



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Gil Rafael Fernandes Correia

DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS EM ATMOSFERA MODIFICADA POR SIMULAÇÃO

Nome do Curso de Mestrado
Empreendedorismo e Inovação na Indústria Alimentar

Trabalho efectuado sob a orientação da
Doutora Susana Maria Gomes Caldas da Fonseca

2012

Agradecimentos

À Professora Doutora Susana Fonseca, minha orientadora, pelo apoio e coordenação científica, assim como por todo o alento e amizade ao longo deste trabalho.

Aos colegas José Fernando Silva Carvalho e Lino Manuel dos Santos Lopes da Silva, por terem contribuído com dados experimentais das investigações que conduziram nas suas teses de Mestrado.

À minha família e amigos por terem suportado estes meses em que estive mais ausente.

Ao meu amigo César Martins por acreditar, pelo seu apoio e espírito crítico.

À minha querida esposa Inês Ramos pelo amor, carinho, perseverança e paciência ao longo destes meses.

RESUMO

A busca por uma alimentação saudável e a necessidade de soluções rápidas e práticas para o dia-a-dia, inerentes ao estilo de vida moderno, levam à procura de alimentos frescos e confeccionados, prontos a comer ou pelo menos de preparação rápida e cómoda, com um tempo de prateleira prolongado e claro, cumprindo elevados requisitos de qualidade e de segurança.

Uma das tecnologias desenvolvidas pela Indústria Alimentar é o embalamento sob atmosfera modificada, que impulsionou não só o desenvolvimento de novas técnicas e equipamentos associados ao processo, como também de novos materiais de embalagem, nomeadamente polímeros, cuja versatilidade e coeficientes de permeabilidade permitem a sua aplicação aos mais variados géneros alimentícios.

No entanto, a aplicação desta tecnologia muitas vezes é dificultada por erros de cálculo ou aplicação de polímeros e tipos de atmosfera incorrectos. A simulação matemática é assim uma ferramenta útil para o projecto deste tipo de embalagens.

Para desenvolver este tipo de embalagens por simulação matemática, aplicaram-se equações modelo, que permitem estimar a variação da concentração de oxigénio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2), ao longo do tempo, baseadas nos fenómenos bioquímicos e físicos que ocorrem.

Foram desenvolvidas e avaliadas equações modelo para produto alimentar respirante e não-respirante, através da aplicação de uma análise de sensibilidade aos parâmetros, assim como de validações usando dados experimentais para comparação.

Após a validação com dados experimentais para produto não-respirante, comprovou-se a importância do fenómeno de solubilização de gases no produto, pois o seu impacto foi decisivo na relação obtida com os valores calculados pela equação modelo.

Observou-se ainda o efeito que a flora microbiana do produto surte na evolução da atmosfera interna da embalagem, particularmente quando estamos perante consideráveis concentrações de O_2 na composição inicial.

Para a equação modelo relativa ao produto respirante, obteve-se uma relação satisfatória, sendo que a estimativa feita à taxa respiratória do produto revelou-se decisiva.

De modo a tornar a simulação mais exacta, será necessário usar modelos mais complexos, em que nomeadamente se integrem parâmetros que considerem o fenómeno da solubilização de gases e que tenham em conta a variabilidade da taxa respiratória de cada produto.

2012

ABSTRACT

The demand for healthy food products and easy convenient solutions, typical of today's modern lifestyle, has led to the growth of fresh and cooked foodstuffs, ready-to-eat or with a minimum preparation time, along with an extended shelf-life, meeting high quality and safety standards.

In return, Food Industry developed the modified atmosphere packaging technology, which propelled the development of not only new process-related techniques and equipments, but also new packaging materials, namely polymers, whose versatility and permeability coefficients allow its application in packaging of a widespread of foodstuffs.

Although, the application of this technology is often constrained due to calculation errors or use of incorrect types of polymer and atmosphere compositions. Consequently, mathematical simulation is a useful tool for packaging design.

The application of mathematical simulation in the development of this kind of packaging technology was evaluated, with the use of model equations which allowed the assessment of oxygen (O_2) and carbon dioxide (CO_2) concentrations through storage time.

A study was carried out with respiring and non-respiring food product model equations, through parameter sensitivity analysis and validation with experimental data.

Due to experimental data validation with the non-respiring food product model, gas solubilization in the food product has proven to have a significant impact on the results attained.

Also, it was clear that the product's microbial flora activity had a significant effect on the internal atmosphere's composition through time, especially when applying considerable oxygen concentrations in the initial atmosphere.

A suitable data assessment was achieved while validating the respiring food product model equation, in which the correct estimation of the food product's respiratory rate was vital.

In order to get a more accurate mathematical simulation, more complex models must be applied, for instance by adding estimation parameters regarding gas solubilization and respiratory rate's variability issues.

2012

Índice

Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xii
Índice de equações	xiv
Lista de abreviaturas e símbolos	xviii
Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica	3
1.1. Embalagem sob Atmosfera Modificada – Origem e Definição	3
1.2. Aplicação do EAM - Vantagens e Desvantagens	6
1.3. Influência do EAM no produto	7
1.3.1. Efeito do EAM ao nível microbiológico.....	8
1.3.2. Efeito do EAM ao nível fisiológico.....	10
1.3.3. Efeito do EAM ao nível químico.....	10
1.3.4. Efeito do EAM ao nível físico	11
1.4. Materiais de embalagem	12
1.5. Tipos de atmosfera	14
1.6. Projecto de uma Embalagem em Atmosfera Modificada	15
1.6.1. Solubilização de gases no produto	15
1.6.2. Permeação através do material de embalagem.....	17
1.6.3. Influência da temperatura na permeabilidade	21
1.6.4. Permeabilidade	22
1.6.5. Respiração de produtos hortofrutícolas	24
1.6.6. Influência da temperatura na respiração.....	27
1.6.7. Modelização da taxa respiratória	28
1.6.7.1. Modelos baseados na cinética enzimática.....	28

1.6.7.2. Modelos exponenciais	30
1.6.7.3. Modelos polinomiais	30
Capítulo 2 – Desenvolvimento.....	31
2.1. Modelização.....	31
2.1.1. Definição do sistema	31
2.1.2. Balanço de massa ao sistema	32
2.1.3. Considerações sobre os parâmetros do sistema	34
2.1.4. Modelo – produto não-respirante	35
2.1.5. Modelo – produto respirante	36
2.1.6. Análise de sensibilidade do modelo.....	37
2.2. Simulação.....	38
2.2.1. Produto não-respirante	38
2.2.1.1. Simulação com variação da área de permeação	39
2.2.1.2. Simulação com variação na espessura do polímero	41
2.2.1.3. Simulação com variação no volume interno livre	43
2.2.1.4. Simulação com variação na temperatura	45
2.2.1.5. Simulação com variação da pressão parcial inicial do permeante	47
2.2.1.6. Análise de sensibilidade	49
2.2.2. Produto respirante	51
2.2.2.1. Simulação com variação da área de permeação	53
2.2.2.2. Simulação com variação na espessura do polímero	55
2.2.2.3. Simulação com variação no volume interno livre	57
2.2.2.3. Simulação com variação de temperatura	59
2.2.2.4. Simulação com variações de quantidade de produto.....	61
2.2.2.5. Simulação com variação da taxa respiratória.....	63
2.2.2.6. Análise de sensibilidade	65

2.3. Validação	68
2.3.1. Produto não-respirante	68
2.3.1.1. Carne de peru não-confeccionada	68
2.3.1.2. Lombo de porco fumado fatiado	71
2.3.1.3. Discussão de resultados	72
2.3.1.3.1. Carne de peru não-confeccionada	72
2.3.1.3.2. Lombo de porco fumado	73
2.3.2. Produto respirante	74
2.3.2.1. Cenoura cortada	74
2.3.2.2. Couve repolho cortada	76
2.3.2.3. Discussão de resultados	77
Capítulo 3 - Conclusão	79
Bibliografia	81
ANEXOS	87
Anexo I – Propriedades de alguns polímeros usados em EAM	88
Anexo II – Cálculo de factores de conversão de unidades	89
1 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	89
2 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 55 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	89
3 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 60 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	90
4 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 65 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	90
5 – Conversão de $\text{ml} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	90
Anexo III – Integração	91
1 – Produto não-respirante	91
2 – Produto respirante	92
Anexo IV – Simulação	96
1 – Produto não-respirante	96
2 – Produto respirante	96

Anexo V – Análise de sensibilidade das equações modelo.....	97
1 – Produto não-respirante	97
2– Produto respirante	98
Anexo VI – Parâmetros da embalagem.....	99
1 – Cuvete Coopbox Hispania B22-50.....	99
2 – Polímero OPEX 55 AB.....	100
3 – Bandeja termoformada ECOPET 400 T.....	100
4 – Polímero PET/EVEP 60.....	101
5 – Polímero FLEXO-VACUUM PS 650	102
Anexo VII – Dados usados para a validação.....	103
1 – Produto não-respirante	103
a) Carne de peru não-confeccionada.....	103
b) Lombo de porco fumado fatiado	104
2 – Produto respirante	105
a) Cenoura	105
b) Couve Repolho.....	106

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema do processo de difusão activa através de um polímero (adaptado de Mullan <i>et al</i> , 2003).	18
Figura 2 - Composições recomendadas de gases para EAM de algumas frutas e permeselectividade de vários polímeros (adaptado de Hotchkiss <i>et al</i> , 2002).	23
Figura 3 - Esquema ilustrativo das interações do sistema embalagem/atmosfera interna/produto (adaptado de Mahajan <i>et al</i> , 2007).	31
Figura 4 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na área de permeação.	39
Figura 5 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na área de permeação.	40
Figura 6- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na espessura do polímero.	41
Figura 7- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na espessura do polímero.	42
Figura 8 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações no volume interno livre.	43
Figura 9 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações no volume interno livre.	44
Figura 10 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na temperatura.	45
Figura 11 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na temperatura.	46
Figura 12 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na pressão parcial inicial de permeante.....	47
Figura 13 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na pressão parcial inicial de permeante. ...	48
Figura 14 - Valores SN calculados com a aplicação da Equação 41 para produto não-respirante.	49
Figura 15 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na área de permeação.	53

Figura 16- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na área de permeação.	54
Figura 17 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na espessura do polímero.....	55
Figura 18 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na espessura do polímero.	56
Figura 19 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações no volume interno livre.	57
Figura 20 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações no volume interno livre.	58
Figura 21 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações de temperatura.	59
Figura 22 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações de temperatura.	60
Figura 23 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações de massa de produto.	61
Figura 24 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações de massa de produto.....	62
Figura 25 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na taxa respiratória.	63
Figura 26 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na taxa respiratória.....	64
Figura 27 - Valores SN calculados com a aplicação da Equação 43 (referente a valores de CO ₂), e da Equação 44 (referente a valores de O ₂) para produto respirante.	66
Figura 28 – Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO ₂ 0 %O ₂ e 60 %N ₂ (carne de peru não-confeccionada).	69
Figura 29 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO ₂ 10 %O ₂ e 50 %N ₂ (carne de peru não-confeccionada).	70
Figura 30 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO ₂ 40 %O ₂ e 20 %N ₂ (carne de peru não-confeccionada).	70
Figura 31 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ (lombo de porco fumado fatiado).	71

Figura 32 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ (cenoura cortada, fonte para a taxa respiratória Iqbal <i>et al</i> , 2008).	75
Figura 33 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ (cenoura cortada, fonte para a taxa respiratória Jacxsens <i>et al</i> , 2000).	75
Figura 34 - Evolução ao longo do tempo do teor de O ₂ e CO ₂ , para couve repolho cortada.	77
Figura 35 - Diagrama da cuvete Coopbox Hispania B22-50 (adaptado da ficha técnica do fabricante).	99

Índice de tabelas

Tabela I - Factores barreira ("hurdle"), mais comuns na conservação de alimentos (Leistner <i>et al</i> , 1995; Lee <i>et al</i> , 2004).	6
Tabela II - Microorganismos vulgarmente presentes em alimentos, e sua dependência quanto à presença de O ₂ (Mullan <i>et al</i> , 2003).	8
Tabela III - Microorganismos habitualmente presentes em alimentos, e sua sensibilidade à presença de CO ₂ (Mullan <i>et al</i> , 2003).	9
Tabela IV - Atmosferas recomendadas para alguns produtos respirantes (Sandhya, 2010).	14
Tabela V - Atmosferas recomendadas para produtos não respirantes (Lencki, 2005).	15
Tabela VI – Equações derivadas da lei de cinética enzimática para vários tipos de inibição (adaptado de Rodriguez-Aguilera <i>et al</i> , 2009).	29
Tabela VII - Taxas respiratórias consideradas para as temperaturas aplicadas na simulação do embalamento de couve repolho.	51
Tabela VIII – Permeabilidade de alguns polímeros usados em EAM (adaptado de Mangaraj <i>et al</i> , 2009).	88
Tabela IX - Dados usados e resultados do cálculo dos valores SN na análise da equação modelo para produto não-respirante.	97
Tabela X - Dados usados e resultados do cálculo dos valores SN na análise da equação modelo para produto respirante.	98
Tabela XI - Valores de permeabilidade a 23 °C e energia de activação assumidos para o OPEX 55 AB.	100
Tabela XII - Valor de permeabilidade para o O ₂ a 23 °C, para o material da bandeja ECOJET 400 T.	100
Tabela XIII - Valores aproximados das medições efectuadas à bandeja ECOJET 400 T, e valores calculados de volume interno e área de película de cobertura.	101
Tabela XIV - Valores de permeabilidade a 23 °C e energia de activação assumidos para o polímero PET/EVEP 60.	101
Tabela XV - Valor de permeabilidade para o O ₂ a 23 °C, para o polímero FLEXO-VACUUM PS 650.	102

