

ANTONIO WILLIAM OLIVEIRA LIMA

**PREDIÇÃO DE VIDA DE PRATELEIRA DE BANANA (*Musa cavendish*,
Lambert) LIOFILIZADA COM BASE NA ANÁLISE DA CINÉTICA DE
TRANSFERÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA EM FILMES FLEXÍVEIS**

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura de Lavras como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para obtenção do grau de 'MESTRE'.

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS
LAVRAS - MINAS GERAIS

1 9 8 1



ANTONIO WILLIAM OLIVEIRA LIMA

**PREDIÇÃO DE VIDA DE PRATELEIRA DE BANANA (*Musa cavendish*,
Lambert) LIOFILIZADA COM BASE NA ANÁLISE DA CINÉTICA DE
TRANSFERÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA EM FILMES FLEXÍVEIS**

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura de Lavras como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para obtenção do grau de 'MESTRE'.

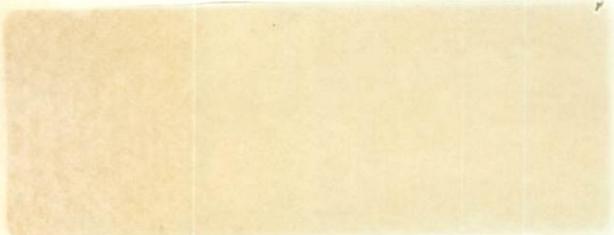
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS
LAVRAS -:- MINAS GERAIS

1 9 8 1

ANTONIO WILLIAM OLIVEIRA LIMA

PREVENÇÃO DE VIDA DE FRATELEIRA DE BANANA
Lombard / LORLIZITA COM BASE NA ANÁLISE DA CINÉTICA DE
TRANSFERÊNCIA DE VAPOR D'ÁGUA EM FILMES FLEXÍVEIS

Este trabalho foi realizado no âmbito do curso de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Lavras, sob a orientação do Prof. Dr. Antônio William Oliveira Lima.



ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS
LAVRAS - MINAS GERAIS

1 9 8 1

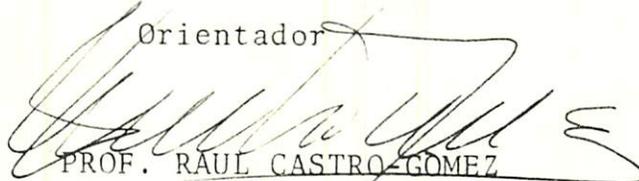
PREDIÇÃO DE VIDA DE PRATELEIRA DE BANANA NANICA (*Musa cavendish*, Lambert) LIOFILIZADA COM BASE NA ANÁLISE DA CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA EM FILMES FLEXÍVEIS

APROVADA :



PROF. JOSÉ CAL VIDAL

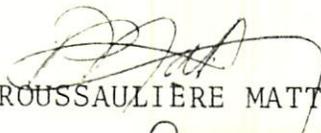
Orientador



PROF. RAUL CASTRO GOMEZ



PESQ. ANTONIO CARLOS DANTAS CABRAL



PROF. ROUSSAULIERE MATTOS



PROF. JEZIEL CARDOSO FREIRE

Aos meus pais, ANTONIO e FRANCY
como reconhecimento

Aos meus irmãos,
como homenagem.

À MARILÚCIA, minha esposa pelo in-
citamento, compreensão e nunca
desmentida paciência e nossos
filhos

SHEILA,

SHIRLEY,

SAMANTHA,

REBECA e

WILLIAM Fº

DEDICO

AGRADECIMENTOS

O autor deixa expresso neste trabalho, a sua reconhecida gratidão :

Ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

À Escola Superior de Agricultura de Lavras, ESAL, através de seus Departamentos, em especial ao Departamento de Ciências dos Alimentos - DCA.

Ao Professor e pesquisador José Cal-Vidal, pela dedicada e eficiente orientação. O clima de compreensão, consideração e respeito, que ele soube criar durante as entrevistas constituiu-se em fator decisivo para a realização do trabalho.

Ao Professor Raul Castro-Gomez e ao pesquisador do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, Engenheiro de Alimentos Antonio Carlos Dantas Cabral, pelos esclarecimentos, ensinamentos e valiosas sugestões indispensáveis à realização desta pesquisa.

Aos Professores Roussauliêre Mattos e Jeziel Cardoso Freire pelas críticas e sugestões.

Ao Professor José Vitor Silveira, do Centro de Processamento de Dados da ESAL, pela colaboração no decorrer deste trabalho.

À Fundação de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão, FAEPE, na pessoa do Secretário Executivo, Prof. Luiz Carlos Gonçalves Costa, pelo apoio financeiro para a edição deste trabalho.

Ao Professor e amigo Dr. Oswaldo Rabelo, do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Ceará, pela ajuda e estímulo nos primeiros passos de minha vida acadêmica.

À biblioteconomista Maria Aparecida de Carvalho e Silva e aos funcionários da Biblioteca Central da ESAL, pela atenção e auxílio nas correções bibliográficas.

À Sra. Rachel Corrêa Zegrini e Sta. Miriam Gomide Rezende, pelos trabalhos datilográficos.

À todos os amigos pelo saudável convívio e frutuosas discussões, durante a realização deste curso.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta, os meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA DO AUTOR

ANTONIO WILLIAM OLIVEIRA LIMA, filho de Antonio Augusto Lima e Francisca Rodrigues de Oliveira Lima, nasceu em Fortaleza, Estado do Ceará.

Seus estudos de 1ª e 2ª grau foram realizados no Colégio Salesiano (Juazeiro do Norte-CE) e Colégio Castelo Branco (Fortaleza-CE), respectivamente. Em dezembro de 1971 recebeu o grau de Farmacêutico - Bioquímico pela Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade Federal do Ceará.

Exerceu diversas atividades profissionais no período de 1970 a 1975 e em junho deste ano foi contratado como pesquisador pelo Laboratório de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará. Em março de 1976, foi contratado para exercer atividades didáticas e de pesquisa junto ao ex-Departamento de Ciências Agro-Biológicas da Universidade Federal da Paraíba, UFPb, Campus III (atualmente Departamento de Solos e Engenharia Rural do Centro de Ciências Agrárias - DSER/UFPb).

Em janeiro de 1978 submeteu-se e fôï aprovado no exame de seleção do Curso de Mestrado em Ciência dos Alimentos, na ESAL.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1.
2. REVISÃO DE LITERATURA	6.
2.1. A natureza dos materiais termoplásticos	6.
2.1.1. O polietileno	7.
2.1.2. O polipropileno	9.
2.2. Permeabilidade ao vapor d'água	10.
2.2.1. Teoria geral	12.
2.2.2. Fatores que influenciam a permeabilidade ao vapor d'água	13.
2.3. Isotermas de absorção d'água	17.
2.4. Conteúdo de umidade e vida de prateleira	26.
3. MATERIAL E MÉTODOS	37.
3.1. Conteúdo de umidade da banana nanica liofilizada...	37.
3.2. Umidade relativa de equilíbrio	38.
3.2.1. Secagem das amostras	38.

3.2.2. Ambientes de umidade relativa controlada....	38.
3.2.3. Absorção de umidade	38.
3.3. Permeabilidade ao vapor d'água	41.
3.4. Cálculo de vida de prateleira	44.
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45.
4.1. Cinética da transferência de vapor d'água	45.
4.2. Efeito da espessura na T.P.V.A.	45.
4.3. Efeito da pressão de vapor na T.P.V.A.	60.
4.4. Efeito da temperatura na T.P.V.A.	68.
4.5. Efeito da pressão de vapor na velocidade de trans- ferência do vapor d'água	75.
4.6. Isotermas de absorção d'água	82.
4.7. Vida de prateleira	99.
5. CONCLUSÕES	115.
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117.
7. RESUMO	119.
8. SUMMARY	121.
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123.
10 APÊNDICE	136.

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 Características gerais dos polietilenos (espessura até 75 μ).....	8.
2 Características gerais dos polipropilenos (espessura até 75 μ)	11.
3 Atividade d'água e concentração dos sais utilizados nas temperaturas de 22 e 38 °C	39.
4 Condições para a determinação da permeabilidade de filmes flexíveis ao vapor d'água.....	43.
5 Energias de ativação para a difusão de vapor d'água em filmes de polietileno (PE) e polipropileno (PP) (Kcal/mol)	71.
6 Valores das constantes de equilíbrio c e n obtidas inserindo os resultados experimentais na equação de Henderson	98.

Tabela

página

7	Vida de prateleira de banana liofilizada, em função da umidade relativa (temperatura 38 °C), acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno	113.
8	Vida de prateleira de banana liofilizada, em função da temperatura, (95% U.R.), acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno	114.

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diferentes tipos de isotermas de absorção d'água..	21.
2	Representação do efeito da temperatura sobre as isotermas de absorção d'água	22.
3	Esquema de transferência d'água do meio ambiente para o produto alimentício	32.
4	Representação esquemática dos principais materiais envolvidos para a medida da permeabilidade dos filmes flexíveis ao vapor d'água	42.
5	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 28\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.) ...	46.
6	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 50\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.)....	47.
7	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 73\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.)....	48.

Figura	Página
8	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 28\mu$) a várias umidades relativas (38°C) 49.
9	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 50\mu$) a várias umidades relativas (38°C) 50.
10	Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 73\mu$) a várias umidades relativas (38°C)..... 51.
11	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 35\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.) 52.
12	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 55\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.) 53.
13	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 80\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.) 54.
14	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 35\mu$) a várias umidades relativas (38°C).... 55.
15	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 55\mu$) a várias umidades relativas (38°C).... 56.
16	Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 80\mu$) a várias umidades relativas (38°C).... 57.
17	Variação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da espessura em filmes de polietileno, a várias temperaturas (95% U.R.) 58.
18	Variação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da espessura em filmes de polipropileno ,

Figura		Página
	a várias temperaturas (95% U.R.)	59.
19	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon=28\mu$).....	61.
20	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon= 50\mu$).....	62.
21	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon= 73\mu$).....	63.
22	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon= 35\mu$)...	65.
23	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon= 55\mu$)...	66.
24	Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon= 80\mu$)...	67.
25	Dependência da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da temperatura em filmes de polietileno de diversas espessuras (95% U.R.)	69.
26	Dependência da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da temperatura em filmes de polipropileno de diversas espessuras (95% U.R.)	70.
27	Dependência da velocidade de transferência do vapor d'água em função da temperatura em filmes de polietileno de diversas espessuras (95% U.R.).....	73.
28	Dependência da velocidade de transferência do vapor d'água em função da temperatura em filmes de	

Figura		página
	polipropileno de diversas espessuras (95% U.R.)...	74.
29	Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C)	
30	Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes do polipropileno de diversas espessuras (38 °C)	76.
31	Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C)	77.
32	Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C)	78.
33	Dependência da constante de permeabilidade em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C)	79.
34	Dependência da constante de permeabilidade em função da pressão de vapor em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C)	80.
35	Isoterma de absorção d'água para banana nanica liofilizada a 22 °C, em partículas de diversos tamanhos	83.
36	Isoterma de absorção d'água para banana nanica liofilizada a 38 °C, em partículas de diversos tama -	

Figura		Página
	nhos	84.
37	Cinética da absorção d'água da banana nanica liofilizada em partículas menores do que 2 mm (22 °C)	85.
38	Cinética da absorção d'água da banana nanica liofilizada em partículas menores que 5,7 mm e maiores que 2 mm (22 °C)	86.
39	Cinética da absorção d'água da banana nanica liofilizada em partículas de diversos tamanhos (22°C)	87.
40	Isotermas de absorção d'água de uma mistura de partículas de banana nanica liofilizada nas temperaturas de 22 e 28 °C	89.
41	Efeito da temperatura sobre o conteúdo de umidade de equilíbrio da banana nanica liofilizada 'em grânulos de diversos tamanhos (mistura)	91.
42	Isotermas de absorção d'água resultantes da aplicação da equação desenvolvida por Henderson para a banana nanica liofilizada	92.
43	Isotermas de absorção d'água resultantes da aplicação da equação desenvolvida por Henderson (5 e 57 °C) e de valores experimentais (22 e 38 °C) para a banana nanica liofilizada	93.
44	Representação gráfica para o cálculo das constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson (5 °C)	94.

Figura		Página
45	Representação gráfica para o cálculo das constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson (22 °C)	95.
46	Representação gráfica para o cálculo das constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson (38 °C)	96.
47	Representação gráfica para o cálculo das constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson (57 °C)	97.
48	Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno a várias temperaturas (95% U. R.)	100.
49	Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno a várias temperaturas (95% U.R.)	101.
50	Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno a várias umidades relativas (38 °C)	102.
51	Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno a várias umidades relativas (38 °C)	103.

Figura	Página
52	Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C) 104.
53	Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C) 105.
54	Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C) 106.
55	Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C) 107.
56	Efeito da pressao de vapor na vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno de diversas espessuras em diferentes temperaturas (95% U.R.) 108.
57	Efeito da pressão de vapor na vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras em diferentes temperaturas (95% U.R.) 109.

Figura

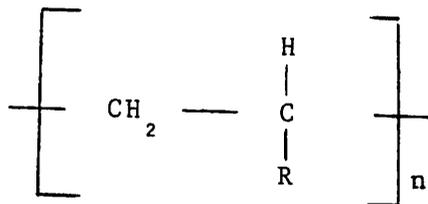
Página

58	Dependência da vida de prateleira de banana nanica liofilizada em função da temperatura quando acondi- cionada em filmes de polietileno de diversas es - pessuras (95% U.R.)	111.
59	Dependência da vida de prateleira de banana nanica liofilizada em função da temperatura quando acondi- cionada em filmes de polipropileno de diversas es- pessuras (95% U.R.)	112.

1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais plásticos na embalagem de alimentos tem-se mostrado crescente no decorrer dos últimos anos e se firmado no mercado brasileiro como uma das opções mais econômicas e seguras, CABRAL & SOLER (11).

Entre os inúmeros materiais de embalagem de alimentos, o polietileno e o polipropileno ocupam lugar de destaque, sendo estes termoplásticos de extrema importância industrial, MADI et alii(52). Estes materiais poliméricos são obtidos a partir de hidrocarbonetos não saturados (olefinas), com fórmula geral



em que R = H (polietileno) e R = CH₃ (polipropileno).

O amplo uso do polietileno para a embalagem de muitos produtos alimentícios, deve-se à sua proteção contra a perda de umidade, boa resistência à tração, inércia química e transparência, MADI et

alii (52).

As características do polipropileno são comparadas com aquelas de polietileno de baixa densidade. As vantagens do filme de polipropileno, incluem sua alta resistência à tração e baixa permeabilidade ao vapor d'água, WILLE (96).

Considerando que, a embalagem tem uma função primordialmente protetora, tem-se que determinar quais os aspectos de qualidade de um alimento desidratado que serão protegidos. Há muitos fatores que influenciam a velocidade de perda da qualidade de um alimento desidratado durante a armazenagem. Entre outros, pode-se destacar as propriedades físicas, a composição química, as reações oxidativas, a atmosfera em torno do produto, temperatura e o seu próprio conteúdo de umidade. Entre estes, o conteúdo de umidade é o mais importante, desde que, a influência dos outros sobre a qualidade é extremamente afetada por ele, especialmente quando a temperatura do alimento não se modifica apreciavelmente. Desta maneira o conhecimento da curva de umidade relativa de equilíbrio ou isoterma de absorção d'água e de suas equações é essencial para um projeto adequado de embalagens flexíveis, semi-permeáveis e para a predição da vida de prateleira de um alimento de baixo teor d'água, MIZRAHI et alii (57, 58), SIMON et alii (89), LABUZA et alii (46), QUAST et alii (74), QUAST & KAREL (73), QUAST & GIL (72). Estes estudos evidenciam o uso da cinética das reações de deterioração em condições de regime estacionário e onde a umidade é transferida lentamente para o interior da embalagem. Assim, o alimento pode ter continuamente seu teor d'água aumentado, acarretando modificações profundas nas suas

propriedades físicas, tais como "caking", endurecimento, pegajosidade e colapso estrutural. A intensidade do "caking" é afetada pela forma e tamanho da partícula, o conteúdo de umidade, a densidade, a composição e também pela temperatura, HAMANO & SUGIMOTO (24).

No campo das embalagens flexíveis, uma das mais importantes propriedades é a permeabilidade ao vapor d'água, KAREL et alii(49), CHARLTON & DELONG (12). Testes eficientes para a medida desta propriedade existem e a permeabilidade de muitos materiais de embalagem tem sido reportada, HALL (23), HUBBELL JR. et alii (30), KAREL et alii (40,41), PEGORARO (69), STANNETT & YASUDA (91).

Os valores da permeabilidade ao vapor d'água são citados na literatura de dois modos diferentes. O primeiro destes, geralmente denominado velocidade de transferência do vapor d'água (Q), é expresso em termos de peso de umidade que passa através de uma área unitária de material por unidade de tempo, em condições específicas de temperatura e umidade e para uma dada espessura do material testado. Devido a estas restrições, as unidades não são extrapoláveis para outras condições de temperatura, umidade e espessura do filme. Outro modo, frequentemente designado como constante de permeabilidade (ρ), tem a dimensão de peso de umidade de pressão de vapor diferencial. Em tal caso, somente a temperatura precisa ser especificada.

As leis que governam a passagem do vapor d'água através de filmes plásticos homogêneos e hidrofóbicos, como o polietileno e o polipropileno, já se acham bem estabelecidas, tendo em vista que tais materiais obedecem a lei de Fick. Para estes filmes então, a quantidade d'água que passa através de um filme é diretamente pro -

porcional à pressão de vapor d'água, DOTY et alii (18). Variando-se a umidade relativa em contacto com o filme, afeta-se a transmissão do vapor d'água devido à pressão de vapor diferencial através do filme.

No caso de filmes orgânicos sintéticos, onde a solubilidade do vapor d'água nestes filmes é de fundamental importância, um aumento na espessura do filme resulta numa diminuição da permeabilidade, MULDOON & SYLVESTER (64), porém o valor da permeabilidade de zero é aproximado apenas assintoticamente como um fator limitante. HAUSER & MCLAREN (25) verificaram que a celulose regenerada é uma exceção.

AIKEN (2), BARRER (6), DOTY et alii (17, 18), KAREL (38), KAREL et alii (40), OTHMER & FROHLICH (67), verificaram que para um número de filmes flexíveis, a constante de permeabilidade ao vapor d'água diminui com a diminuição da temperatura, de acordo com a equação 1 :

$$\rho = \rho_0 e^{-E_p/RT} \quad (1)$$

onde :

ρ_0 = constante de permeabilidade no zero absoluto

E_p = energia de ativação para a permeação

e = 2,718 (base dos logaritimos naturais)

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

É reconhecido que os filmes flexíveis encontram uma de suas maiores aplicações no acondicionamento dos alimentos e exercem um profundo efeito sobre a qualidade dos produtos alimentícios até al -

cançar o consumidor, KAREL (38), BLAKESLEY (9), e por esta razão, a seleção de materiais e métodos próprios de embalagem têm-se tornado um dos principais problemas do tecnólogo de alimentos.

Em vista destas considerações, esse estudo tem os seguintes objetivos :

- (1) Determinar a permeabilidade ao vapor d'água do polietileno e do polipropileno em diferentes níveis de umidade, temperatura e espessura.
- (2) Estabelecer critérios para a utilização de filmes de polietileno e do polipropileno em diferentes condições de armazenamento, que possibilitem prolongar a vida de prateleira da banana liofilizada.
- (3) Verificar as transformações físicas mais relevantes observadas na banana liofilizada e estimar sua vida de prateleira com base na permeabilidade ao vapor d'água quando acondicionada em embalagens flexíveis de polietileno e polipropileno, em diferentes condições de armazenamento.

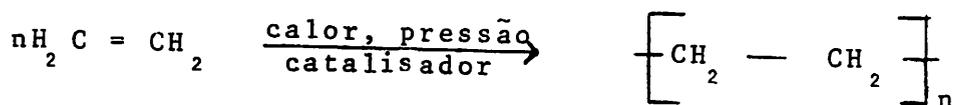
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A natureza dos materiais termoplásticos

Os polímeros orgânicos, às vezes referidos como "macromoléculas", existem em grande número e são muito diferentes em estrutura e propriedades. A proteção proporcionada por uma embalagem é determinada pela natureza e pelo tipo de organização dos materiais empregados para a sua fabricação. Os materiais plásticos (termofixos e termoplásticos) são polímeros orgânicos de estrutura, composição química e composição física diversas. Os materiais termoplásticos são produtos de reação de polimerização de monômeros que se fundem quando submetidos a calor suficiente, não havendo modificações em suas propriedades quando resfriados. Eles são os de maior uso para a embalagem de alimentos, merecendo destaque os plásticos poliolefinicos - o polietileno e o polipropileno, CABRAL & SOLER (11), (36).

2.1.1. O polietileno

Um dos primeiros poliolefínicos a ser comercializado, o polietileno foi descoberto na Inglaterra, no início da década de 30. É um polímero do etileno e pode ser obtido por dois processos distintos, GRIFFIN JR. & SACHAROW (20), MADI et alii (52), CABRAL & SOLER (11). O polietileno preparado em condições de alta pressão é obtido pela exposição do etileno em temperatura entre 150 e 200 °C em uma pressão de cerca de 1200 atmosferas na presença de traços de oxigênio. Este filme é conhecido como polietileno de baixa densidade, pois o mesmo é obtido pelo processo de radical livre, MORRISON & BOYD (63). O polietileno preparado em condições de baixa pressão ou polietileno de alta densidade é produzido em temperaturas entre 60 e 160 °C em uma pressão de 40 atmosferas com catalisadores alqu_{il} metálicos. Sob estas condições, as moléculas do etileno unem-se em grandes cadeias, transformando o etileno, de um gás incolor em um sólido branco, parcialmente cristalizado, de acordo com a reação :



etileno

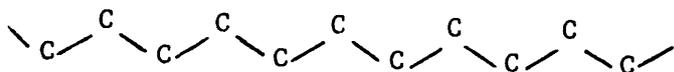
polietileno

Cada molécula consiste de centenas e, às vezes, de milhares de átomos de carbono nas cadeias. O comprimento dessas moléculas e suas ramificações determinam as características do filme. Suas características químicas não diferem radicalmente, porém as propriedades físico-mecânicas são distintas, como podem ser observadas na tabela 1.

TABELA 1 - Características gerais dos polietilenos (espessura até 75 microns).

	Baixa densidade	Média densidade	Alta densidade
1. Densidade (g/cm ³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965
2. Resistência à tração (kg/cm ²)	70-246	140-351	210-703
3. Porcentagem de alongamento	225-600	225-500	5-400
4. Resistência ao impacto (kg/cm)	7-11	4-6	1-3
5. Resistência ao rasgamento (ELMENDORFF) (g/μ)	4-16	2-12	0,06-12
6. Faixa de temperatura de soldagem (°C)	121-170	127-154	135-154
7. Permeabilidade ao vapor d'água (g/m ² . 24h a 38°C/90% U.R. (filme de 25 μ de espessura)	18	8-15	5-10
8. Permeabilidade a gases cm ³ . 25μ/m ² . 24 h. atm. O ₂	4000-13000	2600-5000	520-3900
9. Resistência a gorduras	7700-77000	7700-13000	3900-10000
10. Máxima temperatura de uso (°C)	Regular p/ boa	Boa	Excelente
11. Mínima temperatura de uso (°C)	66°C funde a 110°C	82-104	110
12. Alterações dimensionais a altas umidades relativas	-50	-50	-50
13. Inflamabilidade	nenhuma	nenhuma	nenhuma
14. Maquinabilidade	Queima lenta	Queima lenta	Queima lenta
15. Imprimitibilidade	Boa	Boa	Boa
16. Selagem	Necessita tratamen <u>to</u>	Necessita trata <u>mento</u>	Necessita tra <u>ta</u>
17. Termo-encolhimento	Por impulso ou ca <u>lor</u>	Por impulso ou ca <u>lor</u>	Por impulso ou ca <u>lor</u>
	Alguns tipos	Alguns tipos	Alguns tipos

Ao se examinar a estrutura da cadeia de polietileno à luz da geometria tetraédrica e da rotação em torno de ligações C-C, pode-se acomodar a geometria tetraédrica do átomo de carbono, desenhando a seguinte cadeia planar em zigue-zague (os átomos de hidrogênio que estão localizados acima e abaixo do plano não são vistos) :



Este esboço é falho, devido a possibilidade de rotação em torno de cada uma das ligações C-C, que permite à cadeia tomar um grande número de conformações diferentes. Além disto, a cadeia está em um constante estado de movimento e este movimento varia com a temperatura, ALFREY & GURNEE (3).

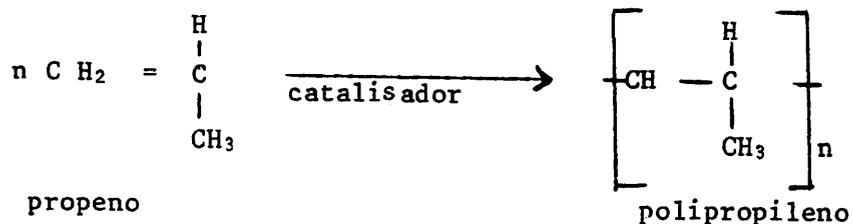
2.1.2. O polipropileno

O propeno ou propileno é um gás que entra em ebulição a -48°C em pressão atmosférica. Basicamente, a sua polimerização é similar ao processo para a preparação do polietileno de alta densidade. Esta polimerização é do tipo iônica no qual os catalisadores (por exemplo, um complexo de tricloreto de trietil-alumínio titânio e lítio metálico finamente dividido) exercem um verdadeiro "comando estereoquímico" na qual a molécula do polipropileno tem uma configuração mais ordenada das cadeias laterais, MORRISON & BOYD (63).

São possíveis três estruturas para o polipropileno : (a) isotático, em que todos os grupos metílicos apresentam a mesma orientação relativa; (b) sindiotático, em que os grupos metílicos se

orientam alternadamente, para trás e para diante do perfil da cadeia e (c) atáctico, em que os grupos metílicos se distribuem ao acaso.

Esquemáticamente a reação é a que se segue :



Suas características químicas não diferem radicalmente, porém suas propriedades físico-químicas são distintas como podem ser observadas na tabela 2.

2.2. Permeabilidade ao vapor d'água

Um conhecimento das propriedades dos materiais plásticos de embalagem pode ser de grande auxílio na interpretação da permutação de gases e vapores através de filmes flexíveis.

Vários princípios descrevem as propriedades de um filme flexível : a permeabilidade, a difusibilidade e a capilaridade. Visto que, muitas variáveis estão envolvidas, avaliações empíricas geralmente devem acompanhar uma determinada embalagem, com uma descrição do seu conteúdo e a atmosfera externa na qual o mesmo deve ser usado.

TABELA 2 - Características gerais dos polipropilenos (até 75 mícrons)

	Não orientado	Orientado
1. Densidade (g/cm ³)	0,90	0,90
2. Resistência à tração (kg/cm ²)	211-422	1757-2109
3. Alongamento (%)	200-500	70- 100
4. Resistência ao impacto (kg/cm)	1-3	-
5. Resistência ao rasgamento (ELMENDORFF) (g/μ)	1,57-12,91	0,16-0,24
6. Faixa de soldagem (°C)	163-204	Requer revesti- mento.
7. Permeabilidade ao vapor de água g/24 h.m ² (38°C e 90% UR filme de 25 μ de espessura)	8-10	4
8. Permeabilidade a gases $\frac{\text{cm}^3 \cdot 25 \mu}{\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h. atm.}}$ O ₂	1300-6400	2400
CO ₂	7700-2100	8400
9. Resistência a gorduras	Excelente	Excelente
10. Máxima temperatura de uso (°C)	121	135°C
11. Mínima temperatura de uso (°C)	Não recomendado quanto a durabilidade, abaixo de zero °C é crítica.	- 60
12. Alterações dimensionais a altas umidades relativas	Nenhuma	Nenhuma
13. Inflamabilidade	Queima lenta	Queima lenta
14. Maquinalidade	Regular a boa	Boa
15. Imprimibilidade	Requer tratamento	Requer tratam.
16. Selagem	Calor	Adesivos
17. Termo-encolhimento	Não	Alguns tipos.

2.2.1. Teoria geral

O mecanismo de transmissão de um gás ou vapor através de um filme plástico, desde que danos mecânicos não provoquem rupturas no filme, é representado por um processo de difusão ativada, já demonstrado por diversos pesquisadores, BARRER (6), DAYNES (16), DOTY et alii (18), OTHMER & FROHLICH (67), HALL (23). Este é um processo no qual o gás ou vapor dissolve-se na superfície de um filme, difunde-se através dele sob um gradiente de concentração e evapora-se do outro lado da superfície de baixíssima concentração. Deve ser entendido que a velocidade de transferência depende da solubilidade do gás no filme em uma dada pressão e da constante de difusão do gás dissolvido no polímero.

A lei de Fick estabelece que, em condições de estado estacionário, a velocidade de transferência de um gás através de um sólido na direção do gradiente de concentração do gás dc/dx é dada por

$$q = -D (dc/dx) \quad (2)$$

onde q é a quantidade de gás que passa através de uma unidade de área do filme na unidade de tempo e D é a constante de difusão. D é independente da concentração ou posição no filme, a equação pode ser integrada,

$$q = D (C_1 - C_2) / \epsilon \quad (3)$$

onde C_1 e C_2 são as concentrações do gás no estado estacionário nas superfícies de afluência e de escoamento do filme respectivamente e ϵ é a espessura do filme.

Estas concentrações são usualmente expressas em termos de pressões (p) do gás acima de cada superfície e estas estão relacionadas pela lei de Henry

$$C = S p \quad (4)$$

onde S é o coeficiente de solubilidade para um dado gás ou vapor no polímero em questão.

A substituição na equação 3 produz

$$q = D S (p_1 - p_2) / \epsilon = \rho (p_1 - p_2) / \epsilon \quad (5)$$

onde $\rho = D S$ é geralmente referido como "constante de permeabilidade", GRIFFIN JR. & SACHAROW (20). Este é um valor constante a uma dada temperatura, quando a lei de Henry é obedecida e a constante de difusão é independente da concentração do gás, LUTZ (50).

2.2.2. Fatores que influenciam a permeabilidade ao vapor d'água.

As modificações das constantes de permeabilidade, de difusibilidade e do coeficiente de solubilidade, estão de acordo com as seguintes relações :

$$\rho = \rho_0 e^{-E_p/RT} \quad (1)$$

$$D = D_0 e^{-E_d/RT} \quad (6)$$

$$S = S_0 e^{-H_s/RT} \quad (7)$$

e conseqüentemente

$$E_p = E_d + H_s \quad (8)$$

onde :

E_p = energia de ativação requerida para permitir a transferência de 1 mol de gás.

E_d = energia de ativação para a difusão

H_s = calor da solução desenvolvido ou consumido na solução de 1 mol de gás no polímero.

A constante de difusão está relacionada com a menor compactação estrutural e a facilidade para a separação das cadeias do polímero para a acomodação da molécula de um gás que se difunde. A constante de difusão depende do tamanho e da forma da molécula que se difunde e da configuração da embalagem, HALL (23).

Uma importante propriedade dos polímeros poliolefínicos é a sua baixa permeabilidade ao vapor d'água, MADI et alii (52), CABRAL & SOLER (11), STANNETT & YASUDA (91), WILLE (96), GRIFFIN JR. & SACHAROW (20). Isto é facilmente compreendido pela sua natureza química, MORRISON & BOYD (63). As poliolefinas não possuem grupos polares e conseqüentemente têm coeficientes de solubilidade extremamente baixos para o vapor d'água e além disso possuem baixas energias de ligação que proporcionam altas constantes de difusão. Os baixos valores para a permeabilidade das poliolefinas ao vapor d'água são principalmente atribuídas à solubilidade excessivamente baixa do vapor d'água nestes polímeros.

Para ROGERS et alii, citado por STANNETT & YASUDA (91), a constante de permeabilidade ρ pode ser considerada como uma função das propriedades do polímero, da natureza das moléculas penetrantes e da interação destas com o polímero. Assim, a constante de permeabilidade de um polímero i para um gás ou vapor k pode ser expressa na equação seguinte

$$\rho_{ik} = F_i G_k \alpha_{i, k} \quad (9)$$

onde

F = é uma função das propriedades do polímero (flexibilidade das cadeias, densidade, energia de ligação ou coesão, grau de ligação cruzada, cristalinidade e/ou distribuição dos cristalitos, esferulitos e assim por diante).

G = é uma função das várias propriedades do gás (polaridade, temperatura crítica, tamanho e forma das moléculas do gás ou vapor).

α = é um fator de correção devido a interação entre o polímero e as moléculas penetrantes.

Dentre as propriedades de um polímero, um fator importante que afeta a constante de permeabilidade é o seu grau de cristalinidade, KAREL (38). Em materiais semi-cristalinos parte do volume é ocupada por agregados ordenados das cadeias poliméricas, denominadas de cristalitos. Estes são considerados impermeáveis a gases e a vapores. O volume restante é ocupado por regiões amorfas, isto é, cadeias poliméricas em um estado desordenado. Uma diminuição de ρ com o aumento do grau de cristalinidade tem sido encontrado por alguns investigadores, BENT (7), MICHAELIS & PARKER, JR. (57), MORGAN (62), MYERS et alii (65), DOTY et alii (17). Dentro do cristalito a cadeia toma a conformação zigue-zague planar (polietileno) ou uma conformação espiralada (polipropileno), ALFREY & GURNEE (3). O efeito da cristalinidade sobre a constante de difusão não é tão direto quanto o é sobre o coeficiente de solubilidade. Desse modo, a cristalinidade ajuda a reduzir a permeabilidade pelos efeitos combinados da redução do fluxo de moléculas, da resistência dos cristali-

tos à difusão e da restrição da mobilidade das cadeias poliméricas.

Outro fator que influencia a constante de permeabilidade é a sua densidade. No caso do polietileno, a correlação exata da sua constante de permeabilidade com a densidade é dificultada pela variação na morfologia do polímero devido a variação molecular ou pelo tipo de tratamento a que o mesmo é submetido, STANNETT & YASUDA (91). Isto significa que amostras de mesma densidade podem ter diferentes valores para a constante de permeabilidade. A correlação da permeabilidade do polietileno com a sua densidade tem sido reportada por ALTER (4).

As constantes de permeabilidade e de difusibilidade podem ser expressas pela equação de Arrhenius e desta maneira valores em diferentes temperaturas T_2 podem ser calculadas de um valor T_1 e a energia de ativação por meio das seguintes relações :

$$\log \rho_2 = \log \rho_1 + E_p/4,6 (1/T_1 - 1/T_2) \quad (10)$$

$$\log D_2 = \log D_1 + E_d/4,6 (1/T_1 - 1/T_2) \quad (11)$$

onde ρ_1 , ρ_2 e D_1 , D_2 são respectivamente, as permeabilidades e as difusibilidades nas temperaturas T_1 °K e T_2 °K e E_p e E_d são as energias de ativação em calorias por mol.

O mecanismo de permeação do vapor d'água através de filmes poliméricos é mais complexo do que aquele dos gases fixos. No caso de poliolefinas as constantes de permeabilidade são independentes da pressão de vapor. ROUSE (81) mostrou que esta linearidade na velocidade de transferência com a pressão de vapor é devida a efeitos imprevistos que se neutralizam, isto é, a constante de difu

são diminuí com a umidade relativa enquanto o coeficiente de solubilidade aumenta. Em trabalho mais recente YAŞUDA & STANNETT (99) encontraram que tanto a difusibilidade como a solubilidade eram independentes da pressão de vapor e afirmam que os resultados de ROUSE (81) foram devidos ao uso de uma amostra oxidada de polietileno ou outras razões não declaradas pelos autores.

2.3. Isotermas de absorção d'água

A tendência existente para o desenvolvimento de mais alimentos com baixo teor de umidade tem aumentado de importância o conhecimento das características de equilíbrio de umidade. Esta compreensão dos fenômenos de absorção e dessorção, conduzem ao estabelecimento das atividades d'água para o produto alimentício, proporcionando assim, as informações necessárias para a sua estabilidade durante a armazenagem, BOSIN & EASTHOUSE (10), PALNITKAR & HELDMANN (68), TAYLOR (93).

Como tem sido mostrado por SALWIN (83), SCOTT (87), ROCKLAND & NISHI (80), LABUZA (42), a relação entre a perda de qualidade de um alimento e o seu conteúdo de umidade é melhor representada pelo termo atividade d'água ou A_a . A atividade d'água define o grau no qual a água presente no alimento, está impedida ou ligada e desta maneira indisponível para outras reações. Do ponto de vista físico-químico, a atividade d'água é definida como a pressão de vapor de equilíbrio que a água exerce em um alimento (p_{H_2O}) dividido pela pressão de vapor de água pura (p_0) na temperatura do alimento. A atividade d'água também pode ser definida como a umidade relativa do ar (%UR)

na qual um alimento, se mantido neste ambiente, não ganha e nem perde umidade para a atmosfera. Em forma de equação, isto se transforma em

$$A_a = P_{H_2O} / P_o = UR(\%) / 100 \quad (12)$$

QUAST & TEIXEIRA NETO (75), TEIXEIRA NETO et alii (94), determinaram as atividades d'água de inúmeros produtos alimentícios. Seus resultados são de interesse na avaliação das estabilidades correspondentes. Os autores também fazem referência aos materiais de embalagem que podem ser utilizados em tais produtos partindo do conhecimento de suas curvas isotérmicas que estabelecem a relação existente entre o conteúdo de umidade em equilíbrio de um alimento e os diferentes valores de atividade d'água a uma dada temperatura mantida constante. Assim, as isotermas de absorção d'água são essenciais no estudo da conservação de alimentos desidratados e a sua análise já mereceu trabalhos de pesquisas e de revisão por inúmeros autores, LABUZA (43, 44, 45), LABUZA et alii (46), QUAST (71), TEIXEIRA NETO & QUAST (95), GRONINGER (21), SARAVACOS & STINCHFIELD (86), GÁL (19), HAGERDAL & LOFQVIST (22).

