*Annona muricata* L.) powder. **Journal of Food Process Engineering**, v.42, n.5, 2019.

CHEN, Y.; LI, Y. A new model for predicting moisture uptake by packaged solid pharmaceuticals. **International Journal of Pharmaceutics**, v.255, n.1-2, p.217–225, 2003.

CHEN, X.-Q.; ZHANG, Z.-F.; GAO, Z.-M.; HUANG, Y.; WU, Z.-Q. Physicochemical properties and cell-based bioactivity of Pu'erh tea polysaccharide conjugates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.104, p.1294–1301, 2017.

CHEN, W.; ALLEN, C.; JONASSEN, D. Deeper learning in collaborative concept mapping: A mixed methods study of conflict resolution. **Computers in Human Behavior**, v.87, p.424-435. , 2018.

CHEN, S., BRAHMA, S., MACKAY, J., CAO, C., ALIAKBARIAN, B. The role of smart packaging system in food supply chain, **Journal of Food Science**, v.85, n.3, p.1-9, 2020.

CHINMA, C. E., ARIAHU, C. C. ALAKALI, J. Moisture sorption and thermodynamic properties of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. **International Journal of Food Science and Technology**, v.48, p. 2400–2407, 2013.

DAK , V. R.; SAGAR, V. R. JHA, S.K. Shelf life and kinetics of quality changes in dried pomegranate arils in flexible packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v.2, n.1, p. 1-6, 2014.

DE KEIZER, M.; AKKERMAN, R.; GRUNOW, M.; BLOEMHOF, J. M.; HAIJEMA, R.; VAN DER VORST, J. G. A. J. Logistics network design for perishable products with heterogeneous quality decay. **European Journal of Operational Research**, v. 262, n. 2, p. 535–549, 2017.

DE MORAES, C. C.; DE OLIVEIRA COSTA, F. H.; ROBERTA PEREIRA, C.; DA SILVA, A. L.; DELAI, I. Retail food waste: Mapping causes and reduction practices. **Journal of Cleaner Production**, v.256, n. 120124, 2020.

DEVI, K. D.; PAUL, S. K.; SAHU, J. K. Study of sorption behavior, shelf life and colour kinetics of vacuum puffed honey powder at accelerated storage conditions. **Journal of Food Science and Technology**, v.53. n.5, p.2334–2341, 2016.

DEY, A.; BOKKA, V.; SEN, S Dependence of bacterial growth rate on dynamic temperature changes. **IET Systems Biology**, v. 14, n.2, p. 68-74, 2020.

EKPENI, L. E. N.; BENYOUNIS, K. Y.; STOKES, J.; OLABI, A. G. (2016). Improving and optimizing protein concentration yield from homogenized baker's yeast at different ratios of buffer solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n.37, p. 16415-16427, 2016.

ELLIOTT, G.; BAGHERI, B. **Compositions and methods for preservation of materials in the amorphous state**. US Pat. 9. 930.883 B2, 3 abr. 2018.

ERGUN, R. LIETHA, R.; HARTEL, R.W. Moisture and Shelf Life in Sugar Confections. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.50, n.2, p. 162-192, 2010.

EVANS, E. W.; REDMOND, E. C. Time-Temperature Profiling of United Kingdom Consumers' Domestic Refrigerators. **Journal of Food Protection**, v.79, n.12, p.2119–2127, 2016.

FUERTES, G.; SOTO, I.; CARRASCO, R.; VARGAS, M.; SABATTIN, J.; LAGOS, C. Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety. **Journal of Sensors**, v.2016, p. 1–8, 2016.

GABARRA, P.; HARTEL, R. W. Corn syrup solids and their saccharide fractions affect crystallization of amorphous sucrose. **Journal of Food Science**, v. 63, n.3, p.523–528, 1998.

GIANNAKOUROU, M. C.; TAOUKIS, P. S. Meta-analysis of Kinetic Parameter Uncertainty on Shelf Life Prediction in the Frozen Fruits and Vegetable Chain. **Food Engineering Reviews**, v.11, n. 1, p. 14–28, 2019.

GOULETTE, T. R.; ZHOU, J.; DIXON, W. R.; NORMAND, M. D.; PELEG, M.; MCCLEMENTS, D. J.; ... XIAO, H. Kinetic Parameters of Thiamine Degradation in NASA Spaceflight Foods Determined by the Endpoints Method for Long-term Storage. **Food Chemistry**, v.302, n.125365, 2020.

GHAANI, M.; COZZOLINO, C. A.; CASTELLI, G.; FARRIS, S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, v.51, p.1–11, 2016.

GREEN, D. W.; Southard, M.Z. Perry's **Chemical Engineers' Handbook**, 9th Edition (McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto, 2019).

GRUNOW, M.; PIRAMUTHU, S. RFID in highly perishable food supply chains – Remaining shelf life to supplant expiry date? **International Journal of Production Economics**, v.146, n. 2, p. 717–727, 2013.

GURAN S.; MERSÝKY R.; SPECCA D.; BRENNAN-TONETTA M. **New Approaches for Solid Waste Management to Maximize Organic Waste Reutilization**. In: GHOSH S. (eds) *Waste Valorization and Recycling*. Springer, Singapore, 2019.

HADJIKINOVA, M.; MENKOV, N.; HADJIKINOV, D. Sorption Characteristics of Dietary Hard Candy. **Czech J. Food Sci.** v. 21, n. 3 p. 97–99, 2003.

HAN, J.-W.; RUIZ-GARCIA, L.; QIAN, J.-P.; YANG, X.-T. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.17, n.4, p. 860–877, 2018.

HARTEL, R. W., ERGUN, R., VOGEL, S. Phase/state transitions of confectionery sweeteners: Thermodynamic and kinetic aspects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.10 n.1, 2011.

HARTEL R.W.. Hard candy: from hard crack to the glass transition. **Manuf Confectioner**. v.92, n.9, p.70–80, 2012.

HARTEL, R.W., JOACHIM, H.; HOFBERGER, R. **Confectionery science and technology**: Springer, 2018.

HEISING, J. K.; DEKKER, M.; BARTELS, P. V.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. Monitoring the Quality of Perishable Foods: Opportunities for Intelligent Packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.54, n.5, p.645–654, 2014a.

HEISING, J. K.; VAN BOEKEL, M. A. J. S.; DEKKER, M. Mathematical models for the trimethylamine (TMA) formation on packed cod fish fillets at different temperatures. **Food Research International**, v.56, p.272–278, 2014b.

HELLER, M. C.; SELKE, S. E. M.; KEOLEIAN, G. A. Mapping the Influence of Food Waste in Food Packaging Environmental Performance Assessments. **Journal of Industrial Ecology**. V.23, n.2, p. 480-495, 2019.

HERTOG, M. L. A. T. M.; UYSAL, I.; MCCARTHY, U.; VERLINDEN, B. M.; NICOLAI, B. M. Shelf life modelling for first-expired-first-out warehouse management. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v.372, n.2017, 2014.

INCAL. Máquinas e caldeiraria LTDA – **Equipamentos para balas e pirulitos**. Disponível em: <http://www.incalmaquinas.com.br/equipamentos-para-balas-e-pirulitos.html>. Acesso em 24 abr. 2020.

JAYAN H., MOSES J. A., ANANDHARAMAKRISHNAN C. Testing Methods for Packaging Materials. In: Ahmed S. (eds) **Bio-based Materials for Food Packaging**. Springer, Singapore, 2018.

JEBRI, M.; DESMORIEUX, H.; MAALOUL, A.; SAADAoui, E.; ROMDHANE, M. Drying of *Salvia officinalis* L. by hot air and microwaves: dynamic desorption isotherms, drying kinetics and biochemical quality. **Heat and Mass Transfer**. v.55, p.1143–1153, 2019.

JEDERMANN, R.; EMOND, J.; LANG, W. **Shelf life prediction by intelligent RFID—technical limits of model accuracy** in *Dynamics in Logistics Part 7*, p. 231–238, 2008.

JEDERMANN, R.; NICOMETO, M.; UYSAL, I.; LANG, W. Reducing food losses by intelligent food logistics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, n. 20130302–20130302, 2014.

JACKSON, E. B. **Sugar Confectionery Manufacture**, second ed. Blackie Academic and Professional, 1995.

JEFFERY, M. S. Grained and ungrained confections. **Manufact. Conf.**, v. 73 n.11 p. 47–48, 2001

JOSEPH, V. R.; YU, I. T. Reliability Improvement Experiments With Degradation Data. **IEEE Transactions on Reliability**, v. 55, n. 1, p. 149–157, 2006.

JOSHI, K.; TIWARI, B.; CULLEN, P. J.; FRIAS, J. M. Predicting quality attributes of strawberry packed under modified atmosphere throughout the cold chain. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n.100354. 2019.

KAMAU, E.; MUTUNGI C.; KINYURU, J.; IMATHIU, S.; TANGA, C.; AFFOGNON, H.; EKESI, S.; NAKIMBUGWE, D.; FIABOE, K.K.M. Moisture adsorption properties and

shelf-life estimation of dried and pulverised edible house cricket *Acheta domesticus* (L.) and black soldier fly larvae *Hermetia illucens* (L.). **Food Research International**, v.106, p.420–427, 2018.

KHAN, M. M.; TAHIR, F. A.; FAROOQUI, M. F.; SHAMIM, A.; CHEEMA, H. M. (2016).3.56-bits/cm² Compact Inkjet Printed and Application Specific Chipless RFID Tag. **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, v.15, p. 1109–1112, 2016.

KAMAU, E.; MUTUNGI C.; KINYURU, J.; IMATHIU, S.; TANGA, C.; AFFOGNON, H.; EKESI, S.; NAKIMBUGWE, D.; FIABOE, K.K.M. Moisture adsorption properties and shelf-life estimation of dried and pulverised edible house cricket *Acheta domesticus* (L.) and black soldier fly larvae *Hermetia illucens* (L.). **Food Research International**, v.106, p.420–427, 2018.

KANNAN, P., & GUO, L. (2020). Nanosensors for food safety. **Micro and Nano Technologies**, p. 339–354. doi:10.1016/b978-0-12-819870-4.00019-0, 2020

KWAK, H. S.; KIM, S. S.; CHANG, Y. H.; SALEH, M.; LEE, Y. Prediction of Sensory Crispness of Potato Chips Using a Reference-Calibration Method. **Journal of Food Quality**, v.2019, p.1–6, 2019.

KIM, D.; SEO, J. A review: Breathable films for packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 76, p. 15–27, 2018.

KITT, J. S. Hard candy graining, causes and prevention. **The Manufacturing Confectioner**, p.47-48, Nov. 1993.

LABUZA T.P., MIZRAHI, S., KAREL, M. Mathematical models for optimization of flexible film packaging of foods for storage. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.15, n., p. 150–155, 1972.

LABUZA, T. P.; LABUZA, P. S. Influence of temperature and relative humidity on the physical states of cotton candy. **J. Food Process**. Pres.28:274–287, 2004.

LAITINEN, R.; LÖBMANN, K.; STRACHAN, C. J.; GROHGANZ, H.; RADES, T. Emerging trends in the stabilization of amorphous drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 453, n. 1, p. 65–79, 2013.

LANS, A. M. **Evaluation of Water Sorption and Thermal Properties of Galactooligosaccharides, and Application in Glassy Confections**. The Ohio State University – THESIS, 2016.