Tabela XVI - Compilação dos dados experimentais (Carvalho, 2011), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para carne de peru não-confeccionada.	103
Tabela XVII - Compilação dos dados experimentais (Fonseca <i>et al</i> , 2012), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para lombo de porco fumado fatiado.	104
Tabela XVIII -Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para cenoura cortada e taxa respiratória mencionada em Iqbal et al, 2008.....	105
Tabela XIX - Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para cenoura cortada e taxa respiratória mencionada em Jacxsens et al, 2000.....	106
Tabela XX - Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para couve repolho cortada.....	106

Índice de equações

$p_i = K_i \times C_i^l$	Equação 1	15
$c_i = S_i \times p_i$	Equação 2	16
$P_{TOTAL} = p_X + p_Y + p_Z + p_i + \dots$	Equação 3.....	16
$p_i = x_i \times P_{TOTAL}$	Equação 4	16
$x_i = \frac{n_i}{n_{TOTAL}} = \frac{P_i}{P_{TOTAL}}$	Equação 5	16
$P_i = D_i \times S_i$	Equação 6	18
$P'_i = \frac{P_i}{x}$	Equação 7	19
$J_i = -D_i \times \frac{\partial C_i}{\partial x}$	Equação 8	19
$J_i = \frac{Q_i}{A \times t}$	Equação 9	19
$Q_i = -D_i \times A \times t \times \frac{\partial C_i}{\partial x}$	Equação 10	20
$Q_i = -D_i \times \frac{A \times t \times (c_{i,2} - c_{i,1})}{x}$	Equação 11	20
$Q_i = D_i \times \frac{A \times t \times (c_{i,1} - c_{i,2})}{x}$	Equação 12.....	20
$Q_i = D_i \times S_i \times \frac{A \times t \times (p_{i,1} - p_{i,2})}{x}$	Equação 13	20
$Q_i = P_i \times \frac{A \times t \times (p_{i,1} - p_{i,2})}{x}$	Equação 14	20
$P_i = P_{i,0} \exp\left(\frac{-E_{a,i}^P}{RT}\right)$	Equação 15	21

$$P_{i,2} = P_{i,1} \exp\left(-\frac{E_{a,i}^P}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right) \quad \text{Equação 16} \dots\dots\dots 21$$

$$Q_{10} = \left(\frac{P_{i,2}}{P_{i,1}}\right)^{\frac{10}{(T_2-T_1)}} \quad \text{Equação 17} \dots\dots\dots 22$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \quad \text{Equação 18} \dots\dots\dots 22$$

$$RQ = \frac{R_{CO_2}}{R_{O_2}} \quad \text{Equação 19} \dots\dots\dots 24$$

$$r_{glucose} = -\frac{V_l}{W} \times \frac{\partial C_{glucose}}{\partial t} \quad \text{Equação 20} \dots\dots\dots 24$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{entra no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{sai do sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{é produzido} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{é consumido} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Material} \\ \text{acumulado} \\ \text{no sistema} \end{array} \right]$$

Equação 2125

$$r_{O_2} = -\frac{V_t}{W} \times \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} \quad \text{Equação 22} \dots\dots\dots 25$$

$$V_t = V_l + V_g \quad \text{Equação 23} \dots\dots\dots 25$$

$$p_{O_2} V = n_{O_2} RT \quad \text{Equação 24} \dots\dots\dots 26$$

$$C_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{V} = \frac{p_{O_2}}{RT} \quad \text{Equação 25} \dots\dots\dots 26$$

$$r_{O_2} = -\frac{1}{W} \left[V_l \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + \frac{V_g}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} \right] \quad \text{Equação 26} \dots\dots\dots 26$$

$$r_{O_2} = -\frac{V_g}{WRT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} \quad \text{Equação 27} \dots\dots\dots 26$$

$$r_{CO_2} = \frac{1}{W} \left[V_l \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \frac{V_g}{RT} \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial t} \right] \quad \text{Equação 28} \dots\dots\dots 26$$

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-E_a^R}{RT}\right) \quad \text{Equação 29.....27}$$

$$R_2 = R_1 \exp\left(-\frac{E_a^R}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right) \quad \text{Equação 30.....27}$$

$$Q_{10}^R = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\frac{10}{(T_2-T_1)}}$$

Equação 31.....28

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M + p_{O_2}} \quad \text{Equação 32.....28}$$

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_C}\right) + p_{O_2}} \quad \text{Equação 3329}$$

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{(K_M + p_{O_2}) \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_N}\right)} \quad \text{Equação 3429}$$

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M + p_{O_2} \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_U}\right)} \quad \text{Equação 3529}$$

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_C}\right) + p_{O_2} \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_U}\right)} \quad \text{Equação 3629}$$

$$R_{O_2} = a_0 \times \left(1 - e^{(a_1 \times p_{O_2})}\right)^{a_2} \quad \text{Equação 3730}$$

$$R = a + b \times p_{O_2} + c \times p_{CO_2} + d \times p_{O_2}^2 + d \times p_{CO_2}^2 + e \times p_{O_2} \times p_{CO_2} \quad \text{Equação 3830}$$

$$\begin{bmatrix} X_E \\ \text{que entra} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} X_S \\ \text{que sai} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} X_G \\ \text{gerado} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} X_C \\ \text{consumido} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{AC} \\ \text{acumulado} \end{bmatrix} \quad \text{Equação 39.....32}$$

$$\left[-\frac{P_X \times A}{x} \times (p_{X,int} - p_{X,ext})\right] + [W \times r_X] = \left[\frac{V_g}{R \times T} \times \frac{\partial p_{X,int}}{\partial t}\right] \quad \text{Equação 4033}$$

$$p_{X,int} = e^{\frac{R \times T \times P_X \times A}{V_g \times x} \times t} \times (p_{X,MAP} - p_{X,ext}) + p_{X,ext} \quad \text{Equação 4135}$$

$$t = -\frac{V_g \times x}{R \times T \times P_x \times A} \times \ln\left(\frac{p_{X,int} - p_{X,ext}}{p_{X,MAP} - p_{X,ext}}\right) \quad \text{Equação 4236}$$

$$p_{CO_2,int} = -\frac{e^{-\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,ext} - p_{CO_2,MAP}) + (W \times r_{CO_2}) \right] - (W \times r_{CO_2})}{\frac{P_{CO_2} \times A}{x}} + p_{CO_2,ext}$$

Equação 4336

$$p_{O_2,int} = -\frac{e^{-\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,ext} - p_{O_2,MAP}) - (W \times r_{O_2}) \right] + (W \times r_{O_2})}{\frac{P_{O_2} \times A}{x}} + p_{O_2,ext}$$

Equação 4436

$$SN = \frac{\Delta y}{y} \times \frac{P}{\Delta P} \quad \text{Equação 45.....37}$$

Lista de abreviaturas e símbolos

%HR – Humidade Relativa (%)

ΔP - Variação da variável resposta

Δy - Variação da variável

A - Área / Comprimento exterior da embalagem

a - Comprimento útil interior da embalagem / Parâmetro de ajuste

a_0 , a_1 e a_2 - Parâmetros do modelo

Ar - Árgon

atm - Atmosfera

a_w - actividade de água

B - Largura exterior da embalagem

b - Largura útil interior da embalagem

b, c, d, e - Parâmetro de ajuste

BHA - Butil Hidroxianisol

BHT - Butil Hidroxitolueno

BOPP - Bi-oriented Polypropylene

∂C - Variação da concentração

$C_6H_{12}O_6$ - Glucose

CAP - Controlled Atmosphere Packaging

CAS - Controlled Atmosphere Storage

CH_3CH_2OH - Etanol

c_i , $c_{i,1}$, $c_{i,2}$ - Concentração do componente i

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

C_i^l - Concentração do gás x na fase líquida do produto

D_i - Coeficiente de difusão do permeante

EAM - Embalagem sob Atmosfera Modificada / Embalamento sob Atmosfera Modificada

$E_{a,i}^P$ - Energia de activação para a permeação do gás

E_a^R - Energia de activação para a respiração

EPS - Expanded Polystyrene

EVOH - *Ethylene Vinyl Alcohol*

EVOH-32 - Ethylene vynil alcohol 32% Ethylene

EVOH-44 - Ethylene vynil alcohol 44% Ethylene

H - Altura da embalagem

H₂O - Água, vapor de água

HB - High Barrier

HDPE - High density Polyethylene

HIPS - High Impact Expanded Polystyrene

J_i - Fluxo difusivo do permeante i

K_C , K_U , K_N - Constantes de inibição

K_M - Constante de reacção

K_i - Constante de Henry

LDPE - *Low Density Polyethylene*

LDPE - Low density Polyethylene

LLDPE - Linear low density Polyethylene

MAP - Modified Atmosphere Packaging

N₂ - Azoto

n_{TOTAL} - Moles da mistura

n_i - Mole do componente i

O₂ - Oxigénio

oPET - Oriented Polyethylene terephthalate

P' - Permeância

$P_i, P_{i,1}, P_{i,2}$ - Coeficiente de permeabilidade

$P_{i,0}$ - Constante de permeabilidade

PA - Poliamida

PA-11 - Poliamide nylon 11

PA-6 - Poliamide nylon 6

PE - *Polyethylene*

PET - *Polyethylene Terephthalate*

pH - potencial hidrogeniônico

p_i - Pressão parcial do gás i

PP - *Polypropylene*

P_{TOTAL} - Pressão total do sistema

PVC - *Polyvinyl chloride*

PVdC - *Polyvinylidene chloride*

p_X, p_Y, p_Z, p_i - Pressão parcial do gás

$p_{X,ext}$ - Pressão parcial do componente x no exterior do sistema

$p_{X,int}$ - Pressão parcial do componente x no interior do sistema

$P_{x,MAP}$ - Pressão parcial inicial do permeante

Q_i - Quantidade de permeante

$r_{glucose}$ – taxa de respiração calculada através do consumo de glucose

R - Constante universal de gases

r_0 - Constante de respiração

r_1, r_2 - Taxa respiratória

r_{CO_2} - Taxa respiratória (geração de CO_2)

r_h - potencial redox

r_{O_2} - Taxa respiratória (consumo de O_2)

RQ - Respiratory quotient

S_i - Coeficiente de solubilidade para o componente i

SN - Sensitivity Number

SO₂ - Dióxido de enxofre

spp - espécie

T - Temperatura

t - Tempo

∂t - Variação de tempo

V_g - Volume interno livre

V_l - Volume líquido

V_{max} - Velocidade máxima de reacção

VP - Vacuum Packaging

V_t - Volume total

W - Weight, massa de produto

x - Espessura do polímero

X_{AC} - Quantidade de componente acumulado no sistema

X_C - Quantidade de componente gasoso que é consumido no sistema

X_D - Quantidade de componente gasoso dissolvido no produto

X_E - Quantidade de componente gasoso permeado que entra no sistema

X_G - Quantidade de componente gasoso que é gerado no sistema

X_S - Quantidade de componente gasoso permeado que entra no sistema

y - Variável

β - Permeselectividade

ρ_{ap} - Densidade aparente

Introdução

A busca por uma alimentação saudável e o ritmo do estilo de vida moderno levou à procura de alimentos frescos e confeccionados, prontos a comer ou pelo menos de preparação rápida e cómoda, com um tempo de prateleira prolongado e claro, cumprindo elevados requisitos de qualidade e de segurança (Coles, 2003; Allende *et al*, 2006).

Uma das respostas encontradas pela Indústria Alimentar, foi o embalamento sob atmosfera modificada (EAM), que permitiu prolongar o tempo de prateleira para produtos frescos, por exemplo pela redução do ritmo metabólico, e para produtos confeccionados, através do controlo da actividade microbiológica (Sivertsvik *et al*, 2002).

Esta necessidade impulsionou não só o desenvolvimento de novas tecnologias e equipamentos associados ao processo, como também de novos materiais de embalagem, nomeadamente polímeros.

No entanto, a aplicação desta tecnologia apresenta algumas dificuldades inerentes ao projecto da mesma, que depende de factores relacionados com fenómenos de transferência entre a atmosfera interna e externa através do material de embalagem, assim como entre o próprio produto e a atmosfera interna.

Um deles é a permeabilidade do polímero, para os gases que compõem a atmosfera assim como ao vapor de água, que devem ser bem estudados de modo a determinar se ao longo do tempo a embalagem executa a sua função de barreira de forma satisfatória, por forma a garantir a conservação e segurança do produto. No entanto torna-se difícil encontrar um polímero que satisfaça os requisitos óptimos de permeabilidade, para a embalagem de diversos produtos.

No caso de produtos hortofrutícolas, o projecto torna-se mais complexo, pois não só o fenómeno de permeação do material polimérico e o de dissolução de gases no produto tem que ser estudado, mas também o processo de respiração que se verifica por parte das células vegetais.