O conhecimento das isotermas de absorção d'água é indispensável para um projeto adequado de embalagens permeáveis, QUAST & GIL (72), SALWIN & SLAWSON (85), e para estabelecer o teor de umidade que resulta em vida de prateleira mais longa, QUAST & TEIXEIRA NETO (76), eliminando os estudos de armazenagem experimentais de umidade residual variável do produto alimentício.

IGLESIAS & CHIRIFE (31), utilizaram os resultados experimentais publicados na literatura para calcular os teores de umidade

correspondentes à camada monomolecular. Os mesmos autores, IGLESIAS & CHIRIFE (32, 33), calcularam os valores de absorção de umidade e realizaram um trabalho de revisão sobre o emprego de equações de isotermas de absorção d'água em alimentos. CHIRIFE & IGLESIAS (13) propuseram uma equação que pode ser utilizada para descrever as isotermas de absorção d'água em alimentos com elevado conteúdo de açúcar. LABUZA (43, 44, 45) revisou a aplicabilidade de algumas equações para a descrição das isotermas de absorção d'água. CHUNG & PFOST (15) descreveram uma equação para aplicação em grãos de cereais. Estas equações parecem estar baseadas em princípios físico-químicos. CHUNG & PFOST (14), também determinaram as modificações nas energias livres e calores de absorção e dessorção em grãos de cereais. MIZRAHI et alii (59) também derivaram uma equação para a isotermas de absorção d'água em repolhos.

A forma da isoterma reflete a maneira como a água está ligada no alimento, WOLF et alii (98), ACKER (1). O caso mais simples de isoterma é aquele no qual a lei de Henry é obedecida. Em muitos casos as isotermas não são lineares e nos casos em que a água se encontra ligada, as isotermas podem assumir as formas do tipo II ou do tipo III, como mostrado na figura 1, LABUZA (44). Na isoterma do tipo II pode-se verificar que a água no alimento pode ser dividida em três regiões :

(1) região monomolecular, com uma atividade d'água de cerca de 0,3 (primeira inflexão). Neste caso a água está ligada em sítios polares de energia relativamente elevadas.

(2) região multimolecular, onde ocorre um rápido aumento

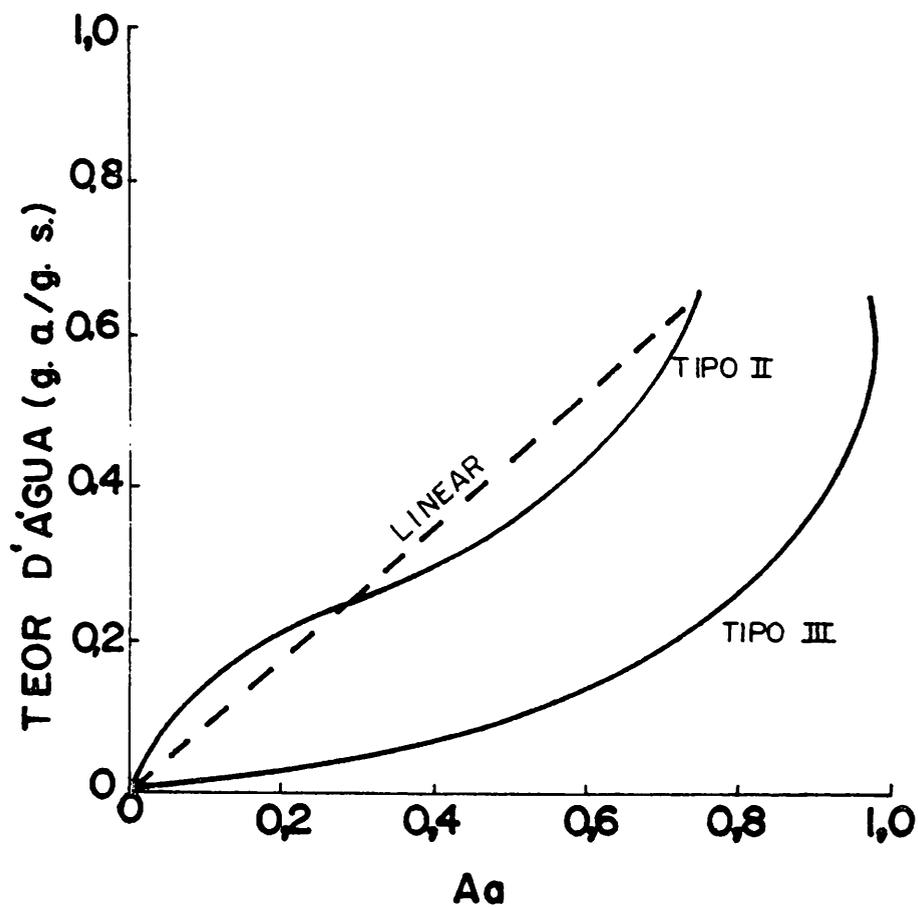


FIGURA 1 - Diferentes tipos de isothermas de absorção d'água.

do conteúdo de umidade, com uma atividade d'água de 0,3 a 0,7.

(3) região de condensação, onde a água se condensa na estrutura porosa do alimento e atua como solvente para diversos solutos, com uma atividade d'água superior a 0,7.

Os resultados obtidos por inúmeros pesquisadores demonstram que a umidade residual de um alimento liofilizado, desempenha um papel de decisiva importância na sua estabilidade durante o armazenamento, MALONEY et alii (54), MARTINEZ & LABUZA (55). Segundo postulam alguns autores, a umidade residual associada a um produto liofilizado em forma de camada monomolecular, proporciona uma máxima estabilidade durante o armazenamento deste, STEVENS & THOMPSON (92), SALWIN (84).

Os efeitos da temperatura sobre as isotermas de absorção d'água têm sido estudados para inúmeros produtos. Normalmente uma modificação na temperatura resulta em uma alteração proporcional na curva de umidade relativa de equilíbrio para cada nível de umidade (figura 2). Assumindo-se condições iniciais sob a curva T^0 , um aumento na temperatura transportará a isoterma para a curva $T + \Delta T^0$ e se a temperatura for reduzida, sua isoterma será transportada para a curva $T - \Delta T^0$, ROCKLAND (79), AUDU et alii (5), RASEKH et alii (77), PALNITKAR & HEEDMAN (68), LABUZA (44), SALWIN (84), LANDROCK & PROCTOR (47). Em geral, o fenômeno de absorção obedece a equação de Clausius Clapeyron, cuja relação é mostrada abaixo :

$$\frac{d(\ln A_a)}{d(1/T)} = - \frac{Q_s}{R} \quad (13)$$

Desse modo, se as isotermas forem realizadas em diferentes tempera-

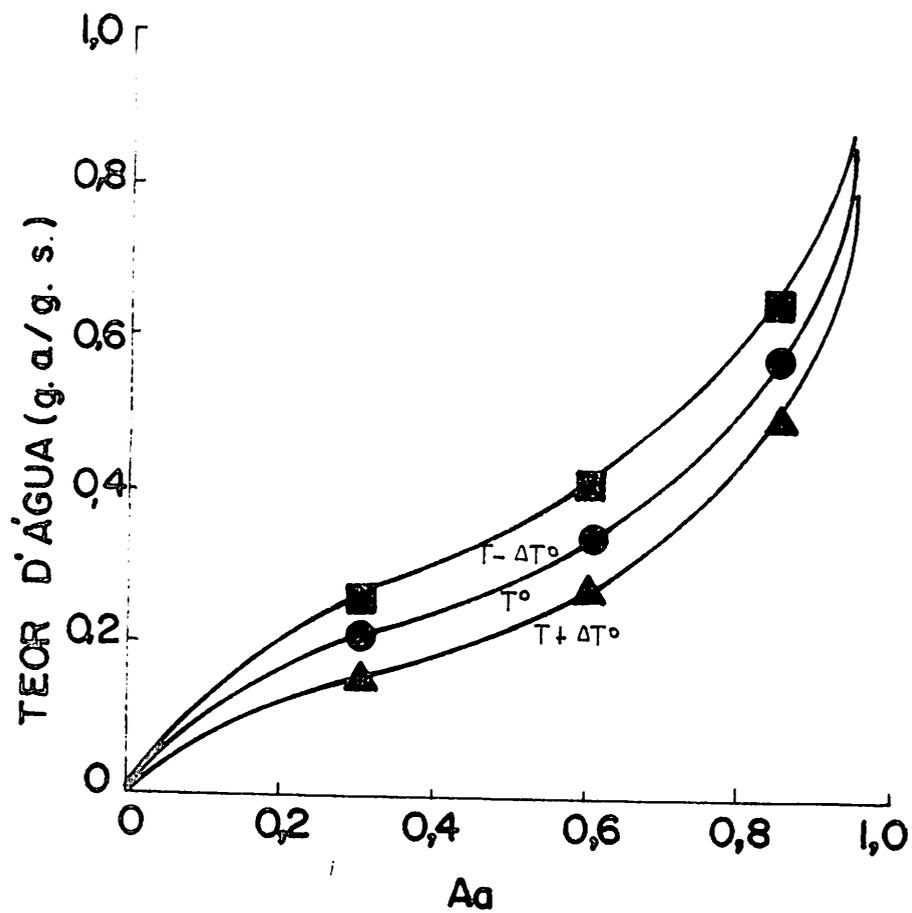


FIGURA 2 - Representação do efeito da temperatura sobre as isothermas.

turas elas mostrarão uma diminuição na quantidade absorvida com um aumento na temperatura, em atividade d'água constante. Dos dados obtidos desta maneira, quando os valores da atividade plotados contra recíproco da temperatura absoluta, em conteúdo d'água constante, uma linha reta é obtida. A inclinação desta linha de acordo com a equação 13 é - Q_s/R .

Outro fator que pode afetar a posição da isoterma de um alimento desidratado, seria o tamanho da partícula, porém estudos realizados por RASEKH et alii (77) com concentrado protéico de peixe e LLÁDSER & PINAGA (49) com abacate desidratados, reiteram que a diferença no tamanho da partícula não parece influenciar a absorção d'água. Além disso, seus resultados estão de acordo com os de BENSON & ELLIS (8) que encontraram que a velocidade de absorção d'água pela farinha de trigo não era afetada pelo tamanho de partícula.

As isotermas de absorção d'água dos alimentos podem ser interpretadas com base em seus componentes básicos, isto é, os materiais poliméricos (proteínas, amido, pectina) e sólidos solúveis (açúcares, ácidos, minerais). Os sólidos solúveis absorvem pouca água em baixas umidades e a absorção é principalmente devida aos polímeros. Quando a pressão do vapor é aumentada acima da pressão de vapor da solução saturada dos sólidos solúveis, a absorção aumenta consideravelmente e uma solução é produzida. A absorção máxima d'água em alimentos entre 10 e 30 °C pode ser devida a uma combinação de dois efeitos opostos, isto é, aos sólidos solúveis dissolvidos e o efeito da temperatura sobre a absorção do vapor d'água dos materiais poliméricos, SARAVACOS & STINCHFIELD (86). Como regra, pode -

-se afirmar que proteínas e amidos absorvem mais água em baixas atividades do que os materiais gordurosos ou substâncias cristalinas como os açúcares. Os açúcares apresentam um problema devido a modificações em suas estruturas de um estado amorfo para o estado cristalino, MAKOWER & DYE (53), KAREL (38). Estas modificações liberam água que será captada por outros materiais, tornando o produto pegajoso e duro e conseqüentemente indesejável, PISECKY (70), JUNK et alii (37). SIMATOS & BLOND (88) reportaram que o caráter higroscópico e a capacidade de produção de "caking" de produtos desidratados são atribuídos aos açúcares no estado amorfo.

Existem várias equações capazes de exprimir relações isotérmicas em alimentos desidratados, TAYLOR (93). Entre elas, a equação de Henderson, HENDERSON (28), permite a caracterização de uma isoterma seguindo a expressão abaixo :

$$1 - A_a = e^{-cTU_e^n} \quad (14)$$

sendo :

c e n = constantes dependentes das características do material

T = temperatura ($^{\circ}$ K)

U_e = conteúdo de umidade de equilíbrio (porcentagem, base seca).

e as demais variáveis têm o significado indicado anteriormente.

Na forma logaritimica esta equação resulta em,

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - A_a} \right) \right] = \ln (cT) + n \ln (U_e) \quad (15)$$

que corresponde a equação de uma reta. Esta permite :

(a) extrapolação dos dados obtidos para outras umidades relativas e conteúdo d'água.

(b) a determinação do efeito da temperatura sobre os valores relativos.

(c) a construção de uma curva isotérmica com poucas observações experimentais (duas).

(d) a informação ou registro dos dados de umidade de equilíbrio tomando por base os valores c e n .

Além disto a fórmula, de acordo com HENDERSON (28), pode ser aceita pelas seguintes razões :

1. a derivação encerra alto rigor termodinâmico.
2. os resultados experimentais coincidem com os valores calculados de modo marcante.
3. os deslocamentos correspondentes à curva calculada apresentam uma mesma ordem de grandeza quando comparados com os valores experimentais.
4. a equação satisfaz ainda as seguintes características isotérmicas :

(a) a umidade relativa de equilíbrio é zero no conteúdo de umidade zero.^o

(b) a umidade relativa de equilíbrio aproxima-se de 100 % quando o conteúdo de umidade se torna infinito.

(c) a indicação da curva aproxima-se do infinito quando o conteúdo de umidade aproxima-se de zero ou infinito.

SING & OJHA (90) encontraram que esta equação descreve corretamente a dependência das isotermas de nozes moídas e pimentas desi-

dratadas pela temperatura. ROCKLAND (78) ao analisar experimentalmente a validade dos postulados de Henderson em uma extensa série de alimentos, evidenciou a existência de dois processos independentes de absorção d'água, em lugar de uma única reta. LLÁDSER & PINAGA (49), estudando os dados de absorção em abacate liofilizado à luz da equação logarítmica observaram que em lugar de uma reta, os dados definem duas porções retilíneas de distintas pendentes. TAYLOR (93) verificou que o emprego da equação logarítmica produz uma linha reta somente em poucos casos. Pode ser notado, entretanto, que suas observações quando expressas em termo de equação de Henderson, podem ser aproximadas razoavelmente por uma linha reta. IGLESIAS & CHIRIFE (34), confirmaram as observações de ROCKLAND (78) no sentido de que a aplicação da equação 15 pode ser usada para caracterizar em muitos casos três processos independentes de absorção. Entretanto eles concluíram que estes processos não devem ser considerados como uma definição precisa e inequívoca do estado físico da água nos alimentos. IGLESIAS & CHIRIFE (35) verificaram que em muitos casos os dados experimentais de absorção podem ser encontrados pela equação 15.

2.4. Conteúdo de umidade e vida de prateleira

A proteção proporcionada por uma embalagem ao produto é determinada em primeiro lugar, pela sua capacidade de atuar como um obstáculo entre os ambientes externo e interno com o qual o alimento está em contacto. A escolha de uma embalagem aceitável para condições ambientais particulares, requer informações exatas das pro -

priedades do produto a ser embalado. Conhecendo-se as alterações próprias do produto, pode-se então selecionar materiais de embalagem com permeabilidade permissíveis, por exemplo, para o vapor d'água, oxigênio, luz e gás carbônico, que preservem a sua qualidade inicial após a desidratação e lhe outorguem uma vida de prateleira específica.

A vida de prateleira depende de uma série de fatores, tais como : temperatura, umidade relativa de equilíbrio, pressão parcial de oxigênio, luz, permeabilidade (ao vapor d'água e aos gases permanentes) e configuração da embalagem. Os fatores variáveis (umidade relativa de equilíbrio, pressão parcial do oxigênio), podem exercer efeitos prejudiciais suficientemente complexos, requerendo métodos numéricos para a predição de sua vida de prateleira.

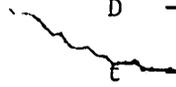
KAREL (39), baseou-se em diversas suposições acerca dos materiais de embalagem, que podem ser tomadas como princípios para a realização de uma série de estudos sobre os mesmos. Estes princípios são :

(1) as propriedades de um alimento que determinam a qualidade (F) dependem da condição inicial do alimento (F_0) e das reações que as modificam com o tempo (t) e estas reações, por sua vez, dependem do ambiente interno na embalagem (I).

Assume-se que os mecanismos de deterioração que limitam a vida de prateleira e suas dependências pelos parâmetros ambientais (oxigênio, atividade d'água, temperatura) podem ser descritos por uma função matemática, não necessariamente analítica, como se descreve na equação 16.

$$\frac{dD}{dt} = f (UR, P_{O_2}, T) \quad (16)$$

onde

 D - índice de deterioração
t - tempo

UR - umidade relativa

P_{O_2} - pressão parcial do oxigênio

T - temperatura

(2) o nível de deterioração aceitável máximo, pode ser determinado pela relação entre os testes objetivos de deterioração com os parâmetros organolépticos ou toxicológicos.

(3) o ambiente interno (I) depende da condição do alimento (F), das propriedades da embalagem (B) e do ambiente externo (EO). Assume-se que modificações nos parâmetros ambientais podem estar relacionadas com as propriedades do alimento e da embalagem (ver equação 17).

$$A_a = f (a_o, t, UR, K_1 \dots K_n, T) \quad (17)$$

onde :

a_o - atividade d'água inicial do alimento em uma dada temperatura.

$K_1 \dots K_n$ - constantes de absorção e de difusão (características do alimento e da embalagem).

(4) as propriedades características da embalagem podem, por sua vez, estar relacionadas com os ambientes externos e internos (I e EO).

(5) as várias equações podem ser combinadas e os resultados predizem a vida de prateleira ou recomendam a embalagem mais adequada para uma dada condição de armazenamento.

Algumas pesquisas recentemente têm sido realizadas para prever a priori, a vida de prateleira de alimentos acondicionados em embalagens flexíveis. Durante os últimos anos, técnicas têm sido desenvolvidas com a finalidade de presumir-se a vida de prateleira de alimentos embalados, fundamentada em testes de laboratório baseados na cinética das reações de deterioração e nas propriedades de transferência de massa dos materiais de embalagem. Revisões e pesquisas foram publicadas por KAREL (38, 39), LABUZA (44, 45), HAYAKAWA & ROSSEN (26). O principal inconveniente destas técnicas é o tempo relativamente longo para avaliar os parâmetros cinéticos da deterioração em contraste com a obtenção das constantes de transferência de massa para os materiais de embalagem que são rapidamente avaliadas pelos métodos correntes, KAREL (38), KAREL et alii (40).

A proteção contra a umidade é um problema de significativa importância na embalagem, desde que praticamente todos os alimentos podem ganhar ou perder umidade. Os alimentos desidratados apresentam um problema particularmente difícil, visto que muitas reações deteriorativas que os afetam dependem do conteúdo de umidade, como por exemplo, a recristalização de açúcares e "caking", MAKOWER & DYE (53), SALMERÓN & TOMÁS (82).

A predição de níveis de proteção requeridos contra a umidade tem sido alcançado para produtos nos quais o conteúdo de umidade crítico pode ser especificado. O processo geralmente usado é o seguinte:

(1) uma isoterma relacionando o conteúdo de umidade e a atividade d'água ou umidade relativa de equilíbrio é obtida para um dado produto em condições de temperatura representativa de armazenagem. Pode-se verificar que estas isotermas não são lineares, porém inúmeros pesquisadores preferem simplificar os cálculos subsequentes, pela aproximação da isoterma com uma linha reta que passa pela origem, HETSS & EICHENER (27), LABUZA (45), QUAST & GIL (72), MADI et alii (52). A equação que representa esta aproximação é

$$U_e = UR \cdot K \quad (18)$$

onde

$$U_e = \text{conteúdo de umidade no equilíbrio (g de H}_2\text{O/g de sólidos)}.$$

$$K = \text{constantes para um determinado alimento}$$

(2) a permeabilidade ao vapor d'água de um material de embalagem é determinada na temperatura de armazenagem desejada. De novo, uma linearidade é assumida entre a diferença de pressão de vapor e a velocidade de transferência, para fornecer a equação 19.

$$q = \frac{dm}{dt} = \rho A (p_1 - p_2) / \varepsilon \quad (19)$$

onde :

$$dm/dt = \text{velocidade de transferência do vapor d'água}$$

$$A = \text{área de embalagem}$$

(3) o conteúdo de umidade crítico (U_m) para um alimento específico é assumido ou determinado experimentalmente.

(4) a umidade relativa na qual o alimento está sendo armazenado é determinada e naturalmente esta corresponde a uma definida pres

são de vapor d'água.

Pode-se de um modo geral, esquematizar a transferência de umidade de fora da embalagem para dentro, dividindo-a em três regiões, (figura 3), MADI et alii (52).

As equações que descrevem a transferência de umidade nas três regiões, são as seguintes :

(1) Transferência do exterior para o interior da embalagem, QUAST & GIL (70).

$$dm/dt = \rho A (p_1 - p_2) / \varepsilon \quad (20)$$

Multiplicando-se ambos os membros da equação 20 por $100/M$ em que M é a massa total de matéria seca dentro da embalagem, tem-se :

$$\frac{d\left(\frac{m}{M} \times 100\right)}{dt} = \frac{100 \rho A}{M \varepsilon} (p_1 - p_2) \quad (21)$$

na qual $m/M \times 100$ é realmente o teor de umidade (%) expresso sobre a matéria seca.

Fazendo-se $m/M \times 100 = U$, tem-se :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{100 \rho A}{M \varepsilon} (p_1 - p_2) \quad (22)$$

A equação diferencial 22 descreve a variação do teor de umidade do produto embalado com o tempo. O coeficiente

$$\frac{100 \rho A}{M \varepsilon}$$

contém apenas constantes físicas que caracterizam a embalagem e o produto.

Pode ser visto que $p_1 = p_0 \quad UR/100$, isto é, a pressão de vapor

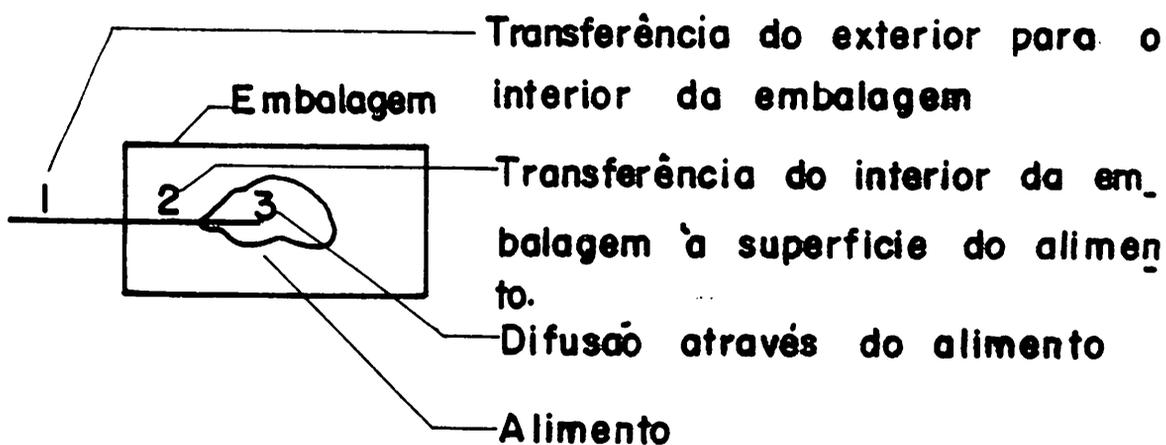


FIGURA 3 - Esquema de transferência d'água do meio ambiente para o produto alimentício.

de um ambiente é igual a pressão de vapor d'água para a temperatura do ambiente multiplicado pela umidade relativa também do ambiente.

A pressão de vapor dentro da embalagem (p_2) é uma função do teor de umidade do produto. Essa função constitui a isoterma de absorção d'água do produto, mostrada na figura 42. A curva mostra a relação entre o teor de umidade e a umidade relativa do equilíbrio (UR, %).

$$UR = p_2 / p_o \cdot 100 \quad (23)$$

Se essa função pudesse ser representada por

$$p_2 = f (U) \quad (24)$$

então p_2 seria substituído em 22 por $f (U)$ e esta equação poderia ser integrada. Dessa forma, seria possível calcular o tempo t necessário para o teor de umidade passar de um valor inicial, U_o , a um valor máximo permissível, U_m .

Assumindo-se, como dito anteriormente, a linearidade da isoterma

$$U_e = UR \cdot K \quad (18)$$

e substituindo na equação 23, tem-se

$$p_2 = U_e p_o / 100 K \quad (25)$$

substituindo 25 em 22, tem-se

$$\frac{dU}{dt} = \frac{100 \rho A}{m \epsilon} \left(p_1 - \frac{U_e p_o}{100 \cdot k} \right)$$

Multiplicando-se por $p_o / 100 \cdot K$ e $100 \cdot K / p_o$, tem-se :

$$\frac{dU}{dt} = \left[\frac{100 \rho A}{M \epsilon} \right] \left[\frac{p_o}{100.K} \right] \left[\frac{p_1 \cdot 100 K}{p_o} - U_e \right]$$

$$\left[\frac{\frac{dU}{p_1 \cdot 100 k} - U_e}{p_o} \right] = \left[\frac{100 \cdot p \cdot A}{M \cdot \epsilon} \right] \left[\frac{p_o}{100.k} \right] dt$$

Integrando-se de U_o a U_m , resulta

$$\ln \left[\frac{\frac{p_1 \cdot 100 K}{p_o} - U_o}{\frac{p_1 \cdot 100 k}{p_o} - U_m} \right] = \left[\frac{\rho \cdot A \cdot p_o}{M \cdot \epsilon \cdot k} \right] t \quad (26)$$

Como $p_1 = p_o \cdot UR/100$, pode-se escrever esta equação do seguinte modo :

$$\ln \left[\frac{UR \cdot K - U_o}{UR \cdot K - U_m} \right] = \left[\frac{\rho \cdot A \cdot p_o}{M \cdot \epsilon \cdot K} \right] t \quad \text{ou}$$

$$\ln \left[\frac{U_e - U_o}{U_e - U_m} \right] = \left[\frac{\rho \cdot A \cdot p_o}{M \cdot \epsilon \cdot K} \right] t \quad (27)$$

onde :

$UR \cdot K = U_e$ = umidade relativa de equilíbrio do produto (%)

U_o = umidade inicial do produto (%)

U_m = umidade crítica do produto (%)

K = tangente da isoterma

2. Transferência do interior da embalagem para a superfície do produto

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot w (p_2 - p_{sp}) \quad (28)$$

onde

w = coeficiente de película do produto (g de água, por m^2 . dia. mmHg)

p_{sp} = pressão de vapor d'água na superfície do produto (mmHg)

Através de resoluções matemáticas e integrando-se de U_o a U_m , tem-se :

$$\ln \left[\frac{U_e - U_o}{U_e - U_m} \right] = \frac{A \cdot c \cdot p_o}{M \cdot K} t \quad (29)$$

3. Difusão dentro do alimento

$$\frac{dU}{dt} = D \frac{d^2U}{dx^2} \quad (30)$$

Através de resoluções matemáticas e integrando-se de U_o a U_m , tem - se :

$$\ln \left[\frac{U_e - U_o}{U_e - U_m} \right] = 2 \frac{D}{L^2} t \quad (31)$$

em que

L = espessura do alimento (micra)

Quando se tem uma embalagem protegendo o produto contra a passagem de umidade, a transferência de vapor d'água de fora para dentro da embalagem, é lenta. Sendo assim, assume-se que há uma uniformidade na transferência do vapor d'água e o fenômeno que rege este ganho de umidade é o da transferência do exterior para o interior da embalagem (equação 27).

De um exame cuidadoso da equação 27, resultam conclusões mais gerais, tais como :

(a) o primeiro termo da igualdade é adimensional e representa a mudança máxima admissível no teor de umidade a partir de um teor inicial.

(b) o coeficiente de t , $\rho.A.p_0/M.\epsilon.K$, contém apenas constantes que definem o tipo de embalagem e as condições de armazenagem. Assim, para uma mesma mudança no teor de umidade, o tempo máximo de armazenamento é:

1º - diretamente proporcional à massa de produto contido na embalagem (M) e à espessura da embalagem (ϵ).

2º - inversamente proporcional à permeabilidade (ρ), à área de embalagem (A) e à pressão de saturação do vapor d'água à temperatura do armazenamento (p_0).

Pode-se concluir também da equação 27 que duas embalagens apresentam comportamento idêntico, do ponto de vista de vida do produto, em relação ao aumento do teor de umidade, desde que o coeficiente $\rho.A.p_0/M.\epsilon$, para ambas, sejam idênticos, independente do valor numérico das constantes individuais. Esta conclusão é de grande utilidade para aplicar os resultados experimentais com embalagens pequenas a embalagens grandes de diversas configurações.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciência dos Alimentos da Escola Superior de Agricultura de Lavras, em Lavras-MG, no período de junho a novembro de 1980.

As amostras de banana liofilizada da variedade "nanica", pertencente à espécie *Musa cavendish*, Lambert, com partículas variando de 2,0 a 5,7 mm, foram fornecidas pela LIOVAL - Alimentos Liofilizados S.A. (Morretes-PR). Os filmes de polietileno com espessuras de 28, 50 e 73 μ e polipropileno (35,55 e 80 μ) foram concedidos pelas empresas EDÉA PLÁSTICOS E EMBALAGENS LTDA. E SHELL QUÍMICA DO BRASIL S.A. (São Paulo - SP). Antes do início do trabalho experimental os filmes foram mantidos em sala com temperatura e umidade relativa controladas ($22 \pm 0,5$ °C e 60% UR, respectivamente).

3.1. Conteúdo de umidade da banana nanica liofilizada

A medida do conteúdo de umidade da banana liofilizada foi realizada pelo método gravimétrico conforme HORWITZ (29), com a se -

guinte modificação : a secagem da amostra foi realizada em estufa , com ventilação a 60 °C por 192 h.

3.2. Umidade relativa de equilíbrio

3.2.1. Secagem das amostras

Para determinar as isotermas de absorção, é necessário fazer-se antes a secagem completa da amostra. Para evitar transformações na banana liofilizada, essa secagem foi feita em estufa com circulação de ar a 60 °C durante oito dias. Utilizou-se 1 g da amostra para verificação do peso constante.

3.2.2. Ambientes de umidade relativa controlada

Os ambientes com diversas umidades relativas foram obtidos dentro de dessecadores contendo soluções saturadas de sais, O'BRIEN (66). As características das soluções empregadas estão resumidas na tabela 3. A condição de saturação das soluções de sais foram verificadas com frequência, fazendo-se uso de um higrômetro Weather-measure modelo HT-110.

3.2.3. Absorção de umidade

As amostras de tamanho variando de 2,0 a 5,7 mm secadas previamente foram transferidas para os dessecadores contendo as soluções saturadas gerando os níveis de atividade d'água desejados. Em

TABELA 3 - Atividade d'água e concentração dos sais utilizados nas temperaturas 22 e 38 °C.

Sais	Concentração (g/100 ml)	Umidade relativa (%)	
		22 °C	38 °C
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	300	33,5	31,0
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	150	44,0	40,0
NaCl	40	75,0	75,0
KCl	50	86,4	82,0
K_2SO_4	20	97,0	96,0

seguida, os dessecadores foram transferidos para estufas com temperaturas de 22 e 38 °C permanecendo por um período de quatorze dias. Após esse período, a maioria das amostras apresentava peso constante. Seguindo-se, uma limpeza externa, com lenço de papel e pesagem com uma precisão de $\pm 0,1$ mg. As amostras foram então transferidas para os dessecadores, não se tendo observado alterações no peso. O teor de umidade foi calculado com base na diferença entre o peso final e o peso inicial da amostra. Todos os resultados foram expressos em relação à matéria seca. Quando as amostras atingiram equilíbrio, também foi feito um exame visual das principais transformações ocorridas, em função da umidade relativa de equilíbrio ('caking') e a influência dos tamanhos de partícula (menor que 2 mm; maior que 2 mm e menor que 5,7 mm e da mistura composta de 15% de partículas menor que 2 mm, 60% de partículas maior que 2 mm e menor que 5,7 mm e 25% de partículas maior que 5,7 mm) sobre a cinética e o equilíbrio de absorção.

Com o objetivo de ampliar a análise do efeito da temperatura sobre as propriedades higroscópicas da banana liofilizada, foram calculadas as constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson, HENDERSON (28), pelo método dos mínimos quadrados para as temperaturas de 5 e 57 °C.

3.3. Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada por métodos gravimétricos, utilizando-se o cloreto de cálcio anidro conforme descrito por KAREL (38). Os filmes foram cuidadosamente adaptados a frascos com área de exposição de 14 cm^2 em cujo interior era colocado cerca de 75 g de cloreto de cálcio (fig. 4) e os ambientes de temperatura (2, 20, 38 e $75 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade relativa (33, 75 e 95%) foram estabelecidos fazendo uso de estufas termostatadas e de soluções salinas saturadas, WINK & SEARS (97). Uma relação completa das condições utilizadas estão listadas na tabela 4. Os frascos foram acondicionados em dessecadores previamente evacuados (70 cm) e sem ventilação, contendo as soluções salinas requeridas para o nível de umidade relativa desejado.

A partir dos dados (em duplicata) de adsorção d'água pelo cloreto de cálcio anidro obtidos por pesagem diária, durante um período de até 11 (onze) dias, estimaram-se os valores da taxa de permeabilidade ao vapor d'água ($T.P.V.A. = \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$), da velocidade de transferência ao vapor d'água ($Q = \text{g} \cdot \text{u}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e da constante de permeabilidade ($\rho = \text{g} \cdot \text{u}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$) dos filmes tomando a declividade das curvas de transferência. Curvas de Arrhenius foram construídas tomando o logaritmo destes valores contra o inverso da temperatura absoluta, com o fim de calcular as energias de ativação para cada filme e condições experimentais.

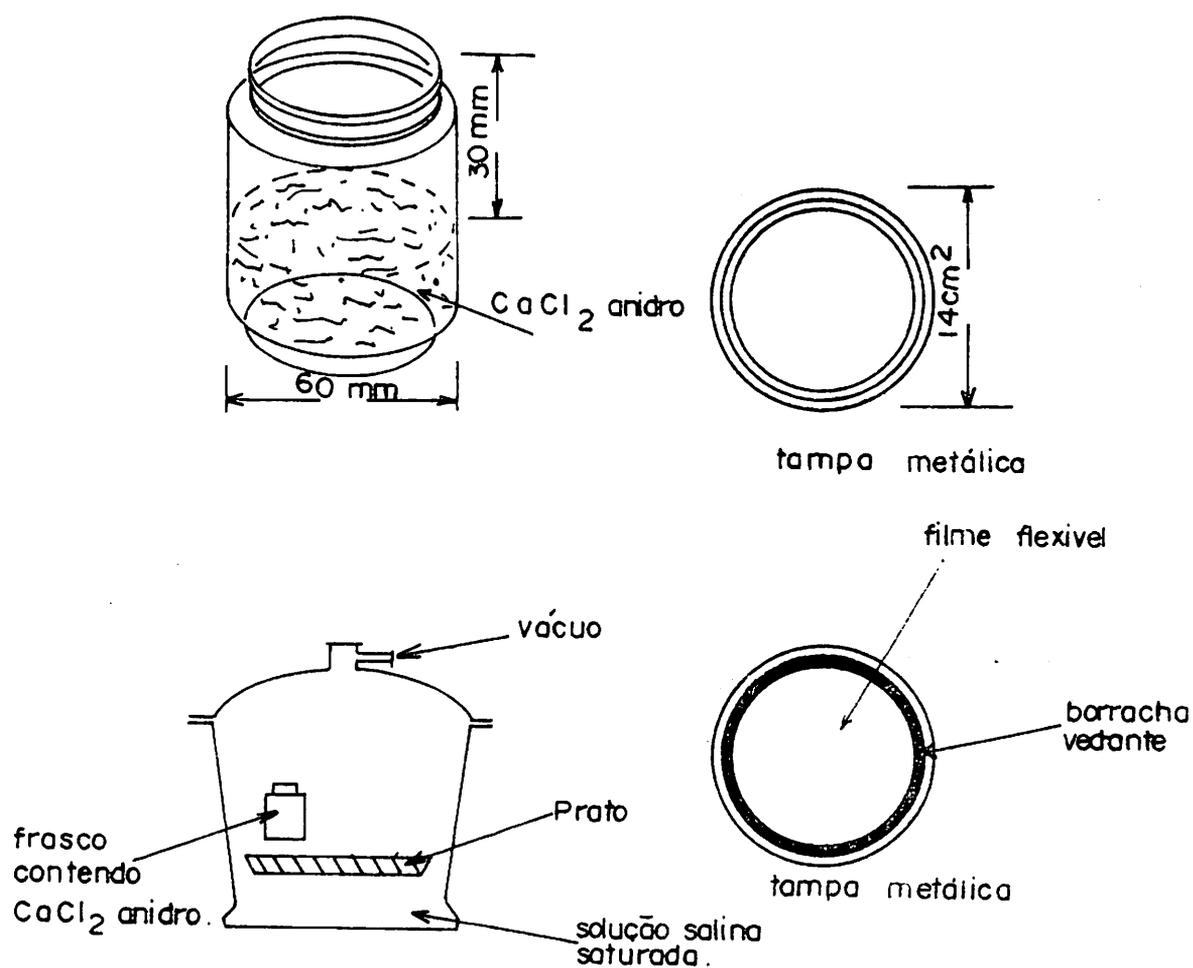


FIGURA 4- Representação esquemática dos principais materiais envolvidos para a medida da permeabilidade dos filmes flexíveis ao vapor d'água.

TABELA 4 - Condições para a determinação da permeabilidade de filmes flexíveis ao vapor d'água.