LI, R.; LIN, D; ROOS, Y. H.; MIAO, S. Glass transition, structural relaxation and stability of spray-dried amorphous food solids: A review. **Drying Technology**, v.37, n. 3, p. 287-300, 2018.

LI, J., DONG, L., XIAO, M. et al. A Novel and Accurate Method for Moisture Adsorption Isotherm Determination of Sultana Raisins. **Food Anal. Methods** v.12, p.2491–2499, 2019.

LIN, S.; XUE, P.; YANG, S.; LI, X., DONG, X.; CHEN, F. Water dynamics of Ser-His-Glu-Cys-Asn powder and effects of moisture absorption on its chemical properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.97, n.10, p.3124–3132, 2017.

LIO, Y. L.; LU, J. C.; RUAN, L. Robust Parameter Design for Quality and Reliability Issues Based on Accelerated Degradation Measurements. **IEEE Transactions on Reliability**, v. 64, n. 3, p. 949–959, 2015.

LORITE, G. S.; SELKÄLÄ, T.; SIPOLA, T.; PALENZUELA, J.; JUBETE, E.; VIÑUALES, A.; TOTH, G. Novel, smart and RFID assisted critical temperature indicator for supply chain monitoring. **Journal of Food Engineering**, v.193, p. 20–28, 2017.

LUFU, R.; AMBAW, A.; OPARA, U. L. The contribution of transpiration and respiration processes in the mass loss of pomegranate fruit (cv. Wonderful). **Postharvest Biology and Technology**, v.157, n. 110982, 2019.

MACEDO, I. S. M.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; OLIVEIRA, J. C.; BYRNE, E. P. Quality by design for packaging of granola breakfast product. **Food Control**, v. 29, n.2, p. 438–443, 2013.

MAITY, T.; BAWA, A. S.; RAJU, P. S. Optimization and quality assessment of ready-to-eat intermediate moisture compressed beetroot bar. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 3233–3243, 2016.

MANZOCCO, L. (2016). The Acceptability Limit in Food Shelf Life Studies. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.56, n.10, p.1640–1646. 2016.

MARTIN, M. L. **Medicated hard candy product for treating esophageal inflammation and a method using the same** US Pat. 0060226 A1, 28 Feb. 2019.

MATHLOUTHI, M. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. **Food Control**. v.12, p.409–417, 2001.

MAUER, L. J.; FORNY, L.; MEUNIER, V. D. M.; TAYLOR, L. S. Optimizing the Quality of Food Powder Products: The Challenges of Moisture-Mediated Phase Transformations. **Annual Review of Food Science and Technology**, v.10, n.1, p. 457-478, 2019.

MAVROU, P.; THORPE, R.; FRITH, W.; LIAN, G.; CHEN, T. Mathematical modelling of moisture migration in confectionery multicomponent food systems. **28th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, p.1625–1630. doi:10.1016/b978-0-444-64235-6.50283-7, 2018.

MILLER, E.; HARTEL, R. W. Sucrose crystallization in caramel. **Journal of Food Engineering**, v.153, p. 28–38, 2015.

MO, C.; YUAN, W.; LEI, W.; SHIJIU, Y. Effects of Temperature and Humidity on the Barrier Properties of Biaxially-Oriented Polypropylene and Polyvinyl Alcohol Films. **Journal of Applied Packaging Research**, v.6, n.1, p.40-46, 2014.

MÜLLER, P.; SCHMID, M. Intelligent Packaging in the Food Sector: A Brief Overview. **Foods**, v.8, n.1, 2019.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments** (4th ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., (2016)

NADALETTI, M.; DI LUCCIO, M.; CICHOSKI, A. J. Sucrose inversion of hard candies formulated with rework syrup with addition of sodium lactate. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 2, p. 305–316, 2011.

NETRAMAI, S.; KIJCHAVENGKUL, T.; SOMPOO, P.; KUNGNIMIT, W. The effect of intrinsic and extrinsic factors on moisture sorption characteristics of hard candy. **J Food Process Preserv**, v 42, 2018.

NEUGBAUER. Vídeo institucional. Disponível em <<https://www.neugebauer.com.br/pt/a-marca>> acesso em: 21 jul. 2020.

NOWAKOWSKI, C. M.; HARTEL, R. W. Moisture sorption of amorphous sugar products. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1419-1425, 2002.

NOVAK, J. D.; CAÑAS, A. J. The Origins of the Concept Mapping Tool and the Continuing Evolution of the Tool. **Information Visualization**, v.5, n.3, p.175–184, 2006.

NURHADI, B., & ROOS, Y. H. Dynamic water sorption for the study of amorphous content of vacuum-dried honey powder. **Powder Technology**, v. 301, p. 981–988., 2016

MO, C., YUAN, W., LEI, W., SHIJIU, Y. Effects of Temperature and Humidity on the Barrier Properties of Biaxially-Oriented Polypropylene and Polyvinyl Alcohol Films, **Journal of Applied Packaging Research**: v. 6, n.1, Article 5, 2014.

ONG, S. P.; LAW, C. L.; HII, C. L. Effect of Pre-treatment and Drying Method on Colour Degradation Kinetics of Dried Salak Fruit During Storage. **Food and Bioprocess Technology**, v.5, n.6, p.2331–2341, 2012.

OSORIO, A. E.; CORRADINI, M. G.; DEWI, G. In-Store Cold Chain Failures: Food Safety Considerations. **Journal of Marketing Channels**, v.24, n.3-4, p.153–170, 2017.

OZTURK, O. K.; TAKHAR, P. S. Water transport in starchy foods: Experimental and mathematical aspects. **Trends in Food Science & Technology** v.78, p.11–24. 2018.

PAL, A.; KANT, K. Smart Sensing, Communication, and Control in Perishable Food Supply Chain. **ACM Transactions on Sensor Networks**, v.16, n.1, 2020.

PALMER, K. J., DYE, W. B., BLACK, D. Sugar Crystallization, X-Ray Diffractometer and Microscopic Investigation of Crystallization of Amorphous Sucrose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.4, n.1, p. 77–81, 1956.

PAINE, F. A.; PAINE, H. Y. **A handbook of food packaging**. Springer Verlag, Germany, 2012.

PELEG, M.; CORRADINI, M. G. Microbial Growth Curves: What the models tell us and what they cannot. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.51, n.10, p.917–945, 2011.

PELEG, M., NORMAND, M. D.; CORRADINI, M. G. The Arrhenius Equation Revisited. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.52, n.9, p.830–851, 2012.

PELEG, M.; KIM, A. D.; NORMAND, M. D. Predicting anthocyanins' isothermal and non-isothermal degradation with the endpoints method. **Food Chemistry**, v.187, p.537–544, 2015.

PELEG, M.; NORMAND, M. D.; CORRADINI, M. G. A New Look at Kinetics in Relation to Food Storage. **Annual Review of Food Science and Technology**, v.8, n.1, p.135–153, 2017.

PELEG, M. Modeling Degradation Kinetics in Dry Foods Storage under Varying Temperature and Moisture Content—Theoretical Evaluation. **Food Eng Rev** v.11, p.1–13, 2019.

PEREIRA, E.; SILVA, R. G. B.; SPAGNOL, W. A.; SILVEIRA JUNIOR, V. Water loss in table grapes: model development and validation under dynamic storage conditions. **Food Science and Technology**, v.38, n.3, p.473-479, 2018.

POYATOS-RACIONERO, E., ROS-LIS, J. V., VIVANCOS, J.-L., & MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.. Recent advances on intelligent packaging as tools to reduce food waste. **Journal of Cleaner Production**, v.172, p. 3398–3409, 2018.

PRABHAKAR, P. K.; SRIVASTAV, P. P.; PATHAK, S. S. Kinetics of Total Volatile Basic Nitrogen and Trimethylamine Formation in Stored Rohu (*Labeo rohita*) Fish. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.28, n.5, p.452–464, 2019.

PUSHPADASS, H. A.; EMERALD, F. M. E.; RAO, K. J.; NATH, B. S.; CHATURVEDI, B. Prediction of shelf life of gulabjamun mix using simulation and mathematical modeling – based on moisture gain. **Journal of Food Processing and Preservation** v. 38, p. 1517–1526, 2014.

QUEVEDO, R.; DÍAZ, O.; VALENCIA, E.; PEDRESCHI, F., BASTIAS; J. M.; SICHE, R. Differences between the order model and the weibull model in the modeling of the enzymatic browning. **Food and Bioprocess Technology**, v.9, n.11, p.1961–1967, 2016.

RAIMUNDO, L. M. B., BATALHA, M. O., & TORKOMIAN, A. L. V. Technological dynamics of the Brazilian food and beverage industry (2000-2011). **Gestão & Produção**, v.24, n. 2, p.423-436, 2017.

RAAK, N., SYMMANK, C., ZAHN, S., ASCHEMANN-WITZEL, J., & ROHM, H. Processing- and product-related causes for food waste and implications for the food supply chain. **Waste Management**, v.61, p.461–472, 2017.

REINHEIMER, M. A.; MUSSATI, S.; SCENNA, N. J. Influence of product composition and operating conditions on the unsteady behavior of hard candy cooling process. **Journal of Food Engineering**, v,101, n.4, p.409–416, 2010.

REINHEIMER, M. A., MUSSATI, S. F., & SCENNA, N. J. Hard candy cooling: Optimization of operating policies considering product quality. **Journal of Food Engineering**, v.118, n.1, p.141–149, 2013.

RODRÍGUEZ-BERNAL, J. M.; FLORES-ANDRADE, E.; LIZARAZO-MORALES, C.; BONILLA, E.; PASCUAL-PINEDA, L. A.; GUTIERREZ-LOPEZ, G.; QUINTANILLA-CARVAJAL, M. X. Moisture adsorption isotherms of the borojo fruit (*Borojoa patinoi. Cuatrecasas*) and gum Arabic powders. **Food and Bioproducts Processing**, v.94, p.187–198, 2015.

RODUIT, B., LUYET, C. A., HARTMANN, M., FOLLY, P., SARBACH, A., DEJEAIFVE, A., DOBSON, R., SCHROETER, N., VORLET, O., DABROS, M., BALTENSBERGER, R. Continuous Monitoring of Shelf Lives of Materials by Application of Data Loggers with Implemented Kinetic Parameters. **Molecules**, v.24, n.12, p. 1-25, 2019.

ROOS, Y.; DRUSCH, S. **Phase Transitions in Foods**, second edition. Academic Press. San Diego, CA, 2016.

RUIZ-CABRERA, M. A., & SCHMIDT, S. J. Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures. **Journal of Food Engineering**, v.146, p. 36–43, 2015.

SANTOS, P. F.; SIMON, A. T. An evaluation of the competences and abilities of the production engineer in the industrial environment. **Gest. Prod.**, v. 25, n. 2, p. 233-250, 2018.

SCIORTINO, R.; MICALE, R.; ENEA, M.; LA SCALIA, G. A webGIS-based system for real time shelf life prediction. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 127, p.451–459, 2016

SETH, D., DASH, K. K., MISHRA, H. N., & DEKA, S. C. Thermodynamics of sorption isotherms and storage stability of spray dried sweetened yoghurt powder. **Journal of Food Science and Technology**. v.55, n.10, p.4139-4147, 2018.