Portanto, é necessário estudar o equilíbrio dinâmico que se verifica no sistema embalagem/produto, que está dependente da permeselectividade do polímero usado na embalagem, assim como das características do produto em questão.

Torna-se importante o desenvolvimento de ferramentas de modelização e simulação dos fenómenos que ocorrem, de modo a prever a evolução da atmosfera no interior da embalagem ao longo do tempo de vida do produto, e assim reduzir o número de trabalhos experimentais, que originam desperdício de produto alimentar, assim como de material de embalagem e tempo (Mahajan *et al*, 2006, 2007)

O objectivo deste trabalho é desenvolver e avaliar equações modelo que permitam simular o comportamento da embalagem, nomeadamente a evolução da atmosfera interna ao longo do tempo, para um produto não-respirante assim como para um produto respirante.

As folhas de cálculo Excel desenvolvidas no âmbito deste estudo, poderão ainda servir como uma ferramenta útil para futuros trabalhos.

Após o desenvolvimento dos modelos e análise de sensibilidade dos seus parâmetros, ir-se-á confrontar as simulações com dados experimentais para ambos os casos, de modo a avaliar a sua capacidade previsional bem como identificar limitações, e facilitar orientações para futuras melhorias.

A presente tese está dividida em 3 capítulos principais:

1. Capítulo 1 – Revisão bibliográfica
2. Capítulo 2 – Desenvolvimento
 - Modelização – desenvolvimento das equações modelo para produto respirante e para produto não-respirante;
 - Simulação – nos modelos desenvolvidos são aplicadas variações para cada parâmetro de modo a simular o comportamento do sistema embalagem/produto e avaliar a influência das diferentes variáveis envolvidas;
 - Validação – através de dados experimentais é feita a comparação com os valores estimados pelas equações modelo, para embalamento de produto respirante e não-respirante;
3. Capítulo 3 – Conclusão

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

1.1. Embalagem sob Atmosfera Modificada – Origem e Definição

Devido ao ritmo de vida acelerado da sociedade moderna, a alteração de hábitos, por falta de tempo disponível para preparação e confecção de alimentos ou por comodidade, assim como a procura de uma alimentação mais saudável, tem motivado nos últimos anos uma crescente procura de alimentos, nomeadamente produtos pré-preparados ou frescos pré-cortados, prontos a comer ou que tenham uma preparação rápida e simples (Coles, 2003; Allende *et al*, 2006).

Os produtos hortofrutícolas, inteiros ou pré-cortados, são compostos por células vegetais e como tal são denominados produtos respirantes. Mesmo após a sua colheita os processos fisiológicos continuam, originando alterações que deterioram a qualidade do produto, tanto a nível organoléptico como nutricional, afectando o seu valor comercial (Sandhya, 2009).

Dado que os produtos pré-preparados são produtos perecíveis, é frequente a introdução de aditivos (como por exemplo anti-oxidantes e conservantes), para prolongar o seu tempo de vida. Porém há uma crescente preocupação com os efeitos prejudiciais à saúde do consumidor, da adição destes compostos (Múrcia *et al*, 2003; Rico *et al*, 2007).

Para alargar o tempo de vida dos produtos alimentares foram desenvolvidas várias tecnologias de acondicionamento de produtos, nomeadamente o embalamento em atmosfera modificada (EAM, em inglês MAP – “Modified Atmosphere Packaging”) (Sivertsvik *et al*, 2002). Esta tecnologia consiste no embalamento de um produto perecível numa atmosfera que foi modificada tornando-a diferente do ar atmosférico (Hintlian *et al*, 1986).

A composição típica do ar atmosférico é de 78,08 % N₂ (azoto), 20,96 % O₂ (oxigénio), e 0,03 % CO₂ (dióxido de carbono), sendo que o restante é uma mistura de vapor de água e gases nobres ou inertes (Rodríguez-Aguilera *et al*, 2009).

Normalmente estes três gases são os mais usados no EAM, juntamente com o vapor de água, porém em alguns casos também é usado o CO (monóxido de carbono), o SO₂ (dióxido de enxofre), Ar (árgon), assim como o CH₃CH₂OH (etanol), com aplicação mais limitada (Rodríguez-Aguilera *et al*, 2009).

O N₂, dada a sua baixa solubilidade nos alimentos, é usado principalmente como gás de enchimento para evitar a deformação da embalagem por solubilização parcial do O₂ ou CO₂ (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

A presença de O₂ inibe o crescimento de microorganismos anaeróbios mas promove o crescimento de aeróbios, assim como algumas reacções indesejáveis de oxidação, enquanto que a presença de CO₂ apresenta um efeito bacteriostático e também contribui para a redução da taxa respiratória de muitos produtos respirantes. A redução de O₂ tem um efeito idêntico, causando uma diminuição da taxa respiratória destes produtos. (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

Podem-se distinguir alguns tipos de acondicionamento com alteração da atmosfera, como por exemplo o armazenamento ou embalamento em atmosfera controlada (CAS – do inglês *Controlled Atmosphere Storage* ou CAP – *Controlled Atmosphere Packaging*), que consiste no armazenamento de produtos num compartimento ou embalagem cuja atmosfera é artificialmente controlada e monitorizada de forma contínua, sendo este último, similar com o EAM, dado que é praticamente impossível controlar a atmosfera após a selagem da embalagem (Ooraikul, 2003).

Podemos mencionar ainda o embalamento em vácuo (VP – do inglês *Vacuum Packaging*), em que o produto é submetido a um embalamento em que se retira todo o ar disponível (Ooraikul, 2003).

Os tipos de acondicionamento em atmosfera modificada mencionados, são considerados passivos, sendo importante salientar que existem métodos denominados activos, que diferem dos primeiros pelo facto de se incorporarem na embalagem compostos que visam manter ou aumentar a qualidade do produto ou o seu tempo de prateleira (McMillin, 2008). Alguns exemplos de embalamento activo são a inclusão na embalagem de compostos absorvedores ou geradores de O₂ ou CO₂, absorvedores de etileno, inibidores de odor, potenciadores de aroma, ou até mesmo com a incorporação de compostos antimicrobianos (McMillin, 2008; Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

Porém, há autores que diferenciam de outra forma o EAM, considerando que o processo passivo consiste na obtenção de forma lenta e sem interferência, da composição da atmosfera interna pretendida, dependendo apenas das características do produto e da permeabilidade do material de embalagem. Em contrapartida, o método activo ocorre ao remover completamente a atmosfera original da embalagem, substituindo-a pela desejada, no momento do embalamento (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

O EAM começou a ser utilizado em 1927 na armazenagem de maçãs numa atmosfera pobre em O₂ e com concentrações elevadas de CO₂. Mais tarde, na década de 30 foi aplicada no armazenamento de fruta em navios de transporte e no transporte de longo curso de carne com atmosfera rica em CO₂ (Phillips, 1996).

A primeira aplicação comercial desta tecnologia na Europa remonta à década de 70, nomeadamente com a venda de carne fresca embalada sob atmosfera modificada no Reino Unido em 1979, tendo ganho progressivamente um lugar de destaque nas vendas em grandes superfícies para os mais variados produtos, como peixe, pão, pastelaria, queijo, saladas prontas a comer, legumes e frutas (Phillips, 1996).

A aplicação do EAM, como já foi mencionado anteriormente, permite manter a qualidade do produto e prolongar o tempo de prateleira do mesmo, ao actuar ao nível microbiológico, fisiológico, químico e físico (Mullan *et al*, 2003).

O conceito de tempo de prateleira de um produto, pode ser definido como o período de tempo que se inicia após a colheita, abate, produção ou processamento, em que este satisfaz um determinado padrão de qualidade e segurança, e que termina quando o produto se deteriora, perdendo a sua qualidade, sendo considerado impróprio para venda ou consumo (Yada *et al*, 2001).

São vários os factores que afectam a durabilidade de um produto alimentar, nomeadamente a sua natureza, tipo de processamento, métodos de conservação, assim como as condições de armazenagem (Yada *et al*, 2001), sendo que esta técnica de embalagem por si só não garante a qualidade e aumento do tempo de prateleira do produto, é necessário garantir também a qualidade do produto antes da sua chegada à fase de embalagem, nomeadamente através da selecção da matéria-prima e do cumprimento de boas práticas de higiene, bem como a manutenção de temperaturas adequadas ao longo de toda a cadeia (Mullan *et al*, 2003; Phillips, 1996). A segurança e a estabilidade do produto dependem do facto dos microorganismos inicialmente presentes, serem capazes de superar as condições desfavoráveis que lhes são impostas, intrínseca ou extrinsecamente ao alimento, de modo a que se possam desenvolver (Leistner *et al*, 1995; Phillips, 1996).

Estes factores são denominados de factores barreira (em inglês “hurdles”), e podem ser aplicados individualmente ou em combinações que os tornam mais eficazes na conservação do produto (Leistner *et al*, 1995; Leistner, 2000).

Conforme o seu tipo de acção, o factor barreira pode ser classificado como físico, físico-químico ou microbiológico, sendo que a tabela expõe alguns exemplos (Leistner *et al*, 1995; Lee *et al*, 2004).

Tabela I - Factores barreira ("hurdle"), mais comuns na conservação de alimentos (Leistner *et al*, 1995; Lee *et al*, 2004).

Tipo de factor barreira	Método de aplicação
Físico	Embalamento asséptico, radiação electromagnética (micro-ondas, rádio-frequência, entre outros), temperatura elevada (branqueamento, pasteurização, esterilização, evaporação, entre outros), temperatura baixa (refrigeração ou congelação), aplicação de atmosfera modificada;
Físico-químico	Adição de CO ₂ , etanol, ácido láctico, acidez reduzida, baixo potencial redox, baixa actividade de água, adição de sal, fumagem, adição de nitrito ou nitrato de sódio, adição de especiarias;
Microbiológico	Adição de antibióticos, bactericidas, introdução de flora competitiva ou culturas de protecção

1.2. Aplicação do EAM - Vantagens e Desvantagens

A principal vantagem do EAM é a de prolongar o tempo de prateleira do produto, porém há que salientar outras como (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009; Meneses *et al*, 2008):

- Evitar ou reduzir a adição de conservantes químicos;
- Diminuir os custos de distribuição, dado serem necessárias menos entregas;
- Permitir o transporte até destinos mais distantes.

Como principais desvantagens ou limitações, podem salientar-se (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009; Meneses *et al*, 2008):

- O custo elevado de equipamento de embalagem e injeção de gases;
- Diferente composição gasosa para cada tipo de produto a embalar;
- Ser necessário um rigoroso controlo de temperatura;
- Volume de embalagem superior, devido ao rácio que é necessário manter entre o volume ocupado pelo produto e o volume interno livre da embalagem (exceptuando a aplicação do embalamento a vácuo);
- Perda total do efeito da atmosfera modificada após a abertura da embalagem ou ruptura acidental;
- Existência de restrições quanto ao empilhamento de embalagens, devido aos limites de resistência das mesmas, que afecta o espaço necessário para efeitos de logística.

1.3. Influência do EAM no produto

Os fenómenos de deterioração dos alimentos são causados por acção microbológica, enzimática e/ou química, o que origina efeitos indesejáveis nas características sensoriais, físicas e nutricionais dos mesmos. Há alimentos mais perecíveis que outros, cuja durabilidade varia conforme a sua composição, método de processamento e embalamento, assim como as condições de armazenagem (Ooraikul, 2003).

Como já foi mencionado, a aplicação desta tecnologia tem como objectivo prolongar o tempo de vida do produto pelo controlo do seu ritmo de degradação dentro dos padrões de qualidade e segurança exigidos. A alteração da atmosfera tem efeitos a vários níveis, nomeadamente microbiológicos, fisiológicos, químicos e físicos (Ooraikul, 2003).

1.3.1. Efeito do EAM ao nível microbiológico

Ao aplicar esta tecnologia de embalagem para aumentar o tempo de vida de um produto alimentar, é essencial conhecer as características do mesmo, assim como a flora microbiológica típica, de modo a saber a concentração e tipo de gases a introduzir na atmosfera (Ooraikul, 2003).

A ausência de O₂ na atmosfera da embalagem inibe o crescimento de microorganismos aeróbios como alguns tipos de bolores, porém poderá permitir o desenvolvimento de agentes como *Clostridium botulinum* e outros microorganismos formadores de esporos anaeróbios (Ooraikul, 2003). Na Tabela II encontra-se uma listagem de alguns microorganismos vulgarmente presentes em alimentos, e sua dependência quanto à presença de oxigénio (Mullan *et al*, 2003).

Tabela II - Microorganismos vulgarmente presentes em alimentos, e sua dependência quanto à presença de O₂ (Mullan *et al*, 2003).