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Solução usada para a obtenção da umidade desejada
2	95,0	água destilada
20	95,0	água destilada
38	33,5	MgCl ₂ . 6 H ₂ O
38	75,0	NaCl
38	95,0	água destilada
57	95,0	água destilada

3.4. Cálculo estimativo da vida de prateleira

Sabe-se que, o conteúdo de umidade de um produto acondicionado em filmes flexíveis a qualquer tempo sob condições de temperatura e umidade relativa constantes, depende do conteúdo de umidade relativa de equilíbrio do produto e da permeabilidade da embalagem. Conhecendo-se estes dois parâmetros, o conteúdo de umidade pode ser calculado e, portanto, a vida de prateleira prevista, pelo emprego do seguinte modelo matemático, conforme HEISS & EICHNER (27), KAREL (38, 39), MADI et alii (52), QUAST & GIL (72).

$$\ln \left[\frac{U_e - U_o}{U_e - U_m} \right] = \frac{\rho \cdot A \cdot p_o \cdot t}{M \cdot \epsilon \cdot K} \quad (27)$$

onde :

- U = umidade relativa de equilíbrio do produto (%)
- U_o = umidade inicial do produto (%)
- U_m = umidade crítica do produto (%)
- ρ = constante de permeabilidade de filme (g.u/m².dia mmHg)
- A = área (m²)
- p_o = pressão de vapor de saturação do ambiente (mmHg)
- M = massa do produto (g)
- ϵ = espessura do filme (μ)
- K = tangente da isoterma
- t = tempo (dia)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cinética da transferência de vapor d'água

As figuras 5 a 16 mostram a cinética de transferência de vapor d'água para os filmes de polietileno e polipropileno de diferentes espessuras, nas diversas condições de temperatura e umidade relativa. É fácil perceber-se que existe uma relação linear entre o grau de transferência e o tempo de adsorção d'água pelo cloreto de cálcio anidro, obedecendo à equação 2 (Lei de Fick) ratificando o encontrado por BARRER (6), DAYNES (16), DOTY et alii (17), OTHNER & FROHLICH (67) e HALL (23). Verifica-se ainda o efeito da temperatura quando se estabelece o potencial constante de pressão de vapor (neste caso, equivalente a 95% de umidade relativa).

4.2. Efeitos da espessura na T.P.V.A.

As figuras 17 e 18 mostram a dependência da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (T.P.V.A.) com a espessura dos filmes de polietileno e polipropileno em ambientes com diferentes temperaturas e

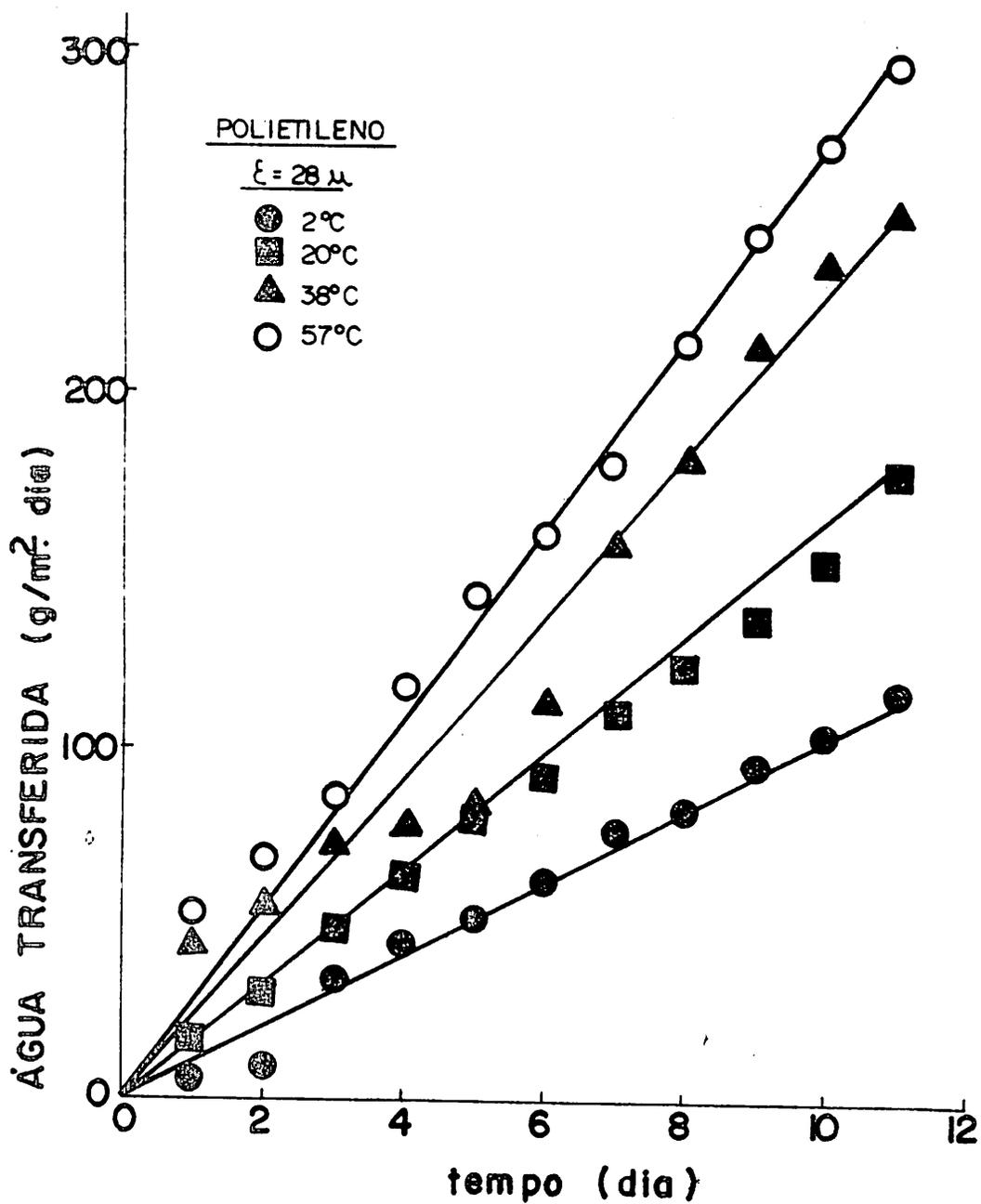


FIGURA 5 - Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 80\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.).

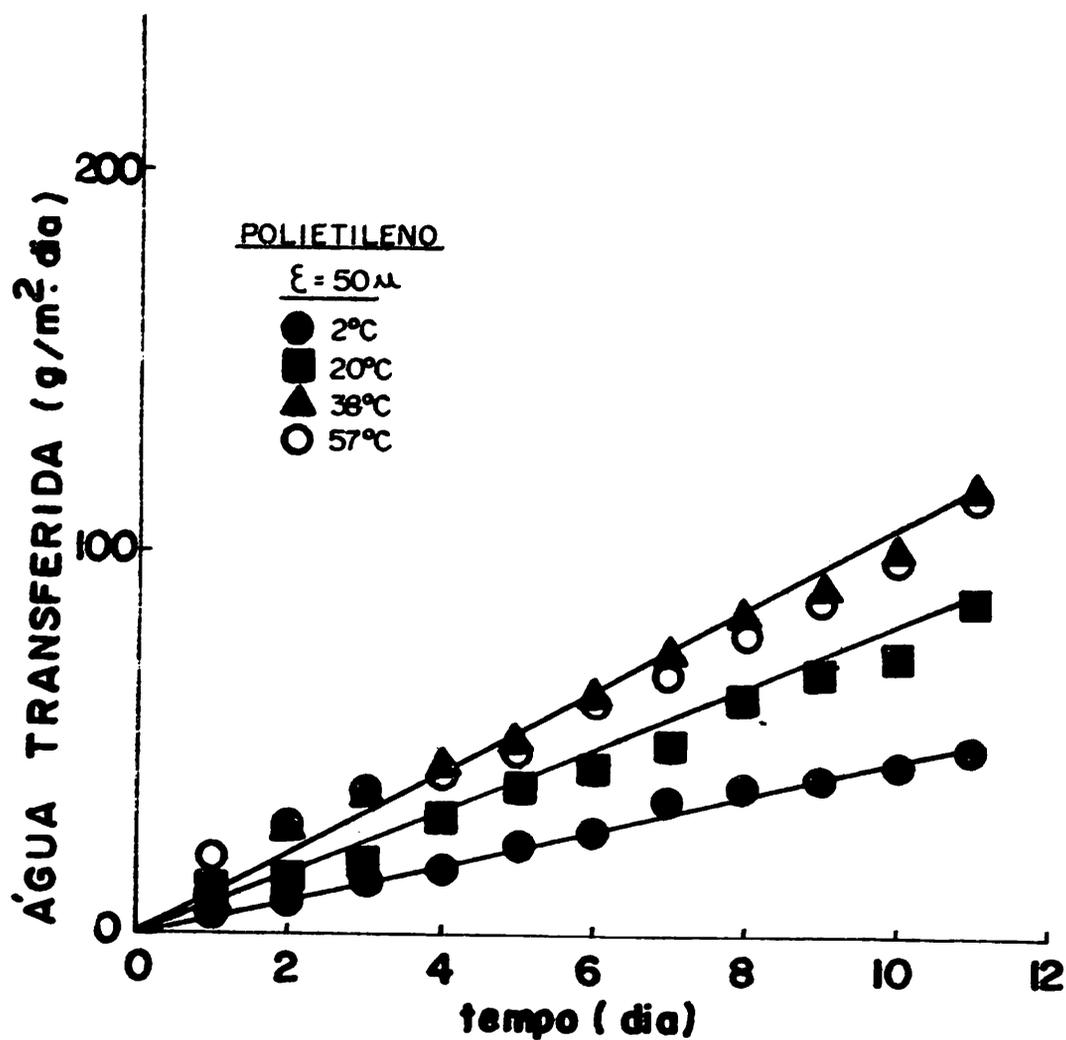


FIGURA 6 - Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 50 \mu$) a várias temperaturas (95% U.R.).

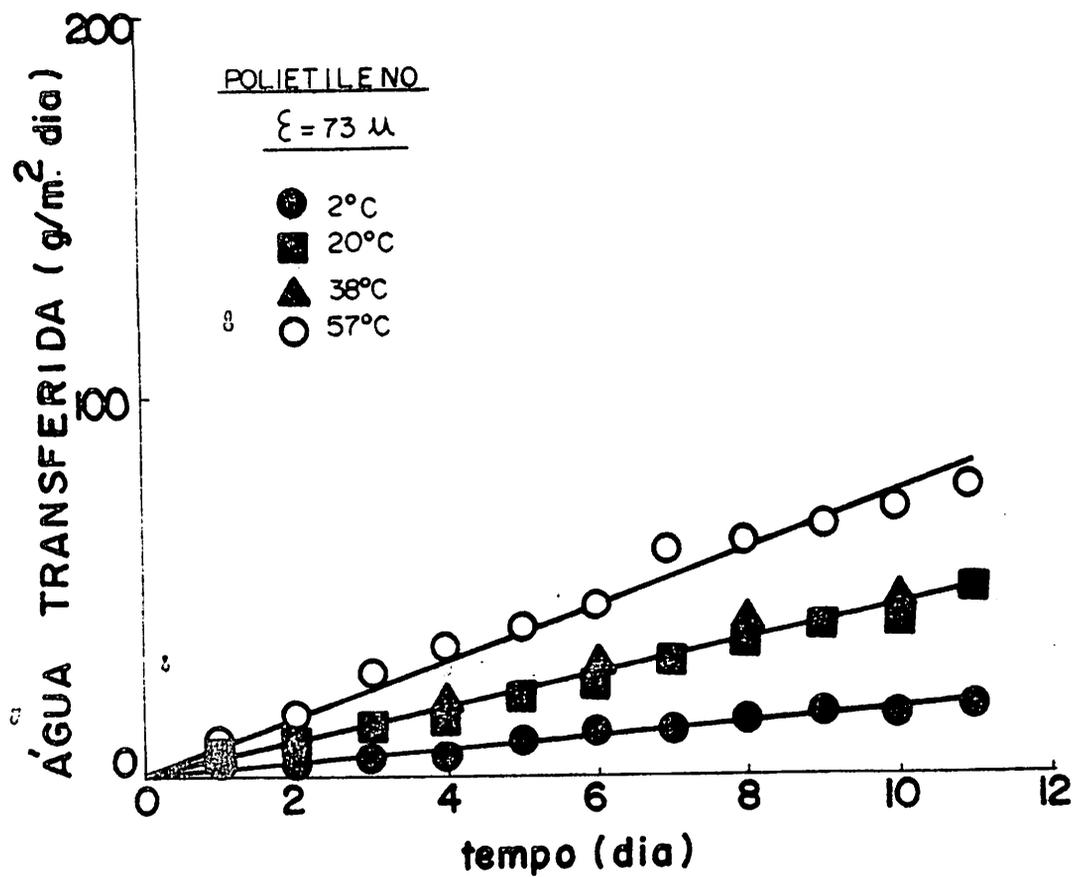


FIGURA 7 - Transferência de vapor d'água em filmes de polietileno ($\epsilon = 73\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.).

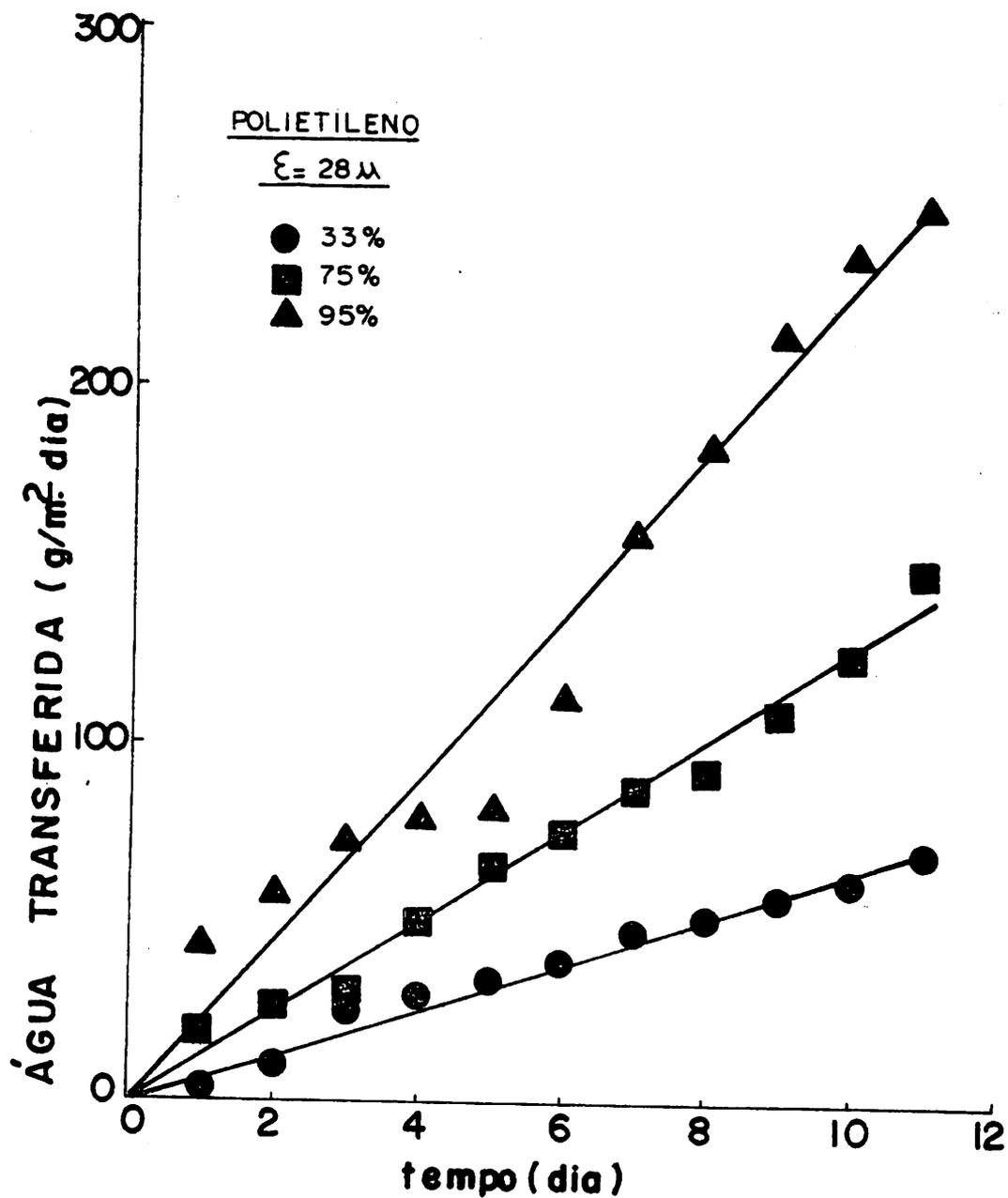


FIGURA 8 - Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 28 \mu$) a várias umidades relativas (38°C).

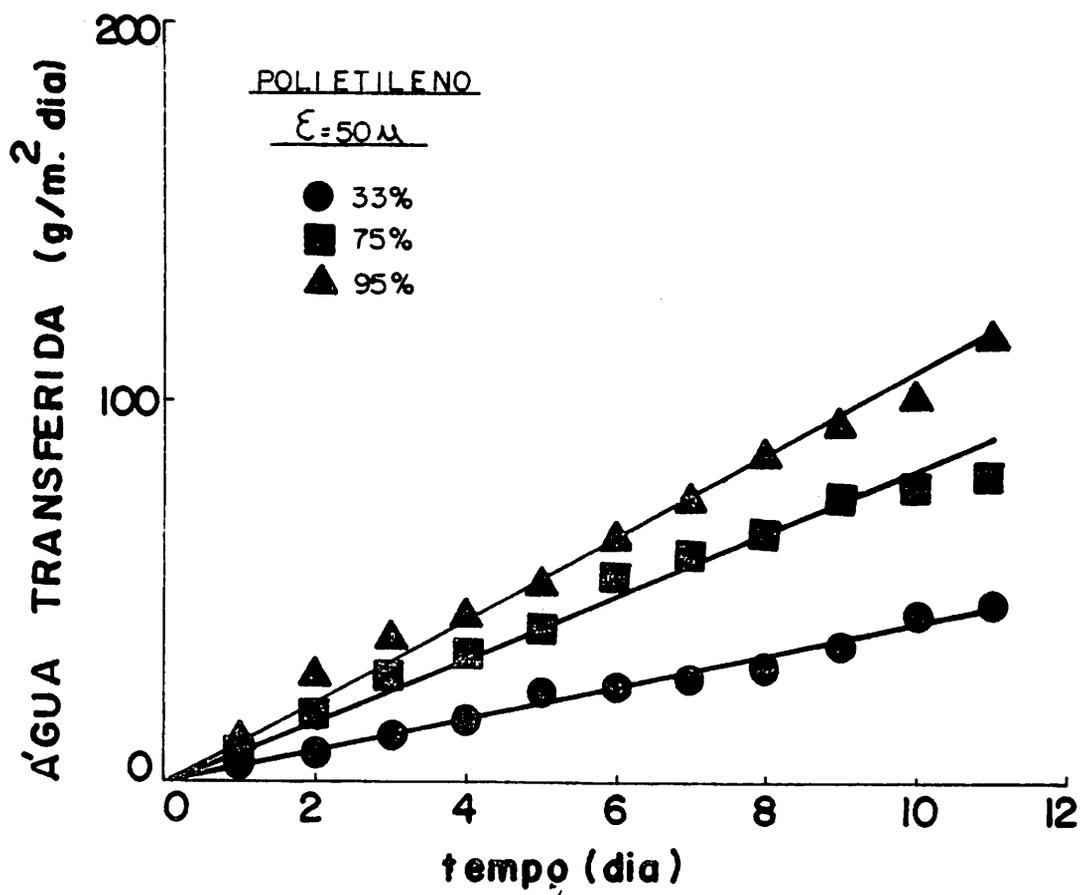


FIGURA 9 - Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 50 \mu$) a várias umidades relativas (38 °C).

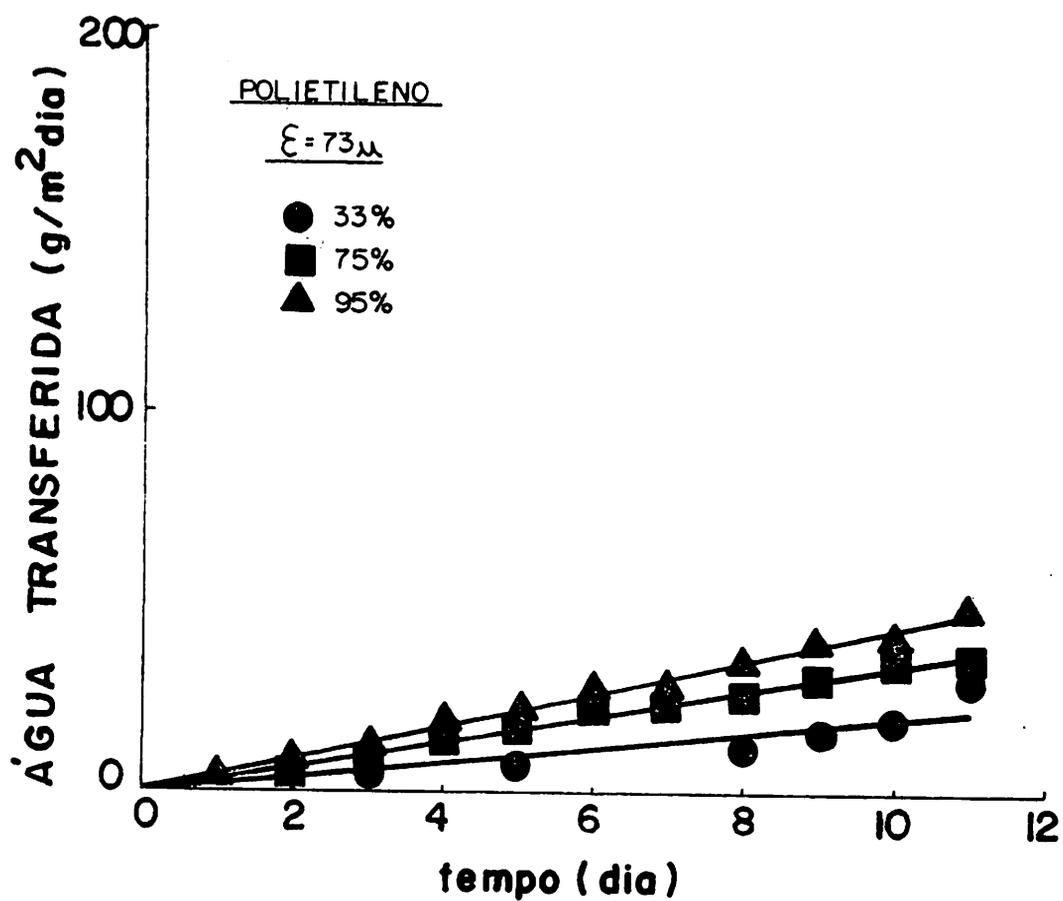


FIGURA 10 - Transferência de vapor d'água em filme de polietileno ($\epsilon = 73 \mu$) a várias umidades relativas (38°C)

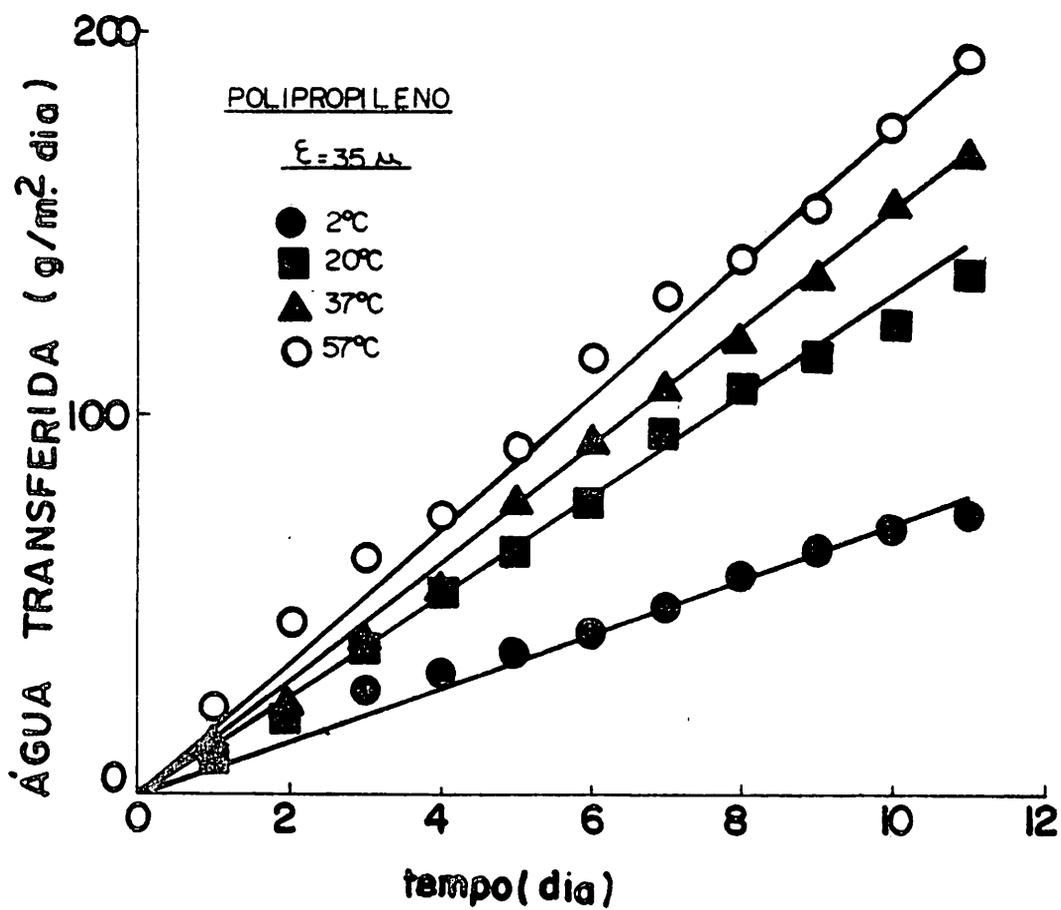


FIGURA 11 - Transferência de vapor d'água em filme de poli - propileno ($\epsilon = 35 \mu$) a várias temperaturas (95% U. R.).

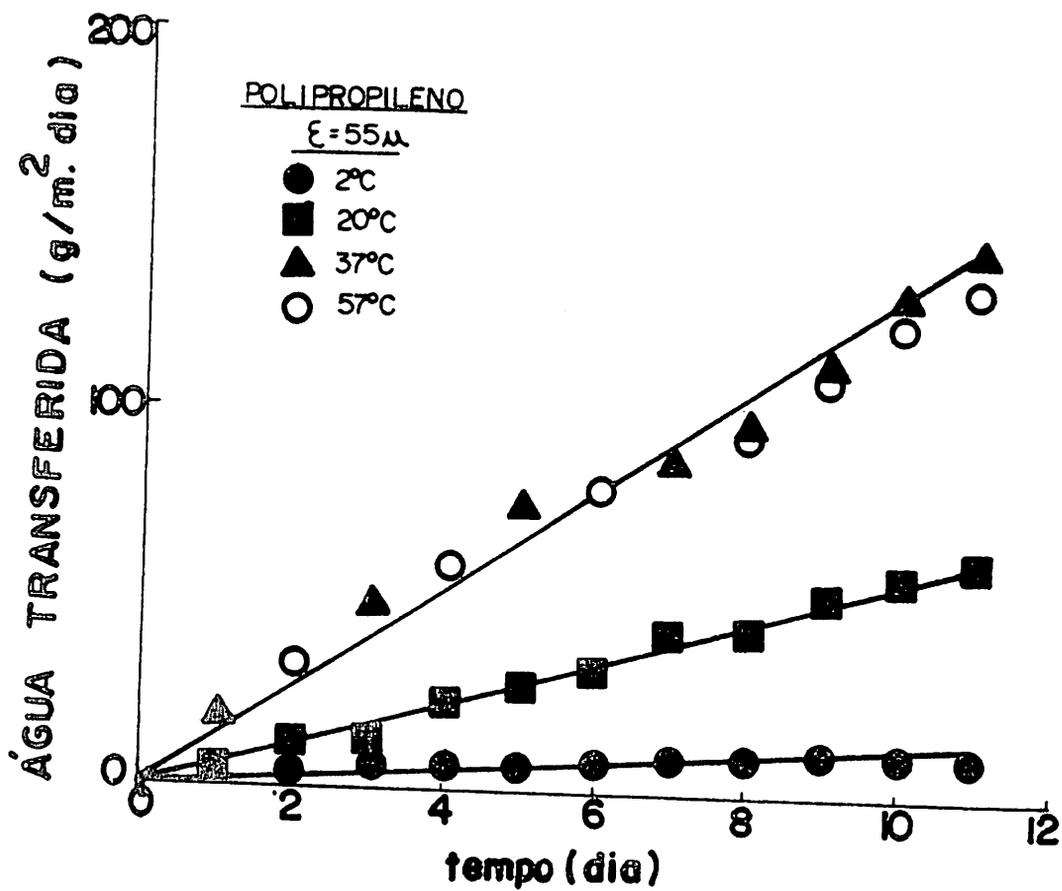


FIGURA 12 - Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 55 \mu$) a várias temperaturas (95% U.R.).

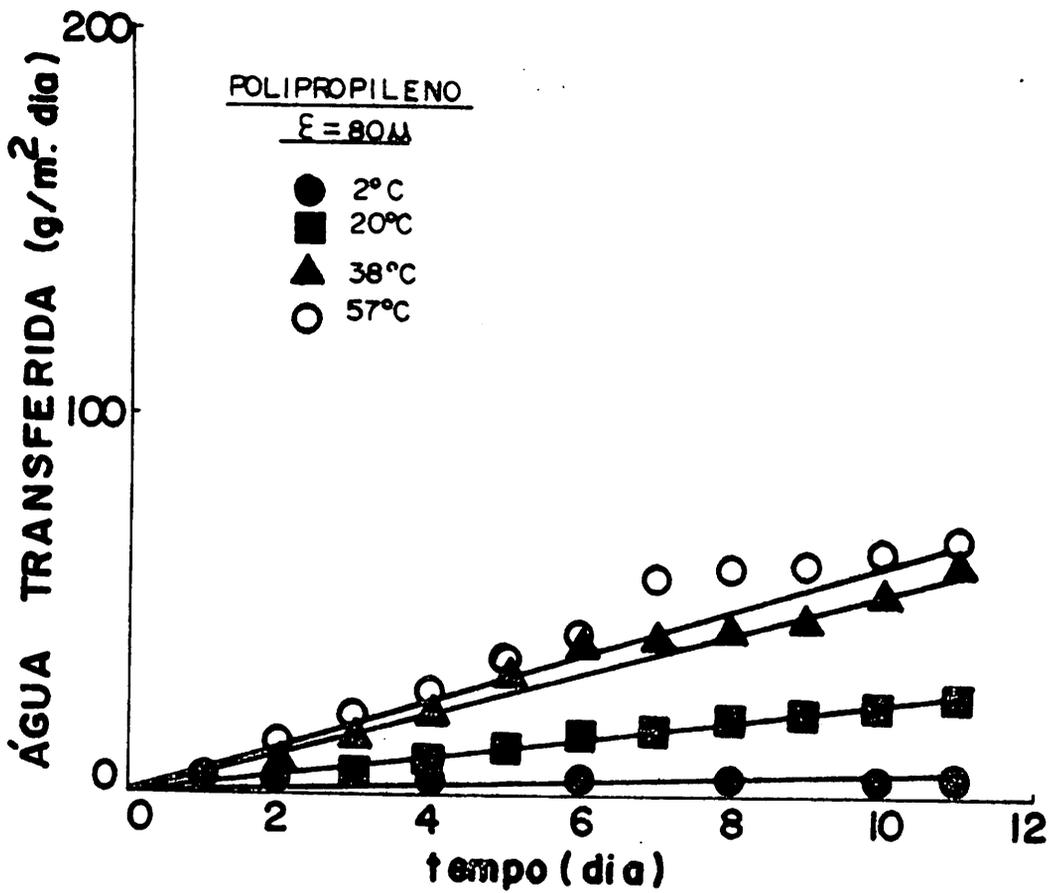


FIGURA 13 - Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 80\mu$) a várias temperaturas (95% U.R.).

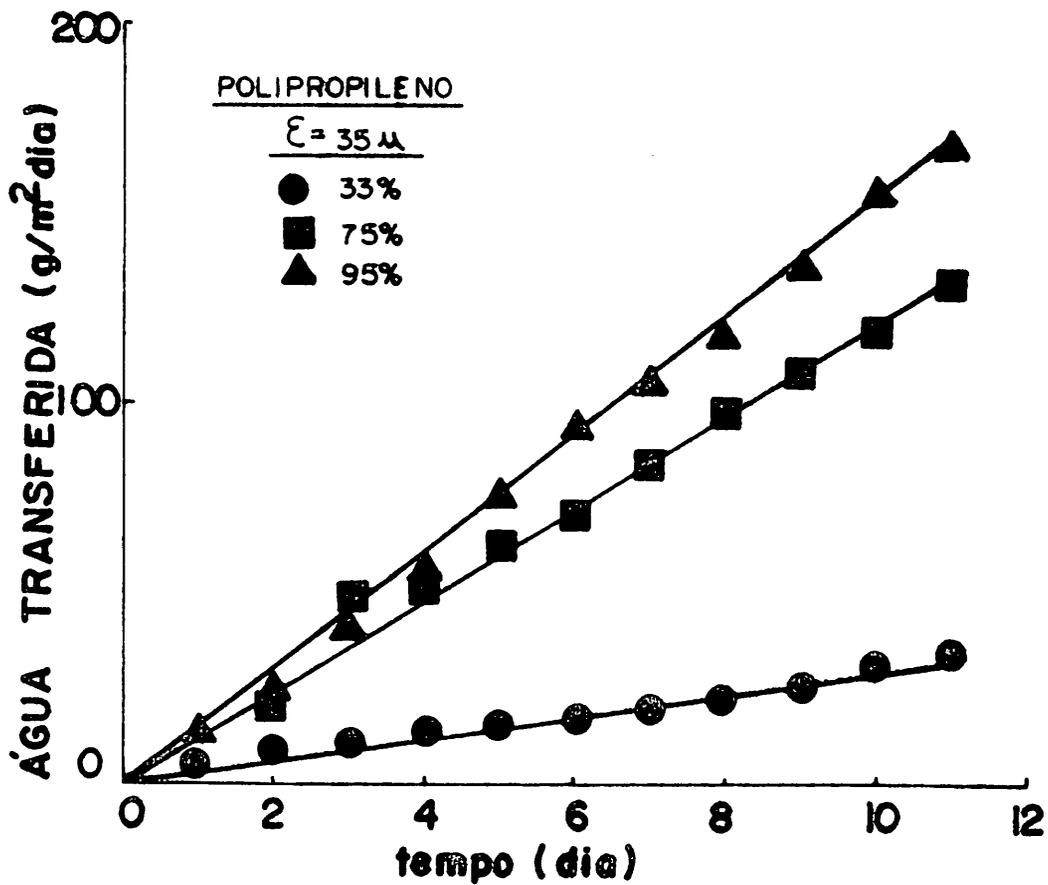


FIGURA 14 - Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\xi = 35\mu$) a várias umidades relativas (38 °C).

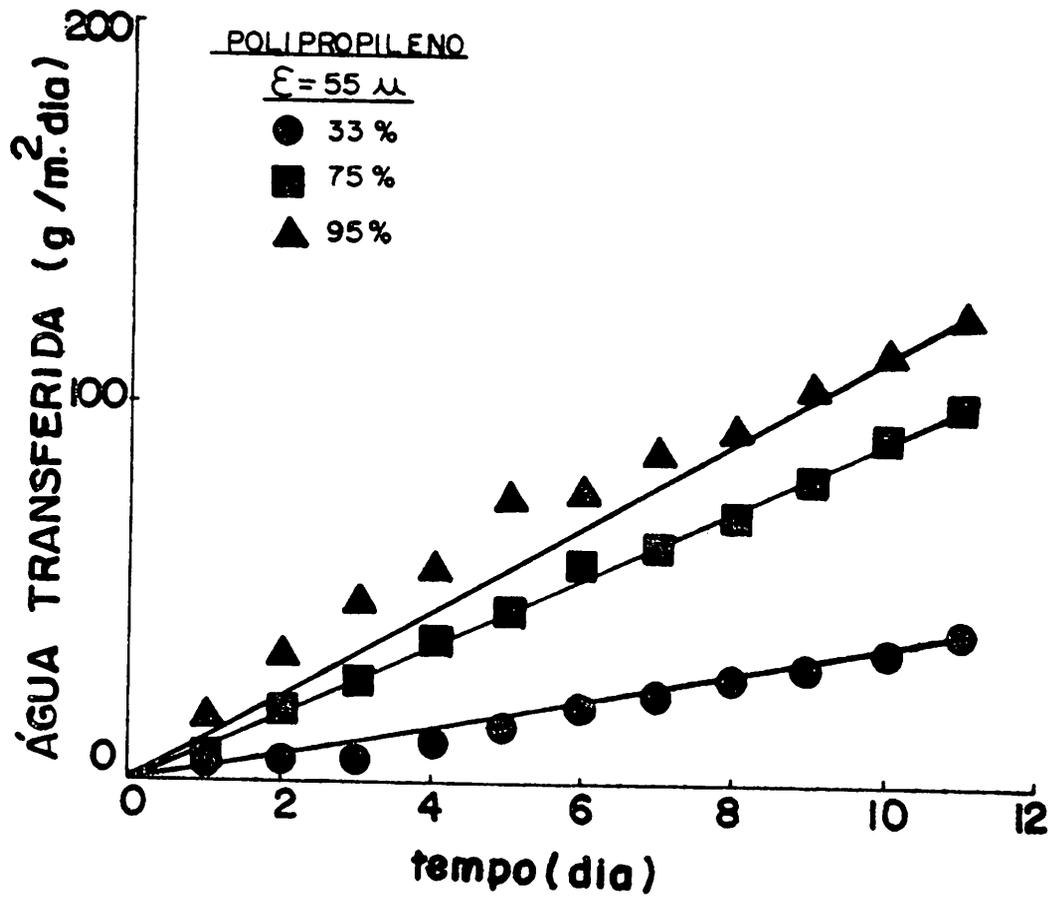


FIGURA 15. Transferência de vapor d'água em filme de poli propileno ($\epsilon = 55\mu$) a várias umidades relativas (38°C).