SHARMA G.; TEWARI P.C. Conceptual Analysis of Reliability Aspect for Various Process Industries: A Critical Review. In: Shanker K.; Shankar R.; Sindhvani R. **Advances in Industrial and Production Engineering**. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore, 2019.

SHOKRI, A.; OGLETHORPE, D.; NABHANI, F. Evaluating Six Sigma methodology to improve logistical measures of food distribution SMEs, **Journal of Manufacturing Technology Management**, v. 25, n. 7, p. 998-1027, 2014.

SOHAIL, M.; SUN, D.-W.; ZHU, Z. Recent developments in intelligent packaging for enhancing food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.58, n.15, p. 1–13, 2018.

SONG, Y.; HU, Q.; WU, Y.; PEI, F.; KIMATU, B. M.; SU, A.; YANG, W. Storage time assessment and shelf-life prediction models for postharvest *Agaricus bisporus*. **LWT**, v. 101, p. 360-365, 2019.

SMIDOVA, I.; COPIKOVA, J.; MARYSKA, M.; COIMBRA, M. A. Crystals in hard candies. **Czech. J. Food Sci.** v.21, n.5, p.185–191, 2004.

SPADA, J. C.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.89, n.4, p.1166–1173, 2012

SPANEMBERG, F. E. M.; KORZENOWSKI, A. L.; SELLITTO, M. A. Effects of Sugar Composition on Shelf Life of Hard Candy: Optimization Study Using D-optimal Mixture Design of Experiments. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, out. 2019.

STATISTA. **Consumer Market Outlook - Sugar Confectionery - worldwide** Disponível em:< <https://www.statista.com/outlook/40100200/100/sugar-confectionery/worldwide>> acesso em: 16 abr. 2020a.

STATISTA. **Consumer Market Outlook - Sugar Confectionery - Brazil** Disponível em:< <https://www.statista.com/outlook/40100200/115/sugar-confectionery/brazil>> acesso em: 16 abr. 2020b.

TAN, J.; KERR W. L. Determination of glass transitions in boiled candies by capacitance based thermal analysis (CTA) and genetic algorithm (GA). **Journal of Food Engineering**, v.193, p. 68-75, 2017.

TANNER, D. Applications for RFID Technologies in the Food Supply Chain. **Reference Module in Food Science**, 2016. doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.03164-4

TGMACHINE, **Hard candy machinery.** Disponível em: <http://www.tgmachine.com/tgmachine-en-products-range/confectionery-machines/hard-candy-machines> . Acesso em 25 abr 2020

TORRICO, D. D.; NGUYEN, P.-T.; LI, T.; MENA, B.; GONZALEZ VIEJO, C.; FUENTES, S.; DUNSHEA, F. R. Sensory acceptability, quality and purchase intent of potato chips with reduced salt (NaCl) concentrations. **LWT**, v,102, p.347–355, 2019.

TURAN, D. Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods. **Food Engineering Reviews**, <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09205-z>, 2019.

VAN BOEKEL, M. A. J. S. Kinetic Modeling of Food Quality: A Critical Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.7, n.1, p.144–158, 2008.

VANDERROOST, M.; RAGAERT, P.; DEVLIEGHERE, F.; DE MEULENAER, B. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science & Technology**, v.39, n.1, p.47–62, 2014.

VITSAB. TTI Label, 2018. disponível em: <http://vitsab.com/en/tti-label/>. Acesso em: 27 mar. 2020.

WANG, J.; YUE, H. Food safety pre-warning system based on data mining for a sustainable food supply chain. **Food Control**, v.73, p.223–229, 2017.

WANG, L.; LIU, T.; SIDEN, J.; WANG, G. Design of Chipless RFID Tag by Using Miniaturized Open-Loop Resonators. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 66, n. 2, p. 618–626, 2018.

WANG, R.; HARTEL, R. W. Effects of moisture content and saccharide distribution on the stickiness of syrups. **Journal of Food Engineering**, v. 284, n. 110067, 2020.

WILSON, N. L. W.; RICKARD, B. J.; SAPUTO, R.; HO, S. T. Food waste: The role of date labels, package size, and product category. **Food Quality and Preference**, v. 55, p. 35–44, 2017.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. **Standardization of Isotherm Measurements** (Cost-Project 90 and 90 BIS). *Properties of Water in Foods*, p. 661–679, 1985.

XIAO, M.; DAI, S.; WANG, L.; NI, X.; YAN, W.; FANG, Y.; ... JIANG, F. Carboxymethyl modification of konjac glucomannan affects water binding properties. **Carbohydrate Polymers**, v.130, p.1–8, 2015.

XIE, M. Z.; WANG, L. F.; DONG, L.; DENG, W. J.; HUANG, Q. A. Low Cost Paper-based LC Wireless Humidity Sensors and Distance-Insensitive Readout System. **IEEE Sensors Journal**, doi:10.1109/jsen.2019.2901004, 2019.

YANG, X.-H., DENG, L.-Z., MUJUMDAR, A. S., XIAO, H.-W., ZHANG, Q., & KAN, Z. Evolution and modeling of colour changes of red pepper (*Capsicum annuum* L.) during hot air drying. **Journal of Food Engineering**, v.231, p.101–108, 2018.

YU, X.; KAPPES, S.M.; BELLO-PEREZ, L.A.; SCHMIDT S.J. Investigating the Moisture Sorption Behavior of Amorphous Sucrose Using a Dynamic Humidity Generating Instrument. **Journal of food Science**, v. 73, n. 1, 2008.

ZHANG, L.; SUN, D.; ZHANG, Z. Methods for measuring water activity (aw) of foods and its applications to moisture sorption isotherm studies. **Critical reviews in food science and nutrition**, v.57, n.5, p.1052-1058, 2017.

ZHANG, H., ZHAO, Z., ZOU, G., WANG, W., LIU, L., ZHANG, G., ZHOU, Y. Failure analysis and reliability evaluation of silver-sintered die attachment for high-temperature applications, **Microelectronics Reliability**, v.94, p.46-55, 2019.

APENDICEA A – CÓDIGO DE MATLAB PARA A DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL EM TESTES ACELERADOS ESTÁTICOS

```
#####
%#
%# Aplicação do modelo geral em testes acelerados a 20°C e 75.5% UR
%#
#####

close all;          % fechar janelas de figuras
clear all;         % Limpa todas as variáveis da memória
clc;               % Limpa tela "Command Window"

#####
% Dados teste de teor de umidade em função do tempo a 20°C e 75.5% UR#
#####

% Dados de tempo (dias)
t_obs = [0.000000000 1.041666667 2.084722222 3.013888889 3.704861111 5.040972222
6.022916667 7.048611111 8.034027778 8.902777778 9.836805556 11.722222222 12.722222164
14.030555556 15.040972222 16.034722222 16.993750000 19.163194444 20.083333333
20.892361111 21.965277778 23.062500000 23.990972222 26.059027778 27.059027778
28.043055556 29.003472222 29.902777778 30.851388889 32.000000000 33.059722222
33.972222164 35.063194444 36.059027778 36.819444444 37.965277778 39.063472222];

% Dados de teor de umidade observados de 10 amostras(g/g base úmida)
U_obs1= [0.030100000 0.031407524 0.032401621 0.033447772 0.034275392 0.035217529
0.036199772 0.037129476 0.038015965 0.038659705 0.039324836 0.040471140 0.041196977
0.041808307 0.042402147 0.042930626 0.043473976 0.044541314 0.045049511 0.045271528
0.045667504 0.046236626 0.046615332 0.047512494 0.047936356 0.048453446 0.049047572
0.049500044 0.049951704 0.050309341 0.050697501 0.051177987 0.051502956 0.052043636
0.052521551 0.053044669 0.053704695];
U_obs2= [0.030100000 0.031023241 0.031776432 0.032684161 0.033436494 0.034118455
0.034989652 0.035745156 0.036597337 0.037009367 0.037723683 0.038967190 0.039607042
0.040261240 0.040993236 0.041358450 0.041913213 0.043003372 0.043444429 0.043727564
0.044151676 0.044716061 0.045154163 0.046012524 0.046479499 0.047085282 0.047627701
0.047983514 0.048431436 0.048801529 0.049094134 0.049478624 0.049985253 0.050322440
0.050613283 0.050964907 0.051651443];
U_obs3= [0.030100000 0.031335704 0.032243367 0.033145912 0.033984951 0.034724603
0.035607243 0.036517554 0.037364216 0.037757574 0.038545294 0.039602145 0.040467505
0.040965426 0.041512022 0.042057453 0.042519331 0.043506263 0.043834393 0.044112971
0.044505739 0.044946879 0.045338362 0.046038261 0.046509197 0.046898277 0.047319105
0.047593884 0.047981299 0.048319800 0.048577401 0.048834740 0.049284451 0.049637232
0.050117503 0.050181470 0.050820244];
U_obs4= [0.030100000 0.031049184 0.031833424 0.032763736 0.033431657 0.034157242
0.035052294 0.035909583 0.036783379 0.037201571 0.037985349 0.039034788 0.039757318
0.040409288 0.040888628 0.041452415 0.041980903 0.043068528 0.043407461 0.043729031
0.044050196 0.044522753 0.044927104 0.045633173 0.046035761 0.046487909 0.046889142
0.047172964 0.047556452 0.047972628 0.048255236 0.048487735 0.049001793 0.049382514
0.049630501 0.049927762 0.050554163];
U_obs5= [0.030100000 0.031395883 0.032330536 0.033362141 0.034064435 0.034772595
0.035562708 0.036313933 0.037098512 0.037451973 0.038127626 0.039243297 0.039812297
0.040331423 0.040752441 0.041156613 0.041705266 0.042542110 0.043376219 0.043648317
0.044239528 0.044319317 0.044430978 0.045084011 0.045433728 0.045767100 0.046195078
0.046400884 0.046780395 0.047112000 0.047380125 0.047663712 0.048072776 0.048528260
0.048669450 0.049123858 0.049858576];
U_obs6= [0.030100000 0.030809942 0.031455880 0.032228116 0.032837455 0.033521627
0.034187888 0.034965150 0.035723168 0.036067622 0.036736518 0.037602425 0.038200298
0.038694629 0.039154015 0.039578642 0.039934786 0.040865207 0.041118373 0.041421842
0.041724951 0.042178942 0.042548265 0.043368931 0.043753232 0.044136954 0.044669867
0.044969140 0.045351032 0.045782046 0.046013827 0.046394151 0.046872877 0.047334237
0.047630382 0.048073950 0.048827867];
U_obs7= [0.030100000 0.030993449 0.031794261 0.032647059 0.033387700 0.034066111
0.034799311 0.035509515 0.036317918 0.036661036 0.037345681 0.038323221 0.038946666
0.039417460 0.039870623 0.040322988 0.040707706 0.041558722 0.041974854 0.042224209
0.042622670 0.042987381 0.043351571 0.044177343 0.044572764 0.045016879 0.045476623
0.045771734 0.046131959 0.046475334 0.046703992 0.047013983 0.047486396 0.047827939
0.047974172 0.048379934 0.048963086];
U_obs8= [0.030100000 0.031279779 0.032196296 0.033131066 0.033802663 0.034579434
0.035444779 0.036322392 0.037217247 0.037602380 0.038371691 0.039388225 0.040230922
0.040779764 0.041293237 0.041856870 0.042334131 0.043404715 0.043862164 0.044166674
0.044487707 0.044993776 0.045414731 0.046355144 0.046790581 0.047375565 0.047959198
```

```

0.048225554 0.048674392 0.049089272 0.049453801 0.049834337 0.050395816 0.050873735
0.051169918 0.051613537 0.052432986];
U_obs9= [0.030100000 0.030864934 0.031547707 0.032349587 0.032946508 0.033508461
0.034158551 0.034864969 0.035489593 0.035886816 0.036437372 0.037301577 0.037773785
0.038180167 0.038553473 0.039023391 0.039314634 0.040105790 0.040395807 0.040637237
0.040974858 0.041392248 0.041728875 0.042528587 0.042879668 0.043389470 0.043802935
0.044072914 0.044453575 0.044849491 0.045149976 0.045529027 0.045923271 0.046364098
0.046631369 0.047023903 0.047775864];
U_obs10=[0.030100000 0.030840360 0.031420474 0.032240450 0.032832745 0.033333942
0.033997802 0.034722271 0.035392666 0.035701955 0.036401950 0.037282696 0.037862848
0.038203504 0.038662676 0.039070141 0.039460024 0.040102883 0.040339320 0.040609267
0.040979981 0.041316528 0.041585447 0.042290017 0.042608114 0.043059464 0.043426642
0.043643362 0.043943132 0.044259173 0.044508402 0.044757387 0.045138691 0.045420156
0.045535963 0.045816989 0.046411075];

%Concatena valores de U_obs para cálculo de um vetor média U_obs
Uconcatenado=[U_obs1; U_obs2; U_obs3; U_obs4; U_obs5; U_obs6; U_obs7; U_obs8; U_obs9;
U_obs10];

% Vetor das médias dos valores observados
U_obs= mean(Uconcatenado);

% Vetor dos desvios padrões dos valores observados
S_Uobs=std(Uconcatenado);

#####
%# Calcula a TVPA em função de T e UR - Equação obtida pelo #
%# planejamento experimental no software Design Expert #
#####

T=20; % Temperatura do ambiente de estocagem [°C]
URE=75.5; % Umidade Relativa do Ambiente de Estocagem [%]

% Taxa de permeabilidade ao vapor d'água [g/m^2.dia]
TPVA=10^(-2.61102-0.036723*T+0.074509*URE-0.000243*T*URE+0.001374*T^2-0.000283*URE^2);

#####
%# Constantes fora da integral na lei de Fick #
#####

Mt=6.1248; % Massa do Produto [g]
A=0.00156987; % Área [m^2]

%Calcula um valor constante (cte), que representa as constantes fora da integral
cte=(Mt*URE/100)/(TPVA*A);

#####
%# Constantes do modelo cúbico da isoterma U(aw) a 20°C #
#####
% Equação obtida pelo planejamento experimental no software Design Expert
%U(aw)=0.755057*aw^3-0.769575*aw^2+0.272002*aw-0.002786

a=0.755057;
b=-0.769575;
c=0.272002;
d=-0.002786;

#####
%# Cálculo da vida útil estimada pelo modelo #
#####

Uo=3.01/100; % teor de umidade inicial [g/g base úmida]
Uc=5.01/100; % teor de umidade crítico [g/g base úmida]
nv=100; % número de intervalos para integração numérica

U=linspace(Uo, Uc, nv); %cria um vetor com valores de U

% Função cúbica inversa aw(U) obtida pelo comando "finverse(x)"
aw=((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + (((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + (b*c)/(6*a^2)).^2 + (-
b^2/(9*a^2) + c/(3*a)).^3).^1/2 + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - (- b^2/(9*a^2) + c/(3*a))./(U -
d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + ((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + (b*c)/(6*a^2)).^2 + (c/(3*a) -
b^2/(9*a^2)).^3).^1/2 + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - b/(3*a);
t=cte*1./(URE/100-aw); % Função de integração