Grupo	Indicadores de deterioração	Patogénicos
Aeróbios	<i>Micrococcus</i> sp. <i>Botrytis cinerea</i> e outros bolores <i>Pseudomonas</i> sp.	<i>Bacillus cereus</i> <i>Yersinia enterocolitica</i> <i>Vibrio parahaemolyticus</i> <i>Campilobacter jejuni</i>
Microaerófilos	<i>Lactobacillus</i> sp. <i>Bacillus</i> sp. <i>Enterobacteriaceae</i>	<i>Listeria monocytogenes</i> Aeromonas hydrophilia <i>Escherichia coli</i>
Anaeróbios facultativos	<i>Brocothrix thermosphacia</i> <i>Shewanella putrefaciens</i> Leveduras	<i>Salmonella</i> spp. <i>Staphylococcus</i> spp. <i>Vibrio</i> sp.
Anaeróbios	<i>Clostridium sporogenes</i> <i>Clostridium tyrobutyricum</i>	<i>Clostridium perfringens</i> <i>Clostridium botulinum</i>

Relativamente ao CO₂, as bactérias Gram-negativo, como por exemplo *Pseudomonas* spp., enterobactérias, *Acinetobacter* spp. e *Moraxella* spp., são mais sensíveis à sua presença que as Gram-positivo.

Na Tabela III encontram-se enumerados microorganismos habitualmente presentes em alimentos, e sua tolerância à presença de dióxido de carbono (Ooraikul, 2003).

Tabela III - Microorganismos habitualmente presentes em alimentos, e sua sensibilidade à presença de CO₂ (Mullan et al, 2003).

<i>Inibidos pela presença de CO₂</i>	<i>A presença de CO₂ tem pouco ou nenhum efeito no crescimento</i>	<i>O crescimento é estimulado pela presença de CO₂</i>
<i>Pseudomonas</i> spp.,	<i>Enterococcus</i> spp.,	<i>Lactobacillus</i> spp.
<i>Aeromonas</i> spp., <i>Bacillus</i> spp., <i>Botrytis cinerea</i> e outros	<i>Brochothrix</i> spp., <i>Lactobacillus</i> spp.,	<i>Clostridium botulinum</i>
bolores, <i>Enterobacteriaceae</i> incluindo <i>Escherichia coli</i> ,	<i>Clostridium</i> spp., <i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Aeromonas hydrophilia</i>	
<i>Staphylococcus aureus</i> ,		
<i>Yersinia enterocolitica</i>		

O desenvolvimento microbiológico depende de diversos factores, entre os quais o pH do alimento, a_w (actividade de água), r_h (potencial redox), composição, características físicas, a temperatura a que o mesmo está exposto, assim como a presença de aditivos alimentares ou a composição da atmosfera circundante. Um ou mais factores podem ser controlados, de modo a que se consiga um efeito inibidor (Leistner et al, 1995).

1.3.2. Efeito do EAM ao nível fisiológico

Alguns produtos alimentares, após a colheita, como no caso de frutas e legumes, ou após o abate, no caso de animais, continuam a sofrer alterações fisiológicas. Torna-se por isso necessário determinar como estas poderão variar conforme a atmosfera a que são expostos. (Ooraikul, 2003).

No caso de frutas e legumes o processo é mais complexo, consistindo num metabolismo oxidativo – respiração, afectado pela composição da atmosfera circundante, temperatura, humidade e estado físico do produto (Phillips, 1996; Ooraikul, 2003).

Relativamente a animais, após a morte, as reacções fisiológicas estão interligadas com a reacção dos músculos depois da rigidez cadavérica (também conhecida como “*rigor mortis*”) ocorrer, o que varia de espécie para espécie, e conforme o tamanho do animal. Estas variam ainda com o tempo e temperatura de armazenagem, afectando a dureza e suculência, assim como o aroma da carne (Ooraikul, 2003).

No caso de pescado, devido às suas características, a rigidez cadavérica ocorre mais rapidamente do que em animais de sangue quente, para além de estar mais propenso a fenómenos de oxidação lipídica (rancificação), devido à quantidade elevada de lípidos insaturados, assim como risco de contaminação microbiológica acrescida (Ooraikul, 2003).

1.3.3. Efeito do EAM ao nível químico

A maioria das reacções químicas que afectam a qualidade dos produtos alimentares são de natureza oxidativa, nomeadamente oxidação lipídica, reacções de Maillard, oxidação de pigmentos em legumes (como por exemplo clorofila, carotenóides e flavonóides), oxidação de mioglobina a oximioglobina ou metamioglobina em carne.

A oxidação lipídica consiste na decomposição de ácidos gordos insaturados, da qual resultam compostos secundários com aromas desagradáveis, como aldeídos, cetonas e ácidos gordos de cadeia curta.

Decorrente de uma reacção de Maillard, ocorre uma redução nutricional do produto, dado que os agentes mais reactivos são açúcares redutores e aminoácidos essenciais, como a lisina, podendo ainda originar alterações na coloração e aroma do mesmo. Porém há algumas

excepções, como no caso de produtos de panificação e pastelaria, em que a cor acastanhada e aroma típico são desejáveis para o consumidor

A oxidação de pigmentos nos legumes leva a alterações na sua coloração, tornando-os menos apelativos ao consumidor (Rojas-Graü *et al*, 2009).

Relativamente a produtos cárneos, é preferível evitar a oxidação da mioglobina (originando cor escura), promovendo a sua oxigenação formando oximioglobina, de modo a manter a coloração vermelha brilhante, que é um factor decisivo para o consumidor, na compra de carne fresca.

Para além da temperatura, a_w , pH, r_h , outro dos factores químicos mais relevantes é a adição de conservantes.

Por exemplo, a oxidação lipídica é potenciada com o aumento da temperatura, baixa a_w , exposição à luz, porém, é inibida com a presença de conservantes como BHT (Butil Hidroxitolueno), BHA (Butil Hidroxianisol), e tocoferol (Ooraikul, 2003).

1.3.4. Efeito do EAM ao nível físico

O conceito de frescura e qualidade para o consumidor, muitas vezes está relacionado com as características físicas do produto. Por exemplo, no caso de frutas e legumes, um produto mole ou deformado é considerado demasiado maduro ou a “apodrecer”, enquanto que no caso da carne fresca, a perda de brilho na superfície dá a percepção que esta é mais rija e menos suculenta (Ooraikul, 2003).

Logo, ao projectar uma embalagem de atmosfera modificada há que ter em conta os factores físicos inerentes ao produto de modo a assegurar características que se enquadrem nos padrões organolépticos desejados (Ooraikul, 2003; Rojas-Graü *et al*, 2009).

A permeabilidade do material de embalagem ao vapor de água é um factor importante quando se pretende que o produto não sofra alterações visuais ou texturais devido a oscilações no seu teor de humidade. A superfície de frutas e legumes começa a sofrer desidratação quando o valor de humidade relativa na atmosfera interna da embalagem é inferior a 80-95% (Phillips, 1996).

Apesar de uma grande parte dos polímeros usados no EAM de produtos hortofrutícolas possuírem uma baixa permeabilidade ao vapor de água, o que permite manter uma humidade relativa suficientemente elevada no interior da embalagem.

No caso de produtos com uma humidade superficial elevada (como no caso do embalamento de cogumelos), poderá ocorrer condensação na superfície interior da embalagem o que propicia não só alterações de textura indesejadas como também o desenvolvimento microbiológico (Phillips, 1996).

1.4. Materiais de embalagem

Dos materiais de embalagem mais usados na Indústria Alimentar, o que ocupa lugar de destaque, nomeadamente no que toca ao EAM é o material plástico (Mangaraj *et al*, 2009).

Os filmes e embalagens plásticas têm várias vantagens face ao vidro, metal ou papel, nomeadamente a versatilidade de forma e tamanho da embalagem, baixo peso, robustez, custo reduzido, possibilidade de os expor à radiação de microondas, e custo energético na produção relativamente reduzido.

Porém, este tipo de material possui também uma característica que tem que ser bem estudada no projecto de uma EAM, denominada de permeabilidade. Um material plástico pode ser mais ou menos permeável a diferentes tipos de gases, como o O₂ ou CO₂, inclusive ao vapor de água.

Os materiais plásticos podem ser constituídos por um plástico apenas (monocamada), ou por um conjunto de camadas de diferentes polímeros (multi-camada). Como não há nenhum material plástico monocamada que possua as propriedades que o tornem adequado para todas as aplicações na Indústria Alimentar, torna-se necessário combinar as propriedades de vários plásticos num sistema multi-camada, apropriados a cada caso (Mullan *et al*, 2003).

Os principais factores a ter em conta na selecção do material polimérico para um EAM são (Mangaraj *et al*, 2009):

- O tipo de embalagem pretendida (ex: pacote flexível ou rígido, ou tabuleiro com cobertura semi-rígida);
- As propriedades de permeabilidade pretendidas ao CO₂ e O₂, por exemplo;
- A permeabilidade ao vapor de água;
- As propriedades físicas desejáveis (ex: resistência, transparência, durabilidade);
- A eficácia e resistência da selagem térmica;

- A resistência à degradação por agentes químicos;
- Ser não tóxico e quimicamente inerte;
- Permitir uma fácil impressão na superfície exterior.

Os polímeros plásticos mais utilizados para embalagem de alimentos são o EVOH – Álcool etil vinílico (do inglês *Ethylene Vinyl Alcohol*), PVC – Cloreto de polivinilo (*Polyvinyl chloride*), PVdC - Cloreto de polivilideno (*Polyvinylidene chloride*), PET – Polietileno tereftalato (*Polyethylene Terephthalate*), PP - Polipropileno (*Polypropylene*), PE - Polietileno (*Polyethylene*), poliéster e nylon amorfo. Normalmente estes polímeros são revestidos, na face interior, com um agente químico para dispersar as gotículas de água condensadas durante o armazenamento, o que garante uma boa visibilidade do produto (Fellows, 2000).

Os que possuem características de permeabilidade que os tornam mais adequados para o embalagem de produtos respirantes são o LDPE – Polietileno de baixa densidade (*Low Density Polyethylene*), o PVC, e no caso de produtos com taxas respiratórias baixas, o PVdC e o poliéster (Meneses *et al*, 2008).

No Anexo I – Propriedades de alguns polímeros usados em EAM, encontram-se algumas propriedades de polímeros habitualmente usados nesta tecnologia (Mahajan *et al*, 2006; Mangaraj *et al*, 2009; Massey, 2003).

1.5. Tipos de atmosfera

Relativamente às composições recomendadas da atmosfera interna da embalagem para vários tipos de produto há bastantes estudos, não só para aplicação em produtos respirantes, como em produtos não-respirantes. Na Tabela IV e na Tabela V encontram-se listadas atmosferas recomendadas para alguns produtos respirantes e não respirantes.

Tabela IV - Atmosferas recomendadas para alguns produtos respirantes (Sandhya, 2010).

Produto	Composição		
	O₂ (%)	CO₂ (%)	N₂ (%)
Frutas			
Maçã	1-2	1-3	95-98
Alperce	2-3	2-3	94-96
Abacate	2-5	3-10	85-95
Banana	2-5	2-5	90-96
Uva	2-5	1-3	92-97
Toranja	3-10	5-10	80-92
Kiwi	1-2	3-5	93-96
Limão	5-10	0-10	80-95
Manga	3-7	5-8	85-92
Laranja	5-10	0-5	85-95
Papaia	2-5	5-8	87-93
Pêssego	1-2	3-5	93-96
Pêra	2-3	0-1	96-98
Ananás	2-5	5-10	85-93
Morango	5-10	15-20	70-80
Legumes			
Alcachofra	2-3	2-3	94-96
Feijão	2-3	5-10	87-93
Brócolos	1-2	5-10	88-94
Couve-de-bruxelas	1-2	5-7	91-94
Couve	2-3	3-6	81-95
Cenoura	5	3-4	91-95
Couve-flor	2-5	2-5	90-96
Pimentão	3	5	92
Milho doce	2-4	10-20	76-88
Pepino	3-5	0	95-97
Alface	1-3	0	97-99
Cogumelo	3-21	5-15	65-92
Espinafre	Ar	10-20	-
Tomate	3-5	0	95-97
Cebola	1-2	0	98-99

Tabela V - Atmosferas recomendadas para produtos não respirantes (Lencki, 2005).

<i>Produto</i>	<i>Composição</i>		
	<i>O₂ (%)</i>	<i>CO₂ (%)</i>	<i>N₂ (%)</i>
Peixe (carne gorda)		40-60	40-60
Peixe (carne branca)	40	60	
Crustáceos		80-100	
Carne vermelha	70-85	15-30	
Carne de aves		20-30	70-80
Massas e produtos de panificação		50-80	20-50
Queijo		0-70	30-100
Café			100
Batata frita			100

1.6. Projecto de uma Embalagem em Atmosfera Modificada

Para projectar e desenvolver uma EAM é necessário compreender os vários fenómenos que ocorrem.

1.6.1. Solubilização de gases no produto

Entre os gases da atmosfera interna e o produto alimentar, há uma troca de gases até se atingir uma situação de equilíbrio, devido ao fenómeno de dissolução de gases nas várias fases do produto alimentar. A solubilidade de gases pode ser caracterizada usando a Lei de Henry (Lencki, 2005):

$$p_i = K_i \times C_i^l \quad \text{Equação 1}$$

Onde p_x é a pressão parcial do gás X na atmosfera expressa em Pa, C_i^l é a concentração do gás i na fase líquida do produto, expressa em kmol.m^{-3} , e K_i é a Constante de Henry para o gás i, expressa em $\text{Pa.m}^3.\text{kmol}^{-1}$.