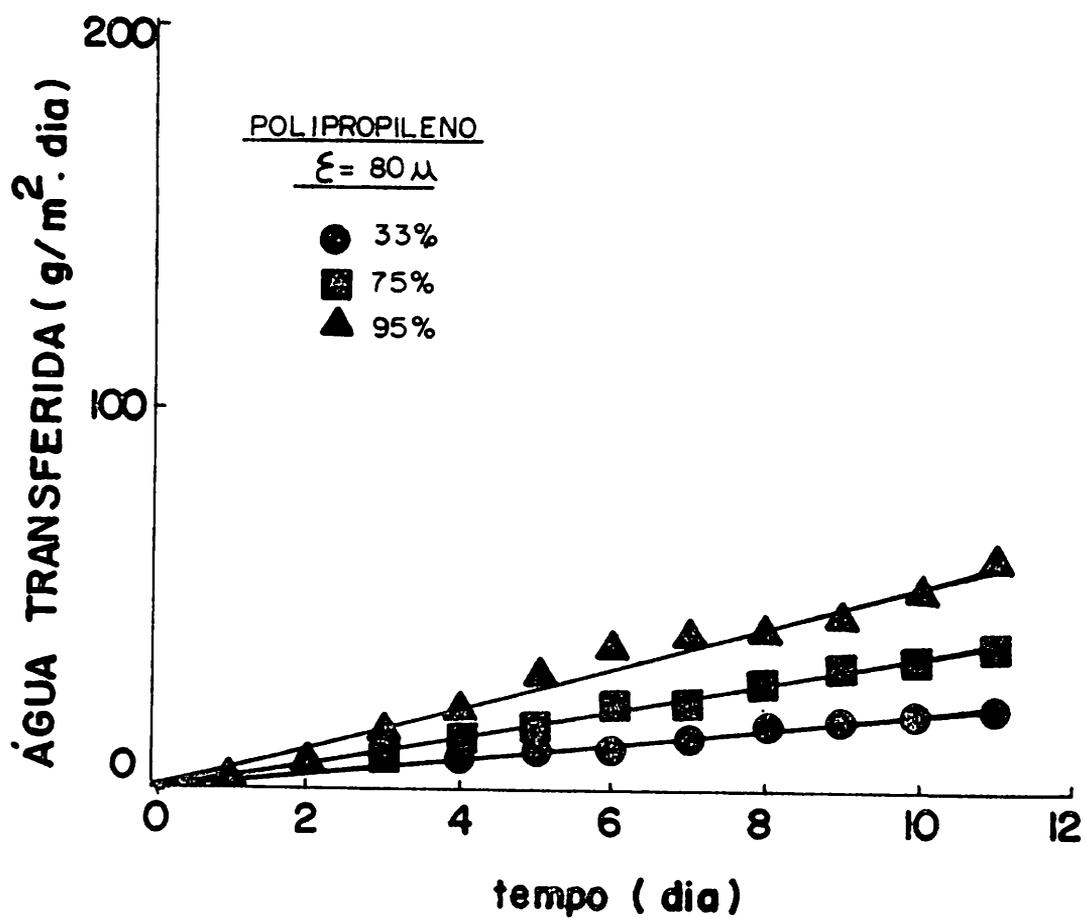


FIGURA 16 - Transferência de vapor d'água em filme de polipropileno ($\epsilon = 80 \mu$) a várias umidades relativas (38°C).

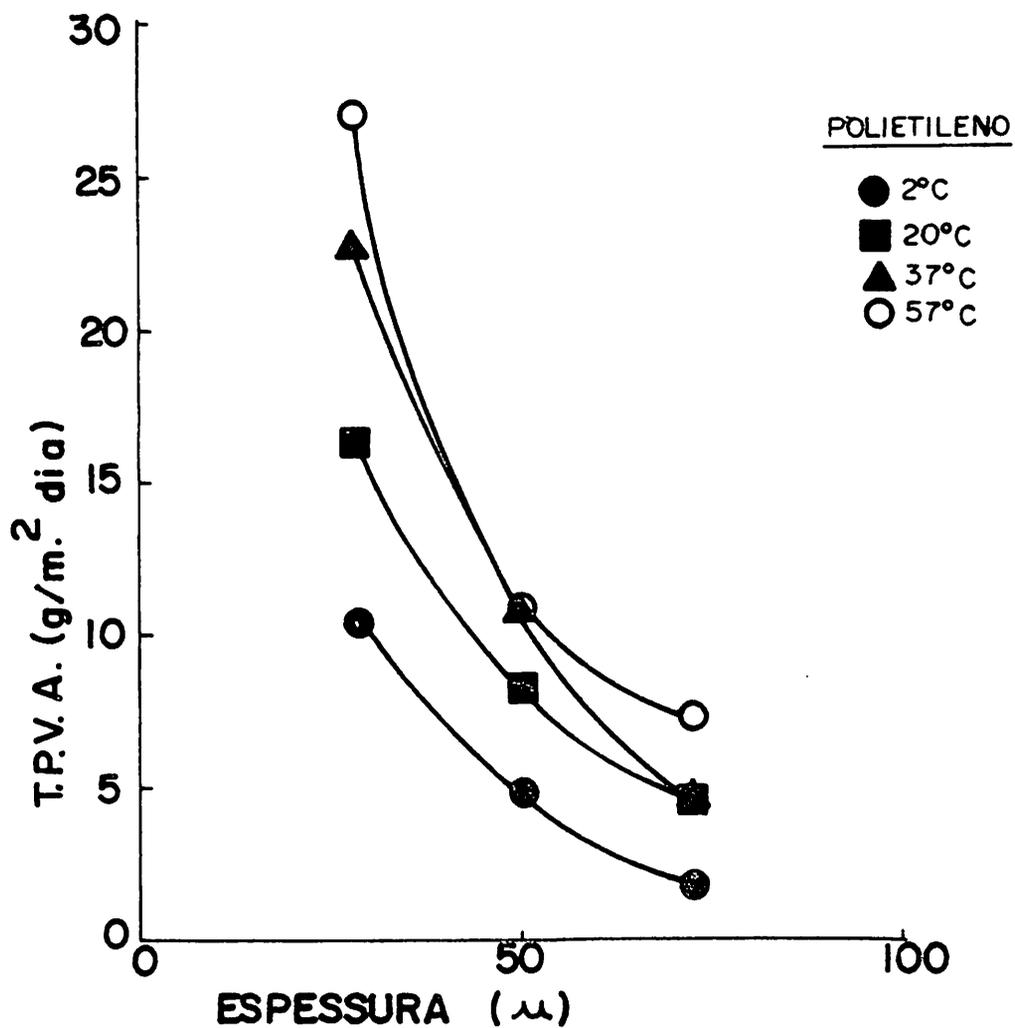


FIGURA 17 - Variação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da espessura em filmes de polietileno, a várias temperaturas (95% U.R.).

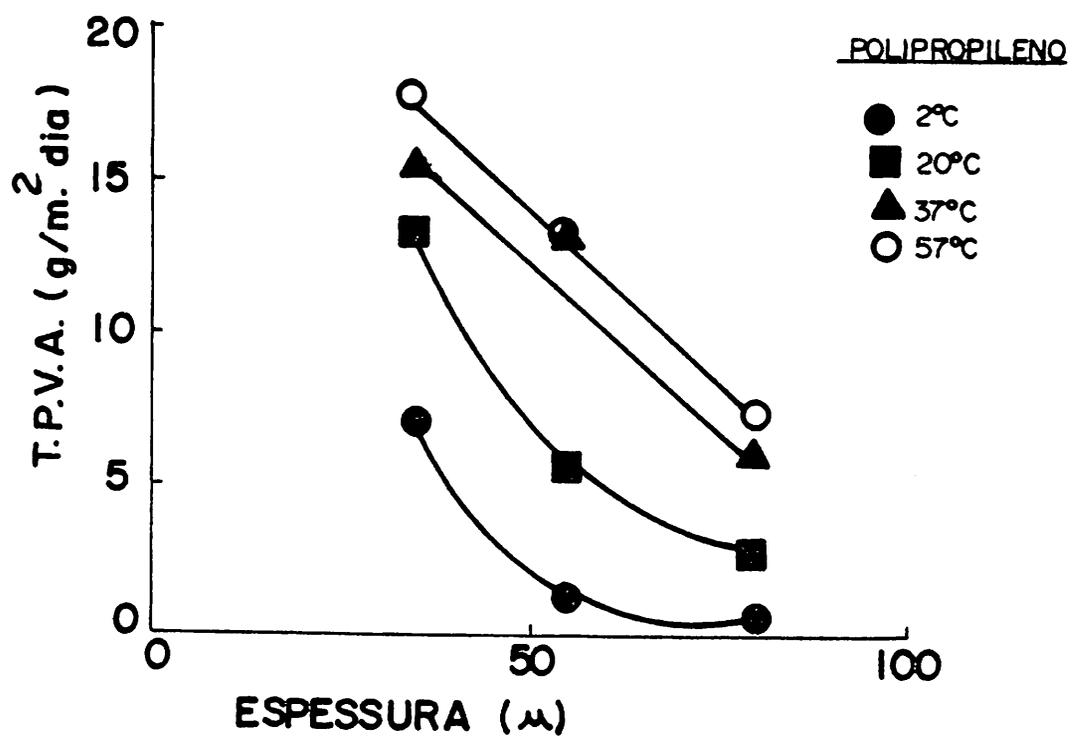


FIGURA 18 - Variação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da espessura em filmes de polipropileno, a várias temperaturas (95% UJR).

umidade relativa constante (95%), No caso do polietileno percebe-se um mesmo comportamento, tendo-se uma queda inicial da T.P.V.A. da ordem de 60-70% com a duplicação da espessura. Tais variações são bem caracterizadas nos filmes com espessura de 28 a 50 μ . Para o polipropileno, a dependência da permeabilidade com a espessura segue um comportamento diverso dependendo da temperatura em que foi feito o experimento. Nas temperaturas de 2 e 20 °C a relação de variação da T.P.V.A. com a espessura é semelhante a encontrada para o polietileno, com quedas iniciais próximas a 80% com a duplicação da espessura, notadamente nos filmes com espessuras de 35 e 55 μ . Em temperaturas mais altas (38 e 57 °C) a relação mostra-se linear com quedas menores da T.P.V.A. (da ordem de 50%). Estes resultados são algo superiores aos encontrados por CHARLTON & DELONG (12), KAREZ et alii (41), MADI et alii (51), isto sendo provavelmente devido a utilização de métodos dinâmicos conseguidos em câmaras climáticas.

4.3. Efeitos da pressão de vapor na T.P.V.A.

As figuras 19, 20, e 21 mostram o efeito da pressão de vapor sobre a T.P.V.A. do polietileno nas diversas espessuras. Note-se que a partir de uma certa pressão de vapor é atingida uma T.P.V.A. máxima que se mantém praticamente constante, independente do aumento desta. Assim verificam-se valores críticos para a pressão de vapor de 47 mmHg e uma T.P.V.A. máxima de 22,5 - 26,5 g/m².dia no polietileno com espessura de 28 μ ; a mesma pressão de vapor crítica e uma T.P.V.A. de 10,75 g/m². dia para uma espessura de 50 μ e finalmente

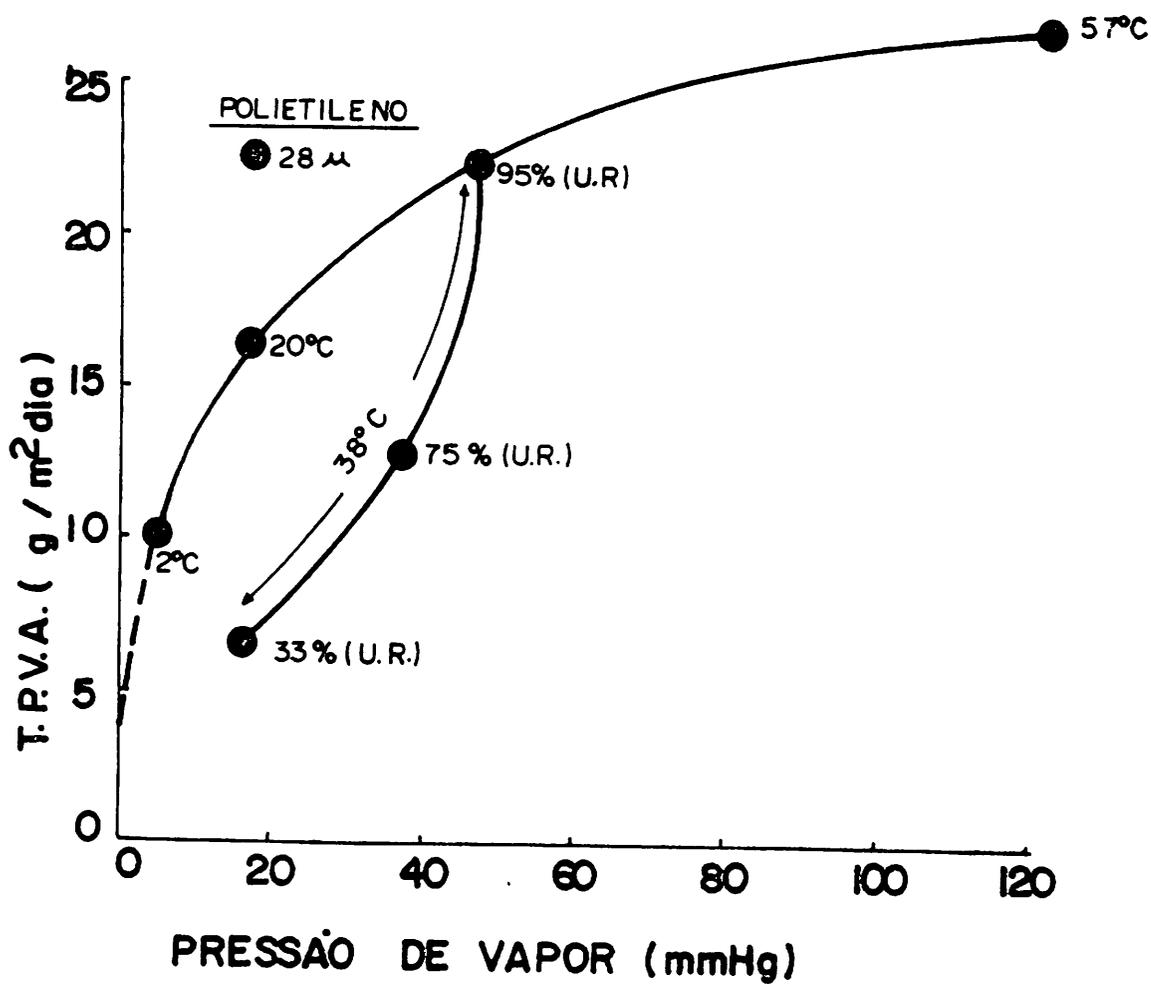


FIGURA 19 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon = 28\mu$).

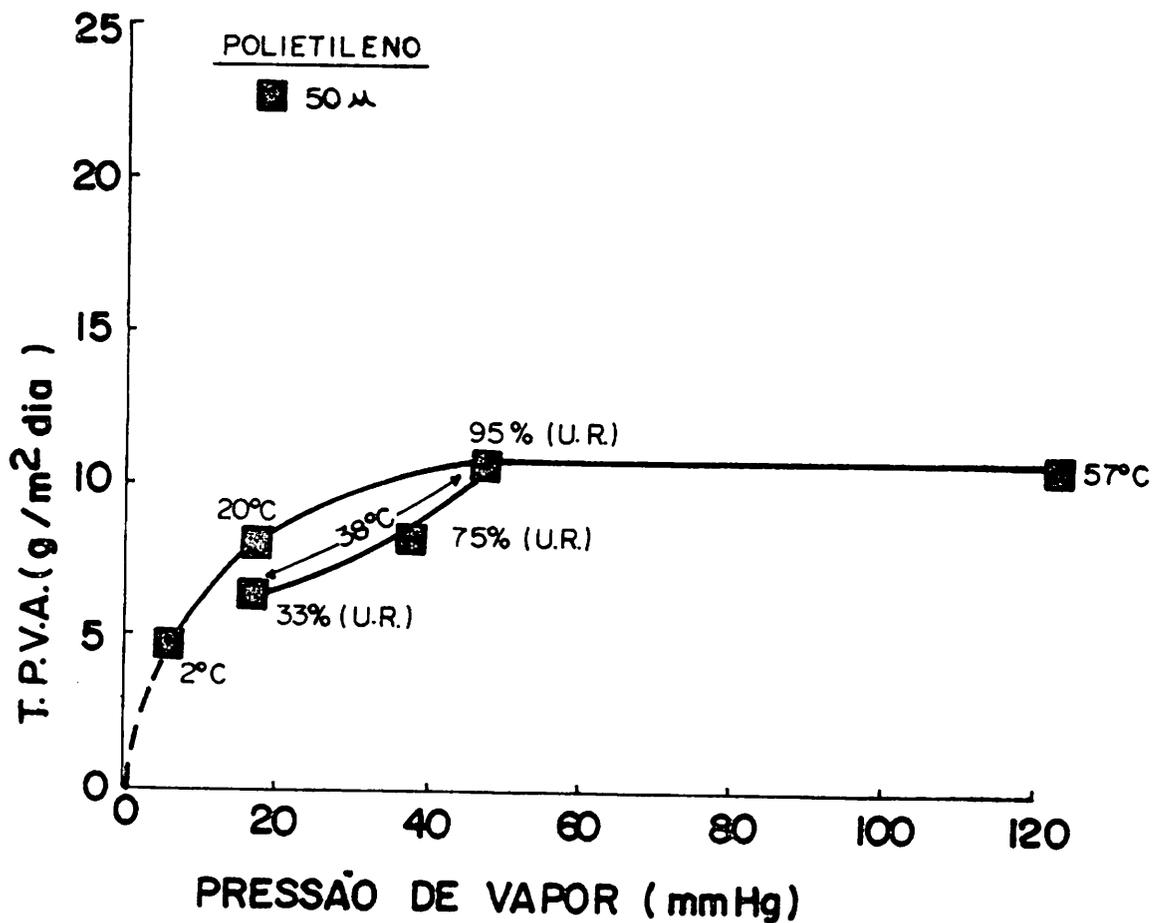


FIGURA 20 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon = 50\mu$).

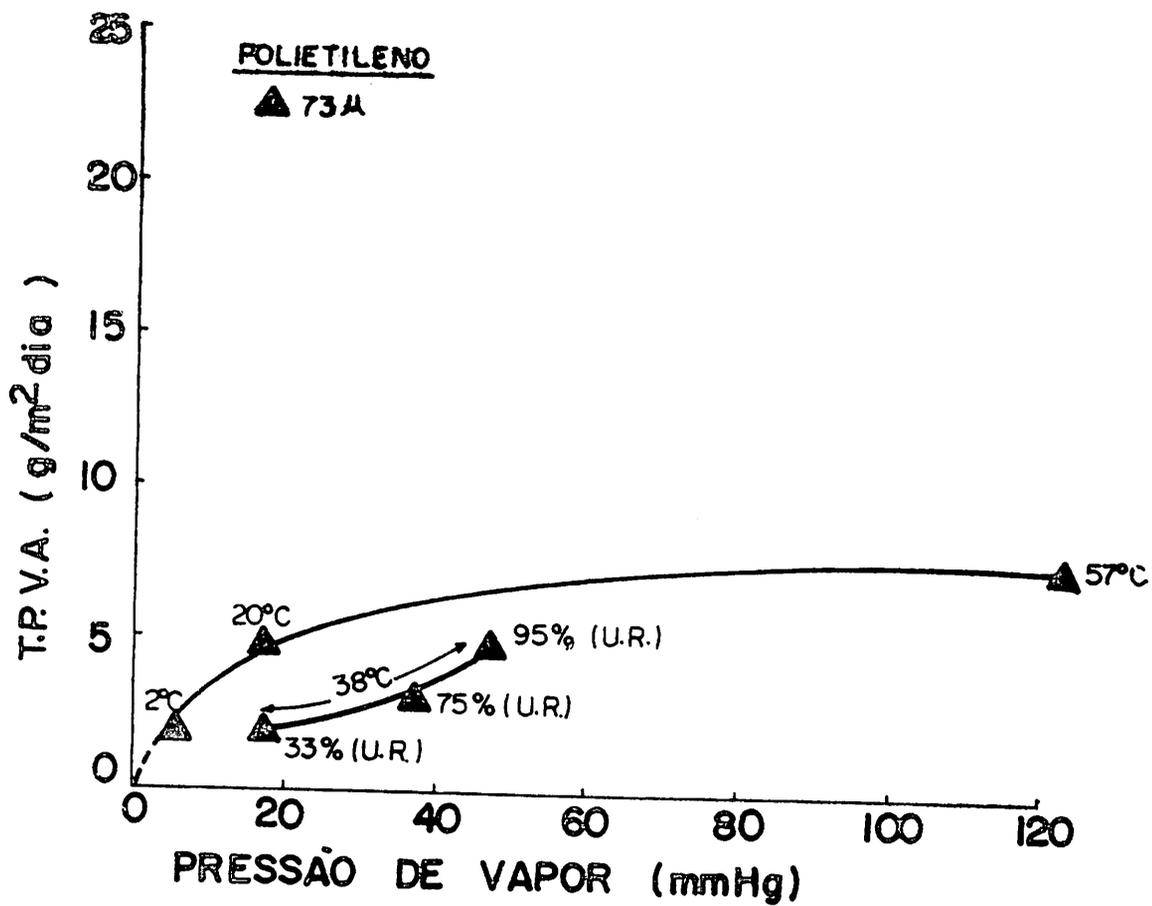


FIGURA 21 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polietileno ($\epsilon = 73\mu$).

uma pressão de vapor crítica de 17 mmHg e uma T.P.V.A. máxima de 4,50-7,2 g/m².dia para a espessura de 73 μ . Nos intervalos de pressão de vapor inferiores às críticas, observa-se um comportamento diverso. Quando se tem a umidade relativa constante e uma variação de temperatura, pequenas mudanças de pressão de vapor provocam bruscas alterações na T.P.V.A. do filme. Além disto, observa-se que mantendo a temperatura constante e variando a umidade relativa, ocorre um comportamento semelhante ao anterior, todavia, resultando numa T.P.V.A. menor para o filme e uma mesma pressão de vapor. Estes resultados sugerem a existência de fenômenos dependentes de mudanças de temperatura e umidade relativa que exercem efeitos diferentes na T.P.V.A. do filme, conforme já observado por MADI et alii (51). É evidente que mudanças de temperatura podem estar afetando a cristalinidade do material polimérico incorrendo nas mudanças de T.P.V.A. também observadas, BENT (7), KAREL (38), e MORGAN (62). No caso das mudanças de umidade relativa, os efeitos estão relacionados com o aumento do potencial de transferência de vapor (Δp). Estes fenômenos parecem minimizar-se com o aumento da espessura do filme (Figs. 20 e 21).

As figuras 22, 23 e 24 apresentam um comportamento semelhante para o polipropileno. Neste caso, todavia, o efeito da espessura é mais notório, principalmente com relação aos fenômenos decorrentes das mudanças de umidade relativa e temperatura previamente discutidos. Observa-se que nas diversas situações, os níveis de T.P.V.A. para o polipropileno voltam a ser inferiores se comparados com os encontrados para o polietileno, conforme MODERN PACKAGING ENCYCLOPEDIA (61) MADI et alii (51,52).

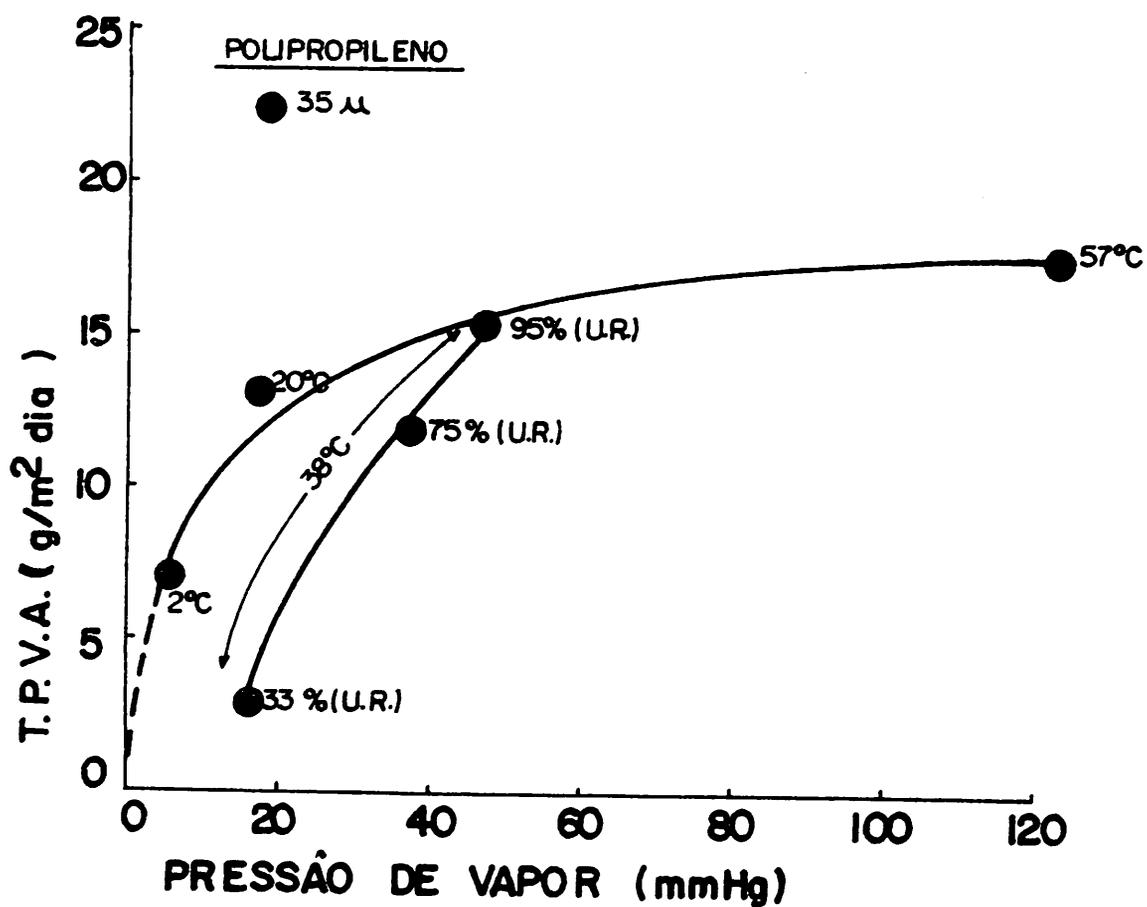


FIGURA 22 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade de ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon = 35\mu$).

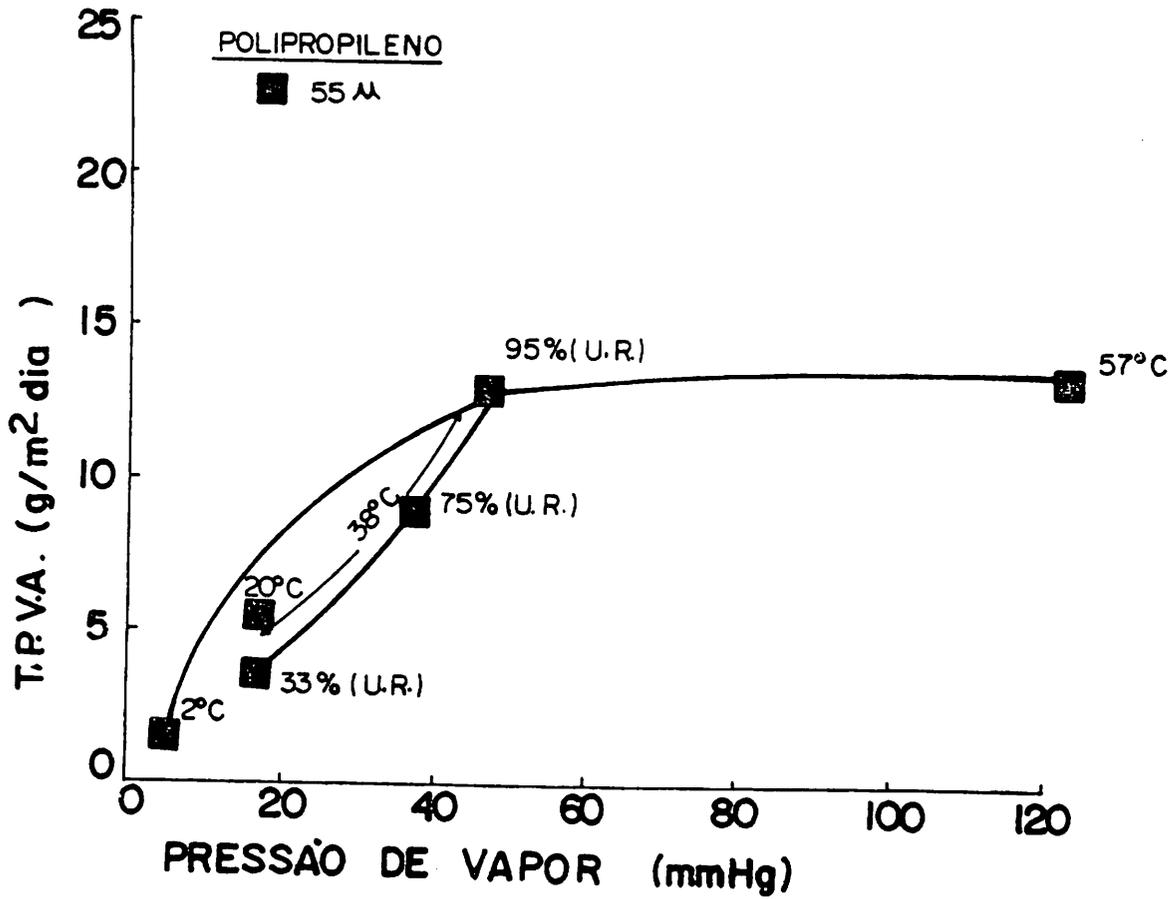


FIGURA 23 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon = 55\mu$).

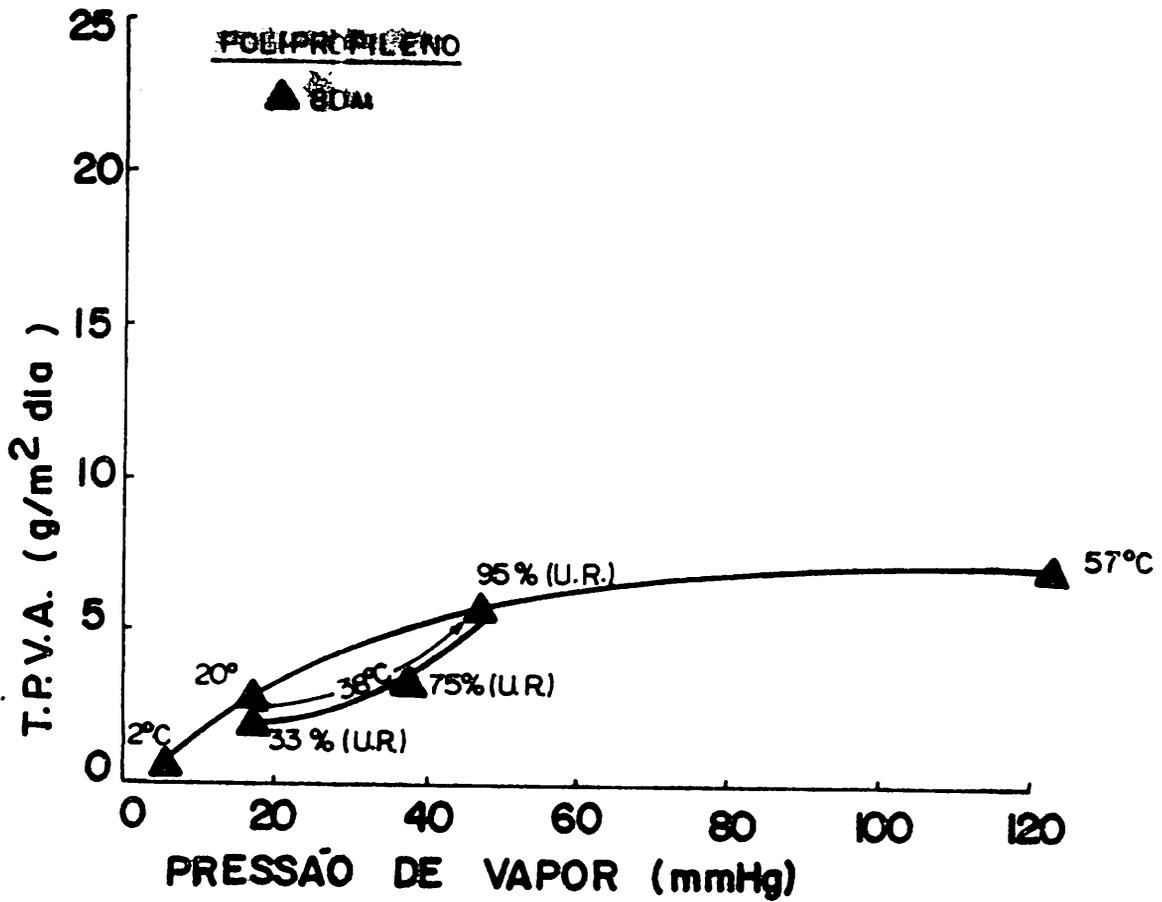


FIGURA 24 - Efeito da pressão de vapor na taxa de permeabilidade ao vapor d'água do polipropileno ($\epsilon = 80\mu$).

4.4. Efeitos da temperatura na T.P.V.A.

As figuras 25 e 26 apresentam o efeito da variação da temperatura na T.P.V.A. de cada filme nas diferentes espessuras. Um exame mais detido destas curvas mostra alguns desvios de dependência da T.P.V.A. com a temperatura absoluta. As energias de ativação (Tabela 5) ratificam este fato. A energia de ativação mede o grau de dificuldade que as moléculas de vapor d'água encontram para atravessar o filme e os valores calculados para as energias de ativação corroboram isto, resultando numa diminuição da T.P.V.A. Nota-se ainda que à medida que o filme aumenta de espessura a relação de dependência da T.P.V.A. com a temperatura apresenta um comportamento mais complexo. Isto pode ser devido a mudanças estruturais no polímero do tipo discutido por DOTY et alii (18), LANGMUIR & SCHAEFER (48), MORGAN (62), que levantaram a hipótese do efeito das mudanças de cristalinidade e conseqüente alteração da permeabilidade do filme. KAREL (38) considera tais mudanças como sendo devidas a temperaturas de transição críticas do material polimérico que afetam o estado cristalino, a própria ordenação molecular ou ainda o estado de agregação e ordenação das cadeias poliméricas. Para o caso do polipropileno (Fig. 26) o fenômeno se repete em grau mais acentuado. Novamente tem-se um aumento nos valores de energia de ativação para espessuras menores e temperaturas mais baixas. A existência de pontos descontínuos alterando a dependência linear da T.P.V.A. com o inverso da temperatura absoluta ratifica a possibilidade de mudanças estruturais também no polipropileno. De acordo com MORRISON & BOYD (63) a disposição dos grupos metila na cadeia deste

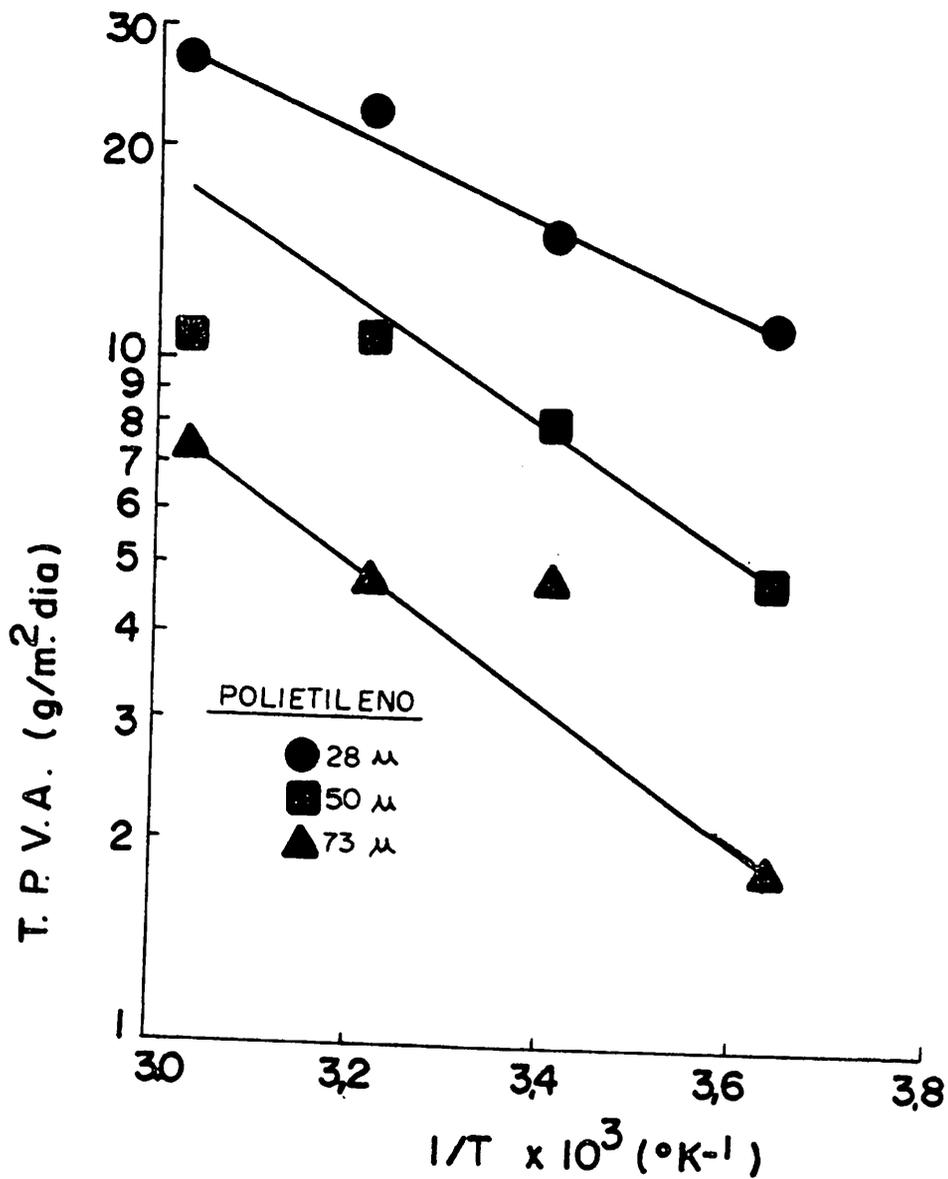


FIGURA 25 - Dependência da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da temperatura em filmes de polietileno de diversas espessuras (95% U.R.).