```

```

Vu_pred = trapz(U,t); % Integra a expressão t entre Uo e Uc em nv intervalos e calcula a vida
útil prevista pelo modelo
Vu_exp=39.06; % Vida útil obtida experimentalmente a 20°C e 75,3%UR
Erro=((Vu_exp-Vu_pred)/Vu_exp)*100; % Erro na determinação da vida útil

```

```

#####
%# Entra com valores de teor de umidade (Ui's)e calcula o tempo (t)#
%# Objetivo: fazer o gráfico txUi #
#####

% Delimita valores de Uo a Uc para construção do gráfico
Uo=3.01/100; %[g/g base úmida}
Uf=5.1/100; %[g/g base úmida}
Up=0.01/100; % Passos para a criação do vetor Ui
n=100; % número de intervalos para integração numérica
Ui=[Uo:Up:Uf]; % Cria um vetor com valores de Ui com Up passos

% O valor de variável recebe o conteúdo de cada coluna do vetor Ui sequencialmente e, para
cada conteúdo que receba,
% executa o corpo do FOR
for j = 1:length(Ui)
    U = linspace(Uo, Ui(j), n);
    % Função cúbica inversa aw(U)
    aw=((U - d)/(2*a) - b^3/(27*a^3) + (((U - d)/(2*a) - b^3/(27*a^3) +
(b*c)/(6*a^2)).^2 + (- b^2/(9*a^2) + c/(3*a)).^3).^(1/2) + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - (-
b^2/(9*a^2) + c/(3*a))./((U - d)/(2*a) - b^3/(27*a^3) + (((U - d)/(2*a) - b^3/(27*a^3) +
(b*c)/(6*a^2)).^2 + (c/(3*a) - b^2/(9*a^2)).^3).^(1/2) + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - b/(3*a);
    t1=cte*(1./(URE/100-aw)); % Função de integração
    t(j) = trapz(U,t1); % Cria um vetor com valores de t(Ui)

end

#####
%# Plota txUi #
#####

hold on
plot(t,100*Ui),'x';

#####
%# Fazer o gráfico da isoterma U x aw #
#####

figure (2)% Isoterma de sorção U(aw) a 20°C
hold on
plot(100*aw,100*U);
grid on
title('Isoterma de sorção U(aw) a 20°C')
xlabel('Atividade de água - aw (%)')
ylabel('Teor de Umidade - U (%)')

#####
%# Fazer o gráfico da inversa da isoterma aw x U #
#####

figure (3)% Isoterma de sorção inversa aw(U) a 20°C
hold on
plot(100*U,100*aw);
grid on
title('Isoterma de sorção inversa aw(U) a 20°C')
xlabel('Teor de Umidade - U (%)')
ylabel('Atividade de água - aw (%)')

#####
%# Cálculo do coeficiente de determinação R^2 e R^2 ajustado #
%# Entra com valores de tempo experimental (t_Obs) e calcula #
%# valores de (U_pred) pelo modelo. #
#####

Up=0.0001; % [h] Período ou passo de integração numérica.
Umin=3.01/100; % Teor de umidade mínimo [g de água / g de produto]
Umax=5.01/100; % Teor de umidade máxima [g de água / g de produto]

```

```

U =[Umin:Up:Umax];% Vetor de teor de umidade      [g de água / g produto]

% Equação cúbica inversa da isoterma aw(U)
aw=((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + ((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + (b*c)/(6*a^2)).^2 + (-
b^2/(9*a^2) + c/(3*a)).^3).^^(1/2) + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - (- b^2/(9*a^2) + c/(3*a))./(U -
d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + ((U - d)./(2*a) - b^3/(27*a^3) + (b*c)/(6*a^2)).^2 + (c/(3*a) -
b^2/(9*a^2)).^3).^^(1/2) + (b*c)/(6*a^2)).^(1/3) - b/(3*a);

k=1./(URE/100-aw); % Função de Integração

t= 39.06;          % Tempo de vida [dias]
ti=t_obs;         % vetor de dados de tempos experimentais
length(ti);
length(U);

#####
%#          Cálculo da integral pelo Método dos Trapézios          #
%#          Utilizando método iterativo com o Comando FOR          #
#####

Uo=3.01/100; % Teor de umidade inicial [g/g base úmida]

for j=1:length(ti)
    ti(j);
end

for j=1:length(ti)
    AR=ti(j)/((Mt*URE/100)/(TPVA*A));          % área referência
    Atotal=0;                                  % área inicial = 0

    for i=1:(Umax-Umin)/Up
        disp(i);
        BM=k(i+1);          % Base Maior do trapézio
        Bm=k(i);            % Base menor do trapézio
        h=U(i+1)-U(i);      % Altura do trapézio
        Alocal=(BM+Bm)*h/2; % Área do trapézio
        if (U(i)<Umax)       % limita o cálculo a valores menores que o valor final
            if (U(i)>=Uo)    % limita o cálculo a valores maiores que o valor inicial
                Atotal=Atotal+Alocal; % Incremento da área de cada trapézio em na Área total
                Uc(j)=U(i);
            end
        end
        if (Atotal>=AR), % Encontra o valor de U(i) quando a área calculada for igual a área de
referência

            Uc(j)=U(i); % Cria um vetor Uc(j) com valores calculados de teor de umidade
            break
        end
    end
end
U_pred=Uc;

#####
%# Resumo dos resultados da vida útil experimental e previstos    #
%# pelo modelo                                                    #
#####

TPVA
Vu_pred
Vu_exp
Erro

#####
%#          Cálculo R^2 e R^2 ajustado          #
#####

SSres=sum( (U_obs-U_pred).^2 ); % soma dos quadrados dos resíduos
SStot=sum( (U_obs-mean(U_obs)).^2 ); % soma total dos quadrados
r2=1-SSres/SStot; % coeficiente de determinação
nparam=4;
r2_adj = 1 - SSres/SStot * (length(U_obs)-1)/(length(U_obs)-nparam); % coeficiente de
determinação ajustado

Errorelativo=mean((U_obs-U_pred)./U_obs).*100)

```

```
#####
%#          Plota txUi com desvio padrão          #
#####

figure(1); %Criando uma janela gráfica
errorbar(t_obs,100*U_obs, S_Uobs*100, ':ro') % barra com y+e, y-e, onde e=desvio padrão,
S_Uobs
grid off
% Inseere o valor de R^2 no gráfico
texto1= strcat ('R^2= ', num2str(r2,4));
texto2= strcat ('R^2ajustado= ', num2str(r2_adj,4));
text (5.2,4.9,texto1);
text (5.2,4.7,texto2);
title('Teor de umidade em função do tempo a 20°C e 75.5% UR')
axis ([0 40 3 5.5])% delimita valores dos eixos
xlabel('Tempo (dias)')
ylabel('Teor de Umidade-U (% g/g base úmida)')
legend('Teor de umidade previsto pelo modelo','Teor de umidade experimental e desvio
padrão','location','Southeast')
legend('boxoff')
hold off
```