A Lei de Henry pode ser escrita de outra forma, relacionando o coeficiente de solubilidade S_i ($\text{kmol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$), com a concentração (c_i) e pressão parcial de um gás (p_i , em Pa), do seguinte modo (Hotchkiss *et al*, 2002):

$$c_i = S_i \times p_i \quad \text{Equação 2}$$

Pressão parcial de um gás define-se como a pressão exercida por um gás, numa mistura de vários componentes gasosos, que se pode descrever pela seguinte equação:

$$P_{TOTAL} = p_X + p_Y + p_Z + p_i + \dots \quad \text{Equação 3}$$

Onde P_{TOTAL} , representa a pressão da mistura e p_X , p_Y e p_Z , as pressões parciais dos vários gases existentes na mesma.

Sendo assim a pressão parcial representa uma fracção da pressão total da mistura, logo pode descrever-se da seguinte forma.

$$p_i = x_i \times P_{TOTAL} \quad \text{Equação 4}$$

Onde x_i representa a fracção molar do componente i na mistura, e que pode ser descrito por:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{TOTAL}} = \frac{p_i}{P_{TOTAL}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que n_i e n_{TOTAL} , representam o nº de mol do gás i e da mistura, respectivamente.

Dos gases mais comuns no EAM, o CO_2 é o que apresenta maior solubilidade na fase aquosa dos alimentos, assim como na fase lipídica (como no caso de carne fresca, por exemplo).

Para alguns tipos de produtos, este fenómeno tem bastante relevância no projecto da embalagem, por exemplo, para compensar a transferência de CO₂ da atmosfera interna para a fase aquosa ou lipídica, o que leva a um decréscimo de pressão e desvio da concentração final de gás desejada, é introduzido N₂ na atmosfera interna, que por sua vez possui uma solubilidade muito reduzida, de modo a minimizar estes efeitos (Lencki, 2005).

Por outro lado, no caso de embalamento sob vácuo de alguns produtos, nomeadamente com uma fase lipídica considerável, pode ocorrer transferência do gás dissolvido no produto para o interior da embalagem, o que leva à formação de uma atmosfera interna na mesma, que poderá ser negligenciável nalguns casos e problemática noutros (Lencki, 2005).

1.6.2. Permeação através do material de embalagem

Os fenómenos de transferência de massa que ocorrem numa EAM, para além dos que envolvem os componentes da atmosfera interna e o produto alimentar, ocorrem também entre a atmosfera interna e externa através do material da própria embalagem.

A transferência de gases através de um material, como por exemplo o vapor de água, oxigénio, dióxido de carbono, entre outros, ocorre através de fenómenos de permeação, sorpção e migração.

A permeação consiste na transferência de moléculas através da embalagem, em ambos os sentidos, enquanto que sorpção se refere à penetração e dispersão de moléculas do produto para a superfície do material de embalagem. O fenómeno de migração, por sua vez, consiste na transferência de componentes de baixo peso molecular, do material de embalagem para o produto, resultante do contacto ou interacção entre estes.

Os gases e vapores transferem-se através dos polímeros mediante dois mecanismos distintos: o fluxo capilar e a difusão activa.

O fluxo capilar envolve a permeação de gases e vapores através de fendas ou poros microscópicos nos materiais, enquanto que a difusão activa é um processo de solubilização-difusão, em que há a adsorção de moléculas numa das faces do polímero, seguida da migração através do mesmo, e desorção das moléculas na outra face (Yada *et al*, 2001), como se pode observar na Figura 1.

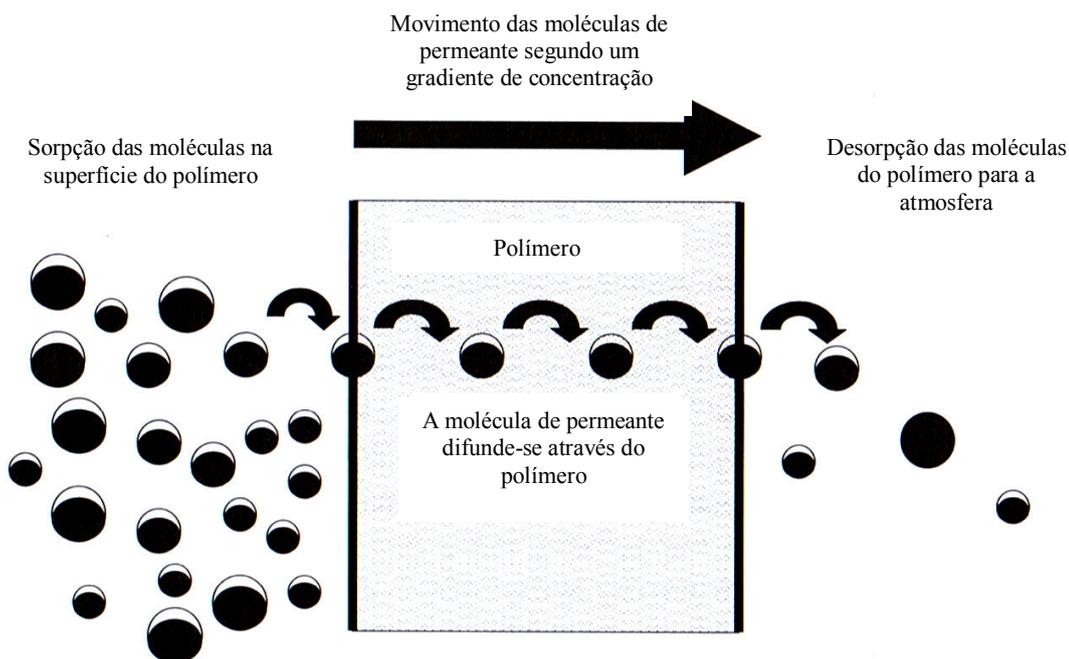


Figura 1 - Esquema do processo de difusão activa através de um polímero (adaptado de Mullan *et al*, 2003).

A adsorção e a desorção são fenómenos que dependem da solubilidade do gás ou vapor permeante no polímero, enquanto que a difusão varia conforme o gradiente de concentrações existente entre ambas as superfícies do polímero.

O coeficiente de permeabilidade (P_i , $\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), pode ser caracterizado pelo produto do coeficiente de difusão D_i , que quantifica a rapidez com que as moléculas de permeante atravessam o polímero segundo o gradiente de concentrações existente ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), e o coeficiente de solubilidade S_i , que representa a quantidade de moléculas de permeante dissolvidas no polímero em estado de equilíbrio ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$) (Yada *et al*, 2001).

$$P_i = D_i \times S_i$$

Equação 6

A permeabilidade de um polímero é afectada pela sua composição química e estrutura, nomeadamente a existência de grupos nitrilo, flúor, cloro, ou éster, que conferem polaridade ao material e aumentam a compactação das cadeias, ou, estruturalmente a orientação de polímeros amorfos, em que o cruzamento de cadeias reduz os coeficientes de difusão (Lencki, 2005).

Uma das formas de caracterizar este fenómeno é através da permeância (P_i' , $\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), que pode ser descrita através da seguinte equação, onde P' representa a taxa de transferência, em regime estacionário, de permeante por área de superfície:

$$P_i' = \frac{P_i}{x} \quad \text{Equação 7}$$

Onde x representa a espessura do material (m).

Segundo a Lei de Fick, assumindo um regime estacionário, os gases difundem-se através de um material polimérico a uma taxa constante, enquanto se observar um gradiente de pressão/concentração através do mesmo (Lencki, 2005):

$$J_i = -D_i \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{Equação 8}$$

Onde J_i representa o fluxo difusivo do permeante i ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), c_i representa a concentração do permeante ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$), e x é uma variável que representa um ponto ao longo da espessura do filme polimérico (m).

Sendo assim, define-se fluxo difusivo como a quantidade de permeante que atravessa o material por unidade de área e tempo:

$$J_i = \frac{Q_i}{A \times t} \quad \text{Equação 9}$$

Onde Q representa a quantidade total de permeante que atravessa o material (kmol), por unidade de área A (m^2), durante o tempo t (s) (Hotchkiss *et al*, 2002).

A combinação da Equação 8 e da Equação 9, possibilita a determinação da quantidade total de permeante que atravessa o polímero, por unidade de área e tempo:

$$Q_i = -D_i \times A \times t \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{Equação 10}$$

Integrando a equação anterior através da espessura total x , do polímero, resulta a equação:

$$Q_i = -D_i \times \frac{A \times t \times (c_{i,2} - c_{i,1})}{x} \quad \text{Equação 11}$$

Que pode ser reescrita como:

$$Q_i = D_i \times \frac{A \times t \times (c_{i,1} - c_{i,2})}{x} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo que $c_{i,1}$ e $c_{i,2}$, representam a concentração do permeante na superfície do polímero onde existe maior e menor quantidade, respectivamente.

Tendo em conta que o permeante é um gás, torna-se útil utilizar o conceito de pressão parcial de gás, em vez de concentração (Hotchkiss *et al*, 2002).

Relacionando a Equação 12 e a Equação 2, resulta que:

$$Q_i = D_i \times S_i \times \frac{A \times t \times (p_{i,1} - p_{i,2})}{x} \quad \text{Equação 13}$$

A última equação pode ser simplificada relacionando-a com a Equação 6 (Hotchkiss *et al*, 2002).

$$Q_i = P_i \times \frac{A \times t \times (p_{i,1} - p_{i,2})}{x} \quad \text{Equação 14}$$

1.6.3. Influência da temperatura na permeabilidade

A temperatura é um factor que influencia a permeabilidade de um polímero a um gás. Isto é de facto um dos principais problemas no EAM de produtos alimentares, pois é difícil impedir que haja flutuações na temperatura de conservação dos mesmos, afectando directamente o tempo de prateleira estimado (Fonseca *et al*, 2002).

A influência da temperatura na permeabilidade de um polímero, pode ser caracterizada através de uma equação do tipo Arrhenius:

$$P_i = P_{i,0} \exp\left(\frac{-E_{a,i}^P}{RT}\right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde $P_{i,0}$ representa a permeabilidade do polímero relativamente ao gás i , P_0 uma constante relativa ao gás em questão ($\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), $E_{a,i}^P$ a energia de activação para a sua permeação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R a constante universal de gases ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T a temperatura (K) (Mangaraj *et al*, 2009).

Para o caso de não se conhecerem os valores de permeabilidade de um polímero para um gás i , relativamente a uma temperatura, pode determinar-se esse valor através da seguinte equação:

$$P_{i,2} = P_{i,1} \exp\left(-\frac{E_{a,i}^P}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right) \quad \text{Equação 16}$$

Onde $P_{i,2}$ é a permeabilidade para a temperatura T_2 , $P_{i,1}$ a permeabilidade para a temperatura T_1 , $E_{a,i}^P$ a energia de activação da permeação do gás i , e R a constante universal de gases (Mangaraj *et al*, 2009).

A influência da temperatura na permeabilidade também pode ser caracterizada através do valor Q_{10} , que se traduz na variação desta com uma subida de 10 °C na temperatura, usando a expressão seguinte:

$$Q_{10} = \left(\frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \right)^{\frac{10}{(T_2 - T_1)}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde $P_{i,1}$ e $P_{i,2}$ representam a permeabilidade do polímero relativamente ao gás i , à temperatura T_1 e T_2 , respectivamente (Mangaraj *et al*, 2009).

1.6.4. Permeselectividade

Denomina-se permeselectividade (β), como sendo a razão entre o coeficiente de permeabilidade ao dióxido de carbono, com o do oxigénio (Hotchkiss *et al*, 2002):

$$\beta = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \quad \text{Equação 18}$$

Este é um factor importante na selecção do material polimérico para uma EAM, dado que permite avaliar se haverá maior transferência de oxigénio ou dióxido de carbono ao longo do tempo.

Há diferentes valores para a permeselectividade conforme o tipo de polímero em questão, sendo no entanto, por vezes difícil obter um que possua permeabilidade adequada para o CO_2 e em simultâneo para o O_2 . O que se verifica é que a esmagadora maioria dos polímeros, é mais permeável ao CO_2 do que o desejado, não permitindo que se atinjam as concentrações óptimas de O_2 e CO_2 para a conservação do produto (Hotchkiss *et al*, 2002).

Esta questão torna-se particularmente complicada no caso de EAM de produtos hortofrutícolas em que o objectivo é obter um polímero que possua uma permeselectividade o mais próxima possível do quociente respiratório, o que para determinados produtos é impossível sem o desenvolvimento de novos materiais (Hotchkiss *et al*, 2002).

Por exemplo, supondo que estamos perante uma embalagem de um produto hortofrutícola, em que há consumo de O_2 e produção de CO_2 , a permeselectividade do polímero da embalagem irá afectar directamente o fenómeno respiratório, o qual poderá diminuir significativamente devido à rápida redução de oxigénio caso o valor de β seja muito inferior a 1, podendo até mesmo facilitar a respiração anaeróbia que é altamente prejudicial (Hotchkiss *et al*, 2002).

O valor deste parâmetro permite estimar a concentração de equilíbrio para ambos os gases, que possibilita, por exemplo a comparação com dados publicados de concentrações óptimas de conservação de produtos (Hotchkiss *et al*, 2002), como os observados na Figura 2.

Apenas as combinações de O_2 e CO_2 que estão nas linhas assinaladas para um determinado polímero são possíveis, concluindo-se facilmente que haverá um conjunto de produtos hortofrutícolas que não poderão atingir as suas concentrações óptimas com os polímeros mencionados na figura.