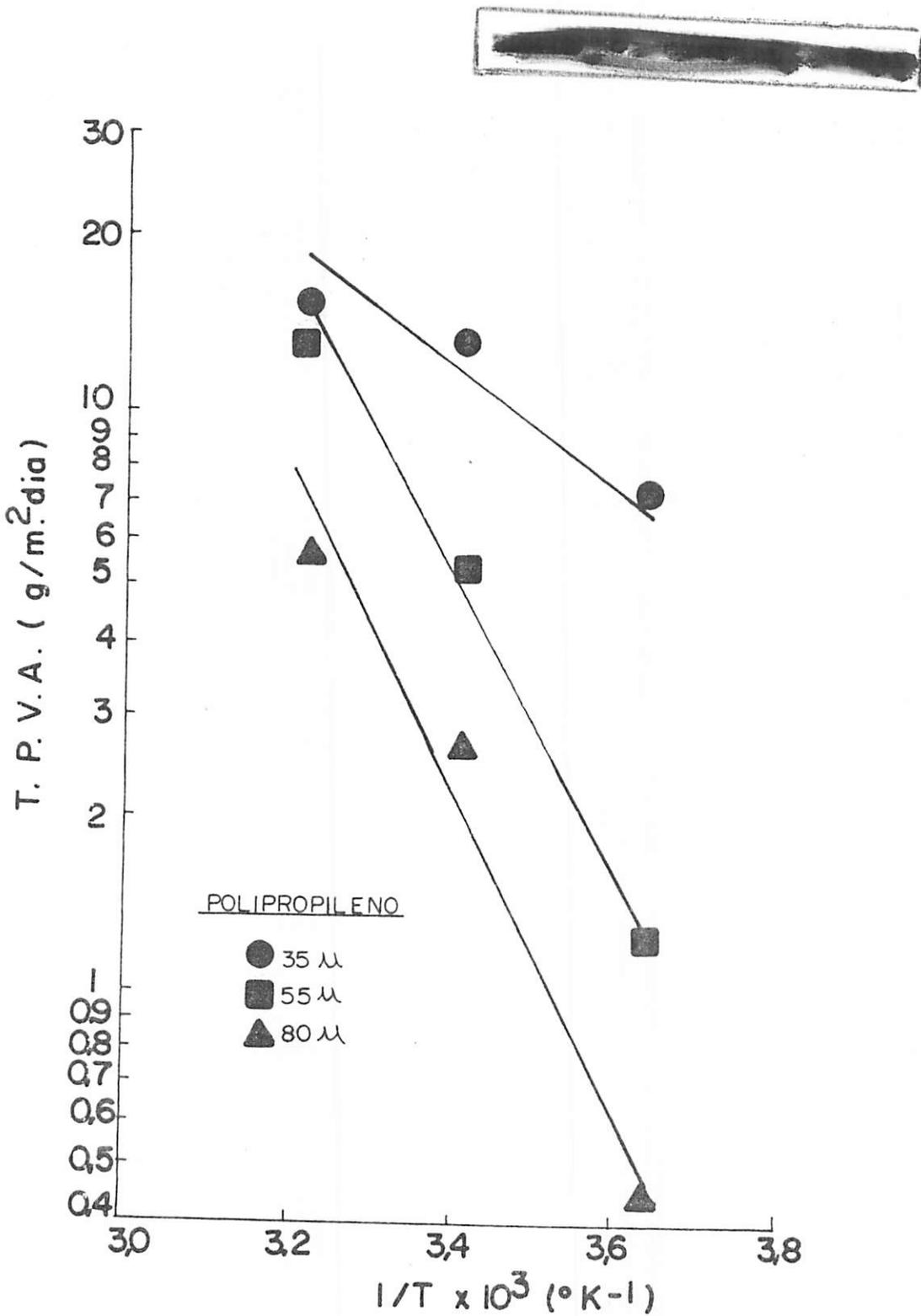


FIGURA 26 - Dependência da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em função da temperatura em filmes de polipropileno de diversas espessuras (95% U.R.)



TABELA 5 - Energias de ativação para a difusão de vapor d'água em filmes de polietileno (PE) e polipropileno (PP) (Kcal/mol).

Filme	Espessura (μ)	Intervalo de temperatura ($^{\circ}$ C)
		40 - 2
PE	28	1,30
	50	1,77
	73	1,98
PP	35	2,13
	55	5,03
	80	5,36

polímero tem efeito preponderante no seu grau de cristalinidade. Além disso a maior ou menor T.P.V.A. de um filme, provavelmente depende do grau de organização e tamanho de seus cristais, do método de preparação e do estado físico do filme. Para MORGAN (62) o polietileno poderia ser um dos materiais menos permeável à umidade, todavia a existência de possíveis defeitos advindos do processo de fabricação podem comprometer tal propriedade em grau apreciável. Os resultados obtidos indicam que o polipropileno nas espessuras de 55 e 80 μ apresenta mudanças em sua energia de ativação mais drásticas do que as encontradas para o polietileno - se se levar em conta a queda de T.P.V.A. com a diminuição da temperatura. O resultado prático desta análise sugere que o polipropileno é mais susceptível a mudanças estruturais a altas temperaturas, mantendo uma melhor performance com relação a T.P.V.A. a temperaturas mais baixas.

Os valores encontrados para a energia de ativação são inferiores aos encontrados por STANNETT & YASUDA (91) e HALL (23), que encontraram valores de 8 KCal/mol para o polietileno e de 10 KCal / mol para o polipropileno, ratificando as mudanças estruturais nos polímeros em estudo tal como verificado por DOTY et alii (17,18), LANGMUIR & SCHAEFER (48), MORGAN (62).

As figuras 27 e 28 mostram o efeito da temperatura nas velocidades de transferência nos filmes. A teoria indica que em condições ideais as velocidades de transferência têm um comportamento linear, com coeficiente angular negativo, KAREL et alii (41). Isto foi obtido para as condições deste estudo, principalmente nas faixas de menor temperatura.

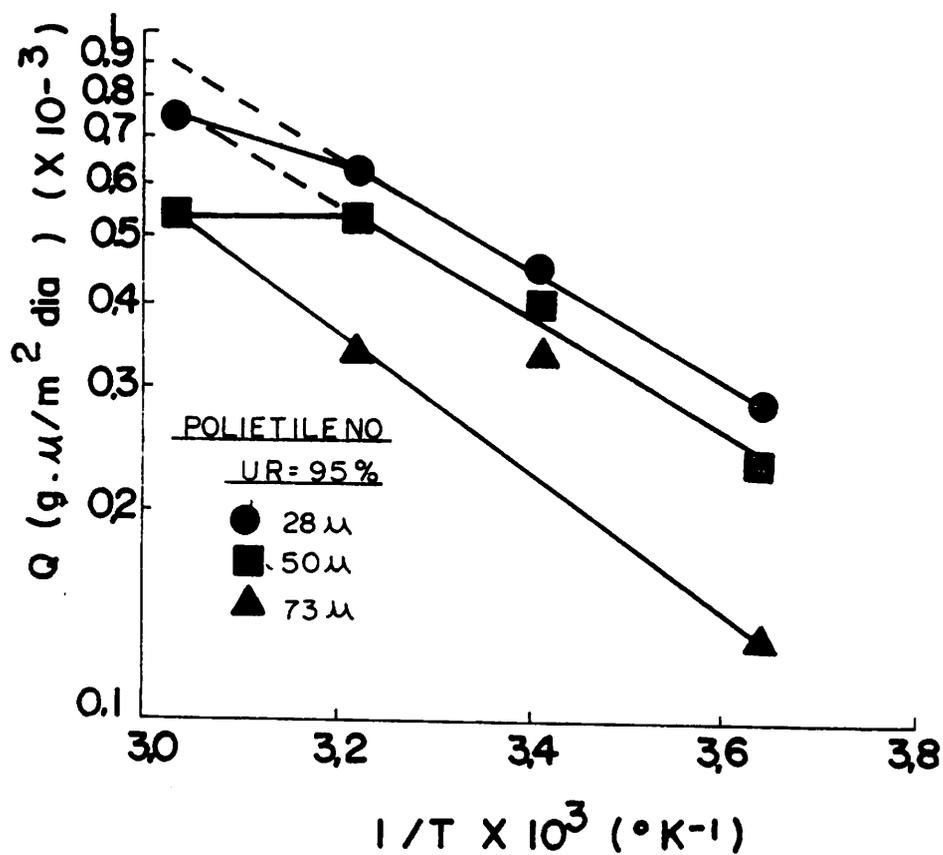


FIGURA 27 - Dependência da velocidade de transferência do vapor d'água em função da temperatura em filmes de polietileno de diversas espessuras (95% U.R.).

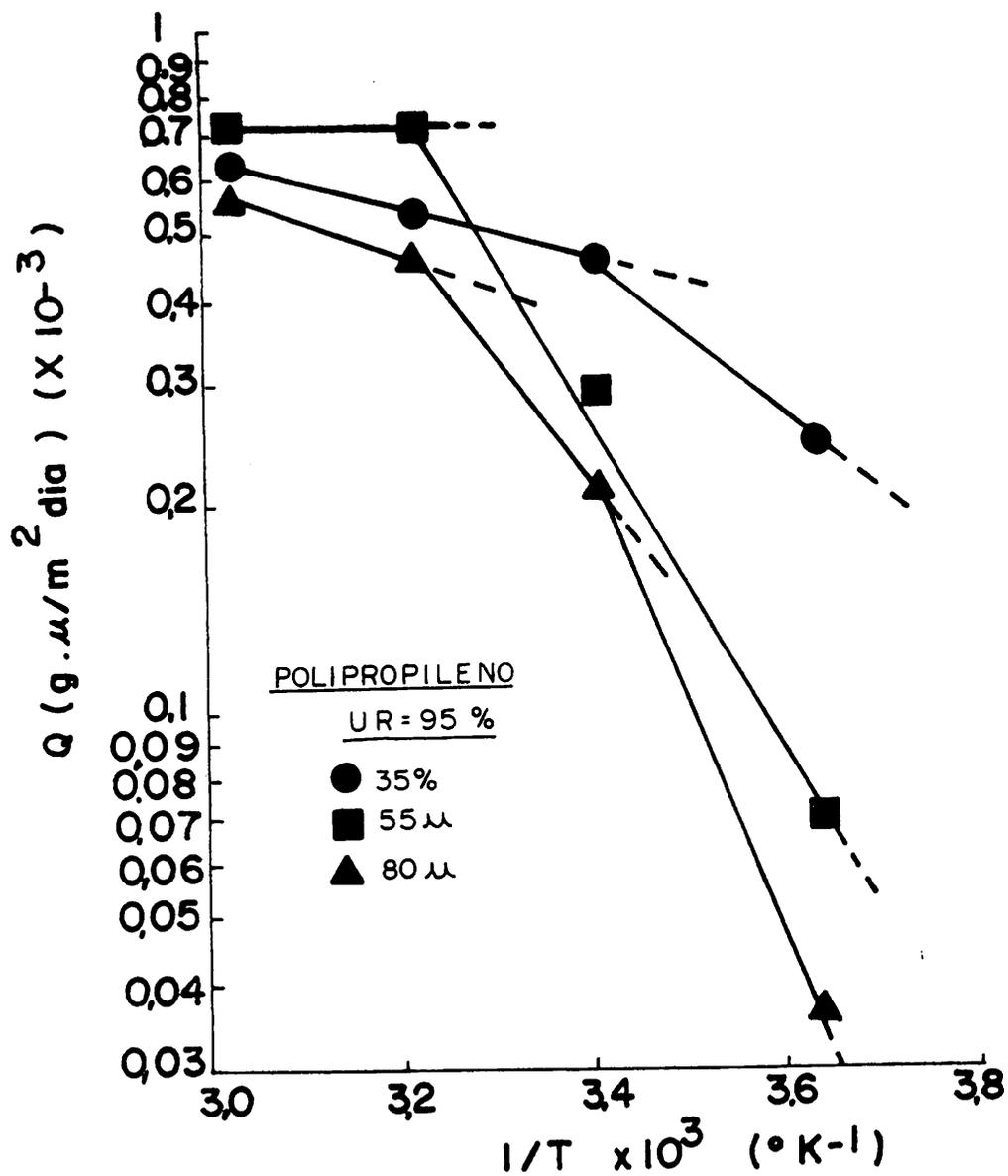


FIGURA 28 - Dependência da velocidade de transferência do vapor d'água em função da temperatura em filmes de polipropileno de diversas espessuras (95% U.R.).

4.5. Efeitos da pressão de vapor na velocidade de transferência do vapor d'água.

As figuras 29 e 30 representam o efeito da pressão do vapor sobre a velocidade de transferência do vapor d'água (Q) nas diversas espessuras, para os filmes de polietileno e polipropileno respectivamente. Os resultados obtidos tanto para o polietileno como para o polipropileno, evidenciam uma relação linear que passa pela origem. Verifica-se também que um aumento na espessura, de uma maneira geral, acarreta uma diminuição na velocidade de transferência. Alguns desvios são aparentes no caso do polietileno ($\epsilon = 28\mu$), porém uma representação linear parece ser suficientemente correta para fins práticos. KAREL et alii (41). Esta linearidade na velocidade de transmissão com a pressão de vapor parece ser devida a uma diminuição na constante de difusão com a umidade relativa compensada com o aumento do coeficiente de solubilidade.

As figuras 31 e 32 apresentam os mesmos resultados em escala logarítmica, corroborando-se ainda a proximidade do comportamento linear discutido previamente.

Nas figuras 33 e 34 mostra-se a não dependência das constantes de permeabilidade dos filmes sob estudo com a pressão de vapor d'água.

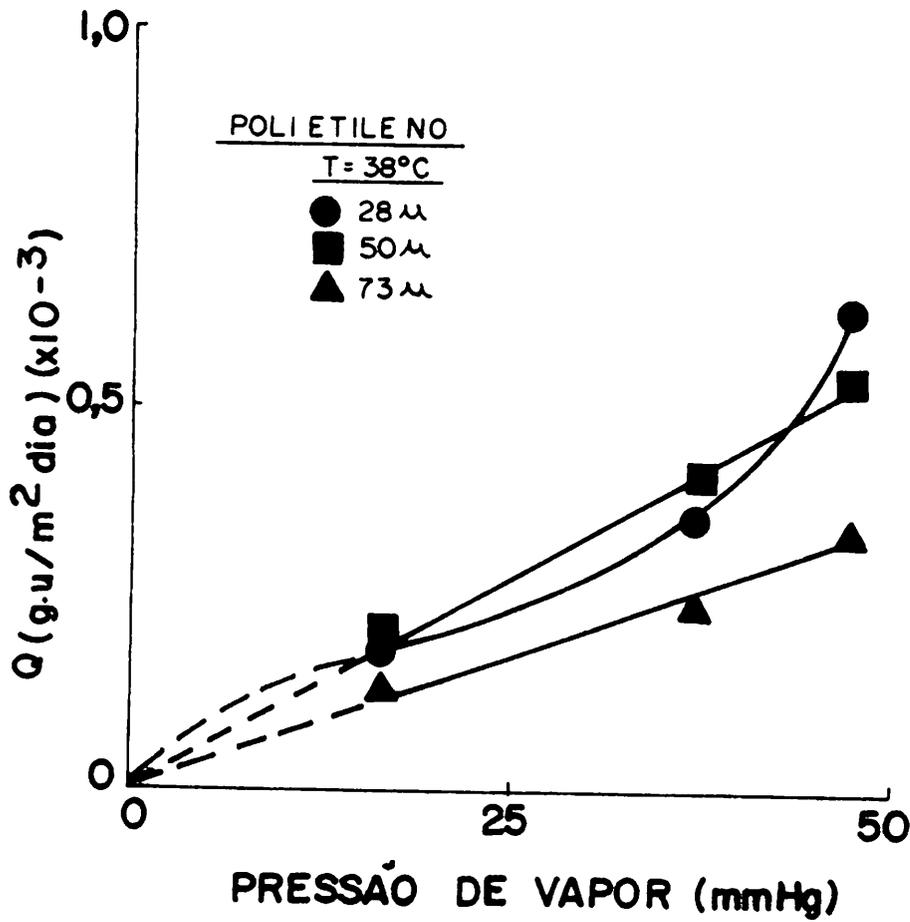


FIGURA 29 - Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C).

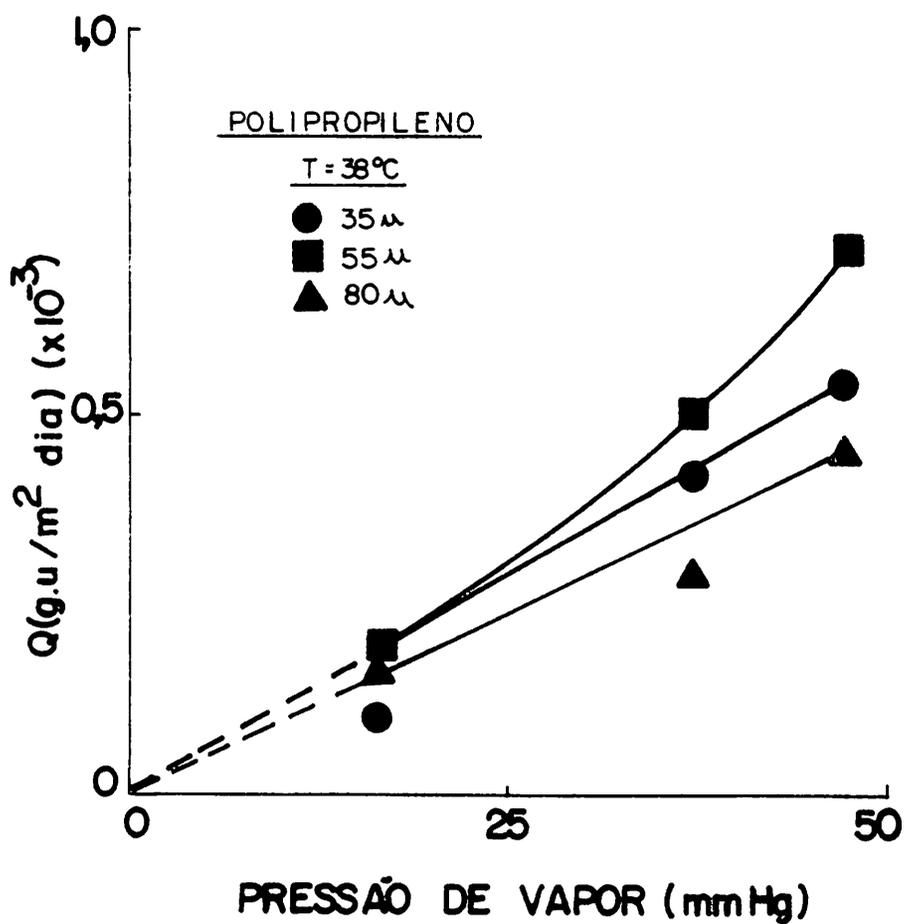


FIGURA 30 - Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de poli - propileno de diversas espessuras (38 °C).

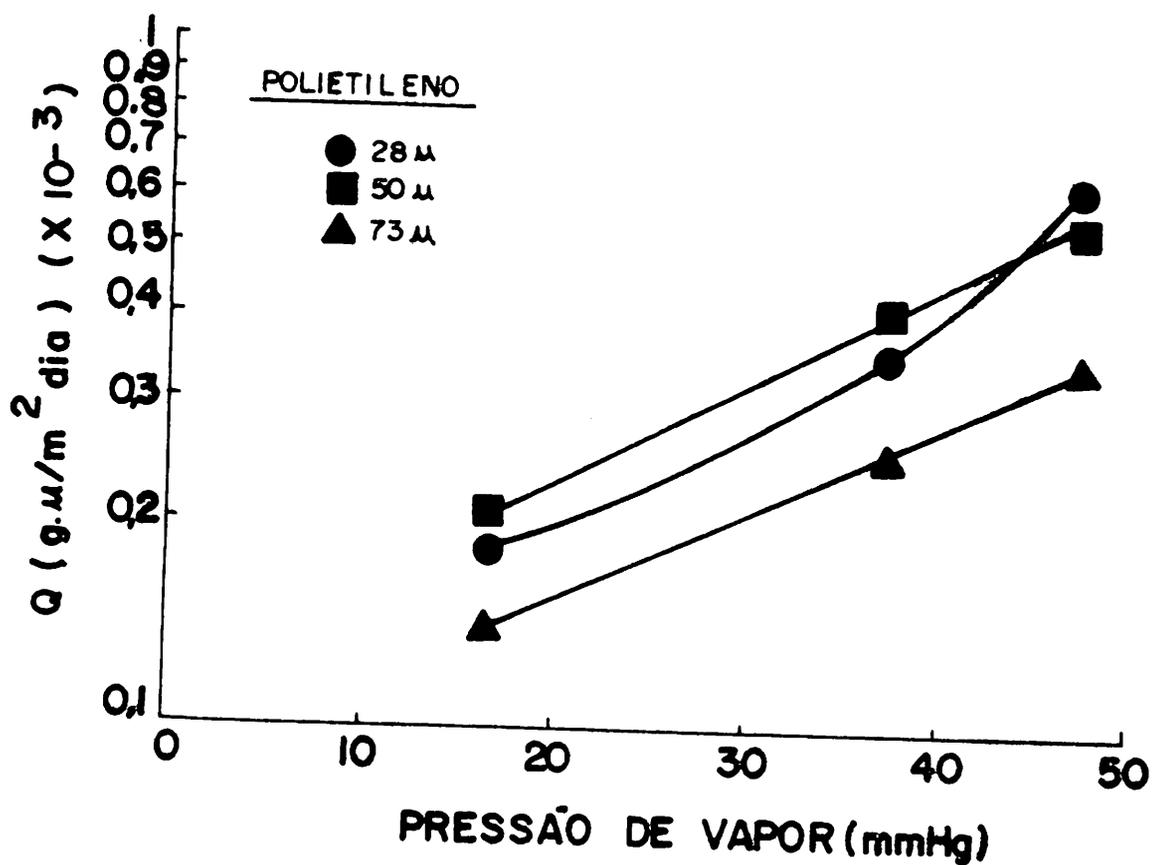


FIGURA 31 - Velocidade de transferência do vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C).

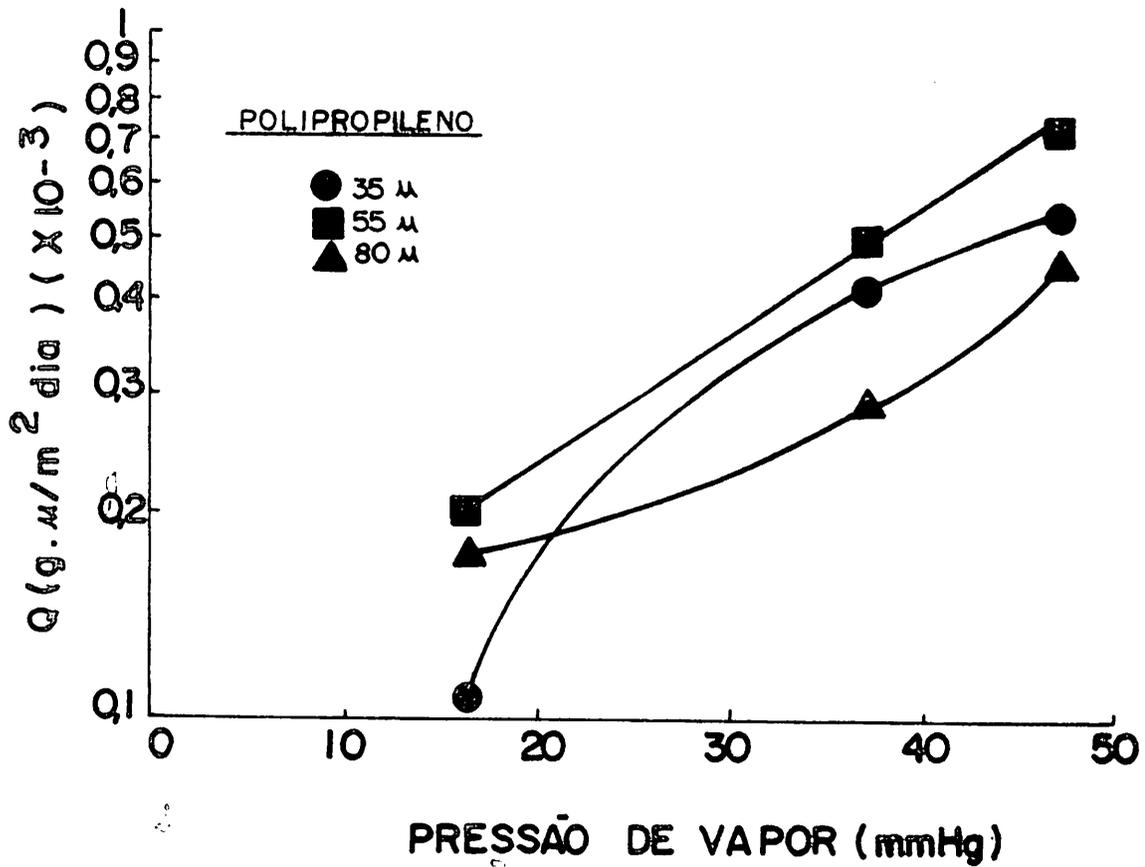


FIGURA 32 - Velocidade de transferência de vapor d'água em função da pressão de vapor em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C).

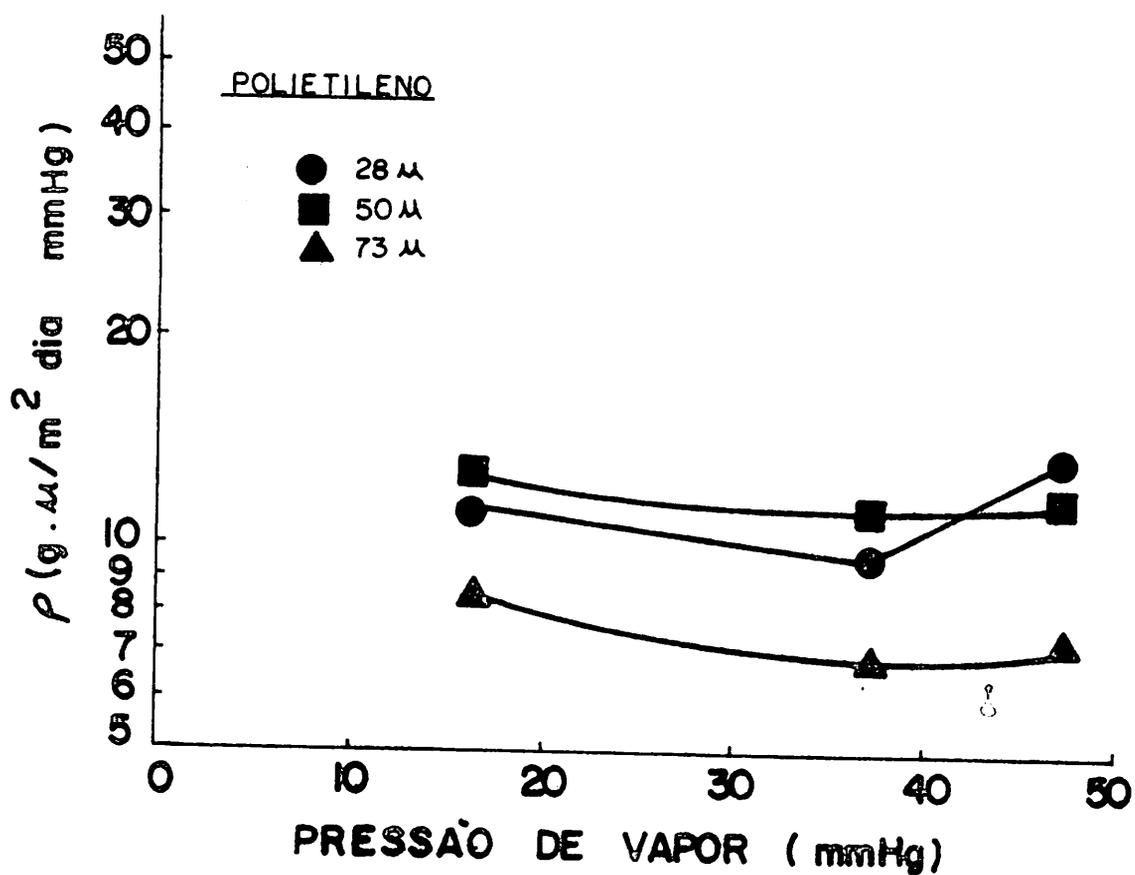


FIGURA 33 - Dependência da constante de permeabilidade em função da pressão de vapor em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C).

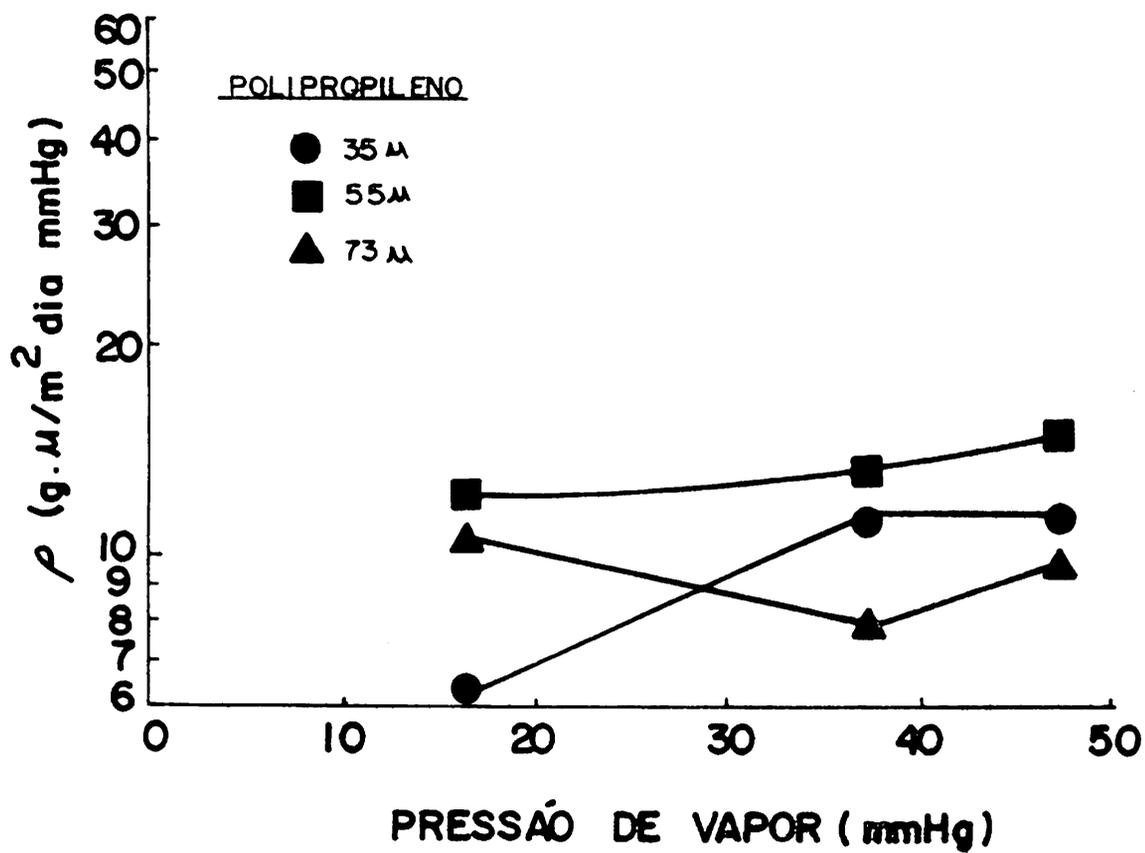


FIGURA 34 - Dependência da constante de permeabilidade em função da pressão de vapor em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38 °C).

4.6. Isotermas de absorção d'água

Nas figuras 35 e 36 estão representadas as isotermas de absorção a 22 e 38 °C da banana liofilizada para amostras com partículas variando de 2 a 5,7 mm. Nos diversos grupos de amostras considerados, observou-se que a cinética de absorção d'água não é influenciada pelo tamanho da partícula, conforme se mostra nas figuras 37, 38 e 39. Estes resultados estão de acordo com os de BENSON & ELLIS (8), LLÁDSER & PINAGA (49), PALNITKAR & HELDMAN (68), que trabalharam com farinha de trigo, abacate liofilizado e componentes de carne de vaca liofilizada. Observa-se que para valores de atividade d'água até um nível de 0,6 o grau de absorção d'água segue um comportamento praticamente linear, aumentando de modo mais significativo a partir do referido nível de atividade, principalmente na temperatura de 38 °C (Figs. 37 e 38). Para valores de umidade acima de 75%, o produto liofilizado apresentou visual crescimento de fungos em grau acentuado, razão pela qual os valores que se mostram nos gráficos são resultados de uma extrapolação.

A análise de uma isoterma para alimentos desidratados, apresenta certas dificuldades, devido principalmente as seguintes razões :

(a) a depressão da atividade d'água nos alimentos é devida a uma combinação de fatores cada um dos quais pode ser predominante em uma dada faixa considerada, KAREL (38).

(b) as isotermas de absorção d'água de um alimento representam as propriedades higroscópicas integradas de numerosos constituintes.

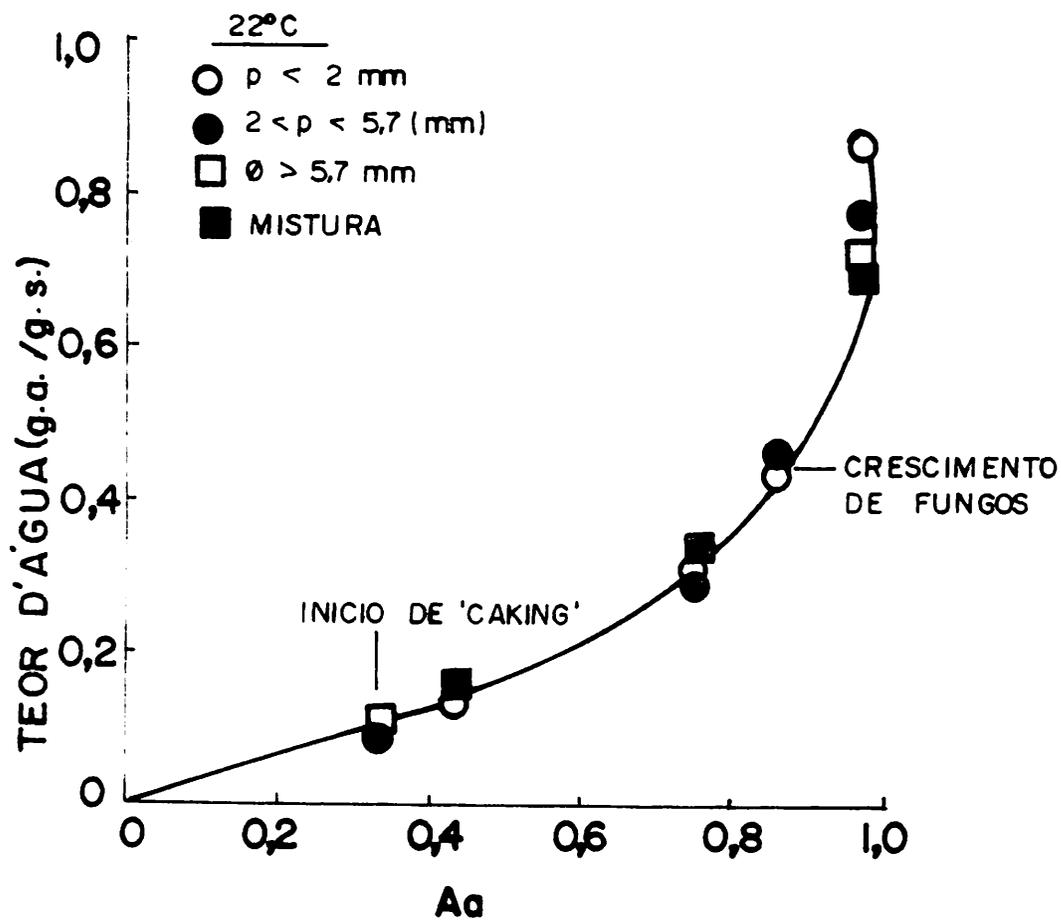


FIGURA 35 - Isotherma de absorção d'água para banana nanica liofilizada a 22°C, em partículas de diversos tamanhos.