APENDICEA B – CÓDIGO DE MATLAB PARA A DETERMINAÇÃO DA DEGRADAÇÃO EM TESTE DINÂMICO

```

#####
%#                               TESTE DINÂMICO                               #
#####
close all;                        % fechar janelas de figuras
clear all;                        % Limpa todas as variáveis da memória
clc;                              % Limpa tela "Command Window"
format long
%Objetivo: calcular o teor de umidade a cada intervalo de T e URE obtidos
%pelo datalogger.

#####
%#                               Dados das pesagens das balas                               #
#####
%oBS.:(duas vezes por semana) - Média de 80 unidades - 41 dias - experimental/observado
% Dados de tempo em dias (d)
t_obsp = [0.0000000000000000    2.97152777777956    6.96875000000000    9.95833333333576
13.97847222222480    16.97430555555910    20.97986111111090    23.97083333333280
27.96666666666720    31.03749999999850    33.96875000000000    38.0027777777960
40.97569444444530];
length(t_obsp);
% Dados do teor de umidade
Obs_1 = [ 0.03010000000000    0.03101924788357    0.03143933973474    0.03176582609673
0.03199889591424    0.03224738007380    0.03254228937112    0.03282151137621
0.03319355676299    0.03351886175735    0.03381299674841    0.03421520726260
0.03501862451807    ];
Obs_2 = [ 0.03010000000000    0.03090458205241    0.03139298975776    0.03162913937424
0.03189663644340    0.03208536894434    0.03250974813660    0.03265112518266
0.03298084432975    0.03327896803505    0.03356123150792    0.03385899751893
0.03454785694609    ];
Obs_3 = [ 0.03010000000000    0.03110936449714    0.03157197619494    0.03185263211729
0.03216611394196    0.03242994122157    0.03280894104023    0.03297363097671
0.03345091478462    0.03381267799724    0.03412489200313    0.03450256541031
0.03535534795237    ];
Obs_4 = [ 0.03010000000000    0.03099390308673    0.03140242805615    0.03170481713313
0.03202212252668    0.03218824713316    0.03255050297104    0.03270136287795
0.03321393482225    0.03359047952888    0.03371091189482    0.03416226606047
0.03465826888062    ];
Obs_5 = [ 0.03010000000000    0.03086494558073    0.03137423931893    0.03161172658973
0.03189994747715    0.03213717706364    0.03237429041403    0.03266205762469
0.03305111740636    0.03335538074261    0.03360878729093    0.03394645608763
0.03441879616533    ];
Obs_6 = [ 0.03010000000000    0.03097845459873    0.03137409997870    0.03171787691652
0.03195837561651    0.03218158888948    0.03242185732272    0.03255910001596
0.03303914299385    0.03343310777298    0.03362141225227    0.03411749982298
0.03478384956926    ];
Obs_7 = [ 0.03010000000000    0.03124658752227    0.03164967046135    0.03193968253968
0.03211682664316    0.03237437509355    0.03276044087577    0.03282475522383
0.03325865346271    0.03362796352584    0.03394887342886    0.03422147931744
0.03494234105724    ];
Obs_8 = [ 0.03010000000000    0.03107708154939    0.03149987245112    0.03182484523110
0.03210090067425    0.03232812227514    0.03262010762061    0.03281466664432
0.03317115500603    0.03357593656323    0.03386716947649    0.03422288253309
0.03493352342091    ];
Obs_9 = [ 0.03010000000000    0.03072739782417    0.03122113986795    0.03154369932234
0.03179021754029    0.03194185868948    0.03228287766405    0.03241543127740
0.03283179204319    0.03315328001877    0.03349344617971    0.03372009067282
0.03434281529508    ];
Obs_10 = [ 0.03010000000000    0.03081977736549    0.03117926557864    0.03152216473126
0.03176694412617    0.03197898620306    0.03225613190070    0.03238649850133
0.03276110690299    0.03302153302482    0.03328181894652    0.03362323164374
0.03425664442614    ];
Obs_11 = [ 0.03010000000000    0.03115870054410    0.03150024845138    0.03187404853000
0.03211767577634    0.03236118043675    0.03270188119310    0.03292888177414
0.03328538179259    0.03367399125672    0.03388435762610    0.03419165146062
0.03495096015523    ];
Obs_12 = [ 0.03010000000000    0.03113829566695    0.03153325236947    0.03187857543085
0.03209222346710    0.03230577722713    0.03263413752736    0.03276541926072