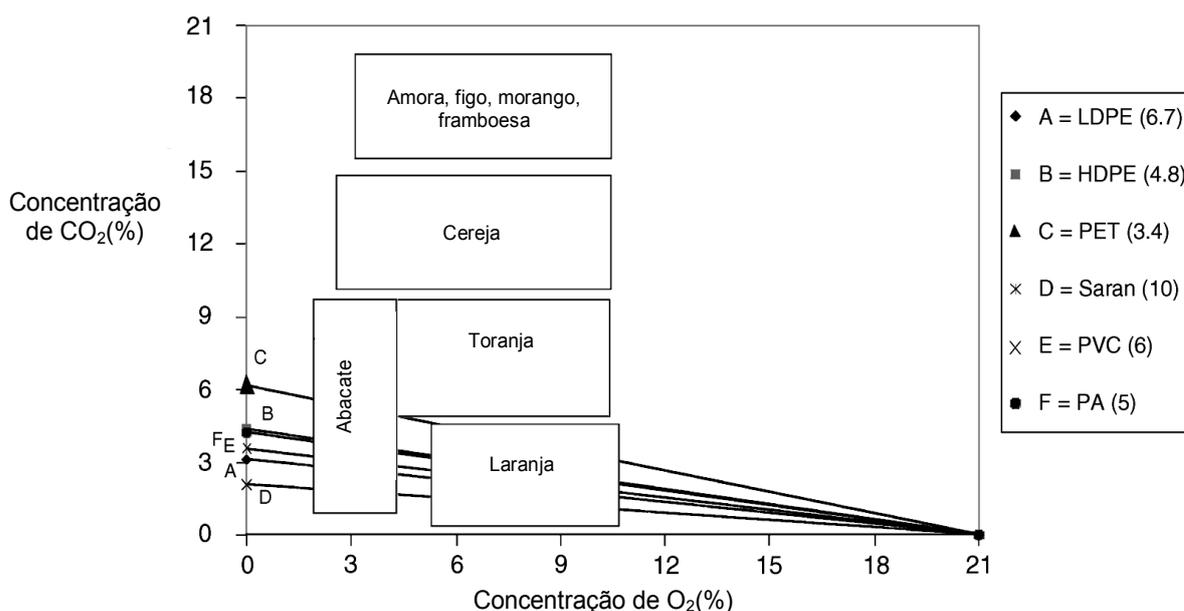
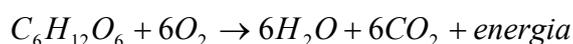


Figura 2 - Composições recomendadas de gases para EAM de algumas frutas e permeselectividade de vários polímeros (adaptado de Hotchkiss *et al*, 2002).

1.6.5. Respiração de produtos hortofrutícolas

Os produtos hortofrutícolas, mesmo após a sua colheita, continuam a sofrer processos bioquímicos que são relevantes no projecto de uma EAM, como por exemplo, a respiração aeróbia.

Este fenómeno, considerando como substrato principal a glucose, consiste na reacção metabólica representada pela expressão seguinte, onde o substrato, é metabolizado na presença de O₂, resultando na libertação de energia, CO₂ e água (Lencki, 2005):



A razão entre o número de moléculas de dióxido de carbono produzidas e de oxigénio consumidas, denomina-se quociente respiratório (RQ, do inglês *Respiratory Quotient*):

$$RQ = \frac{R_{CO_2}}{R_{O_2}}$$

Equação 19

No caso de hidratos de carbono, como a glucose, este quociente é igual a 1 mas, caso o substrato seja um lípido ou um ácido orgânico, este será inferior a 1 ou superior, respectivamente. Sendo assim os valores para este parâmetro podem variar conforme o produto em questão, nomeadamente entre 0,7 e 1,3, considerando a respiração aeróbia. Porém valores ainda mais elevados poderão verificar-se, caso ocorram fenómenos de respiração anaeróbia (Fonseca *et al*, 2002).

Considerando como substrato a molécula de glucose, pode-se calcular a taxa de respiração (r , expressa em kmol.kg⁻¹.s⁻¹), através do consumo de glucose pela seguinte equação:

$$r_{glucose} = -\frac{V_l}{W} \times \frac{\partial C_{glucose}}{\partial t}$$

Equação 20

Em que V_l representa o volume líquido (ou seja, volume ocupado pelo produto em m³), W a sua massa (kg), e ∂C e ∂t , a variação infinitesimal da concentração de glucose (kmol.m⁻³), e tempo (s).

Dado que a determinação da concentração de glucose implica a destruição do produto, e que se pretende conhecer a sua variação ao longo do tempo, torna-se necessário utilizar métodos indirectos, tais como a determinação da taxa de consumo de O₂ ou produção de CO₂ (Lencki, 2005).

Para esse efeito aplica-se um balanço de massa no sistema, que pode ser representado da seguinte forma:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{entra no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{sai do sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{é produzido} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Material que} \\ \text{é consumido} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Material} \\ \text{acumulado} \\ \text{no sistema} \end{array} \right]$$

Equação 21

Considerando um sistema fechado, o produto é colocado num meio hermético bem selado, logo, o primeiro e segundo termos da equação anterior são nulos.

Sendo assim, considerando o caso do O₂, dado que este será consumido e não produzido, o terceiro termo será também nulo, logo o quarto termo, que corresponde ao consumo de O₂, usando a equação anterior será (Lencki, 2005):

$$r_{O_2} = -\frac{V_t}{W} \times \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}$$

Equação 22

Onde:

$$V_t = V_l + V_g$$

Equação 23

Sendo V_t o volume total, que consiste na soma do volume interior livre (V_g) com o volume líquido do produto (V_l), e C_{O₂} representa a concentração total do gás no interior do sistema.

Considerando a Lei dos Gases Ideais:

$$p_{O_2}V = n_{O_2}RT \quad \text{Equação 24}$$

Que poderá ser apresentada na seguinte forma:

$$C_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{V} = \frac{p_{O_2}}{RT} \quad \text{Equação 25}$$

Onde p_{O_2} representa a pressão do oxigénio (Pa), V o volume total (m^3), n_{O_2} o nº de mol (kmol), T a temperatura (K) e R , a constante dos gases ideais ($8314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kmol}^{-1}$) (Lencki, 2005).

Combinando a Equação 22, Equação 23 e a Equação 25, resulta o seguinte:

$$r_{O_2} = -\frac{1}{W} \left[V_l \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + \frac{V_g}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} \right] \quad \text{Equação 26}$$

Tendo em conta a baixa solubilidade do O_2 na fase aquosa do produto, poder-se-á desprezar o primeiro termo da equação anterior, resultando a seguinte forma simplificada (Lencki, 2005):

$$r_{O_2} = -\frac{V_g}{WRT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} \quad \text{Equação 27}$$

Procedendo de modo análogo para o caso do CO_2 :

$$r_{CO_2} = \frac{1}{W} \left[V_l \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \frac{V_g}{RT} \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial t} \right] \quad \text{Equação 28}$$

Neste caso, tendo em conta a elevada solubilidade do CO_2 na fase aquosa do produto, não se pode aplicar a simplificação realizada para o O_2 (Lencki, 2005).

Há que mencionar o facto de se poderem verificar diferenças significativas entre o cálculo da taxa de respiração de um produto, através do consumo de O₂ e da produção de CO₂, não só por se desprezarem muitas vezes os fenómenos de solubilização/dissolução do gás por parte do produto, mas também pelo facto da glucose não ser o único substrato (RQ diferente de 1), como já foi mencionado (Lencki, 2005).

O processo de amadurecimento, em certos produtos, faz variar significativamente a sua taxa respiratória, verificando-se também um aumento do metabolismo quando ocorrem danos no tecido vegetal (Fonseca *et al*, 2002).

1.6.6. Influência da temperatura na respiração

De forma similar ao que ocorre com a permeabilidade, pode-se caracterizar a influência da temperatura na respiração através da seguinte equação (Hotchkiss *et al*, 2002):

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-E_a^R}{RT}\right)$$

Equação 29

Onde R representa a taxa de respiração, R₀ uma constante, E_a^R a energia de activação para a respiração do produto, R a constante universal de gases, T a temperatura.

Analogamente ao que ocorre com a Equação 16, também se pode estimar a taxa de respiração para uma nova temperatura através da equação:

$$R_2 = R_1 \exp\left(-\frac{E_a^R}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right)$$

Equação 30

Onde R₂ é a taxa de respiração para a temperatura T₂, R₁ a taxa de respiração conhecida para a temperatura T₁, E_a^R a energia de activação da respiração para o produto e R a constante universal de gases (Hotchkiss *et al*, 2002).

A influência da temperatura na taxa respiratória também pode ser caracterizada através do valor Q_{10} , que se traduz na variação desta com uma subida de 10 °C na temperatura, usando a expressão seguinte.

$$Q_{10}^R = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^{\frac{10}{(T_2 - T_1)}}$$

Equação 31

Onde R_1 e R_2 representam a taxa de respiração à temperatura T_1 e T_2 , respectivamente. (Fonseca *et al*, 2002).

1.6.7. Modelização da taxa respiratória

Vários autores desenvolveram equações modelo para caracterizar a respiração de produtos hortofrutícolas. Estes, na sua maioria, baseiam-se em equações assentes na cinética enzimática, com ou sem inibição, polinomiais e mesmo exponenciais, sendo alguns simples, que apenas modelizam a respiração com o factor temperatura ou factor concentração de oxigénio, ou mais complexos relacionando com a concentração de O_2 e CO_2 (Lencki, 2005).

1.6.7.1. Modelos baseados na cinética enzimática

Devido à sua semelhança com a respiração microbiana, a equação que caracteriza as reacções enzimáticas, tipo Michaelis-Menten, foi usada por vários investigadores para a modelização da respiração em função da pressão parcial do O_2 e/ou CO_2 , para produtos como por exemplo a couve-flor (Ratti *et al*, 1996), couve-galega (Fonseca *et al*, 2002), maçã (Rocculi *et al*, 2006; Lakakul *et al*, 1999), pêra Rocha (Gomes *et al*, 2010), assim como espargos, mirtilo, bróculo, tomate e banana (Fonseca *et al*, 2002).

$$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M + p_{O_2}}$$

Equação 32

Onde V_{\max} ($\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), e K_M (Pa), são os parâmetros de ajuste da equação modelo, e p_{O_2} a pressão parcial de oxigénio (Pa) (Lencki, 2005).

À semelhança do que acontece para reacções enzimáticas, podemos ainda aplicar equações considerando o factor inibição por parte do CO₂, como se pode observar na Tabela VI (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

Tabela VI – Equações derivadas da lei de cinética enzimática para vários tipos de inibição (adaptado de Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

<i>Tipo de inibição</i>	<i>Equações</i>	
Competitiva	$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_C}\right) + p_{O_2}}$	Equação 33
Não competitiva	$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{(K_M + p_{O_2}) \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_N}\right)}$	Equação 34
Incompetitiva	$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M + p_{O_2} \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_U}\right)}$	Equação 35
Competitiva + Incompetitiva	$R_{O_2} = \frac{V_{\max} \times p_{O_2}}{K_M \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_C}\right) + p_{O_2} \times \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_U}\right)}$	Equação 36
Onde K_C, K_U, K_N são os parâmetros de ajuste (Pa), que representam as constantes de inibição.		

Alguns investigadores aplicaram modelos semelhantes, combinados com equações exponenciais para caracterizar a respiração de couve-flor, banana e maçã, com a temperatura, obtendo uma boa correlação (Ratti *et al*, 1996; Maneerat *et al*, 1997; Andrich *et al*, 2006, respectivamente).

1.6.7.2. Modelos exponenciais

Vários autores usaram equações do tipo Arrhenius para caracterizar a respiração de produtos em função da pressão parcial de O₂, como por exemplo a cenoura (Iqbal *et al*, 2008), alface (Smyth *et al*, 1998), cogumelos (Iqbal *et al*, 2009), ou ainda o tomate e mirtilo (Fonseca *et al*, 2002).

Estes modelos tomam uma configuração análoga à seguinte equação:

$$R_{O_2} = a_0 \times \left(1 - e^{(a_1 \times p_{O_2})}\right)^{a_2} \quad \text{Equação 37}$$

Onde a₀, a₁ e a₂, são parâmetros do modelo, e p_{O₂} a pressão parcial de oxigênio (Lencki, 2005).

Geralmente, este tipo de modelo é apenas aplicado na caracterização do comportamento da respiração com a temperatura (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009), embora haja casos de sucesso em que modelos multi-exponenciais obtiveram uma correlação satisfatória com as concentrações de O₂ e CO₂, como por exemplo para o caso do mirtilo (Fonseca *et al*, 2002), assim como um modelo combinado com uma equação polinomial, em que, embora com uma fraca correlação, conseguiu introduzir o parâmetro concentração e temperatura na caracterização da respiração do morango (Fonseca *et al*, 2002).

1.6.7.3. Modelos polinomiais

Para alguns produtos foram aplicados modelos baseados em equações polinomiais, nomeadamente no caso da modelização da respiração do tomate (Yang *et al*, 1988 e Gong *et al*, 1994, in Fonseca *et al*, 2002).