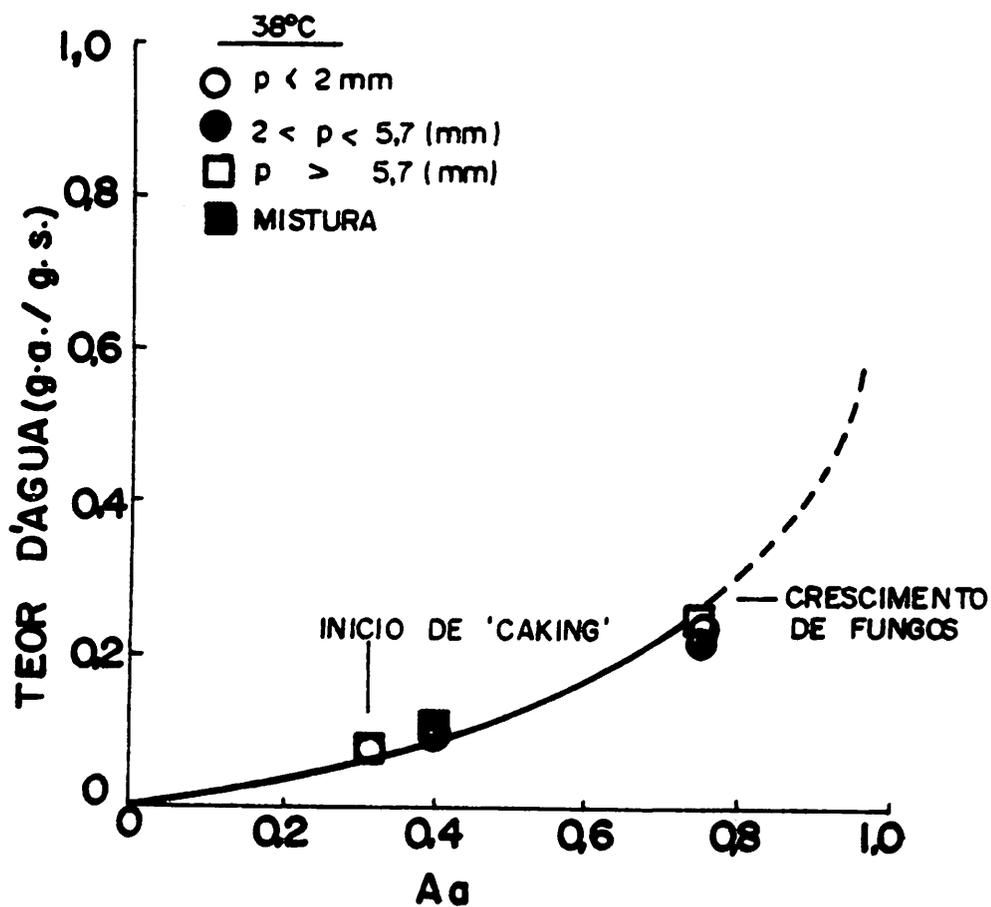


FIGURA 36 - Isotherma de absorção d'água para banana nani ca liofilizada a 38°C, em partículas de di - versos tamanhos.

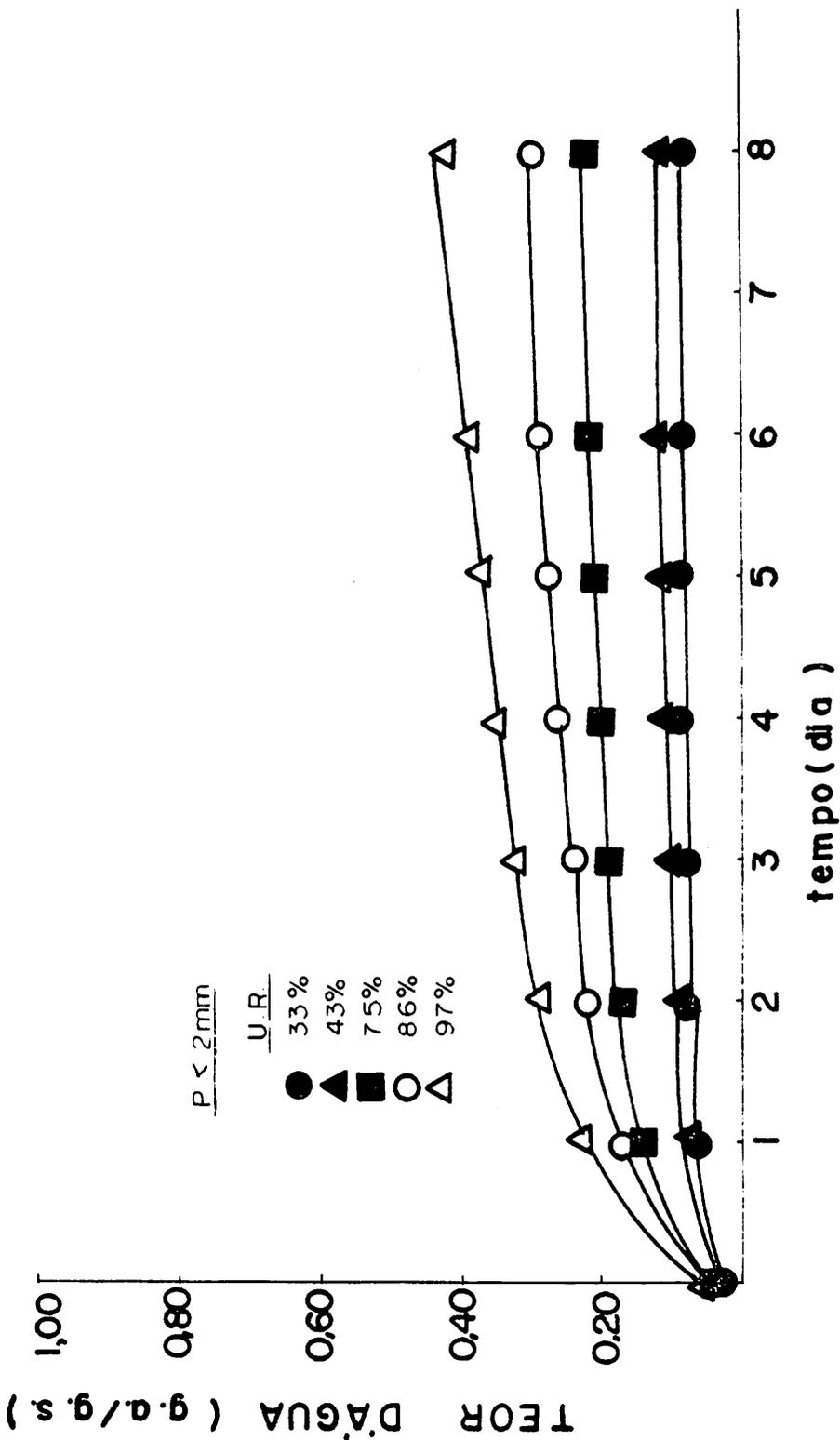


FIGURA 37 - Cinética da absorção d'água da banana nanica liofilizada em partículas menores do que 2 mm (25°C) .

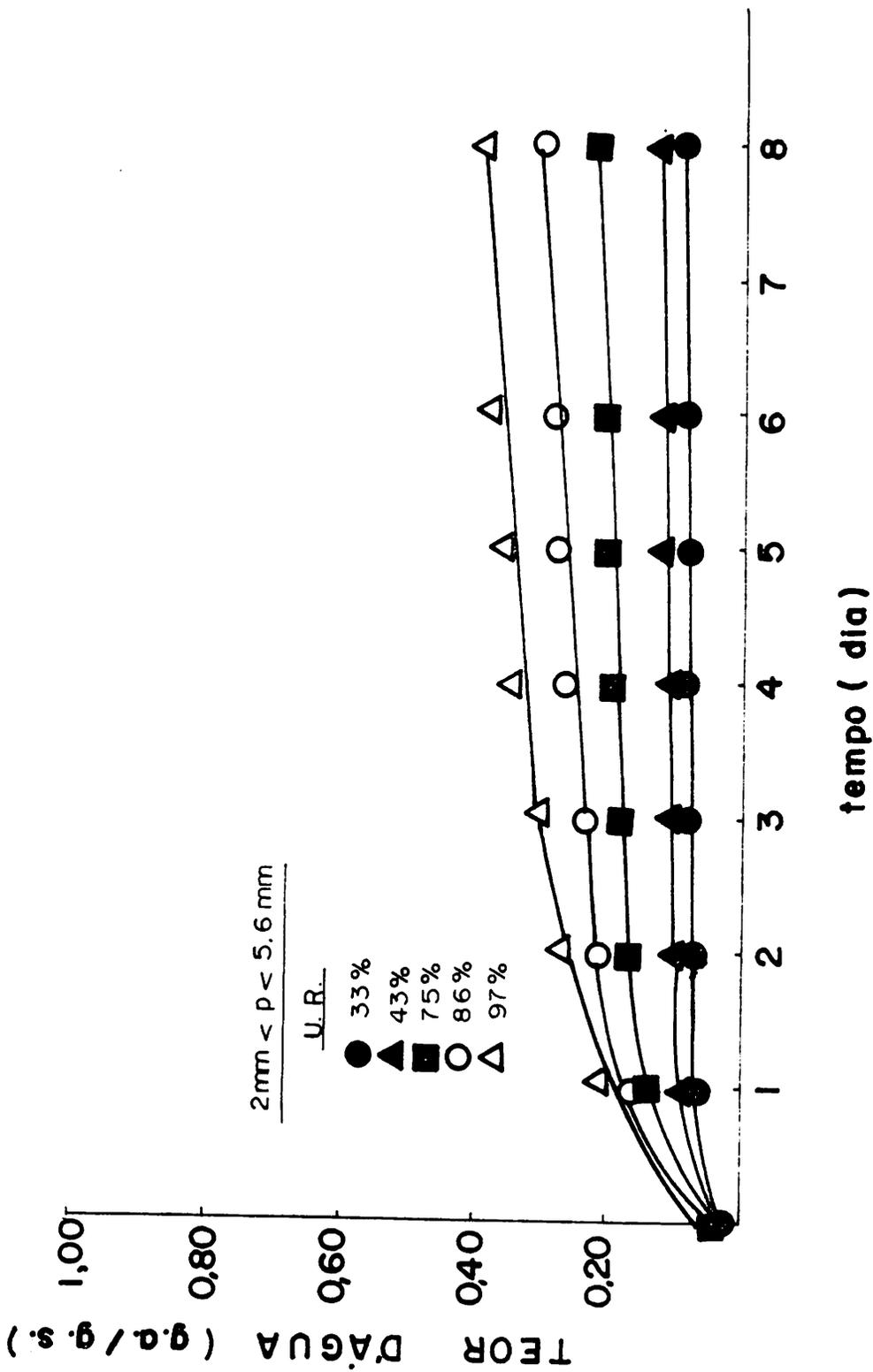


FIGURA 38 - Cinética da absorção d'água da banana nanica liofilizada em partículas menores que 5,7 mm e maiores que 2 mm (25°C).

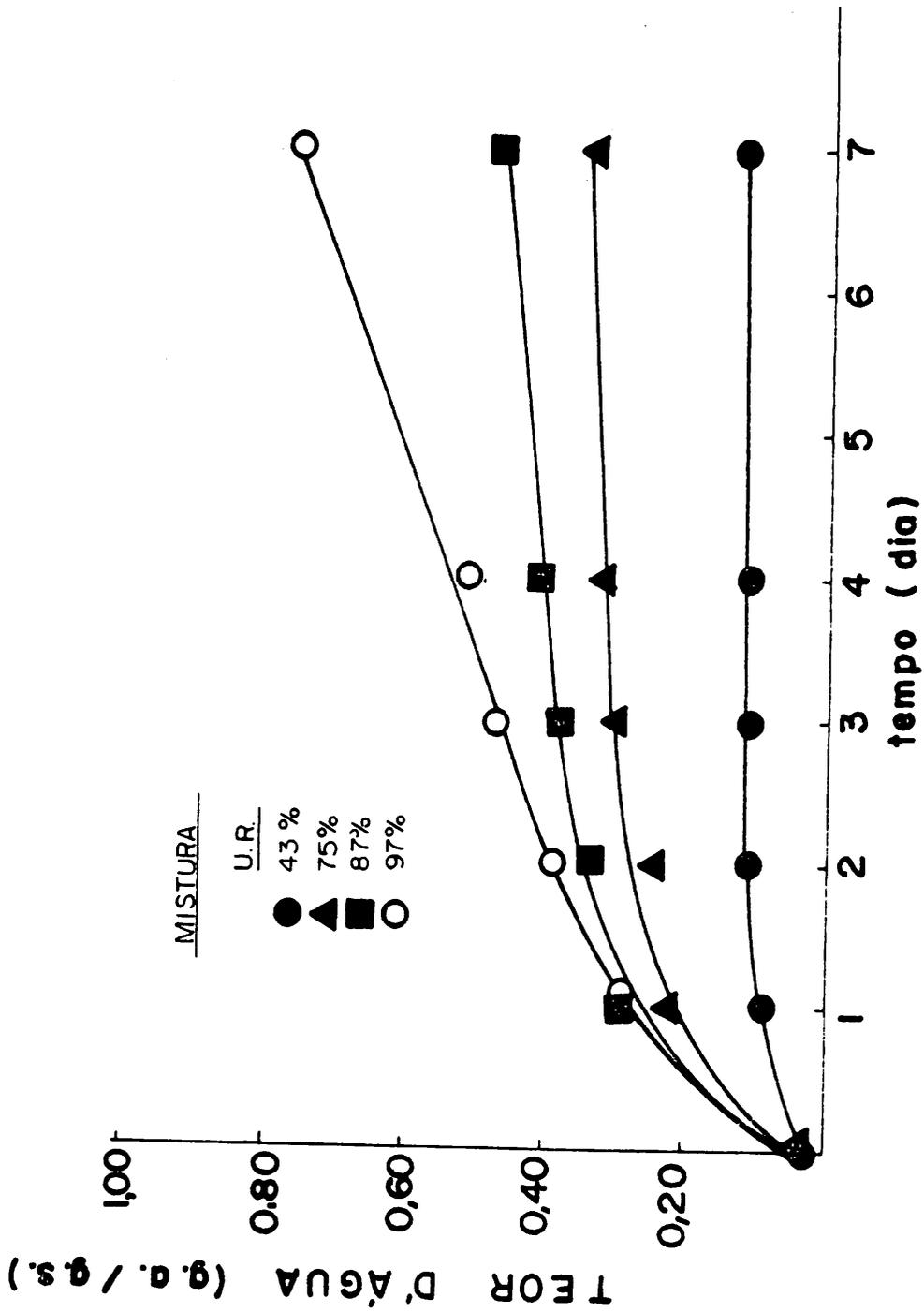


FIGURA 39 - Cinética da absorção d'água da banana nanica liofili-
zada em partículas de diversos tamanos (25°C).

tes cujas características de absorção podem-se modificar como uma consequência de interações físicas e/ou químicas induzidas pelo aquecimento ou outros pré-tratamentos, IGLESIAS & CHIRIFE (31,33).

(c) como um alimento geralmente absorve água, modificações de sua constituição, dimensões ou outras propriedades podem ocorrer, MCLAREN & ROWEN (56), podendo também levar a transformações do estado dos açúcares contidos nos alimentos, KAREL (38).

A figura 40 mostra as isotermas de absorção d'água, considerando-se uma mistura de partículas de diversos tamanhos em diferentes temperaturas (22 e 38 °C). Ela corrobora o fato já comprovado que há um deslocamento da isoterma para a direita com o aumento da temperatura, como ficou indicado na revisão de literatura. Atribuiu-se este fenômeno, a uma redução no número de sítios ativos, como um resultado de modificações físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura. Evidencia-se também que o mesmo conteúdo d'água produz umidades relativas de equilíbrio que aumentam proporcionalmente com a elevação da temperatura da banana liofilizada.

Uma das modificações mais comuns dos alimentos desidratados devida a absorção d'água é o "caking". Devido ao amolecimento ou liquefação, as partículas de banana liofilizada podem se aderir umas às outras e não se separam espontaneamente após secagem. O "caking" também pode ocorrer devido à cristalização dos componentes do alimento. Sobre as isotermas das figuras 35, 36 e 40 as modificações físicas mais importantes são indicadas.

O efeito da temperatura sobre o conteúdo de umidade de equilíbrio da banana liofilizada, em grânulos de diversos tamanhos, foi

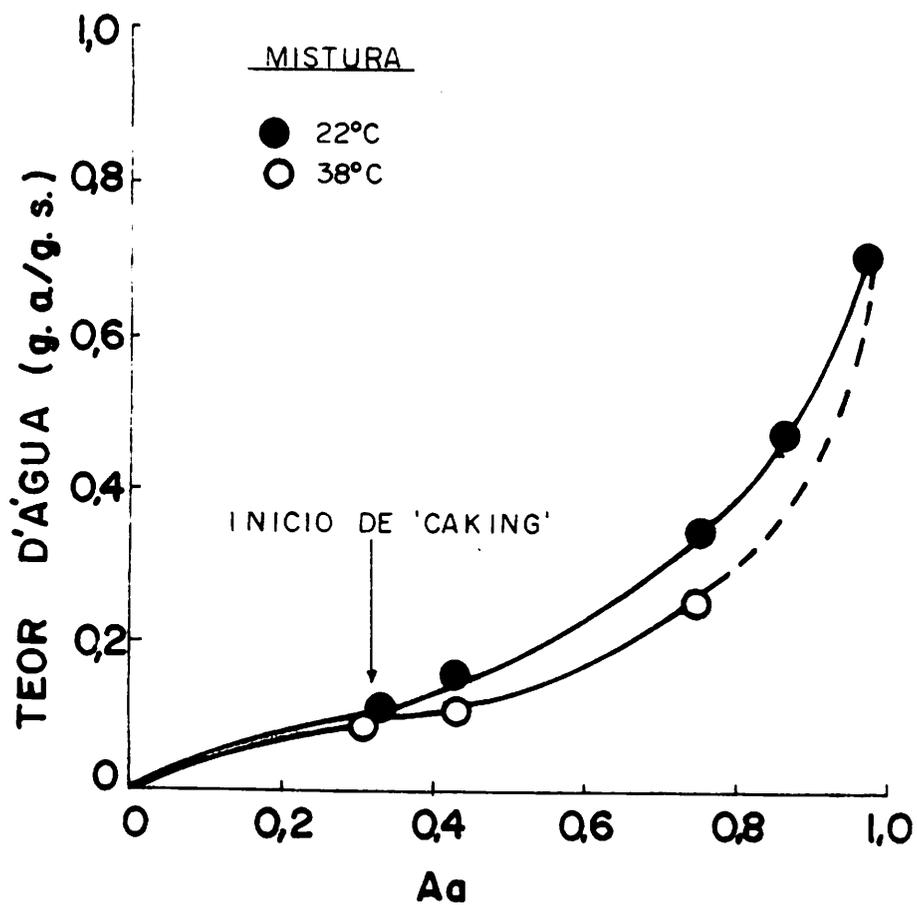


FIGURA 40 - Isothermas de absorção d'água de uma mistura de partículas de banana nanica liofilizada nas temperaturas de 22 e 38 °C.

encontrado pelo emprego da equação 15, mantendo a umidade relativa constante e determinando a relação entre temperatura e conteúdo de umidade. Os resultados obtidos são mostrados na figura 41. Fica evidenciada uma queda no teor d'água com o aumento da temperatura, segundo o proposto por HENDERSON (28). Nota-se uma mudança no coeficiente angular, no momento em que a umidade relativa passa de 35 para 50%. A figura 42 mostra os dados de absorção resultantes da aplicação da equação de Henderson e as curvas, da mesma magnitude, apresentam o deslocamento característico para a direita com o aumento da temperatura. O mesmo se verifica na figura 43, onde as isotermas de absorção resultante tanto da aplicação da equação de Henderson (5 e 57 °C) são dispostas juntamente com os resultados experimentais.

Nas figuras 44 a 47, os dados de absorção foram lançados de acordo com a equação logarítmica 15 produzindo-se duas ordens de dependência bem definidas. Este fenômeno sugere a existência de diferentes graus de ligação de água retida, como o evidenciou ROCKLAND (78). Desta forma o mecanismo de absorção d'água para as condições experimentais deste trabalho, pode estar regido por leis que dependem do próprio nível de teor d'água na amostra.

Os valores das constantes c e n são apresentados na tabela 6, os quais foram utilizados para predizer o teor d'água de equilíbrio para banana liofilizada em diferentes temperaturas. O cálculo destas constantes, para cada uma das retas obtidas, se realizou com o emprego do método dos mínimos quadrados, a partir do valor de coeficiente angular n e da ordenada na origem $\log\left(\frac{cT}{2,3}\right)$. Os coeficientes de correlação para estes resultados variaram entre 95,00 - 99,99%, (significância ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste

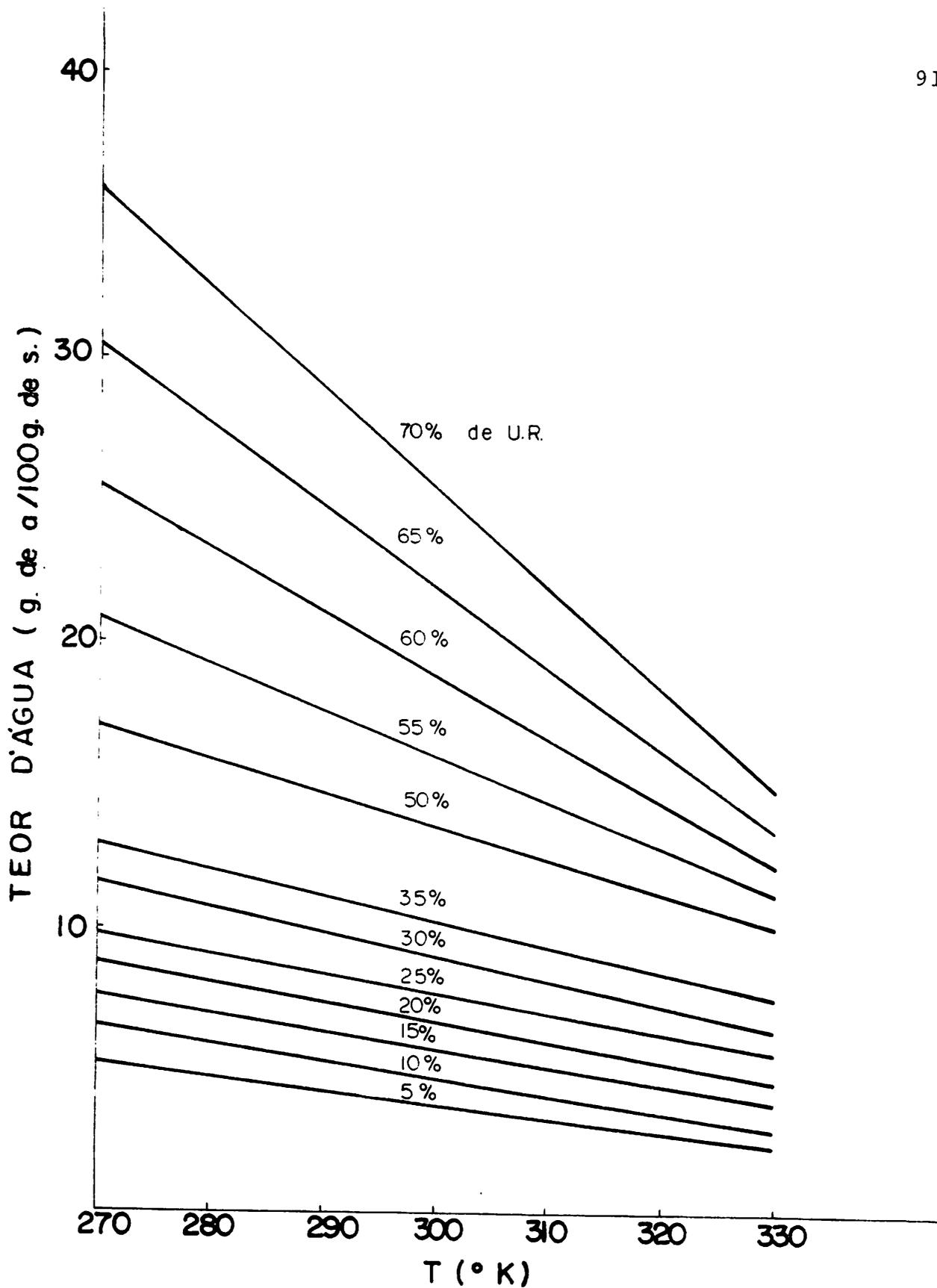


FIGURA 41 - Efeito da temperatura sobre o conteúdo de umidade de equilíbrio da banana nanica liofilizada em grânulos de diversos tamanhos (mistura).

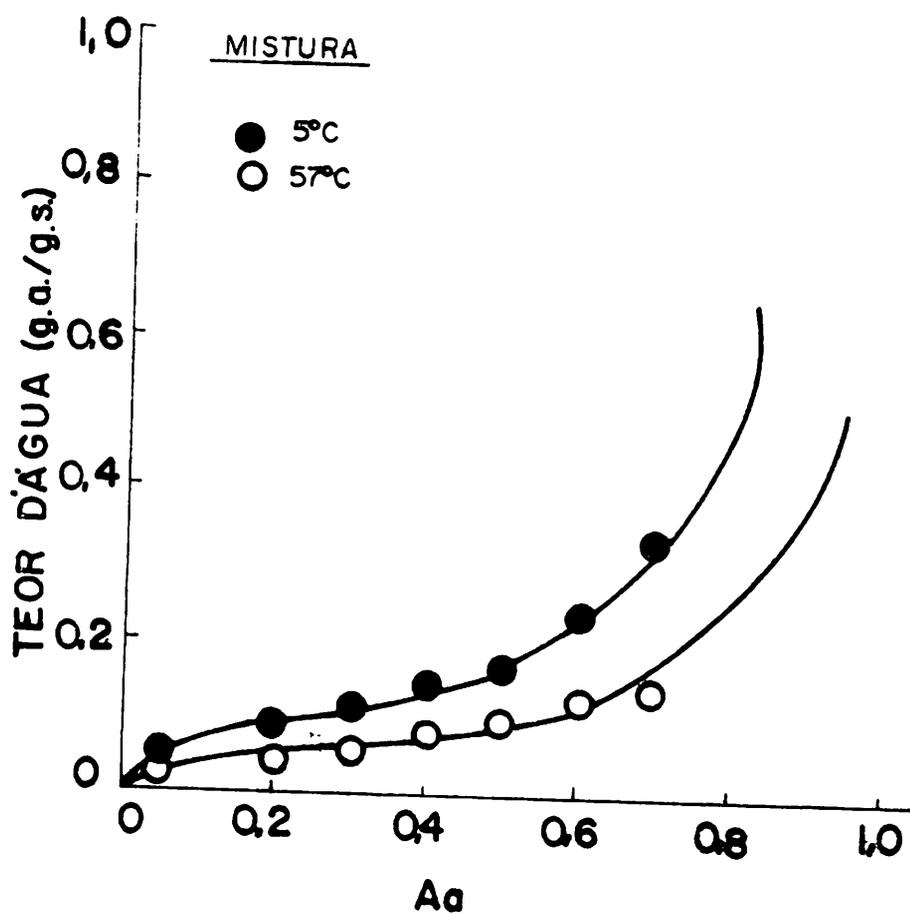


FIGURA 42 - Isothermas de absorção d'água resultantes da aplicação da equação desenvolvida por Henderson para a banana nanica liofilizada.

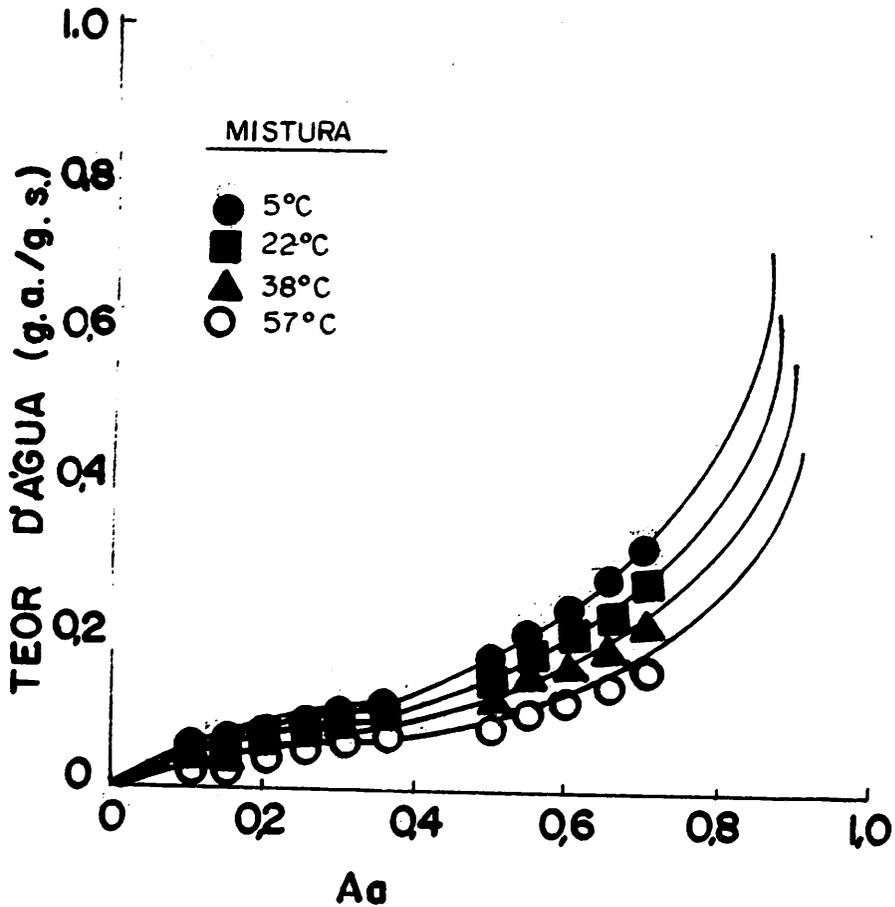


FIGURA 43 - Isotherma de absorção d'água resultantes da aplicação da equação desenvolvida por Henderson (5 e 57°C) e de valores experimentais (22 e 38°C) para a banana nanica liofilizada.

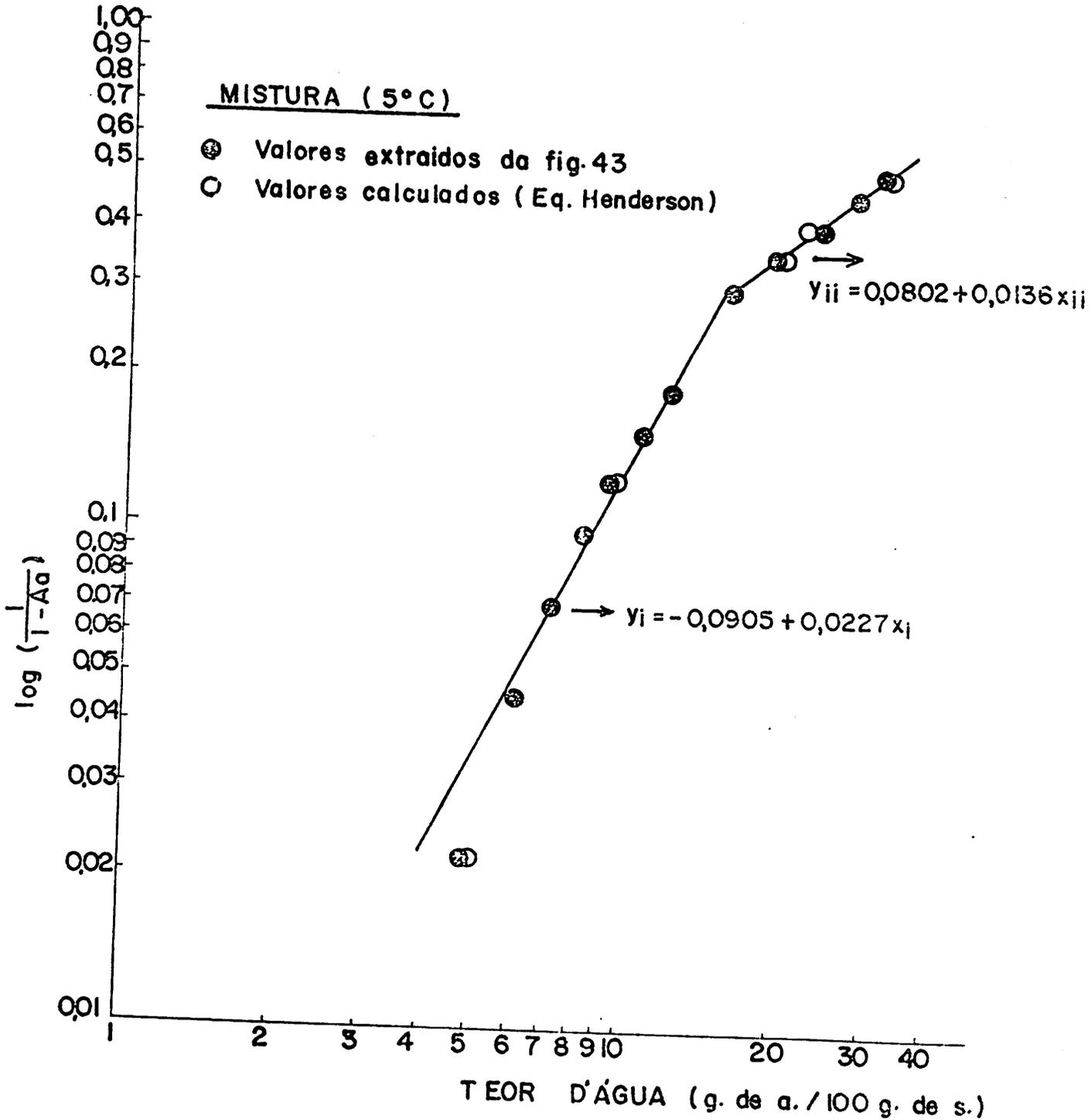


FIGURA 44 - Representação gráfica para o cálculo das constantes \underline{c} e \underline{n} da equação desenvolvida por Henderson (5°C).

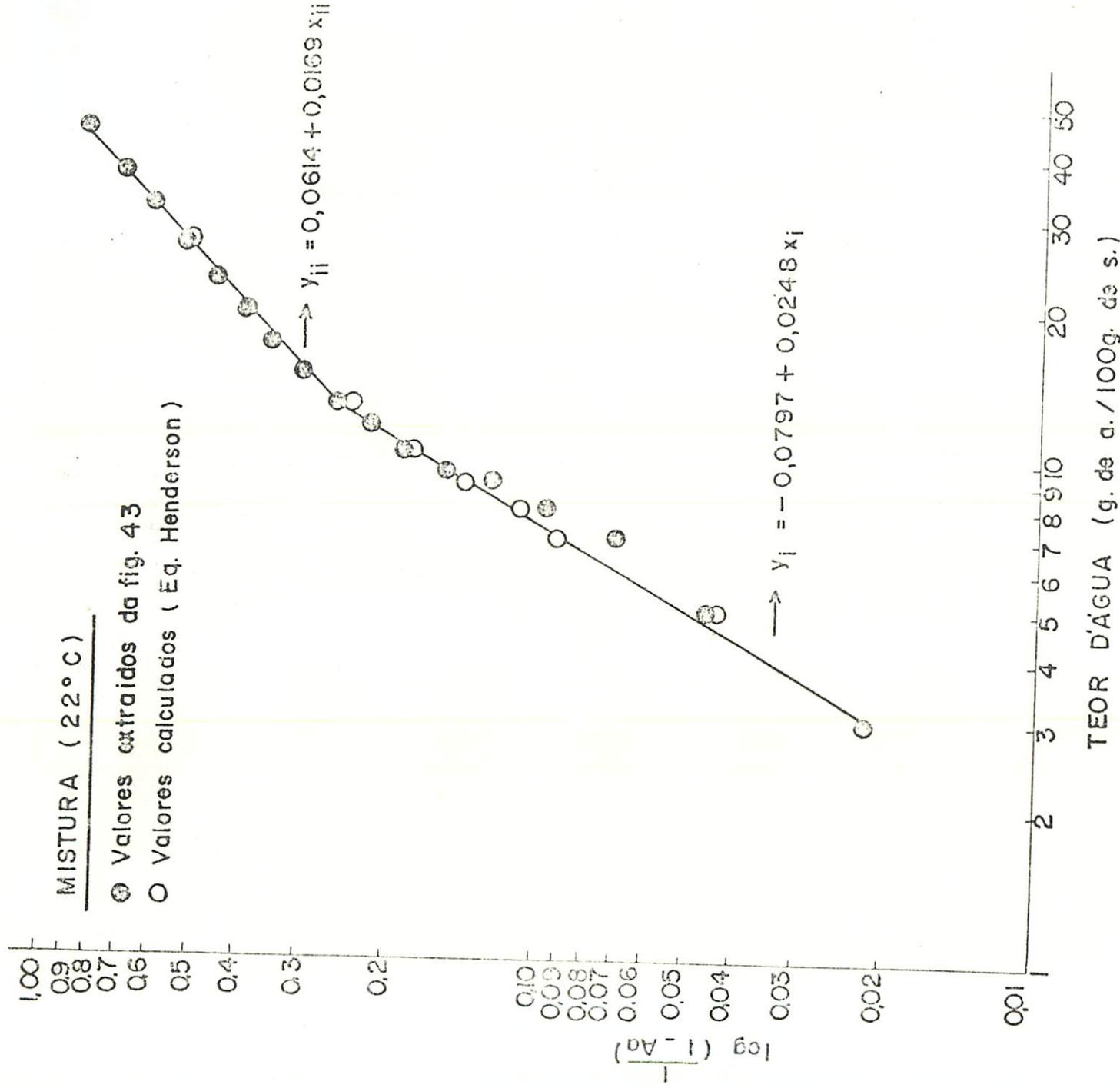


FIGURA 45 - Representação gráfica para o cálculo das constantes e e n da equação desenvolvida por Henderson (22 °C).