```

0.03314265583667 0.03358512347667 0.03386350650671 0.03414172920231
0.03484475421491];
Obs_13 = [0.03010000000000 0.03113537205651 0.03156105950289 0.03188007968752
0.03209264306886 0.03227476597413 0.03268429202846 0.03280556652562
0.03326007518797 0.03360824264441 0.03385029822007 0.03437937228150
0.03499840825580];
Obs_14 = [0.03010000000000 0.03105655604320 0.03150230345847 0.03182044345898
0.03210659080833 0.03231314761311 0.03277361063254 0.03290055780683
0.03336046210357 0.03374074189424 0.03405741323370 0.03453203125000
0.03530623844203];
Obs_15 = [0.03010000000000 0.03104690904831 0.03148186661983 0.03182199590284
0.03204861606882 0.03223738518244 0.03253926266742 0.03270898600444
0.03316129057398 0.03342493961823 0.03372607679726 0.03404582952134
0.03474103092784];
Obs_16 = [0.03010000000000 0.03099852891849 0.03146263230998 0.03180269235066
0.03201896989134 0.03226602593756 0.03259009567852 0.03272891627736
0.03316054791464 0.03351481440178 0.03374571792626 0.03428406399236
0.03486787521079];
Obs_17 = [0.03010000000000 0.03096603737483 0.03136760065028 0.03172255237792
0.03196932192861 0.03224678736923 0.03252409379627 0.03266268742240
0.03304746145646 0.03344730187509 0.03372392082041 0.03424599151425
0.03487479752263];
Obs_18 = [0.03010000000000 0.03099683260201 0.03145276512796 0.03177816862370
0.03202207779121 0.03224961550086 0.03252576751993 0.03268813627591
0.03312625981346 0.03346674827696 0.03370980753755 0.03413082079298
0.03487479236437];
Obs_19 = [0.03010000000000 0.03090167417588 0.03134124574761 0.03163929942185
0.03187447542258 0.03210953722139 0.03246974369762 0.03259497006957
0.03298609363629 0.03334564809726 0.03353313560692 0.03390789252593
0.03464095025912];
Obs_20 = [0.03010000000000 0.03082818804811 0.03124601456218 0.03155528348870
0.03180255649177 0.03200337284809 0.03221954347514 0.03237389196345
0.03282122429460 0.03309867087397 0.03336055763562 0.03374542761586
0.03442205493841];
Obs_21 = [0.03010000000000 0.03093920560290 0.03133455343592 0.03165059952038
0.03195065233700 0.03218740482285 0.03262903309920 0.03269208995356
0.03310175921552 0.03341665336829 0.03365268941491 0.03410869904808
0.03473697211155];
Obs_22 = [0.03010000000000 0.03085058766626 0.03127228292400 0.03155320927985
0.03180278484683 0.03206781797981 0.03244173547733 0.03251959859654
0.03292428488690 0.03321980314264 0.03342189580318 0.03387241357142
0.03444660273709];
Obs_23 = [0.03010000000000 0.03080745080390 0.03115327417428 0.03151387032241
0.03175411866851 0.03190421336558 0.03221926080893 0.03236921134180
0.03268395625842 0.03296854908640 0.03325297450425 0.03350731862078
0.03403054709131];
Obs_24 = [0.03010000000000 0.03087550639659 0.03128860294118 0.03156380504261
0.03180447864522 0.03201067511447 0.03231980519481 0.03252578224777
0.03288603117187 0.03317746481370 0.03352010312932 0.03389672488309
0.03440982721382];
Obs_25 = [0.03010000000000 0.03086541714560 0.03126428583678 0.03159642569386
0.03186197364136 0.03204445339273 0.03235948371846 0.03244235235681
0.03288959784972 0.03320407838439 0.03346874550867 0.03376632286535
0.03455896739130];
Obs_26 = [0.03010000000000 0.03088121927072 0.03123885767005 0.03156375450658
0.03175858802622 0.03198579474028 0.03227776102146 0.03237504398090
0.03281257536174 0.03308785514574 0.03333061897429 0.03381578110884
0.03439733322187];
Obs_27 = [0.03010000000000 0.03100974510030 0.03131261433178 0.03166306857425
0.03180636314310 0.03199735661094 0.03228370556624 0.03242681652371
0.03284001051179 0.03312586121966 0.03333220389067 0.03372876928126
0.03431508929596];
Obs_28 = [0.03010000000000 0.03095540101057 0.03134695575514 0.03172041749284
0.03191592540245 0.03211135437695 0.03244872773304 0.03259070932003
0.03301640417301 0.03342401033649 0.03370735983877 0.03414976101090
0.03478610750169];
Obs_29 = [0.03010000000000 0.03091272530109 0.03127880300890 0.03167639999343
0.03183534741715 0.03212132132132 0.03237537855795 0.03254996555457
0.03291480758825 0.03324768398623 0.03346947430519 0.03394439676352
0.03457690116869];
Obs_30 = [0.03010000000000 0.03099511033471 0.03144204622202 0.03176103380704
0.03203200809957 0.03228690421330 0.03255758428353 0.03266899677547
0.03303488578618 0.03336871670941 0.03363879201249 0.03397220615779
0.03451153201970];

```
Obs_31 = [ 0.03010000000000 0.03104596108166 0.03147256474362 0.03179227105536
0.03205092637699 0.03227903692066 0.03264379024406 0.03271974591310
0.03319040495997 0.03353930773697 0.03384249682368 0.03423635836247
0.03484167254266 ];
Obs_32 = [ 0.03010000000000 0.03106361282126 0.03153681871459 0.03186778792169
0.03210405603280 0.03227724603497 0.03260770944452 0.03271781376518
0.03323653958658 0.03361344541910 0.03384886236297 0.03435070203061
0.03511813448813 ];
Obs_33 = [ 0.03010000000000 0.03096489275307 0.03133508905974 0.03168959520097
0.03192065509616 0.03216699747125 0.03244398282852 0.03255165654510
0.03284379301028 0.03324327291213 0.03347359200788 0.03381119490664
0.03445505505664 ];
Obs_34 = [ 0.03010000000000 0.03093133389397 0.03138561175501 0.03169865875927
0.03198022810617 0.03216785004765 0.03251163477840 0.03262096961674
0.03299564438563 0.03332324680982 0.03357269970808 0.03391548730351
0.03480248864405 ];
Obs_35 = [ 0.03010000000000 0.03088484102633 0.03132575617154 0.03166841289627
0.03188041226696 0.03214120717232 0.03246700328200 0.03254841804106
0.03297155401541 0.03339432001614 0.03362181017382 0.03407646940216
0.03457934335377 ];
Obs_36 = [ 0.03010000000000 0.03067360705389 0.03115977215326 0.03152407606360
0.03181878815000 0.03200938864629 0.03233843098667 0.03254613196916
0.03294397639907 0.03327238377808 0.03349695507666 0.03398029290945
0.03456655361988 ];
Obs_37 = [ 0.03010000000000 0.03082004454343 0.03118765460602 0.03149112221178
0.03173056764241 0.03196989470562 0.03230475390393 0.03244819408074
0.03283049340643 0.03308519182975 0.03337156725627 0.03373724464621
0.03446777003484 ];
Obs_38 = [ 0.03010000000000 0.03084183030950 0.03120370725983 0.03154810081584
0.03178903065304 0.03201264390279 0.03235646266960 0.03247674154311
0.03290606496273 0.03318063205338 0.03347218881379 0.03388349912229
0.03446558983537 ];
Obs_39 = [ 0.03010000000000 0.03101956996529 0.03139674553209 0.03175724750465
0.03203563346694 0.03228113523384 0.03247744700274 0.03269002822519
0.03301689391251 0.03339251646681 0.03368627844938 0.03404507848101
0.03461534789576 ];
Obs_40 = [ 0.03010000000000 0.03086043252426 0.03127183581505 0.03158806228374
0.03185669250224 0.03206201507390 0.03231460025443 0.03251972866763
0.03294548684682 0.03329212395725 0.03352832499878 0.03398465320742
0.03459765697457 ];
Obs_41 = [ 0.03010000000000 0.03089502833316 0.03122302937457 0.03158529862175
0.03191283265393 0.03217125569476 0.03255002668374 0.03261886228610
0.03313481723795 0.03346130413919 0.03373606950589 0.03411361690791
0.03473078575105 ];
Obs_42 = [ 0.03010000000000 0.03085292628595 0.03124529352227 0.03155569233883
0.03180060356745 0.03206170571380 0.03245309498939 0.03261608045280
0.03300702162053 0.03334883603494 0.03354405008330 0.03412921943589
0.03460009077766 ];
Obs_43 = [ 0.03010000000000 0.03090935248335 0.03132906066536 0.03159313491236
0.03185706521739 0.03204328236199 0.03230696739043 0.03243100475862
0.03288037378687 0.03315908261287 0.03348403994814 0.03379332010688
0.03439584745763 ];
Obs_44 = [ 0.03010000000000 0.03098552236859 0.03141189316037 0.03169593196592
0.03191673589054 0.03218471959878 0.03249980466207 0.03262578125000
0.03303497868740 0.03338095238095 0.03364812616860 0.03402506135318
0.03462127438400 ];
Obs_45 = [ 0.03010000000000 0.03100588418431 0.03143439685529 0.03170400674614
0.03197346658155 0.03230612174767 0.03252776487141 0.03267019612975
0.03306561856176 0.03344492007453 0.03368183244277 0.03412375826868
0.03462832166120 ];
Obs_46 = [ 0.03010000000000 0.03098365524781 0.03138478466047 0.03170544915829
0.03197784709581 0.03223408165966 0.03253818407343 0.03263417671280
0.03304992478966 0.03344934569248 0.03375268495730 0.03423125423057
0.03480491197386 ];
Obs_47 = [ 0.03010000000000 0.03105207589070 0.03142615095068 0.03167537390242
0.03195559646302 0.03218899140079 0.03242227382292 0.03251555530561
0.032935099949729 0.03323011624546 0.03346289708975 0.03386611844744
0.03443935375241 ];
Obs_48 = [ 0.03010000000000 0.03103035971223 0.03133474472588 0.03167094785555
0.03181496347953 0.03211885583070 0.03242255747126 0.03253439951122
0.03294958653132 0.03331657041975 0.03357169932700 0.03408155335004
0.03465449647400 ];
Obs_49 = [ 0.03010000000000 0.03103328060018 0.03134923942284 0.03177545712330
0.03191744635088 0.03221706466851 0.03246923101977 0.03254800605755
```

```
0.03298890932470    0.03339795981453    0.03363379310345    0.03405800315411
0.03488962962963    ];
Obs_50 = [ 0.03010000000000    0.03103974969721    0.03144640925893    0.03185272762476
0.03207137326386    0.03233673880790    0.03258636173094    0.03272671803717
0.03319427839453    0.03356800135294    0.03383254701791    0.03429903917340
0.03495137191199    ];
Obs_51 = [ 0.03010000000000    0.03087455678007    0.03132323312952    0.03163242311559
0.03189507945625    0.03212671675360    0.03245082280903    0.03260508274609
0.03302133898548    0.03337564519212    0.03363735686187    0.03400659099231
0.03448310101203    ];
Obs_52 = [ 0.03010000000000    0.03071047254769    0.03110139706713    0.03142953006064
0.03169499879081    0.03192911508704    0.03214752151352    0.03230346577726
0.03269310666946    0.03303573119093    0.03312913212164    0.03364251488335
0.03429512316697    ];
Obs_53 = [ 0.03010000000000    0.03131863744241    0.03170486633042    0.03212936253313
0.03238002629692    0.03263056025812    0.03301574389297    0.03313123917587
0.03361217270195    0.03397736231826    0.03416945654119    0.03453422517293
0.03535873766162    ];
Obs_54 = [ 0.03010000000000    0.03088826013514    0.03125876290302    0.03158272051213
0.03184481325819    0.03199891920285    0.03232238205108    0.03246094281987
0.03290714660560    0.03318389373778    0.03342975825294    0.03390576507594
0.03448861810561    ];
Obs_55 = [ 0.03010000000000    0.03078153117733    0.03118674994983    0.03152687195948
0.03176967007621    0.03202852058548    0.03235188915614    0.03243269754313
0.03288497520910    0.03332069983981    0.03353035318063    0.03398160549617
0.03456116823598    ];
Obs_56 = [ 0.03010000000000    0.03069420306653    0.03106320572024    0.03130370830024
0.03151204731574    0.03176834157556    0.03200849427872    0.03210452200655
0.03253641111240    0.03282412311861    0.03299986289603    0.03335115092470
0.03386165995511    ];
Obs_57 = [ 0.03010000000000    0.03071392343032    0.03112936566250    0.03138636576955
0.03166298268160    0.03189995717345    0.03219601223242    0.03239328169588
0.03270874561904    0.03312247998859    0.03333905677283    0.03369324593901
0.03434191907891    ];
Obs_58 = [ 0.03010000000000    0.03089163640604    0.03140792628109    0.03166586498452
0.03192366634497    0.03214912995741    0.03239058160228    0.03253539477185
0.03290527601855    0.03330700019939    0.03349970928301    0.03386885368405
0.03441402917697    ];
Obs_59 = [ 0.03010000000000    0.03090981902436    0.03135464332659    0.03165769856499
0.03196056423195    0.03222289460519    0.03250524527987    0.03264635884400
0.03306945265964    0.03353241667881    0.03383411096312    0.03439676996672
0.03491865255893    ];
Obs_60 = [ 0.03010000000000    0.03105101991609    0.03139355325952    0.03167362773289
0.03186025408348    0.03204680851064    0.03241970176086    0.03252840817899
0.03296298970064    0.03322665233918    0.03344367834523    0.03383098252925
0.03434174903481    ];
Obs_61 = [ 0.03010000000000    0.03131025312763    0.03171822820488    0.03203182142047
0.03231388169397    0.03253314828602    0.03286186192502    0.03290880278272
0.03339359163015    0.03373734057514    0.03408084511594    0.03462682655039
0.03517219110645    ];
Obs_62 = [ 0.03010000000000    0.03083176498916    0.03118946050900    0.03151582155633
0.03182643724242    0.03199719095719    0.03233851775869    0.03244707126717
0.03286554961074    0.03317530025942    0.03333010119124    0.03391789291772
0.03438143432922    ];
Obs_63 = [ 0.03010000000000    0.03101095933298    0.03142591659255    0.03184051860389
0.03199988641975    0.03225476582299    0.03270048195546    0.03276412217507
0.03311399375206    0.03346361230729    0.03371772158139    0.03424140020693
0.03487540168387    ];
Obs_64 = [ 0.03010000000000    0.03066505612304    0.03100377387793    0.03121065155368
0.03154898818416    0.03175563314711    0.03205605026373    0.03222495298292
0.03263757824764    0.03299365337673    0.03325585683297    0.03374242905262
0.03456474411048    ];
Obs_65 = [ 0.03010000000000    0.03107670491127    0.03162024451814    0.03192372171274
0.03216317464505    0.03232274413467    0.03262578125000    0.03280113705651
0.03310387466640    0.03356558265136    0.03382012938911    0.03439236957702
0.03496393232378    ];
Obs_66 = [ 0.03010000000000    0.03079585077125    0.03115994569950    0.03144110447252
0.03173862418513    0.03188731550839    0.03220106949135    0.03233311559846
0.03271254752203    0.03305872558710    0.03328937333879    0.03366805586307
0.03424374297872    ];
Obs_67 = [ 0.03010000000000    0.03108966181854    0.03140341795926    0.03171697096242
0.03198333144549    0.03220257712779    0.03240607349659    0.03256255094120
0.03301604946254    0.03331293872406    0.03360964573607    0.03409335583040
0.03470120697723    ];
```

```

Obs_68 = [ 0.03010000000000 0.03099325842697 0.03143116526629 0.03183628180890
0.03206299908004 0.03232197454892 0.03258081147500 0.03288800053480
0.03321114675221 0.03355021794679 0.03376000000000 0.03430823042521
0.03483974181497 ];
Obs_69 = [ 0.03010000000000 0.03062524929972 0.03098715885757 0.03125841373519
0.03152951679104 0.03174629000970 0.03205321934028 0.03223367512444
0.03259438491213 0.03295482590957 0.03326098964541 0.03367490273460
0.03421425700943 ];
Obs_70 = [ 0.03010000000000 0.03087044980637 0.03131931385847 0.03165568912774
0.03187980955215 0.03207183021768 0.03240768315654 0.03250359833466
0.03287109709171 0.03322235649547 0.03346170528818 0.03394004751064
0.03444975762572 ];
Obs_71 = [ 0.03010000000000 0.03108473899800 0.03159330254042 0.03193204841192
0.03221979612890 0.03247354915396 0.03284547964354 0.03294686560906
0.03350410868009 0.03390897317299 0.03411127824797 0.03473451920059
0.03544100794647 ];
Obs_72 = [ 0.03010000000000 0.03073548952481 0.03113224776501 0.03143356685709
0.03168716392021 0.03189311377246 0.03217813052012 0.03236804846939
0.03277928176796 0.03312697549020 0.03342705532596 0.03379006074263
0.03448374669582 ];
Obs_73 = [ 0.03010000000000 0.03083794065432 0.03126788769884 0.03152874091204
0.03178945368171 0.03195807539463 0.03227982653287 0.03243296619825
0.03283090259103 0.03318265049572 0.03342719382835 0.03390064467198
0.03446512435847 ];
Obs_74 = [ 0.03010000000000 0.03102074175382 0.03142593766083 0.03176853114248
0.03197085885133 0.03225086535217 0.03253070991373 0.03268610919254
0.03319857280462 0.03358644146674 0.03391201071612 0.03443865800866
0.03505750841211 ];
Obs_75 = [ 0.03010000000000 0.03096691682407 0.03130998364718 0.03166912654409
0.03184859814659 0.03207692035577 0.03243549489779 0.03258210792154
0.03294030832927 0.03336329424827 0.03357464847955 0.03399707978884
0.03485704711514 ];
Obs_76 = [ 0.03010000000000 0.03074403433476 0.03116768762546 0.03149693978282
0.03170065042229 0.03193559470083 0.03220172709337 0.03234256148237
0.03271791954227 0.03307736452645 0.03335848300814 0.03376425457716
0.03424761412965 ];
Obs_77 = [ 0.03010000000000 0.03100976161982 0.03141703200776 0.03173008403361
0.03196474028597 0.03218365019626 0.03246496035655 0.03257431459295
0.03301148445822 0.03333910265718 0.03368208370293 0.03399367351874
0.03460069605568 ];
Obs_78 = [ 0.03010000000000 0.03101369946782 0.03144590388714 0.03176580681387
0.03197363041971 0.03222929087848 0.03245288302858 0.03258060359052
0.03307520244083 0.03347370425321 0.03374449791519 0.03415835955389
0.03476259692794 ];
Obs_79 = [ 0.03010000000000 0.03078988771656 0.03110165746792 0.03144601181309
0.03169182937972 0.03198664580514 0.03226491874799 0.03236309453359
0.03282098494195 0.03321311766196 0.03358861325948 0.03394751012829
0.03458308169841 ];
Obs_80 = [ 0.03010000000000 0.03071755332518 0.03104226562369 0.03133432073544
0.03160998895139 0.03185309534568 0.03207988454781 0.03227419074226
0.03272726862302 0.03296981444333 0.03326070891407 0.03356757438562
0.03411621612596 ];
Obs_81 = [ 0.03010000000000 0.03137647150501 0.03206370007614 0.03263285773581
0.03293390560166 0.03328489137761 0.03371909236962 0.03395273138633
0.03445300616250 0.03491946203351 0.03526900827872 0.03600057045361
0.03671443504917 ];
Obs_82 = [ 0.03010000000000 0.03090179554586 0.03127017651142 0.03157428004957
0.03183021919030 0.03205405499133 0.03238961469889 0.03250141623888
0.03290049663411 0.03326735993139 0.03352240506538 0.03398433153141
0.03485918723551 ];
Obs_83 = [ 0.03010000000000 0.03088678729885 0.03117549071530 0.03154413930019
0.03173636634302 0.03196053480181 0.03234458219688 0.03247253028775
0.03285617162589 0.03322354252684 0.03346298192025 0.03390961827274
0.03445140778861 ];
Obs_84 = [ 0.03010000000000 0.03087794265089 0.03129880741607 0.03158996126102
0.03180013021485 0.03204251952734 0.03236551655099 0.03254307304786
0.032865733615489 0.03318818410656 0.03336543884796 0.03381633958618
0.03434721856841 ];
Obs_85 = [ 0.03010000000000 0.03088751217928 0.03120215909091 0.03153231852777
0.03176800895581 0.03200358469449 0.03230181611805 0.03245870622568
0.03278800991880 0.03308575826312 0.03335200932990 0.03375893334197
0.03424366443344 ];
Obs_86 = [ 0.03010000000000 0.03076300553224 0.03113266113654 0.03144049215225
0.03170199475899 0.03185575387058 0.03216312564489 0.03228601971335