Estes modelos tomam um formato similar à seguinte equação:

$$R = a + b \times p_{O_2} + c \times p_{CO_2} + d \times p_{O_2}^2 + d \times p_{CO_2}^2 + e \times p_{O_2} \times p_{CO_2} \quad \text{Equação 38}$$

Onde a, b, c, d, e, são parâmetros de ajuste, p_{O₂} e p_{CO₂}, são as pressões parciais de O₂ e CO₂, respectivamente (Rodriguez-Aguilera *et al*, 2009).

Capítulo 2 – Desenvolvimento

2.1. Modelização

2.1.1. Definição do sistema

Para o projecto de uma EAM é necessário analisar o sistema embalagem / atmosfera interna / produto, como o ilustrado na Figura 3.

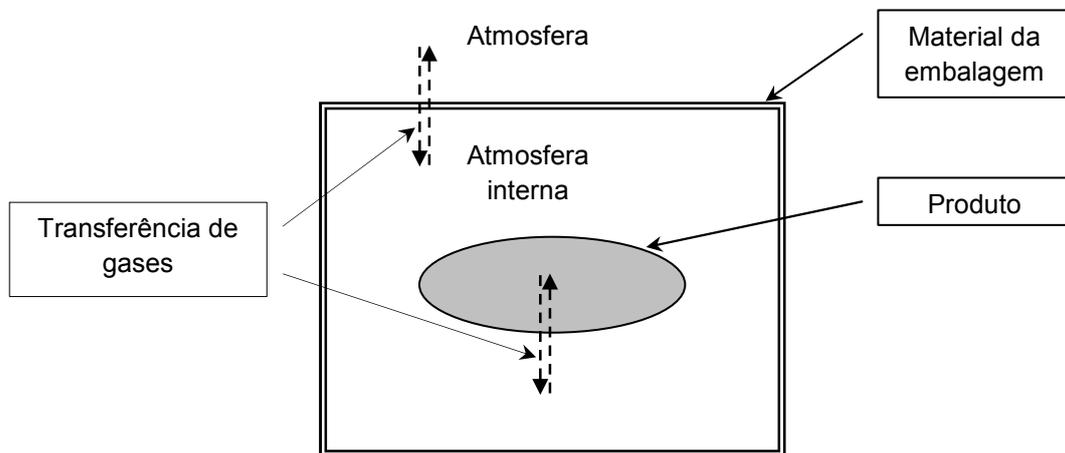


Figura 3 - Esquema ilustrativo das interações do sistema embalagem/atmosfera interna/produto (adaptado de Mahajan *et al*, 2007).

De forma a prever a evolução da composição de gases no interior da embalagem, é necessário caracterizar a transferência que ocorre entre a atmosfera exterior e interior, através do material da embalagem, assim como a que ocorre entre o produto e a atmosfera interna, que compreende não só o fenómeno da respiração (no caso de produtos hortofrutícolas), mas também a solubilização ou libertação de gases e vapor de água no próprio produto alimentar.

Convém também salientar que a flora microbiana do produto (ou contaminações indesejadas), podem influenciar este sistema (Murcia *et al*, 2003; Farber *et al*, 2003).

2.1.2. Balanço de massa ao sistema

Aplicando um balanço de massa para um componente do sistema, denominado X (que poderá ser O₂ ou CO₂), resulta a seguinte expressão que evidencia os fluxos envolvidos:

$$\left[\begin{array}{c} X_E \\ \text{que entra} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} X_S \\ \text{que sai} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} X_G \\ \text{gerado} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} X_C \\ \text{consumido} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} X_{AC} \\ \text{acumulado} \end{array} \right]$$

Equação 39

Os elementos X_E e X_S representam o fluxo de componente que é trocado aquando o fenómeno de permeação através da fronteira do sistema e caracterizam-se através da Equação 14, evidenciando Q e t.

Relativamente aos elementos X_G e X_C , no decorrer deste trabalho, apenas se irá considerar que estes representam o consumo/geração de componentes da atmosfera interna derivados do fenómeno de respiração de células vegetais (desprezando a actividade microbológica), e que podem ser caracterizados através da Equação 27 e da Equação 28, das quais se podem obter valores de r_{O_2} e r_{CO_2} , respectivamente.

Vários autores abordaram a temática da solubilização de gases na fase aquosa e lipídica do produto (Rotabakk *et al*, 2007; Simpson *et al*, 2008; Simpson *et al*, 2001; Simpson *et al*, 2004; Sivertsvik *et al*, 2004a; Sivertsvik *et al*, 2005; Devlieghere *et al*, 1998; Sivertsvik *et al*, 2004b). Os modelos propostos são bastante complexos e não irão aqui ser aplicados. Desta forma, na Equação 28, irá ser desprezado o termo referente à solubilização do CO₂ no produto.

A variação infinitesimal da concentração de componente acumulado no sistema com o tempo (X_{AC}), é baseada na Equação 25.

Substituindo os vários componentes da Equação 39, obtemos então o seguinte:

$$\left[-\frac{P_X \times A}{x} \times (p_{X,int} - p_{X,ext}) \right] + [W \times r_X] = \left[\frac{V_g}{R \times T} \times \frac{\partial p_{X,int}}{\partial t} \right] \quad \text{Equação 40}$$

No primeiro termo da equação, P_X e x representam a permeabilidade do material ao gás e a espessura do material, respectivamente, A é a área de superfície de transferência de gases através do material de embalagem, $p_{X,int}$ e $p_{X,ext}$ as pressões parciais do gás na atmosfera interior e exterior, respectivamente.

Relativamente ao segundo termo, W representa a massa de produto e r_X a taxa de respiração para o gás X . Para tornar as unidades da equação coerentes (kmol.s^{-1}), multiplicou-se a Equação 20 por W . Esta parcela poderá ser sinal negativo ou positivo, conforme se considere consumo de O_2 ou geração de CO_2 , respectivamente. Caso se trate de um produto não-respirante ou respirante, o segundo termo poderá ser nulo ou não, respectivamente.

Relativamente ao termo que caracteriza a acumulação do gás X ao longo do tempo, considerando um gás ideal, V_g representa o volume interno livre, R a constante dos gases ideais, T a temperatura, e t o tempo.

2.1.3. Considerações sobre os parâmetros do sistema

Dado a grande diversidade de unidades encontrada na literatura para a permeabilidade a gases de materiais poliméricos, foram calculados factores de conversão para as diferentes unidades de polímeros comerciais, e que podem ser consultados no Anexo II – Cálculo de factores de conversão.

Relativamente à estimação de valores de permeabilidade para temperaturas diferentes das habituais em bibliografia e fichas técnicas de polímeros comerciais que, segundo a norma DIN 53380 se determinam a 23 °C, pode-se aplicar a Equação 16, desde que seja conhecido o valor de E_a^P (energia de activação da permeação).

Isto coloca desde já um problema pois, no que toca a polímeros comerciais, esta informação é muito restrita, tornando-se apenas possível a aplicação desta metodologia apenas quando se trata de polímeros comuns bem estudados e referenciados em fontes bibliográficas (Mahajan *et al*, 2006; Mangaraj *et al*, 2009).

Quanto à superfície de troca por permeação (A), ir-se-á considerar no caso de uma cuvette termoformada, que esta ocorrerá apenas através da película de selagem aplicada no topo da embalagem, considerando que a cuvette em si terá uma permeabilidade desprezável. Caso se tratasse de um embalamento em saco, ter-se-ia que considerar toda a superfície da embalagem como área de permeação.

Respeitante ao volume livre da embalagem (V_g), ter-se-á que utilizar o valor de massa volúmica aparente do produto, de modo a poder deduzir o volume por este ocupado, conhecendo o valor da sua massa. Convém salientar ainda que se irá considerar que o valor da massa volúmica aparente permanece constante, independentemente da temperatura de armazenagem do produto.

Alguns autores abordaram o tema e tentaram criar modelos de modo a estimar a massa volúmica de vários produtos alimentares de acordo com o seu teor de água e temperatura de armazenagem (Boukouvalas *et al*, 2006; Khalloufi *et al*, 2010).

No decorrer da pesquisa foi feita uma recolha extensiva de dados, que demonstrou ter sido bastante útil pois facultou uma vasta relação de géneros alimentícios, incluindo produtos hortofrutícolas, piscícolas e cárneos, relacionando a massa volúmica com a temperatura, a porosidade e o teor de humidade do produto (Mannapperuma *et al*, 1989; Boukouvalas *et al*, 2006a; Boukouvalas *et al*, 2006b).

Considerou-se também que o material da embalagem é suficientemente rígido para não haver alteração significativa do seu volume.

Relativamente às taxas de respiração, a maioria das referências bibliográficas utiliza unidades que tiveram que ser convertidas para aplicação directa na Equação 43 e Equação 44 (conforme exposto no Anexo II – Cálculo de factores de conversão de unidades).

Deste modo, os pressupostos aplicados no modelo são:

- A superfície de troca considerada é a película de cobertura da embalagem;
- A espessura da película é uniforme;
- O volume interno livre é deduzido através do valor da massa do produto usando a estimativa da sua massa volúmica aparente;
- A massa volúmica aparente manteve-se constante apesar de haver variações de temperatura;
- O material da embalagem possui rigidez suficiente de modo a considerar-se que não há variações de volume;

2.1.4. Modelo – produto não-respirante

Para obtermos uma equação que permita prever a variação da concentração de O₂ ou CO₂ da atmosfera interna da embalagem ao longo do tempo, é necessário proceder à sua integração em função do mesmo, conforme descrito no Anexo III – Integração, secção 1 – Produto não-respirante.

Sendo assim, considerando que a parcela relativa à respiração é nula, a Equação 40 integrada toma a seguinte forma:

$$p_{X,int} = e^{-\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t} \times (p_{X,MAP} - p_{X,ext}) + p_{X,ext} \quad \text{Equação 41}$$

Onde $p_{X,MAP}$ representa a pressão parcial do gás no interior da embalagem, no momento do embalamo (concentração pretendida do gás na EAM).

Para além dos pressupostos já identificados anteriormente, considerou-se na integração que a temperatura e concentrações de O₂ e CO₂ no exterior da embalagem, são constantes.

Alternativamente, podemos manipular a equação de modo a evidenciar a variável tempo:

$$t = -\frac{V_g \times x}{R \times T \times P_x \times A} \times \ln\left(\frac{p_{X,int} - p_{X,ext}}{p_{X,MAP} - p_{X,ext}}\right) \quad \text{Equação 42}$$

2.1.5. Modelo – produto respirante

De modo análogo à situação anterior, a Equação 40 terá que ser integrada em função do tempo, porém teremos que considerar a parcela da respiração na equação.

Após o processo descrito no mesmo anexo (Anexo III – Integração, secção 2 – Produto respirante), resultam as seguintes equações, conforme se considere produção de CO₂ ou consumo de O₂, respectivamente:

$$p_{CO_2,int} = -\frac{e^{-\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,ext} - p_{CO_2,MAP}) + (W \times r_{CO_2}) \right] - (W \times r_{CO_2})}{\frac{P_{CO_2} \times A}{x}} + p_{CO_2,ext} \quad \text{Equação 43}$$

$$p_{O_2,int} = -\frac{e^{-\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,ext} - p_{O_2,MAP}) - (W \times r_{O_2}) \right] + (W \times r_{O_2})}{\frac{P_{O_2} \times A}{x}} + p_{O_2,ext} \quad \text{Equação 44}$$

Para além dos pressupostos já identificados anteriormente, considerou-se na integração que a temperatura e concentrações de O₂ e CO₂ no exterior da embalagem, são constantes, assim como a taxa respiratória de O₂ e CO₂.

2.1.6. Análise de sensibilidade do modelo

Na aplicação de equações modelo, torna-se importante saber de que forma os valores tomados pelos parâmetros podem influenciar o resultado final.

Um dos métodos para avaliar um modelo é a análise de sensibilidade, que consiste em quantificar o efeito causado na variável resposta do modelo (Δy), após a aplicação de variações constantes nas variáveis de entrada (ΔP), ou seja, nos vários parâmetros do modelo (P). O resultado desta análise é o coeficiente SN (do inglês "Sensitivity Number").

O cálculo deste coeficiente pode ser efectuado através da equação seguinte (Thornley *et al*, 2007):

$$SN = \frac{\Delta y}{y} \times \frac{P}{\Delta P}$$

Equação 45

Quanto maior for o valor SN, maior é o efeito de variações do parâmetro P , no resultado obtido da aplicação da equação modelo.

Para este efeito irá ser calculado este coeficiente para os vários parâmetros das equações modelo para produto respirante e não-respirante, considerando variações positivas de 0,5 %.

2.2. Simulação

2.2.1. Produto não-respirante

Para a simulação do embalamento de um produto não-respirante, o produto considerado foi carne de peru, com uma massa de 0,250 kg e massa volúmica aparente de 984 kg.m^{-3} (Mannapperuma *et al*, 1989), armazenado a temperatura constante de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi usada uma cuvette com um volume interno livre de aproximadamente $0,00165 \text{ m}^3$ (este valor foi calculado a partir de uma cuvette comercial modelo B22-50 proveniente do fabricante Coopbox Hispânia, e está descrito no Anexo VI – Parâmetros da embalagem).

Foram considerados como polímeros de cobertura o PP, PVC, PET e o PVdC, vulgarmente usados no embalamento de produtos não-respirantes, e dos quais há valores conhecidos de energia de activação da permeação (ver Tabela VIII, Anexo I – Propriedades de alguns polímeros usados em EAM), sendo que os dois últimos são os que possuem menor valor de permeabilidade.