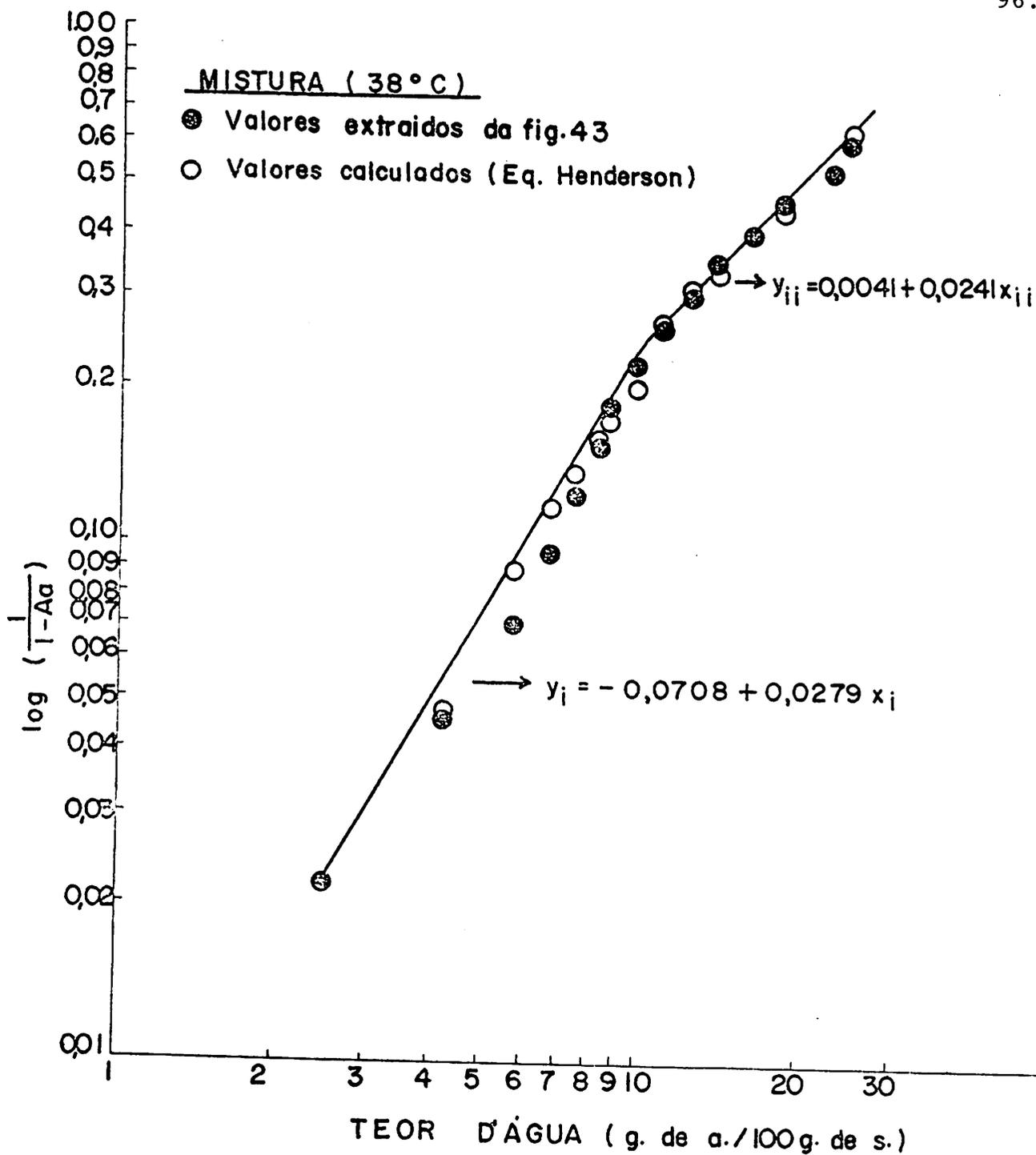


FIGURA 46 - Representação gráfica para o cálculo das constantes \underline{c} e \underline{n} da equação desenvolvida por Henderson (38°C).

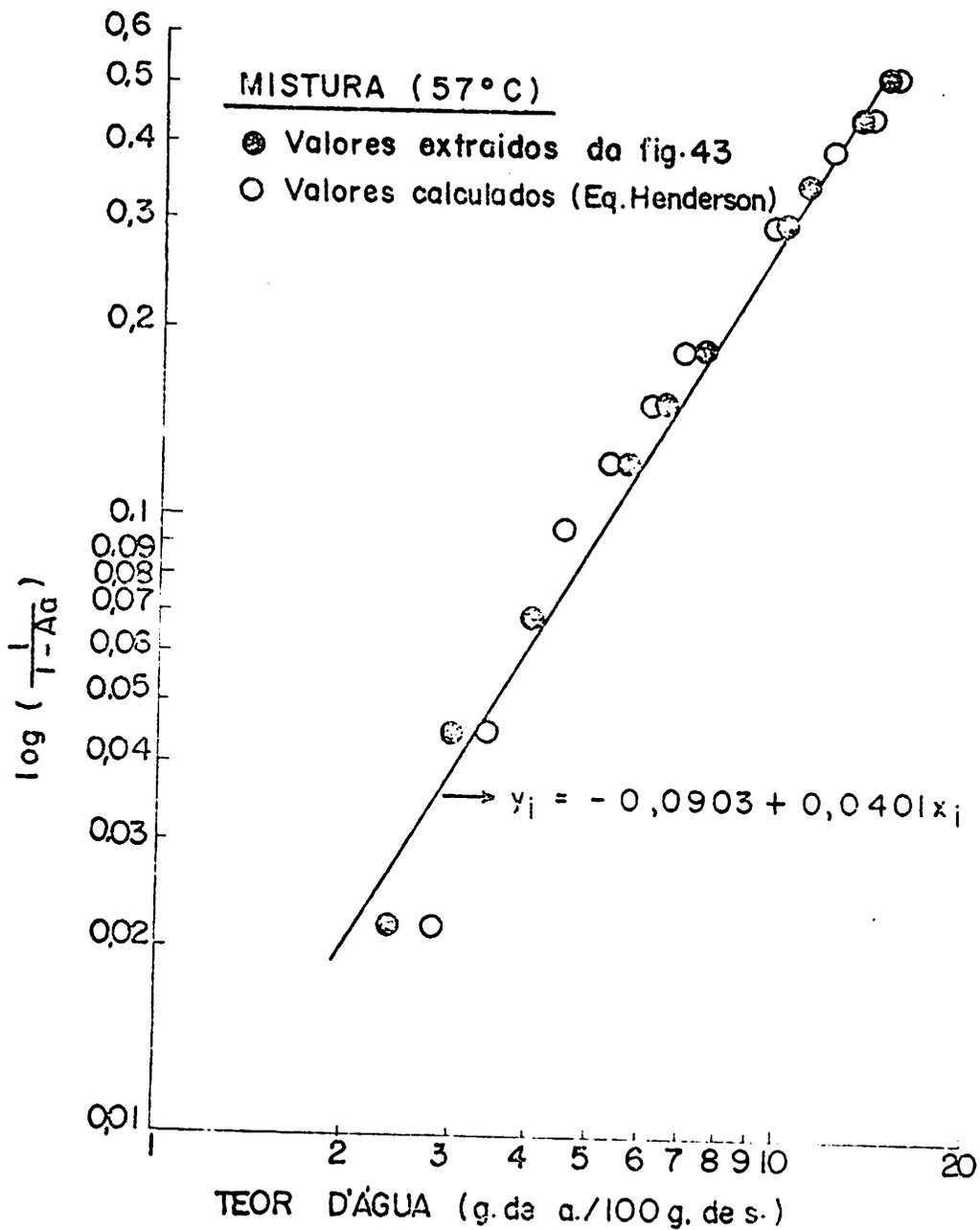


FIGURA 47 - Representação gráfica para o cálculo das constantes c e n da equação desenvolvida por Henderson (57°C).

TABELA 6 - Valores das constantes de equilíbrio \underline{c} e \underline{n} obtidas inserindo os resultados experimentais na equação desenvolvida por Henderson.

T (°C)	Intervalo de U.R. (%)	Valores das constantes	
		c	n
5*	5 < UR < 35	$2,29 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-2}$
	50 < UR < 70	$4,33 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-2}$
22**	5 < UR < 45	$2,82 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-2}$
	45 < UR < 85	$3,90 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-2}$
38**	5 < UR < 40	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-2}$
	40 < UR < 75	$3,25 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-2}$
57*	5 < UR < 70	$2,46 \times 10^{-3}$	$4,01 \times 10^{-2}$

* Valores calculados pela equação desenvolvida por Henderson

** Valores experimentais

t de Student).

4.7. Vida de prateleira

As figuras 48 a 51 mostram a vida de prateleira de banana liofilizada acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno em função da espessura, em ambientes controlados de temperatura e umidade relativa. Ambos os filmes aumentam a sua vida de prateleira de forma exponencial com o aumento da espessura, apresentando quedas substanciais da mesma à medida em que se aumenta a temperatura. Também se observa que o polipropileno apresenta uma melhor performance quando comparado ao polietileno, principalmente nas temperaturas de 5 e 22 °C.

O comportamento dos filmes tendo em vista a vida de prateleira do produto estudado em função da umidade relativa é mostrado nas figuras 52 a 55. Enquanto na escala decimal as curvas apresentam um comportamento hiperbólico característico, os gráficos logarítmicos mostram uma configuração linear, ratificando o discutido por LABUZA (42). Para o polietileno observa-se que as quedas no tempo de prateleira com o aumento da umidade relativa ambiental a uma temperatura constante (38 °C) tem um mesmo procedimento, independente da espessura considerada. Para o polipropileno, no entanto, a mudança de espessura, parece afetar também o comportamento de dependência do tempo de prateleira com a atividade d'água.

Nas figuras 56 e 57, é mostrado o efeito da pressão de vapor na vida de prateleira da banana liofilizada utilizando os fil -

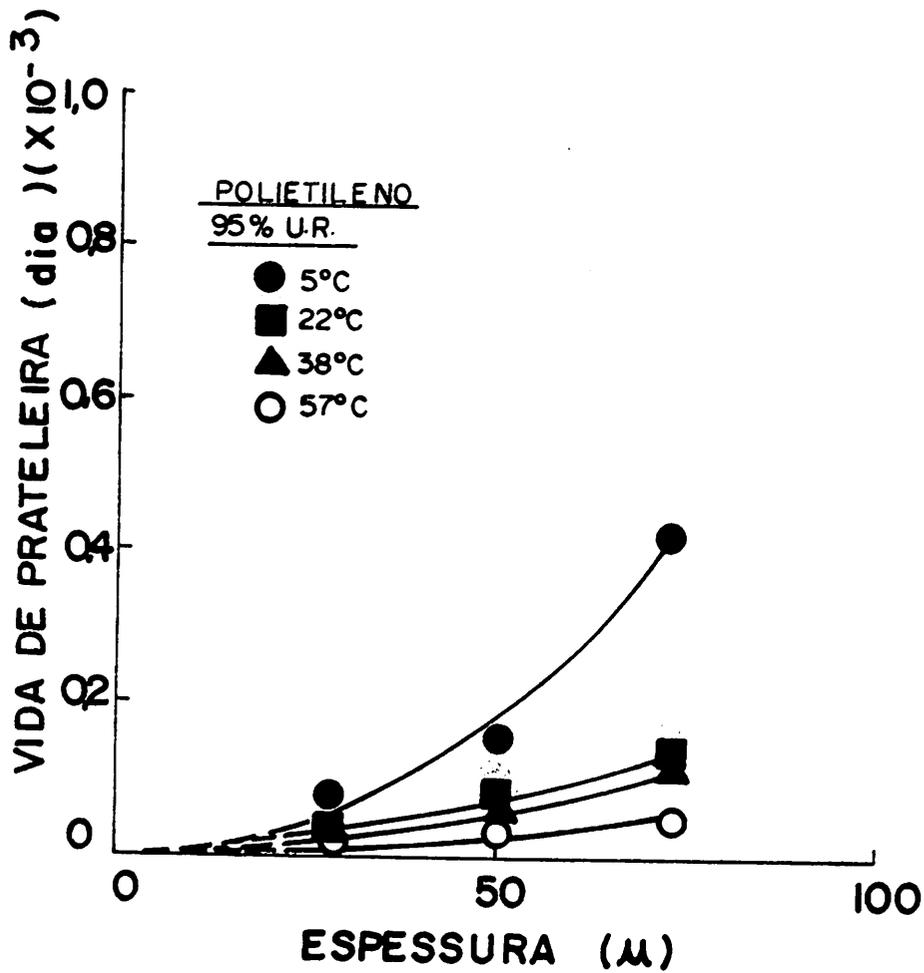


FIGURA 48 - Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno a várias temperaturas (95% U.R.).

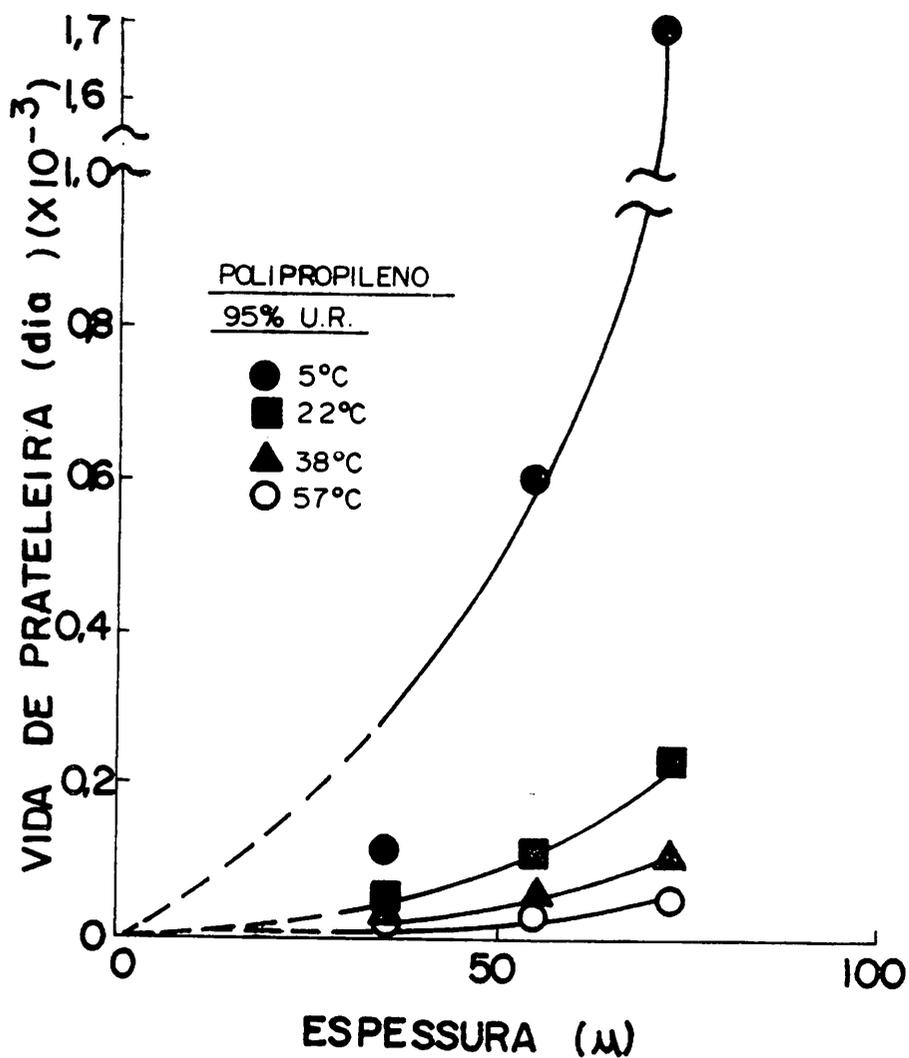


FIGURA 49 - Efeito da espessura sobre a vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno a várias temperaturas (59% U.R.).

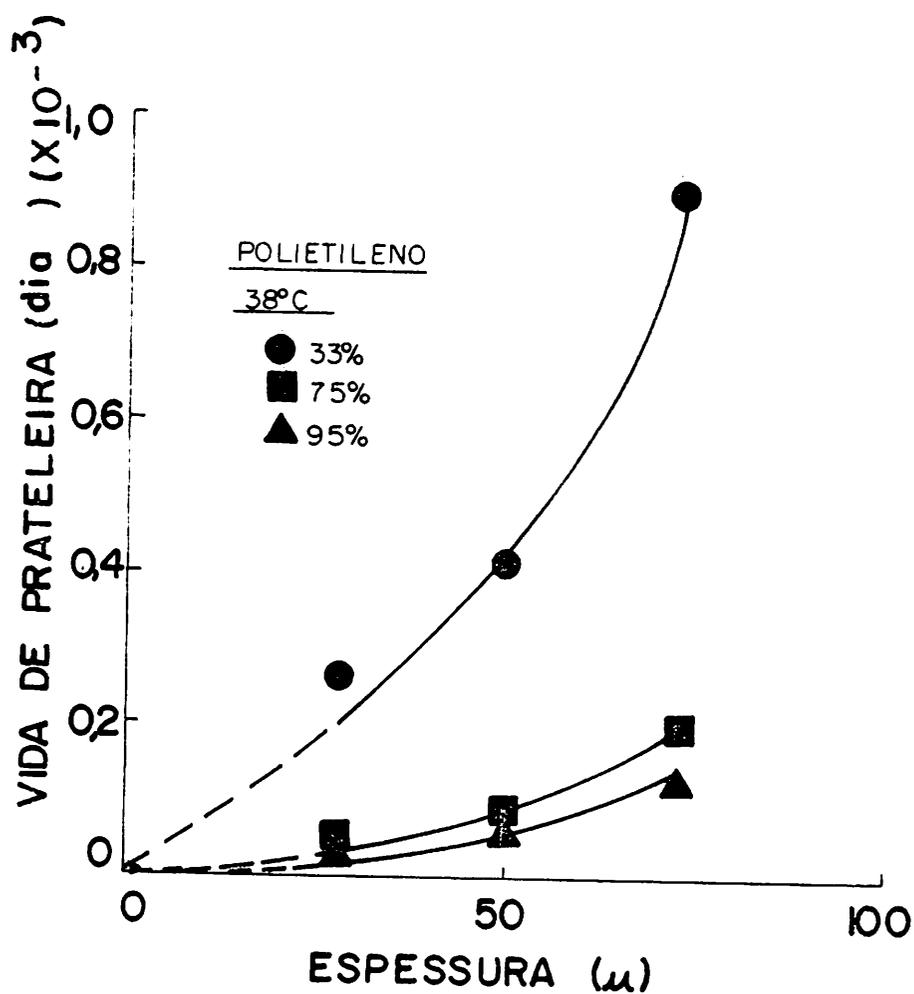


FIGURA 50 - Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno a várias umidades relativas (38°C).

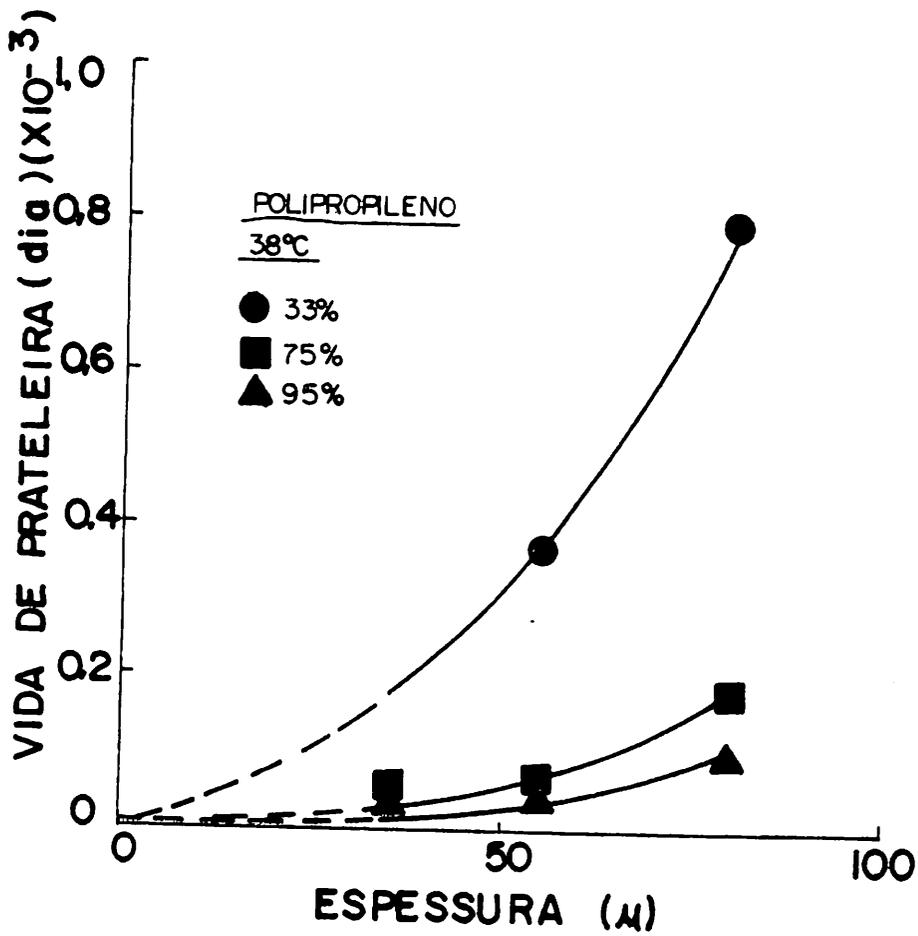


FIGURA 51 - Efeito da espessura sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno a várias umidades relativas (38°C).

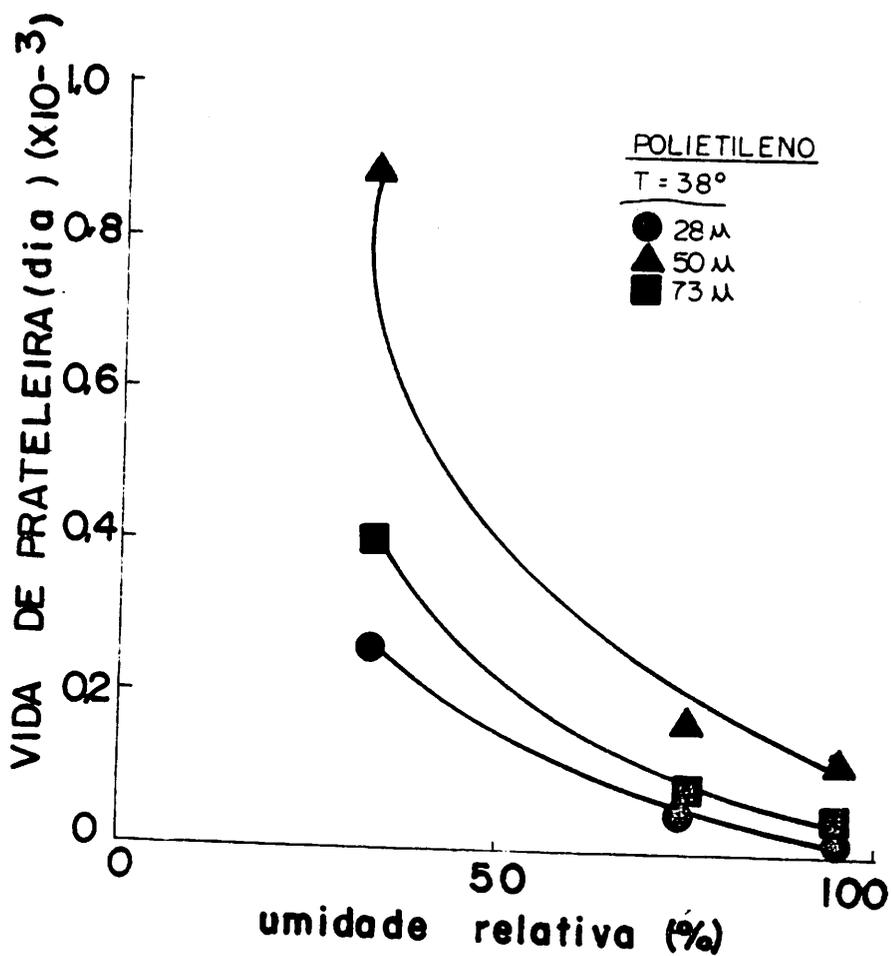


FIGURA 52 - Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em em filmes de polietileno de diversas espessuras (38°C).

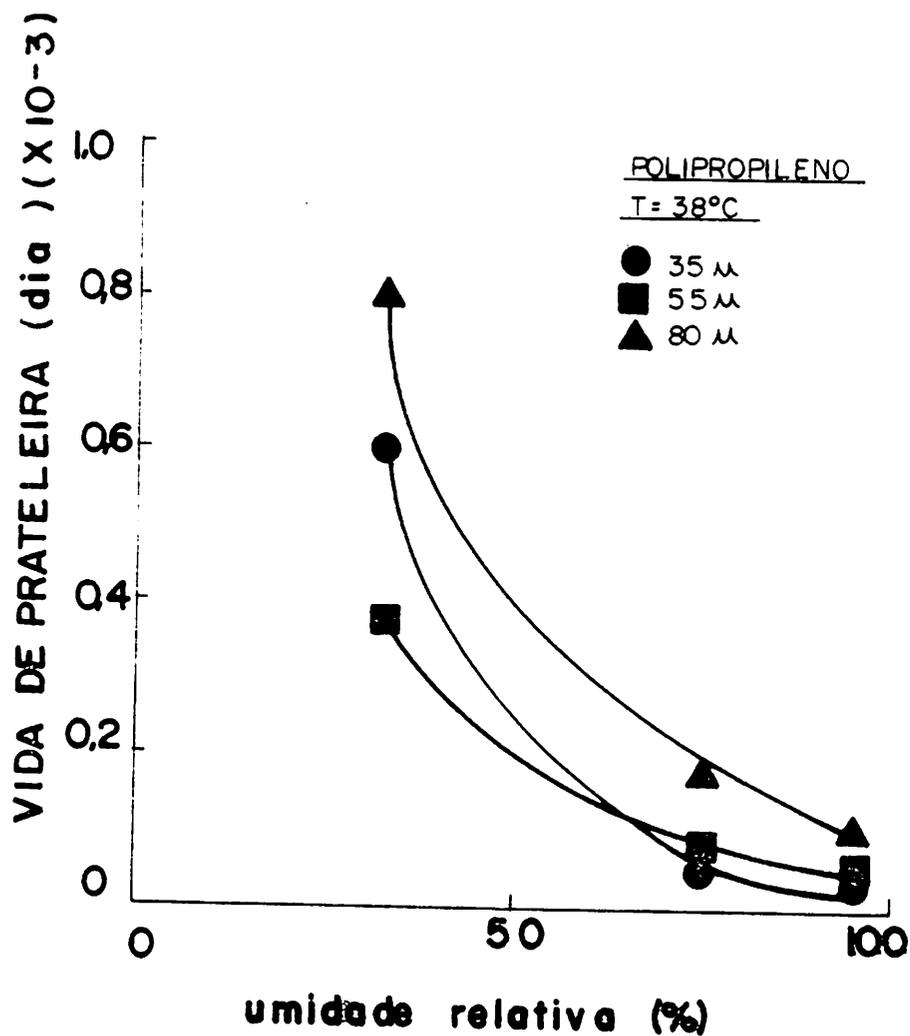


FIGURA 53 - Efeito da umidade relativa de armazenamen-
to sobre a vida de prateleira da banana
nanica liofilizada quando acondicionada em
filmes de polipropileno de diversas espes-
suras (38 °C).

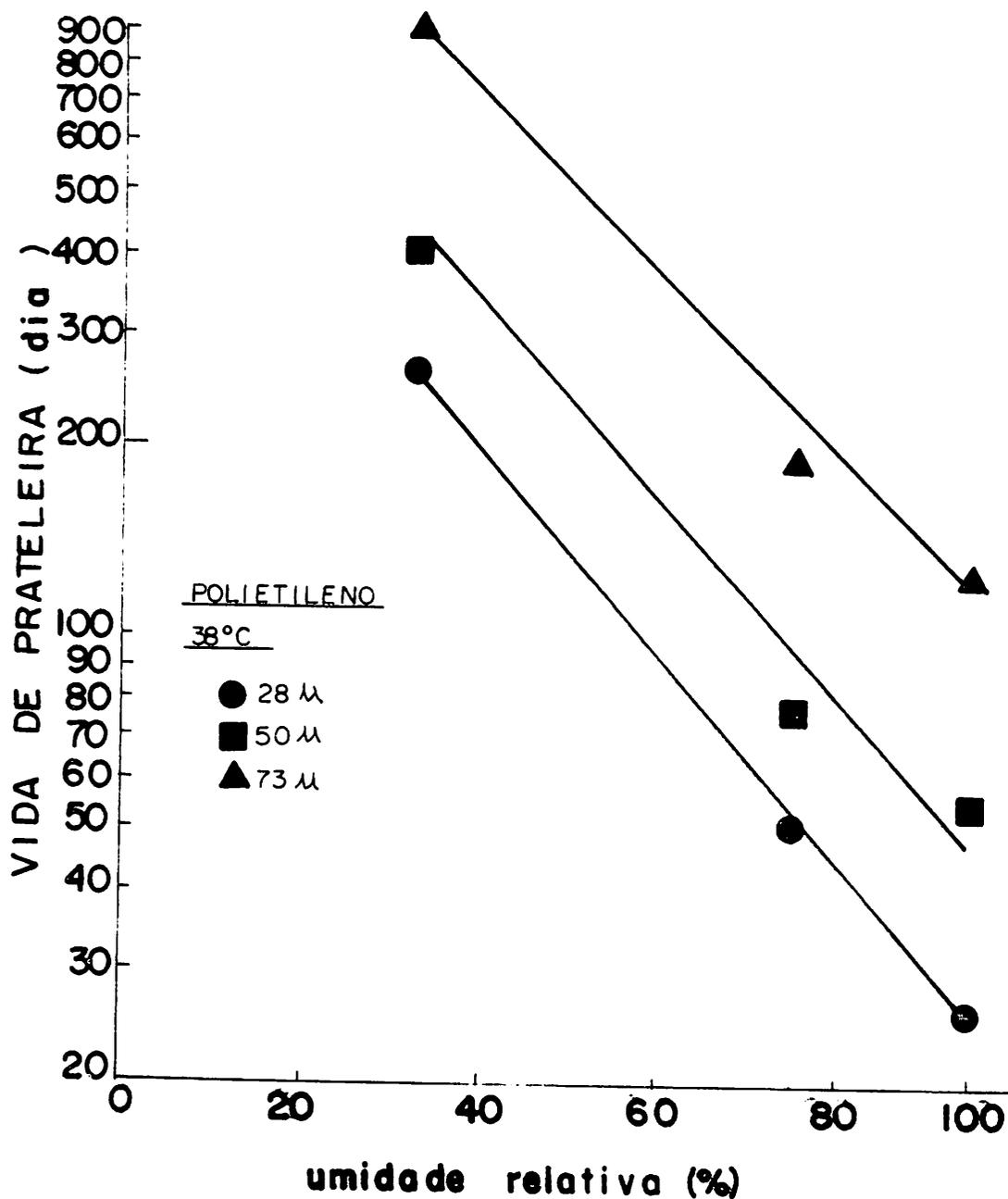


FIGURA 54 - Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno de diversas espessuras (38 °C).

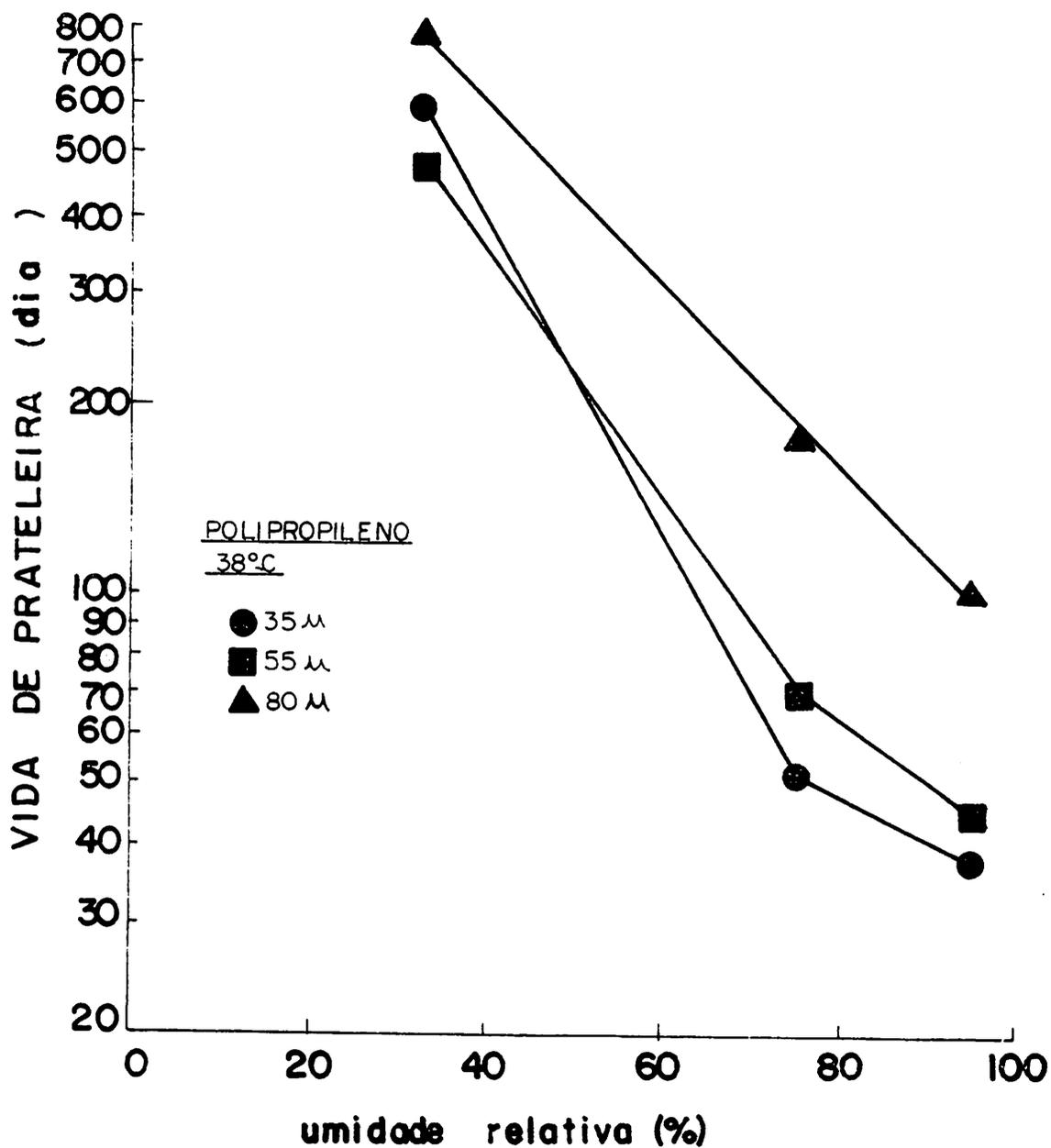


FIGURA 55 - Efeito da umidade relativa de armazenamento sobre a vida de prateleira da banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras (38°C).

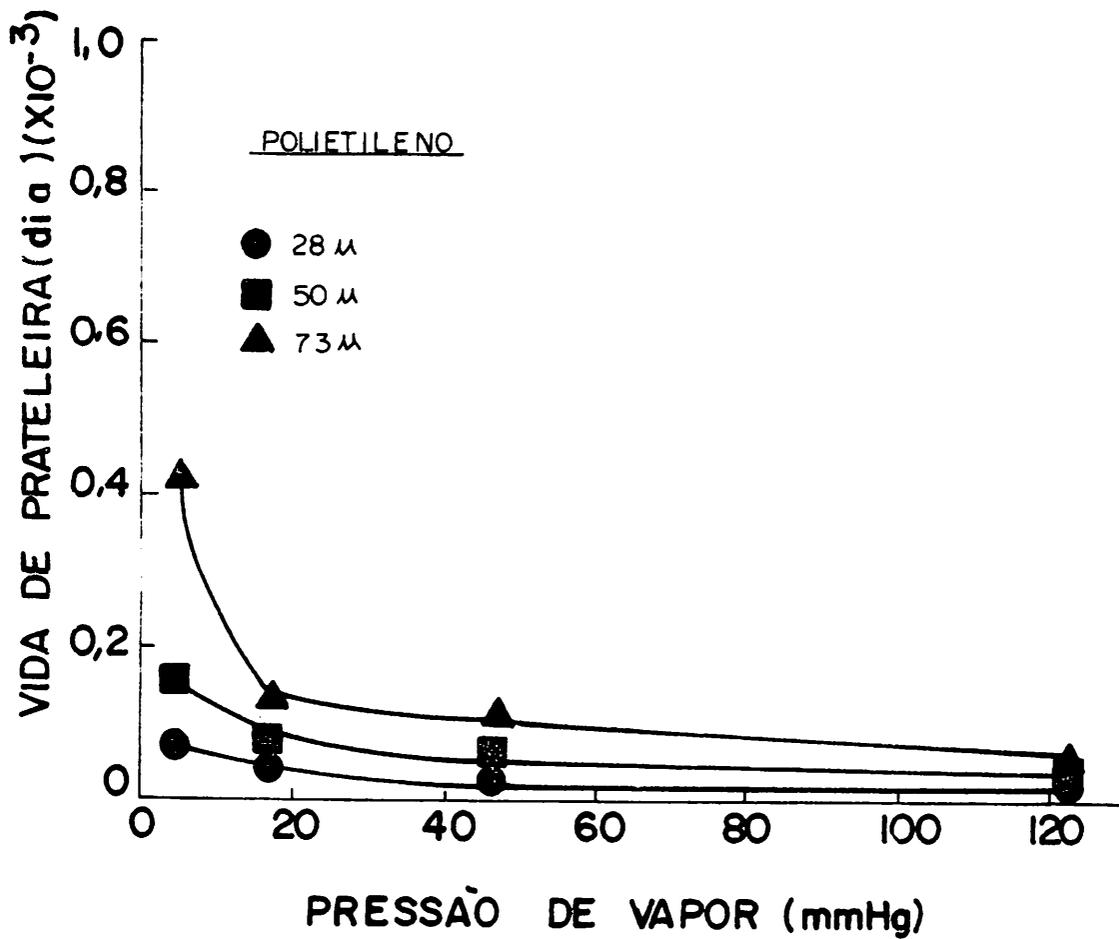


FIGURA 56 - Efeito da pressão de vapor na vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polietileno de diversas espessuras em diferentes temperaturas (95% U.R.).