```

```

0.03277728404854    0.03309940529054    0.03328337825839    0.03368174628332
0.03429397947223    ];
Obs_87 = [ 0.03010000000000    0.03074967305668    0.03118230511717    0.03146022183974
0.03170712510356    0.03189221995667    0.03218514212915    0.03240086611791
0.03277045501568    0.03313976168128    0.03338580948897    0.03389288780085
0.03443011709379    ];

%Concatena valores de U_obs para cálculo de um vetor média U_obsp
Uconcatenado = [Obs_1; Obs_2; Obs_3; Obs_4; Obs_5; Obs_6; Obs_7; Obs_8; Obs_9;
Obs_10; Obs_11; Obs_12; Obs_13; Obs_14; Obs_15; Obs_16; Obs_17; Obs_18; Obs_19; Obs_20;
Obs_21; Obs_22; Obs_23; Obs_24; Obs_25; Obs_26; Obs_27; Obs_28; Obs_29; Obs_30; Obs_31;
Obs_32; Obs_33; Obs_34; Obs_35; Obs_36; Obs_37; Obs_38; Obs_39; Obs_40; Obs_41; Obs_42;
Obs_43; Obs_44; Obs_45; Obs_46; Obs_47; Obs_48; Obs_49; Obs_50; Obs_51; Obs_52; Obs_53;
Obs_54; Obs_55; Obs_56; Obs_57; Obs_58; Obs_59; Obs_60; Obs_61; Obs_62; Obs_63; Obs_64;
Obs_65; Obs_66; Obs_67; Obs_68; Obs_69; Obs_70; Obs_71; Obs_72; Obs_73; Obs_74; Obs_75;
Obs_76; Obs_77; Obs_78; Obs_79; Obs_80; Obs_81; Obs_82; Obs_83; Obs_84; Obs_85; Obs_86;
Obs_87];
% Vetor das médias dos valores observados
U_obsp = mean(Uconcatenado);
length (U_obsp);
% Vetor dos desvios padrões dos valores observados
S_Uobsp=std(Uconcatenado);
length (S_Uobsp);

figure(1); %Criando uma janela gráfica
errorbar(t_obsp,100*U_obsp, S_Uobsp*100, ':ro') % barra com y+e, y-e, onde e=desvio padrão,
S_Uobs
grid off

#####Dados data logger 41 dias (2951 iterações)(medidas a cada 20 min(0.01388890000
dias)
t_obs = [0.0000000    0.0138889    0.0277778    0.0416667    0.0555556    0.0694445    0.0833334
0.0972222    0.1111111    0.1250000    0.1388889    0.1527778    0.1666667    0.1805556    0.1944445
0.2083334    0.2222222    0.2361111    0.2500000    0.2638889    0.2777778    0.2916667    0.3055556
0.3194445    0.3333334    0.3472222    0.3611111    0.3750000    0.3888889    0.4027778    0.4166667
0.4305556    0.4444445    0.4583334    0.4722222    0.4861111    0.5000000    0.5138889    0.5277778
0.5416667    0.5555556    0.5694445    0.5833334    0.5972222    0.6111111    0.6250000    0.6388889
0.6527778    0.6666667    0.6805556    0.6944445    0.7083334    0.7222222    0.7361111    0.7500000
0.7638889    0.7777778    0.7916667    0.8055556    0.8194445    0.8333334    0.8472222    0.8611111
0.8750000    0.8888889    0.9027778    0.9166667    0.9305556    0.9444445    0.9583334    0.9722222
0.9861111    1.0000000    1.0138889    1.0277778    1.0416667    1.0555556    1.0694445    1.0833334
1.0972222    1.1111111    1.1250000    1.1388889    1.1527778    1.1666667    1.1805556    1.1944445
1.2083334    1.2222222    1.2361111    1.2500000    1.2638889    1.2777778    1.2916667    1.3055556
1.3194445    1.3333334    1.3472222    1.3611111    1.3750000    1.3888889    1.4027778    1.4166667
1.4305556    1.4444445    1.4583334    1.4722222    1.4861111    1.5000000    1.5138889    1.5277778
1.5416667    1.5555556    1.5694445    1.5833334    1.5972222    1.6111111    1.6250000    1.6388889
1.6527778    1.6666667    1.6805556    1.6944445    1.7083334    1.7222222    1.7361111    1.7500000
1.7638889    1.7777778    1.7916667    1.8055556    1.8194445    1.8333334    1.8472222    1.8611111
1.8750000    1.8888889    1.9027778    1.9166667    1.9305556    1.9444445    1.9583334    1.9722222
1.9861111    2.0000000    2.0138889    2.0277778    2.0416667    2.0555556    2.0694445    2.0833334
2.0972222    2.1111111    2.1250000    2.1388889    2.1527778    2.1666667    2.1805556    2.1944445
2.2083334    2.2222222    2.2361111    2.2500000    2.2638889    2.2777778    2.2916667    2.3055556
2.3194445    2.3333334    2.3472222    2.3611111    2.3750000    2.3888889    2.4027778    2.4166667
2.4305556    2.4444445    2.4583334    2.4722222    2.4861111    2.5000000    2.5138889    2.5277778
2.5416667    2.5555556    2.5694445    2.5833334    2.5972222    2.6111111    2.6250000    2.6388889
2.6527778    2.6666667    2.6805556    2.6944445    2.7083334    2.7222222    2.7361111    2.7500000
2.7638889    2.7777778    2.7916667    2.8055556    2.8194445    2.8333334    2.8472222    2.8611111
2.8750000    2.8888889    2.9027778    2.9166667    2.9305556    2.9444445    2.9583334    2.9722222
2.9861111    3.0000000    3.0138889    3.0277778    3.0416667    3.0555556    3.0694445    3.0833334
3.0972222    3.1111111    3.1250000    3.1388889    3.1527778    3.1666667    3.1805556    3.1944445
3.2083334    3.2222222    3.2361111    3.2500000    3.2638889    3.2777778    3.2916667    3.3055556
3.3194445    3.3333334    3.3472222    3.3611111    3.3750000    3.3888889    3.4027778    3.4166667
3.4305556    3.4444445    3.4583334    3.4722222    3.4861111    3.5000000    3.5138889    3.5277778
3.5416667    3.5555556    3.5694445    3.5833334    3.5972222    3.6111111    3.6250000    3.6388889
3.6527778    3.6666667    3.6805556    3.6944445    3.7083334    3.7222222    3.7361111    3.7500000
3.7638889    3.7777778    3.7916667    3.8055556    3.8194445    3.8333334    3.8472222    3.8611111
3.8750000    3.8888889    3.9027778    3.9166667    3.9305556    3.9444445    3.9583334    3.9722222
3.9861111    4.0000000    4.0138889    4.0277778    4.0416667    4.0555556    4.0694445    4.0833334
4.0972222    4.1111111    4.1250000    4.1388889    4.1527778    4.1666667    4.1805556    4.1944445
4.2083334    4.2222222    4.2361111    4.2500000    4.2638889    4.2777778    4.2916667    4.3055556
4.3194445    4.3333334    4.3472222    4.3611111    4.3750000    4.3888889    4.4027778    4.4166667
4.4305556    4.4444445    4.4583334    4.4722222    4.4861111    4.5000000    4.5138889    4.5277778
4.5416667    4.5555556    4.5694445    4.5833334    4.5972222    4.6111111    4.6250000    4.6388889
4.6527778    4.6666667    4.6805556    4.6944445    4.7083334    4.7222222    4.7361111    4.7500000