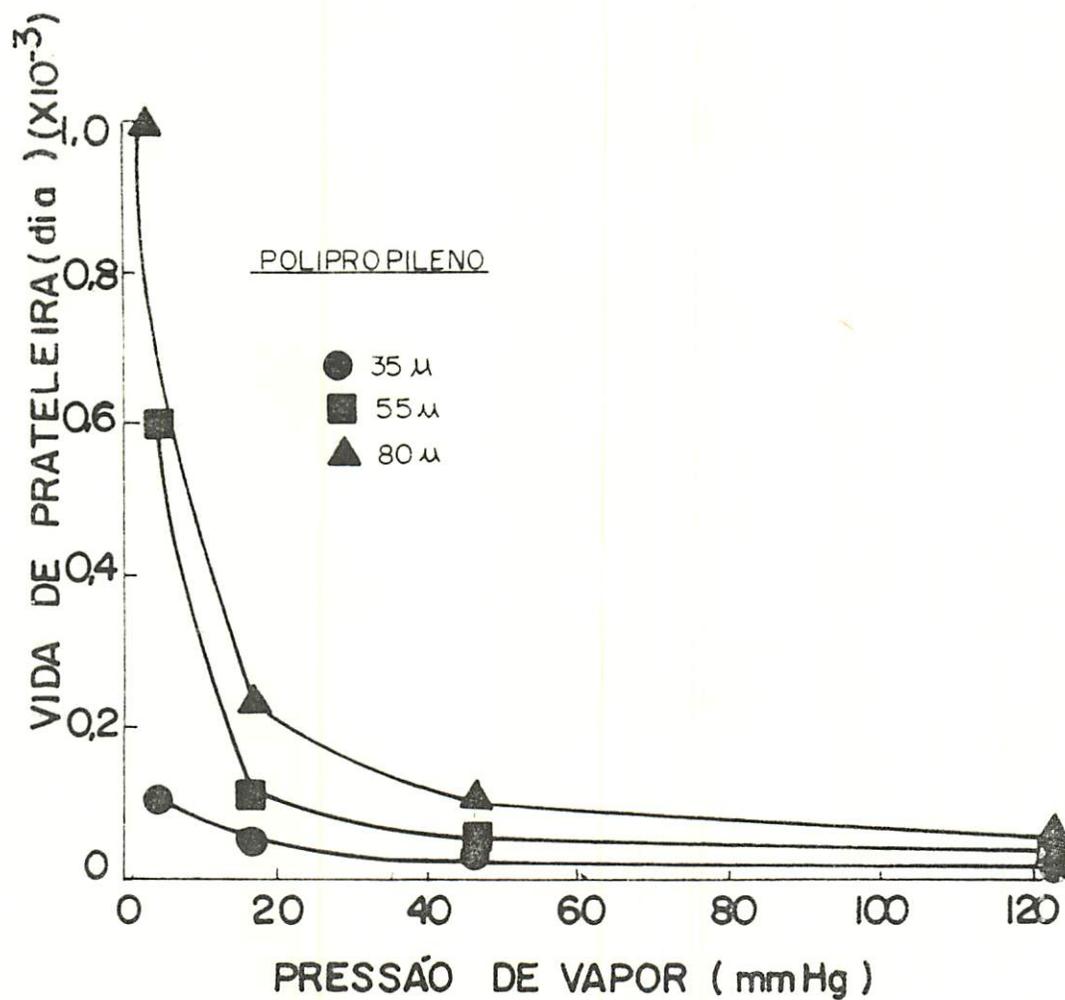


FIGURA 57 - Efeito da pressão de vapor na vida de prateleira de banana nanica liofilizada quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras em diferentes temperaturas (95% U.R.).

mes de polietileno e polipropileno de diversas espessuras. Nota-se que existe um valor crítico para a pressão de vapor a partir do qual a vida de prateleira não é afetada, considerando uma dada espessura de filme. O efeito da temperatura apresenta maior significação para valores inferiores a 22 °C, conforme se demonstra mais claramente nas figuras 58 e 59. Nestas é marcante o superior desempenho do polipropileno, principalmente nos filmes de maior espessura localizado em ambientes com baixas temperaturas.

Uma visão global dos fatores que afetam a vida de prateleira nas condições do experimento realizado, está apresentada nas tabelas 7 e 8.

Nos Anexos I, II e III estão os valores das variáveis da equação 27 e no Anexo IV a predição da vida de prateleira do produto sob estudo, foi calculada utilizando-se os dados de MADI et alii (52), para a constante de permeabilidade (ρ).

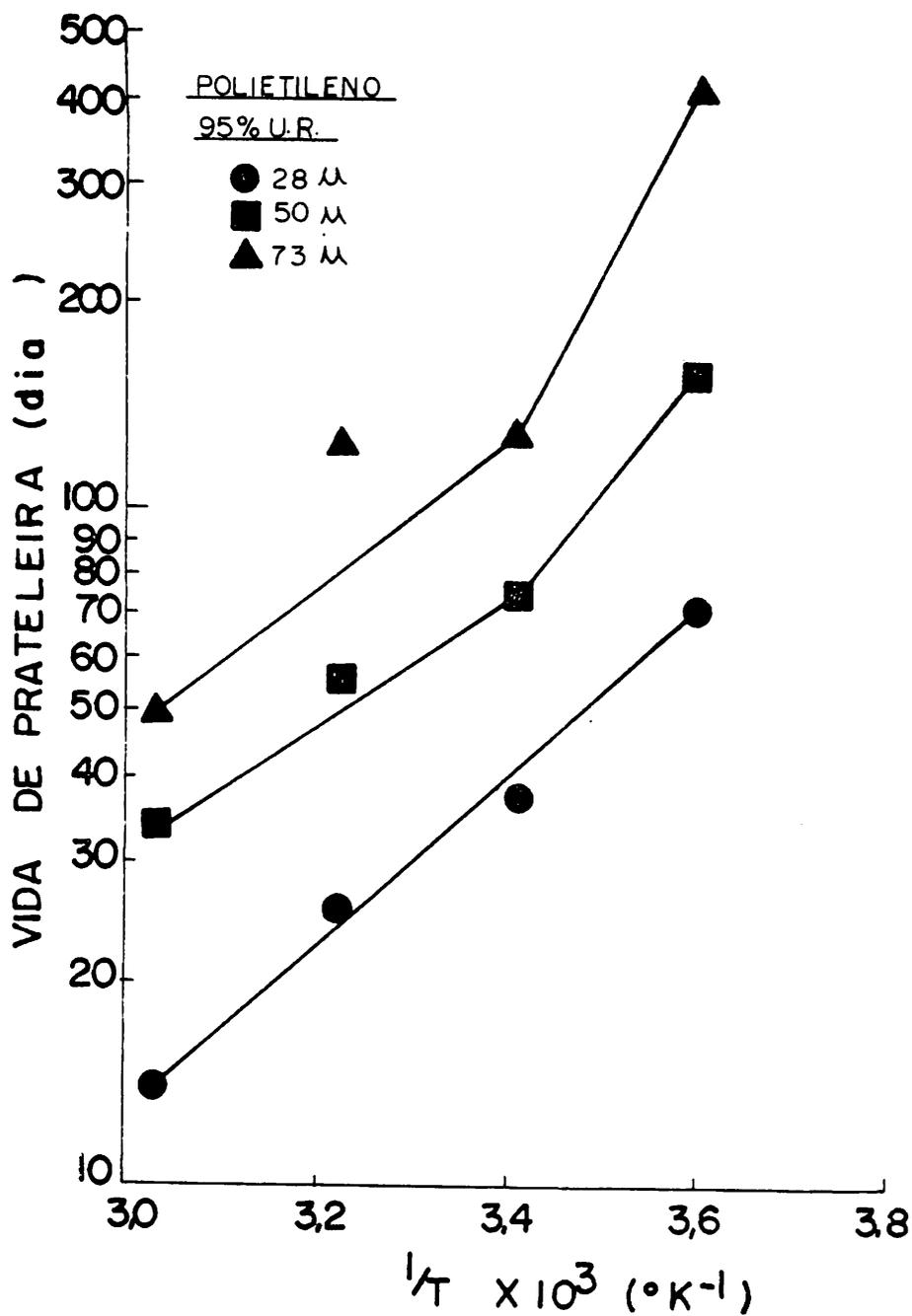


FIGURA 58 - Dependência da vida de prateleira de banana nanica liofilizada em função da temperatura quando acondicionada em filmes de polietileno de di

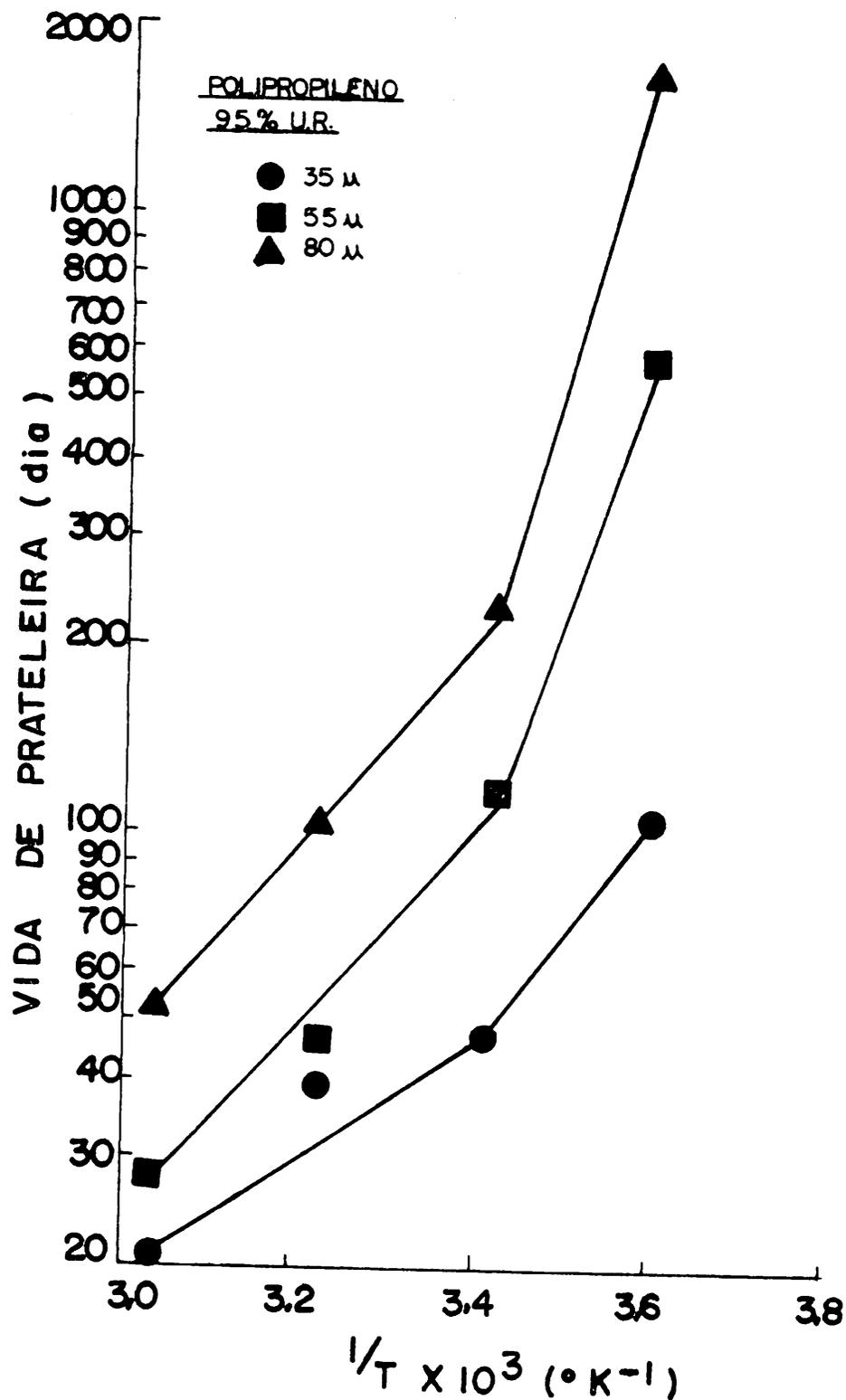


FIGURA 59 - Dependência da vida de prateleira de banana nanica liofilizada em função da temperatura quando acondicionada em filmes de polipropileno de diversas espessuras (95% U/R).

TABELA 7 - Vida de prateleira de banana liofilizada, em função da umidade relativa (temperatura 38 °C), acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno.

Filme (u)	Condições de armazenamento		
	38°C/33%	38°C/75%	38°C/95%
	(dia)		
PE 28	263	51	26
50	412	78	56
73	900	187	127
PP 35	591	53	39
55	472	70	46
80	789	178	104

M = 200 g

A = 0,028 m²

U_o = 2,42 %

TABELA 8 - Vida de prateleira de banana liofilizada, em função da temperatura, (95% U.R.) acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno.

Filme	Condições de armazenamento			
	2°C/95% UR	22°C/95% UR	38°C/95%	57°C/95% UR
(dias)				
PE 28	73	38	26	14
50	160	75	56	34
73	419	131	127	50
PP 35	107	47	39	21
55	596	104	46	28
80	1681	233	104	52

M = 200 g

A = 0,028 m²

U_o = 2,42 %

5. CONCLUSÕES

Considerando as condições e objetivos que envolveram a realização deste trabalho, tem-se a destacar as seguintes conclusões :

1. A cinética de transferência de vapor d'água do polietileno e polipropileno é afetada principalmente pela temperatura, a espessura do filme e em menor grau pela pressão de vapor.

2. O filme de polipropileno apresentou uma melhor performance, principalmente nas condições de menor temperatura.

3. A constante de permeabilidade (ρ) de ambos os filmes resultou ser independente da pressão de vapor d'água a que os mesmos foram submetidos.

4. O polietileno deverá ser empregado em condições onde a temperatura pode estar sujeita a flutuações, devendo o polipropileno ser empregado quando as mudanças estão relacionadas com a umidade relativa do ambiente, sem levar em consideração outros fatores de deterioração.

5. Os filmes de polietileno com 73 μ de espessura e de poli-
propileno, com 80 μ podem propiciar um aumento na vida de prateleira da banana liofilizada da ordem de 5 vezes, se for considerado uma redução de 75 para 33% na umidade relativa à temperatura de 38 °C.

6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Possivelmente a temperatura e a pressão de vapor provocam mudanças irreversíveis nos filmes que exercem influências consideráveis na performance dos mesmos ao longo do tempo. Seria interessante que uma análise microscópica dos mesmos fosse realizada para confirmar ou não modificações estruturais do tipo discutido.

2. O comportamento do filme de polipropileno na temperatura mais baixa selecionada neste estudo, sugere a necessidade de estender a análise das características de permeabilidade deste filme a outras temperaturas próximas a 0 °C.

3. A complexidade na análise das variáveis que podem intervir na vida de prateleira de produtos desidratados podem ser melhor compreendida se se lançar mão de métodos de computação para estabelecer tais efeitos. Desta forma sugere-se que seja estendida a análise computacional partindo dos resultados experimentais aqui contidos.

4. O tamanho e forma geométrica da embalagem contendo produ

tos de alta higroscopicidade exercem certamente efeitos consideráveis na vida de prateleira de tais produtos. Sugere-se a ampliação deste trabalho incluindo tais variáveis.

7. RESUMO

Filmes de polietileno e polipropileno de diversas espessuras tiveram sua permeabilidade avaliada em condições ambientais simuladas. A transferência de vapor d'água em tais condições foi determinada por análises gravimétricas utilizando como agente adsorvente o cloreto de cálcio (Cl_2Ca) anidro. Foram selecionados filmes com espessuras variando entre 28 a 80 μ e realizados estudos de transferência nas temperaturas entre 2 e 60 $^{\circ}\text{C}$ e umidades relativas variando entre 33 e 95%. Tomando por base o comportamento isotérmico de banana liofilizada e as características de transferência ao vapor d'água de tais filmes, a vida de prateleira foi estimada em diversos níveis de temperatura (5, 22, 38 e 57 $^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (33, 75 e 95%).

Os resultados mostraram que a cinética de transferência de vapor d'água do polietileno e polipropileno foi afetada principalmente pela temperatura, a espessura do filme e em menor grau pela pressão de vapor. O filme de polipropileno apresentou uma melhor performance, principalmente nas condições de menor temperatura (2 a 20 $^{\circ}\text{C}$).

Estimou-se ainda que os filmes de polietileno com 73 μ de espessura e polipropileno com 80 μ podem propiciar um aumento na vida de prateleira da banana nanica liofilizada da ordem de 5 vezes, se for considerado uma redução de 75 para 33% na umidade relativa à temperatura de 38 °C.

8. SUMMARY

SHELF LIFE PREDICTION OF FREEZE-DRIED BANANA NANICA (*Musa cavendish*, Lambert) ON THE BASIS OF THE KINETICS OF WATER VAPOUR TRANSFER IN FLEXIBLE FILMS .

The water vapour permeability of polyethylene and polypropylene films was determined for several simulated environmental conditions. The water vapour transfer was established through gravimetric analyses using anhydrous calcium chloride (Cl_2Ca) as the agent for water absorption. Films with thickness ranging from 28 to 80 micra were selected for the water vapour transfer studies in environments with temperatures ranging between 2 and 60 °C, and relative humidities varying from 33 to 95%. Taking as a basis the isothermic behavior of freeze-dried bananas and the water vapour transfer characteristics of those films, the shelf life for such a product was estimated for several temperature (5, 22, 38 and 57 °C) and relative humidity (33, 75 and 95%) levels.

The results showed the kinetics of water vapour transfer in polyethylene and polypropylene was affected by temperature, the film thickness and in less degree by the water vapour pressure. In the case of polypropylene it was found a better performance notably at lowest range of temperature (2 a 20 °C). It was estimated that if considered the film of polyethylene with thickness of 73 μ and polypropylene with 80 μ as affecting the shelf life of freeze-dried banana nana is possible an increase of five times in such a shelf life, if a reduction from 75 to 33% occurred in the relative humidity of an environment at 38 °C.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKER, L.W. Water activity and enzyme activity. Food Technology, Chicago, 23(10):1257-70, Oct. 1969.
2. AIKEN, W.H. Factors affecting measurement of water vapor permeability at low temperatures. Paper Trade Journal, New York , 125(14):31-6, 1947.
3. ALFREY, T. & GURNEE, E.F. Polímeros orgânicos. São Paulo, E. Blücher, 1971. 134 p.
4. ALTER, H. A critical investigation of polyethylene gas permeability. Journal of Polymer Science, New York, 57:925-35, 1962.
5. AUDU, T.O.K.; LONCIN, M. & WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Zurich , 11(1):31-4, 1978.
6. BARRER, R.M. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. Transactions of Faraday Society, London , 35:628-43, 1939.

7. BENT, H.A. Permeability to liquids of polyethylene and irradiated polyethylene. Journal of Polymer Science, New York, 24 : 387-400, 1957.
8. BENSON, S.W. & ELLIS, D.A. Surface area of proteins. I. Surface area and heat of absorption. Journal of the Analytical Chemistry Society, Washington, 70:3563, 1948.
9. BLAKESLEY, C.N. Technical note: organic vapour permeation through packaging films. Journal of Food Technology, Oxford, 10:365-7, 1975.
10. BOSIN, W.A. & EASTHOUSE, H.D. Rapid method for obtaining humidity equilibrium data. Food Technology, Chicago, 24(10):1155-7, 1970.
11. CABRAL, A.C.D. & SOLER, R.M. Principais termoplásticos utilizados na embalagem de alimentos. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, (55):77-117, 1978.
12. CHARLTON, F.E. & DELONG, R.F. Foods and permeability. Modern Packaging, New York, 29(7):227-346, 1956.
13. CHIRIFE, J. & IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. I. a review. Journal of Food Technology, Oxford, 13(3):159-74, Nov. 1979.
14. CHUNG, D.S. & PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. I. heat and free energy changes of adsorption and desorption. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 10:549-51, 555, 1967.

15. CHUNG, D.S. & PFQST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and theirs products. II. development of the general isotherm equation. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 10:552-5, 1967.
16. DAYNES, H.A. The process of diffusion through a rubber membrane. Proceedings of the Royal Society, London, 97A:286-307, 1920.
17. DOTY, P.M.; AIKEN, W.H. & MARK, H. Temperature dependence of water vapor permeability. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 38(8):788-91, Aug. 1946.
18. _____; _____ & _____. Water vapor permeability of organic films. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 16(11):686-90, Nov. 1944.
19. GÁL, S. Recents advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. Water relations of foods. London, Academic Press, 1975. cap. 7, p. 139-54.
20. GRIFFIN JR., R.C. & SACHAROW, S. Principles of package development. Westport, AVI, 1978. 327 p.
21. GRONINGER, K.G. Determination and application of sorption isotherms. Zurich, Nova Sina, s.d. n.p. (Bulletin 15-830).
22. HAGERDAL, B. & LOFQVIST, Bo. Screening method based on electric hygrometer for obtaining water sorption isotherms. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 21 (3) : 445-51, May/June 1973.

23. HALL, C.W. Permeability of plastics; basics considerations in movement of gases and vapors through flexible materials. Modern Packaging, New York, 46(11):53-7, Nov. 1973.
24. HAMANO, M. & SUGIMOTO, H. Water sorption, reduction of caking and improvement of free flowingness of powdered soy sauce and miso. Journal of Food Processing and Preservation, Westport, 2:185-96, 1978.
25. HAUSER, P.M. & MCLAREN, D. Permeation through and sorption of water vapor by high polymers. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 40(1):112-7, Jan. 1948.
26. HAYAKAWA, KAN-ICHI, & ROSSEN, J.L. Isothermal moisture transfer in dehydrated food products during storage. Canadian Institute of Food Science Technology Journal, Ottawa, 11(3) : 102-6, July 1978.
27. HEISS, R. & EICHNER, E. Moisture content and shelflife with low moisture content regarded as a problem facing packaging research (Part 2 conclusion). Food Manufacture, London, 37: 37-42, June 1971.
28. HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. Agricultural Engineering, Saint Joseph, 33(1):29-32, 1952.
29. HORWITZ, W. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 20 ed. Washington, A.O.A.C.
30. HUBBELL JR.; W.H., BRANDT, H. & MUNIR, Z.A. Transient and steady-state water vapor permeation through polymer films. Journal of Polymer Science, New York, 13:493-507, 1975.

31. IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. B.E.T. monolayer values in deshy -
drated foods and food components. Lebensmittel Wissanchft
Technologie, Zurich, 9:107-13, 1976.
32. _____ & _____. An empirical equation for fitting water
sorption isotherms of fruits and related products. Canadian
Institute of Food Science and Technology Journal, Ottawa, 11
(1):12-5, 1978.
33. _____ & _____. Isothermic heats of water vapor sorption on
dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat
curves. Lebensmittel Wissanchft und Technologie, Zurich, 2:
116-22, 1976.
34. _____ & _____. On the local isotherm concept and modes of
moiture binding in food products. Journal of Agricultural
and Food Chemistry, Washington, 24(1):77- 9, 1976.
35. _____ & _____. A model for describing the water sorption
behavior of foods. Journal of Food Science, Chicago, 45 (5):
984-92, 1976.
36. A INDÚSTRIA petroquímica no Brasil. Petro e Química, São Paulo,
46-64, mar./abri. 1978.
37. JUNK, W.; HARRY, B.A. & PANCOAST, M. Handbook of sugars. West-
port, AVI, 1973. 327 p.
38. KAREL, M. Protective packaging of foods. In: KAREL, M.; FENNE
MA, O.R. & LUND, D.B. Principles of food science; Physical
principles of food preservation. New York, Marcel Dekker ,
1975. v. 4, Chap. 12, p. 399-466.

39. KAREL, M. Quantitative analysis of food packaging and storage stability problems. New York, 1972 Presented at the session on "Advances in Food Preservation and Packaging", A.I. Ch. in Meeting. (mimeografado).
40. _____; AIKAWA, Y & PROCTOR, B.E. WVP by electric hygrometer; an evaluation of mylar and saran films by modified apparatus as developed at MIT. Modern Packaging, New York, 28 (8):213-24, Apr. 1955.
41. _____; PROCTOR, B.E. & WISEMAN, G. Factors affecting water-vapor transfer through packaging films. Food Technology, Chicago, 13(1):69-74, Jan. 1959.
42. LABUZA, T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. Food Technology, Chicago, 34 (4):36-59, Apr. 1980.
43. _____. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In: DUCKWORTH, R.B. Water relations of foods. London, Academic Press, 1975. chap. 8, p. 155-172.
44. _____. Sorption phenomena in foods. Food Technology, Chicago, 22(3):15-24, Mar. 1968.
45. _____. Sorption phenomena in foods; theoretical and practical aspects. In: RHA, C. Theory determination and control of physical properties of food materials. Dordrecht, D. Riedel, 1975. p. 197-219.

46. LABUZA, T.P.; TANNEMBAUM, S.R. & KAREL, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. Food Technology, Chicago, 24(5):543-550, May 1970.
47. LANDROCK, A.H. & PROCTOR, B.E. A new graphical interpolation method for obtaining humidity equilibria data, with special reference to its role in food packaging studies. Food Technology, Chicago, 5(8):332-7, Aug. 1951.
48. LANGMUIR, L. & SCHAEFER, V.J. Rates of evaporation of water. Journal of the Franklin Institute, Philadelphia, 235:119-62, 1943.
49. LLÁDSER, M & PINAGA, F. Criodeshidratación de aguacates. 1. Estudio sobre el comportamiento eutéctico e higroscópico del aguacates liofilizado y ensayo de almacenamiento acelerado del mismo. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, 15(4):547-59, dic. 1975.
50. LUTZ, R.G. Permeation by molecular diffusion through was polymer-substrate composites. Tappi, San Francisco, 52(5):912-9, May 1969.
51. MADI, L.F.C.; GAZETA, E.F.; SOLER, R.M.; CABRAL, A.C.D. & ALVIM, D.D. Características dos atuais materiais flexíveis nacionais para embalagem de alimentos. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, (57):35-67, Maio/Jun. 1978.
52. _____; QUAST, D.G.; _____; GAZETA, E.F.; ORTIZ, S.A.; _____; CABRAL, A.C.D. & FERNANDES, M.H.C. Manual de projetos de embalagens para alimentos com base na permeabilidade a gases e ao vapor d'água. Campinas, ITAL/SBCTA, 1979. p. ir.

53. MAKOWER, B. & DYE, W.B. Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washinton, 4(1):72-81, Jan. 1956.
54. MALONEY, J.F.; LABUZA, T.P.; WALLACE, D.H. & KAREL, M. Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. I. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. Journal of Food Science, Chicago, 31(6):878-84, 1966.
55. MARTINEZ, F. & LABUZA, T.P. Rate of deterioration of freeze dried salmon as a function of relative humidity. Journal of Food Science, Chicago, 33(3):241- 7, May/June 1968.
56. MCLAREN, A.D. & ROWEN, J.M. Sorption of water vapor by proteins and polymers; a review. Journal of Polymer Science, New York, 7:289-324, 1951.
57. MICHAELIS, A.S. & PARKER, JR., R.B. Sorption and flow of gases in polyethylene. Journal of Polymer Science, New York, 41 : 53-71, 1959.
58. MIZRAHI, S.; LABUZA, T.P. & KAREL, M. Computer aided prediction of food storage stability: extent of browning in deshydrated cabbage. Journal of Food Science, Chicago, 35(6):799-803 , Nov./Dec. 1970.
59. _____; _____; _____. Feasibility of accelerated storage tests for browning of cabbage. Journal of Food Science , 35(6):804-7, Nov./Dec. 1970.

60. MIZRAHI, S.; MACNALLY, L.; GALLAGHER, D.; HAWKES, J. & HURTADO, F. Stability of intermediate moisture foods. Journal of Food Science, Chicago, 37(1):154-9, Jan./Feb. 1972.
61. MODERN PACKAGING ENCYCOPEDIA. Properties and commercial standards of packaging films - 3 mils and under. New York, 44:144-7, 1971.
62. MORGAN, P.W. Structure and moisture permeability of film-forming polymers. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 45:2296-306, 1953.
63. MORRISON, R. & BOYD, R. Química orgânica. Lisboa, Calouste Gulbenkian, 1967. 1061 p.
64. MULDOON, T.J. & SYLVESTER, F.J. The transmission of organic vapors through packaging materials. Food Technology, Chicago, 5(11):449-52, Nov. 1951.
65. MYERS, A.W.; STANNETT, V. & SZWARC, M. The permeability of polypropylene to gases and vapores. Journal of Polymer Science, New York, 35:285-8, 1959.
66. O'BRIEN, F.E.M. The control of humidity by saturated salt solutions. Journal Science Instrumental, New York, 25:73-6, Mar. 1948.
67. OTHMER, D.F. & FROHLICH, G.F. Correlating permeability constants of gases through plastic membranes; New plot, nomogram, and thermodynamic relation. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 47(5):1034-9, May 1955.

68. PALNITKAR, M.P. & HELDMAN, D.R. Equilibrium moisture characteristics of freeze-dried beef components. Journal of Food Science, Chicago, 36(7):1015-8, Nov./Dec. 1971.
69. PEGORARO, M. Natura e proprietã dei film polimerici per l'imballaggio di prodotti alimentari. Imballaggio, Milano, 28(259): 261-6, 1977.
70. PISECKI, J. Non-caking whey powder. Copenhagen, Denmark, Niro Atomizer. 1973. n.p.
71. QUAST, D.G. Físico-química da água em alimentos desidratados . Boletim do Centro Tropical de Pesquisa e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 13:1-25, Mar. 1968.
72. _____ & GIL, L.R.P. Considerações sobre a embalagem do café solúvel brasileiro para exportação. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 5:377-97, 1973/1974.
73. _____ & KAREL, M. Computer simulation of storage life of foods undergoing spoilage by two interacting mechanisms. Journal of Food Science, Chicago, 37(5):679-83, Sept./Oct. 1972.
74. _____ ; _____ & RAND, W.M. Development of a mathematical model for oxidation of potato chips as a function of oxygen pressure, extent of oxidation and equilibrium relative humidity. Journal of Food Science, Chicago, 37(5):673-8, Sept. / Oct. 1972.
75. _____ & TEIXEIRA NETO, R.O. Atividade de água em alguns alimentos de teor intermediário de umidade. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 6(1):203-32, 1975.

76. QUAST, D.G. & TEIXEIRA NETO, R.O. Moisture problems of foods in tropical climates. Food Technology, Chicago, 30(5):98-105, May 1976.
77. RASEKH, J.G.; STILLINGS, B.R. & DUBROW, D.L. Moisture adsorption of fish protein concentrate at various relative humidities and temperatures. Journal of Food Science, Chicago, 36(4):705-7, Apr. 1971.
78. ROCKLAND, L.B. A new treatment of hygroscopic equilibria; application to walnuts (*Juglansregis*) and others foods. Food Research; Chicago, 22(6):604-28, 1957.
79. _____. Water activity and storage stability. Food Technology, Chicago, 23(10):11-21, Oct. 1969.
80. _____ & NISHI, S.K. Influence of water activity on food products quality and stability. Food Technology, Chicago, 34(4):42-59, Apr. 1980.
81. ROUSE, P.E. Diffusion of vapors in films. Journal of the American Chemical Society, Washington, 69:1068, 1947.
82. SALMERÓN, P. & TOMÁS, F. Conservación durante el almacenamiento del polvo atomizado de tomate. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, 17(2):261-7, Jun. 1977.
83. SALWIN, H. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 13(10):594-5, Oct. 1959.
84. _____. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 17(9):1114-21, Sept. 1963.

85. SALWIN, H. & SLAWSON, V. Moisture transfer in combinations of dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 13(12):715-8 , Dec. 1959.
86. SARAVACOS, G.D. & STINCHFIELD, R.M. Effect of temperature and pressure on the sorption of water vapor by freeze dried food materials. Journal of Food Science, Chicago, 30(5):779-86 , Sept./Oct. 1965.
87. SCOTT, W.J. Water relation of food spoilage microorganism. Advances in Food Research, New York, 7:84-127, 1957.
88. SIMATOS, D. & BLOND, G. The porous texture of freeze dried products. In: FREEZE drying and advanced food technology. London, Academic Press, 1975. p. 401-12.
89. SIMON, I.B.; LABUZA, T.P. & KAREL, M. Computer-aided predictions of food storage stability: oxidative deterioration of a shrimp product. Journal of Food Science, Chicago, 36(2):280-6, Mar/Apr. 1971.
90. SINCH, R.S. & OJHA, T.P. Equilibrium moisture content of groundnut and chillies. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, 25(5):451-9, 1974.
91. STANNETT, V. & YASUDA, H. Permeability. In: CRYSTALLINE olefin polymers. part II. cap. 4, p. 52-67.
92. STEVENS, H.H. & THOMPSON, J.B. The effect of shortening stability on commercially produced Army Ration Biocents II. Development of oxidation during storage. Journal of the American Oil Chemists' Society, Chicago, 25:389, 1948.

93. TAYLOR, A.A. Determination of moisture equilibria in dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 15(12):536-40, Dec. 1961.
94. TEIXEIRA NETO, R.O.; DENIZO, N. & QUAIST, D.G. Atividade de água em alguns alimentos de teor intermediário de umidade II. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 7(1): 191-207, 1976.
95. _____ & QUAIST, D.G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 8:141-97, 1977.
96. WILLE, G. Polypropylene packaging films in relation to their use in the food industry. Ernährungsforschung, 23(4):109-110(1978) 3 ref. De Wissenschaftliches Tech. Zentrum, VVB Verpackung, Dresden. German Democratic Republic. In: FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY ABSTRACTS, Bucks, 11(6):40, abs. 6F266 June 1979.
97. WINK, W.A. & SEARS, C.R. Instrumentation studies LVII. Equilibrium relative humidity above saturated salt solution at various temperatures. Tappi, New York, 33(9):96A-99A, Sept. 1950.
98. WOLF, M.; WALKER, J.E. & KAPSALIS, J.G. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 20(5):1073- 7. Sept./Oct. 1972.
99. YASUDA, H. & STANNETT, V. Permeation solution and diffusion of water in some high polymers. Journal of Polymer Science, New York, 57:907, 1962.

APÊNDICE

ANEXO I

Valores de U_e (conteúdo de umidade de equilíbrio), U_m (umidade crítica) e K (tangente das isotermas) para se estimar a vida de prateleira de banana nanica liofilizada em diferentes temperaturas (95% U.R.).

Temperatura (°C)	U_e	U_m %	K
5*	33,83	12,50	0,36
22	28,79	10,00	0,30
38	27,58	9,00	0,29
57*	22,30	6,50	0,23

* Valores obtidos dos isotermas de absorção d'água de banana nanica liofilizada aplicando a equação desenvolvida por Henderson, HENDERSON (28).

ANEXO II

Valores de U_e para se estimar a vida de prateleira de banana nanica liofilizada em diferentes umidades relativas (38 °C).

Umidade relativa (%)	U_e
33	9,58
75	21,77
95	27,58

ANEXO III

Cálculo de vida de prateleira de banana nanica liofilizada acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno.

- Aplicação da equação 27

Filme : polietileno

Condições de armazenamento : 22°C/95% U.R.

U_e : conteúdo de umidade em equilíbrio = 28,79%

U_o : umidade inicial da banana nanica liofilizada = 2,42%

U_m : umidade crítica = 10,80%

ρ : constante de permeabilidade = 20,68 g. μ /m².dia.mmHg

ϵ : espessura do filme de polietileno : 73 μ

P_o : pressão de vapor d'água à 22 °C = 19,83 mm Hg

M : massa do produto = 200 g

A : área da embalagem = 0,028 m²

k : tangente da isoterma do produto = 0,30 x $\left(\frac{g.a}{g.s.}\right)$

t : ? dias

Substituindo estes valores na equação 27, tem-se :

$$\ln \left[\frac{28,79 - 2,42}{28,79 - 10,00} \right] = \frac{20,68 \times 0,028 \times 19,83}{200 \times 73 \times 0,30} t$$

$$t = \underline{131 \text{ dias}}$$

ANEXO IV

Predição de vida de prateleira de banana nanica liofilizada acondicionada em filmes de polietileno e polipropileno *

Filmes	Espessura μ	ρ (g μ /m ² .dia mmHg)		Condições de Armazenamento	
		25 °C/75%	38°C/90%	25°C/75%	38°C/90%
PE	25	5,58	7,95	190	43
	32	5,39	8,05	252	54
	50	3,79	8,25	560	82
PP	50	2,74	5,33	775	127
	70	2,95	6,90	1008	137

* Calculado pela equação 27, utilizando :

$$P_o \text{ a } 25^{\circ}\text{C} = 23,756$$

$$U_e \text{ a } 22^{\circ}\text{C}/75\% = 22,725\%$$

$$U_e \text{ a } 38^{\circ}\text{C}/90\% = 26,027\%$$

As outras variáveis têm os valores previamente mencionados.

FONTE : MADI et alii (52).