```



```

37.6527778 37.6666667 37.6805556 37.6944445 37.7083334 37.7222222 37.7361111 37.7500000
37.7638889 37.7777778 37.7916667 37.8055556 37.8194445 37.8333334 37.8472222 37.8611111
37.8750000 37.8888889 37.9027778 37.9166667 37.9305556 37.9444445 37.9583334 37.9722222
37.9861111 38.0000000 38.0138889 38.0277778 38.0416667 38.0555556 38.0694445 38.0833334
38.0972222 38.1111111 38.1250000 38.1388889 38.1527778 38.1666667 38.1805556 38.1944445
38.2083334 38.2222222 38.2361111 38.2500000 38.2638889 38.2777778 38.2916667 38.3055556
38.3194445 38.3333334 38.3472222 38.3611111 38.3750000 38.3888889 38.4027778 38.4166667
38.4305556 38.4444445 38.4583334 38.4722222 38.4861111 38.5000000 38.5138889 38.5277778
38.5416667 38.5555556 38.5694445 38.5833334 38.5972222 38.6111111 38.6250000 38.6388889
38.6527778 38.6666667 38.6805556 38.6944445 38.7083334 38.7222222 38.7361111 38.7500000
38.7638889 38.7777778 38.7916667 38.8055556 38.8194445 38.8333334 38.8472222 38.8611111
38.8750000 38.8888889 38.9027778 38.9166667 38.9305556 38.9444445 38.9583334 38.9722222
38.9861111 39.0000000 39.0138889 39.0277778 39.0416667 39.0555556 39.0694445 39.0833334
39.0972222 39.1111111 39.1250000 39.1388889 39.1527778 39.1666667 39.1805556 39.1944445
39.2083334 39.2222222 39.2361111 39.2500000 39.2638889 39.2777778 39.2916667 39.3055556
39.3194445 39.3333334 39.3472222 39.3611111 39.3750000 39.3888889 39.4027778 39.4166667
39.4305556 39.4444445 39.4583334 39.4722222 39.4861111 39.5000000 39.5138889 39.5277778
39.5416667 39.5555556 39.5694445 39.5833334 39.5972222 39.6111111 39.6250000 39.6388889
39.6527778 39.6666667 39.6805556 39.6944445 39.7083334 39.7222222 39.7361111 39.7500000
39.7638889 39.7777778 39.7916667 39.8055556 39.8194445 39.8333334 39.8472222 39.8611111
39.8750000 39.8888889 39.9027778 39.9166667 39.9305556 39.9444445 39.9583334 39.9722222
39.9861111 40.0000000 40.0138889 40.0277778 40.0416667 40.0555556 40.0694445 40.0833334
40.0972222 40.1111111 40.1250000 40.1388889 40.1527778 40.1666667 40.1805556 40.1944445
40.2083334 40.2222222 40.2361111 40.2500000 40.2638889 40.2777778 40.2916667 40.3055556
40.3194445 40.3333334 40.3472222 40.3611111 40.3750000 40.3888889 40.4027778 40.4166667
40.4305556 40.4444445 40.4583334 40.4722222 40.4861111 40.5000000 40.5138889 40.5277778
40.5416667 40.5555556 40.5694445 40.5833334 40.5972222 40.6111111 40.6250000 40.6388889
40.6527778 40.6666667 40.6805556 40.6944445 40.7083334 40.7222222 40.7361111 40.7500000
40.7638889 40.7777778 40.7916667 40.8055556 40.8194445 40.8333334 40.8472222 40.8611111
40.8750000 40.8888889 40.9027778 40.9166667 40.9305556 40.9444445 40.9583334 40.9722222
40.9861111 ];
T_obs = [27.4 26.7 26.4 26.2 25.9 25.7 25.5 25.6 25.7 25.7 25.7
25.7 25.7 25.7 25.7 25.7 25.7 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6
25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.5 25.6 25.6 25.5 25.6
25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.6 25.6 25.6 25.6
25.7 25.7 25.7 25.8 25.8 25.9 25.9 25.9 26.0 26.1 26.1 26.2 26.4
26.4 26.5 26.5 26.5 26.6 26.7 26.7 26.7 26.8 26.8 26.9 26.9
27.0 27.0 27.1 27.1 27.0 26.6 26.6 26.6 26.7 26.7 26.8 26.8
26.9 26.9 26.9 26.9 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0
27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0 27.0
27.0 27.0 27.0 27.0 27.1 27.1 27.1 27.1 27.1 27.1 27.2 27.2
27.2 27.3 27.3 27.3 27.4 27.4 27.4 27.5 27.5 27.6 27.6 27.7
27.7 27.7 27.8 27.8 27.9 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0
28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 27.9 27.9 27.9 27.9
27.9 27.9 27.9 27.9 27.8 27.8 27.8 27.8 27.8 27.8 27.8 27.8
27.8 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7 27.7
27.7 27.7 27.7 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.6 27.5 27.5 27.3
27.3 27.3 27.4 27.4 27.5 27.5 27.8 28.0 28.0 27.8 27.7 27.6
27.6 27.6 27.5 27.5 27.6 27.5 27.4 27.3 27.1 27.1 27.0 26.9
26.9 26.8 26.7 26.7 26.6 26.6 26.5 26.4 26.4 26.3 26.2 26.1
26.1 26.1 26.0 26.1 26.1 26.0 26.0 26.0 26.0 26.0 26.0 25.9
25.9 25.9 25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.7 25.7 25.7 25.6 25.6
25.6 25.6 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5 25.5
25.5 25.5 25.5 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.6 25.5 25.3 25.0 24.8
24.9 25.0 25.0 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.2 25.2 25.2 25.2
25.2 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.2 25.2 25.1 25.2 25.1
25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0
24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9 24.8 24.8 24.8 24.8 24.8
24.8 24.8 24.8 24.8 24.8 24.8 24.8 24.9 24.9 24.9 24.9 25.0
25.0 25.0 25.0 25.0 25.1 25.1 25.1 25.1 25.2 25.2 25.2 25.3 25.3
25.3 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.4 25.3
25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.2 25.2
25.2 25.2 25.2 25.2 25.2 25.2 25.2 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1
25.1 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0
25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.1 25.1 25.1 25.2 25.2 25.2 25.2
25.2 25.3 25.3 25.3 25.3 25.4 25.6 25.7 25.8 25.9 25.9 26.0 26.0
26.0 26.1 26.0 25.5 25.4 25.1 25.0 24.8 24.6 24.5 24.3 24.2
24.0 24.1 24.2 24.3 24.3 24.3 24.4 24.4 24.4 24.5 24.5 24.6 24.6
24.6 24.7 24.7 24.7 24.8 24.8 24.8 24.8 24.9 24.9 24.9 24.9 24.9
24.9 24.9 24.9 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.1
25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.1 25.2 25.2 25.2 25.2
25.2 25.3 25.4 25.4 25.4 25.7 26.3 26.1 26.1 26.0 25.9 25.9 25.9
25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.8 25.7 25.7 25.7

```



```

55.8    55.8    55.6    55.5    55.4    55.4    55.3    55.3    55.3    55.3    55.4    55.4
55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    55.4
55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.6    55.6    55.6    55.6
55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6    55.6
55.6    55.6    55.6    55.6    55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.5    55.4    55.4
55.4    55.4    55.4    55.4    55.4    56.0    52.3    52.8    52.9    53.3    53.1    52.9
52.8];

##### Cálculo do teor de umidade utilizando o modelo para cada par T e URE
for l=1:length(T_obs)
    T=T_obs(l); % Temperatura do ambiente de estocagem [°C] - Retira o l-ésimo
valor do vetor T_obs
    URE=URE_obs(l); % Umidade Relativa do Ambiente de Estocagem [%] - Retira o l-
ésimo valor do vetor URE_obs
    length(T_obs);
    Mt=6.1248; % Massa do Produto [g] - Este valor é igual em todas as iterações
    A=0.00156987; % Área [m^2] - Este valor é igual em todas as iterações
    TPVA=(10^(-2.61102-0.036723*T+0.074509*URE-0.000243*T*URE+0.001374*T^2-0.000283*URE^2)); %
[g/m^2.dia] - Planejamento experimental - TPVA(T,URE)
    cte=(Mt*URE/100)/(TPVA*A); % Constantes fora da integral da lei de Fick

Uin=3.01/100; % teor de umidade inicial
if (l==1)
    Uo=Uin; % defini Uo=Uin na primeira iteração
else
    Uo=Uon; % defini Uo nas demais iterações
end

Up=0.0000001; % Período ou passo de integração numérica.
Umin=Uo; % Teor de umidade mínimo [g de água / g de produto]
Umax=Uo+0.002; % Teor de umidade máxima [g de água / g de produto] - estimado para a
construção do vetor - Obs.: Este valor não é conhecido
U=[Umin:Up:Umax]; % Vetor de teor de umidade [g de água / g produto]
length(U);

% Interpolação de isotermas, aw(T,U). Modelo obtido pelo software design expert por meio da
interpolação das
% isotermas com balas embrulhadas a 20, 25, 30 e 35 °C
aw=66.7431 - 21.9334 * T + 3643.59 * U - 339.164 * T * U + 2.31769 * T.^2 - 68455.8 * U.^2 +
13.0602 * T.^2 * U + 4850.58 * T * U.^2-0.119615 * T.^3 + 706502 * U.^3 - 175.401 * T.^2 *
U.^2 - 0.18514 * T.^3 * U - 26294.6 * T * U.^3 + 0.00329591 * T.^4 - 4856150 * U.^4 + 2.96797
* T.^3 * U.^2 + 541.017 * T.^2 * U.^3 - 0.000339291 * T.^4 * U + 90971.3 * T * U.^4 + -
0.0000467419 * T.^5 + 18073100 * U.^5 - 2.25319 * T.^3 * U.^3 - 0.0219808 * T.^4 * U.^2 -
1500.24 * T.^2 * U.^4 + 0.0000233005 * T.^5 * U + 109.282 * T * U.^5 + 0.000000268411 * T.^6 +
-37652000 * U.^6;
k=1./(URE/100-aw); % Função de Integração
ti=0.01388890000; % A diferença entre tempos(ti)será cte, ou seja 20 min ou 0.01388890000
dias

AR=ti/((Mt*URE/100)/(TPVA*A)); % área referência - valor de ti neste caso é cte.
Somente se altera devido a diferenças de T e URE
Atotal=0; % área inicial = 0

##### O objetivo aqui é encontrar o valor de U(i) no qual (Atotal>=AR)
for i=1:(Umax-Umin)/Up %
% disp(i);
    BM=k(i+1); % Base Maior do trapézio
    Bm=k(i); % Base menor do trapézio
    h=U(i+1)-U(i); % Altura do trapézio
    Alocal=(BM+Bm)*h/2; % Área do trapézio
    %if (U(i)<Umax) % limita o cálculo a valores menores que o valor final
        %if (U(i)>=Uo) % limita o cálculo a valores maiores que o valor inicial
            Atotal=Atotal+Alocal; % Incremento da área de cada trapézio em na Área total
            % Uf=U(i);
        %end
    %end
    %end
    if (Atotal>=AR),
        Uf(l) = U(i); %Seleciona o valor de U(i) no qual (Atotal>=AR) e adiciona a um vetor Uf
para cada iteração l
        break
    end
end
length(Uf);

```

```

Uon=Uf(1); % Novo valor de Uo para próxima iteração 1
Uff=[Uin Uf] % Cria um vetor com valores de teor de umidade correspondente a cada t_obs

end

U_pred=[Uff(1) Uff(215) Uff(504) Uff(718) Uff(1007) Uff(1223) Uff(1511) Uff(1727) Uff(2015)
Uff(2235) Uff(2447) Uff(2737) Uff(2951)]

#####
%#          Cálculo R^2 e R^2 ajustado          #
#####
SSres=sum( (U_osp-U_pred).^2 ); % soma dos quadrados dos resíduos
SStot=sum( (U_osp-mean(U_osp)).^2 ); % soma total dos quadrados
r2=1-SSres/SStot; % coeficiente de determinação
nparam=4;
r2_adj = 1 - SSres/SStot * (length(U_osp)-1)/(length(U_osp)-nparam); % coeficiente de
determinação ajustado
%Errorelativo=mean((U_osp-U_pred)./U_osp).*100

#####
%#          PLOTA DADOS EXPERIMENTAIS X PREVISTOS          #
#####
figure (1)% U X t
hold on
plot(t_obs, 100*Uff);
axis ([0 43 3 3.6])% delimita valores dos eixos
% Inere valor de R^2 no gráfico
texto1= strcat ('R^2= ', num2str(r2,5));
texto2= strcat ('R^2ajustado= ', num2str(r2_adj,5));
text (5,3.5,texto1);
text (5,3.45,texto2);
legend('Teor de umidade experimental e desvio padrão','Teor de umidade previsto pelo
modelo','location','Southeast')
legend('boxoff')
grid off
title('Teor de umidade experimental e previstos em função do tempo')
xlabel('tempo (dias)')
ylabel('Teor de Umidade - U (% p/p base úmida)')

```