A área de cobertura considerada foi de $0,045 \text{ m}^2$ (usando o cálculo descrito no mesmo anexo mencionado anteriormente), e a espessura do filme foi de $55 \text{ }\mu\text{m}$.

Relativamente à atmosfera interna considerada, esta inicialmente foi constituída por 10 % (v/v) O_2 , 40 % (v/v) CO_2 e 50 % (v/v) N_2 , sendo esta similar à usada num dos conjuntos de dados usados para efeitos de validação (ver secção 2.3. Validação), e na gama desejada para a conservação deste tipo de produtos.

Seguidamente irão ser expostos e discutidos os gráficos resultantes da simulação (elaborados usando os dados contidos no Anexo IV – Simulação, secção 1 – Produto não-respirante), que demonstram a variação da composição da atmosfera interna da embalagem, considerando não só as condições iniciais, mas também variações nos parâmetros da

Equação 41, que a seguir se enumeram:

- Área de permeação (A): -25 %, inicial, +25 %, +50 % (Figura 4 e Figura 5);
- Espessura do polímero (x): -50 %, inicial, +50 %, +100 % (Figura 6 e Figura 7);
- Volume interno livre (V_g): -25 %, inicial, +25 %, +50 % (Figura 8 e Figura 9);
- Temperatura (T): $1 \text{ }^\circ\text{C}$, inicial, $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 10 e Figura 11);
- Pressão parcial inicial do permeante ($P_{x,\text{MAP}}$): -50 %, inicial, +50 %, +100 % (Figura 12 e Figura 13).

2.2.1.1. Simulação com variação da área de permeação

Para polímeros mais permeáveis (PP e PVC), é notório o efeito potenciador do fenómeno de permeação que o aumento da área de permeação provoca, conforme se pode verificar na Figura 4.

De acordo com o gradiente de concentrações entre a atmosfera interior e exterior à embalagem, a diminuição da área superficial leva a que seja necessário mais tempo para que haja uma redução do valor da concentração interna de CO₂ ou aumento de O₂, até ao de equilíbrio com a atmosfera externa.

É previsível que este efeito seja tão mais notório quanto maior for a diferença entre as concentrações internas iniciais e externas de cada gás em questão.

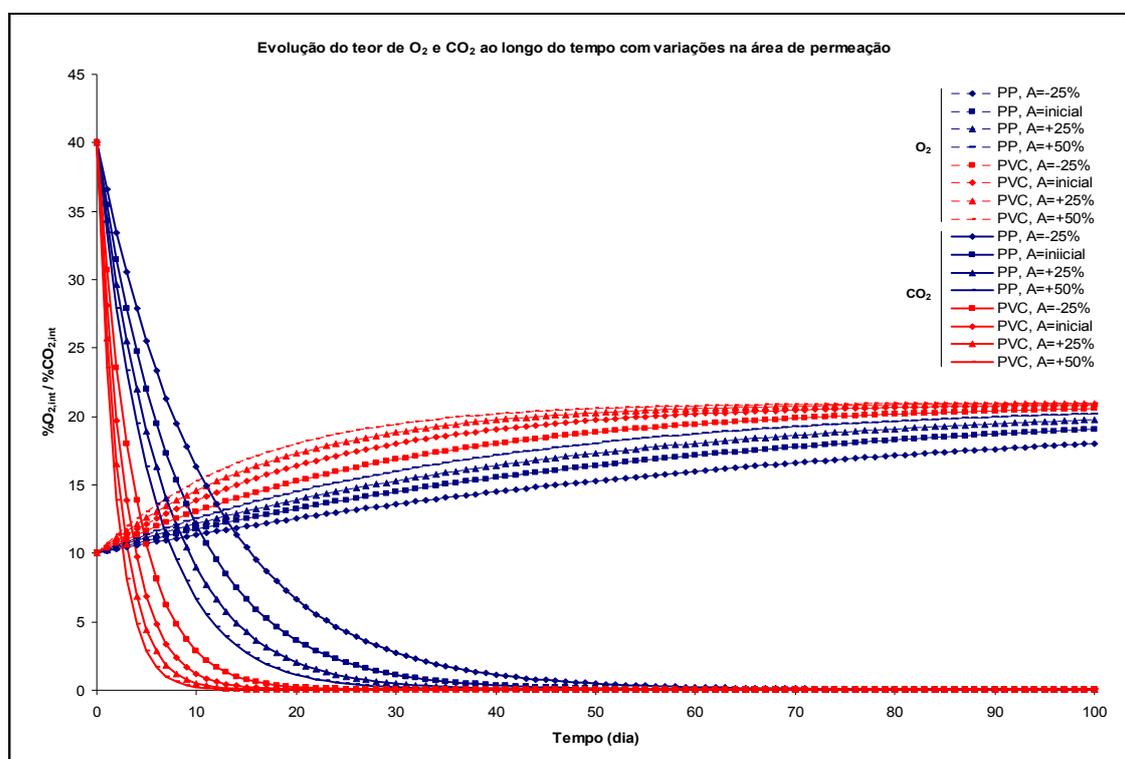


Figura 4 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na área de permeação.

Sendo o PVC mais permeável que o PP, com um aumento de +50% na área, a simulação estima que a concentração interna de CO₂ atinja um valor muito próximo do equilíbrio com a externa após 20 dias aproximadamente, enquanto que para o O₂ isto ocorre após 90 dias.

Claramente este tipo de filmes, sendo mais permeáveis e nas condições estudadas, não são apropriados para manter atmosferas iniciais como seria o desejado, e por isso não devem ser usados para embalar produtos não-respirantes.

Conforme se pode observar na Figura 5, na simulação considerando polímeros com permeabilidade mais reduzida (PET e PVdC), observa-se o mesmo comportamento sem que, no entanto, se atinja o estado de equilíbrio com a atmosfera exterior, no período de tempo da simulação (100 dias).

Para um aumento de +50% na área da película de PET, ocorreu uma variação de O_2 de 10% inicial até cerca de 10,4% ao fim de 100 dias, enquanto que no CO_2 a variação foi bem mais acentuada variando de 40% inicial até aproximadamente 28% ao fim de 100 dias.

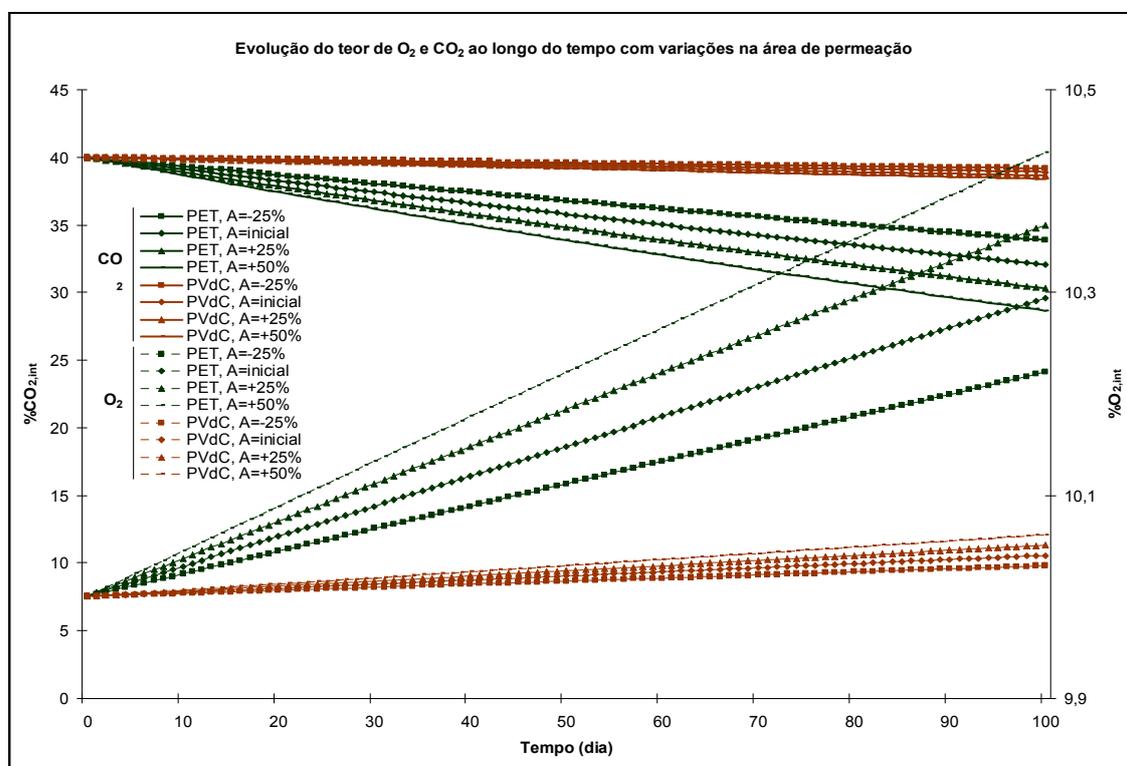


Figura 5 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na área de permeação.

2.2.1.2. Simulação com variação na espessura do polímero

O aumento da espessura do polímero restringe o fenômeno de permeação, como se pode verificar nas figuras seguintes (Figura 6 e Figura 7). Sendo assim, este incremento leva a que seja necessário mais tempo para que a concentração interna dos componentes da atmosfera atinjam valores idênticos à atmosfera exterior.

Como seria de esperar este efeito é mais evidente para os polímeros PP e PVC (Figura 6), sendo estes mais permeáveis, em que no período de tempo considerado pode-se verificar que as concentrações internas para o O_2 e CO_2 , igualam as da atmosfera exterior.

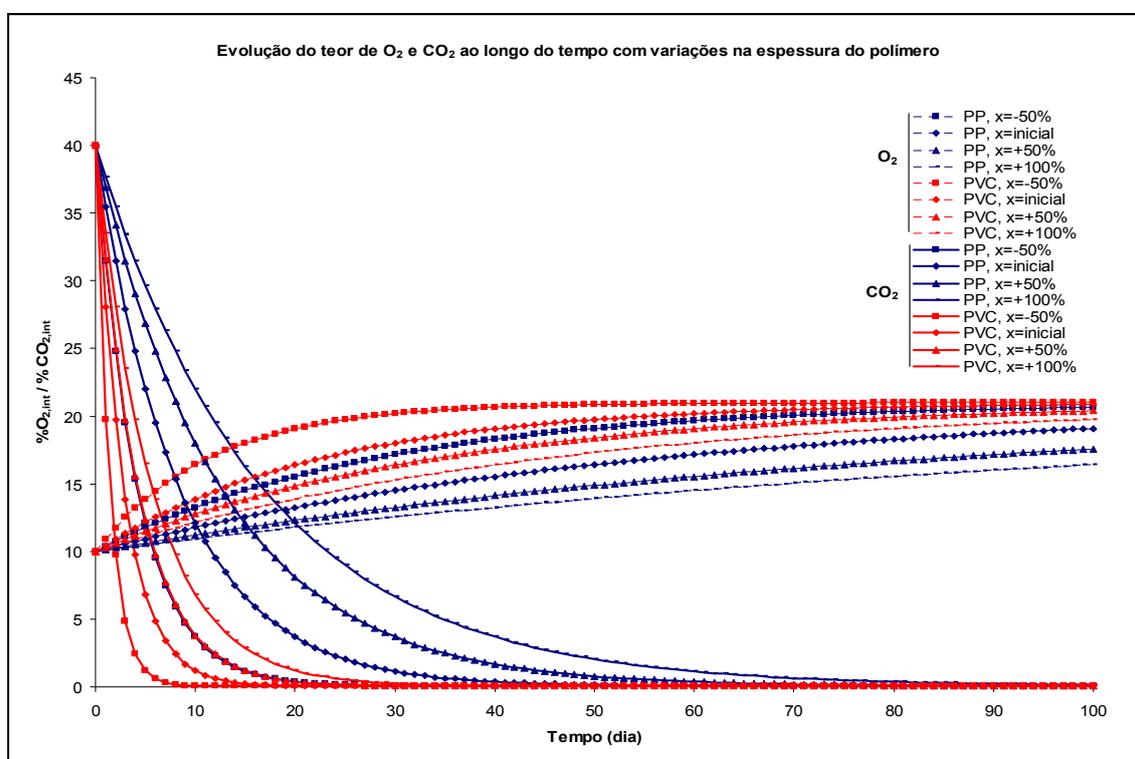


Figura 6- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na espessura do polímero.

No caso do PVC com uma redução de -50 % na espessura verifica-se para o CO_2 uma condição próxima do equilíbrio após 55 dias aproximadamente, enquanto que para o O_2 isto ocorre após 85 dias.

À semelhança da simulação anterior, os efeitos da variação deste parâmetro são relativamente menos significativos quando estamos perante polímeros menos permeáveis como o PET e o PVdC (Figura 7).

No intervalo de tempo considerado (100 dias), não se observa um estado de equilíbrio entre a atmosfera interna e externa à embalagem, verificando-se para uma redução de -50% na espessura do filme, uma variação de O₂ de 10 % inicial até cerca de 10.6 % para o caso do PET e relativamente ao CO₂ de 40 % inicial até aproximadamente 25 %. Considerando o PVdC as variações ao fim de 100 dias são relativamente menores.

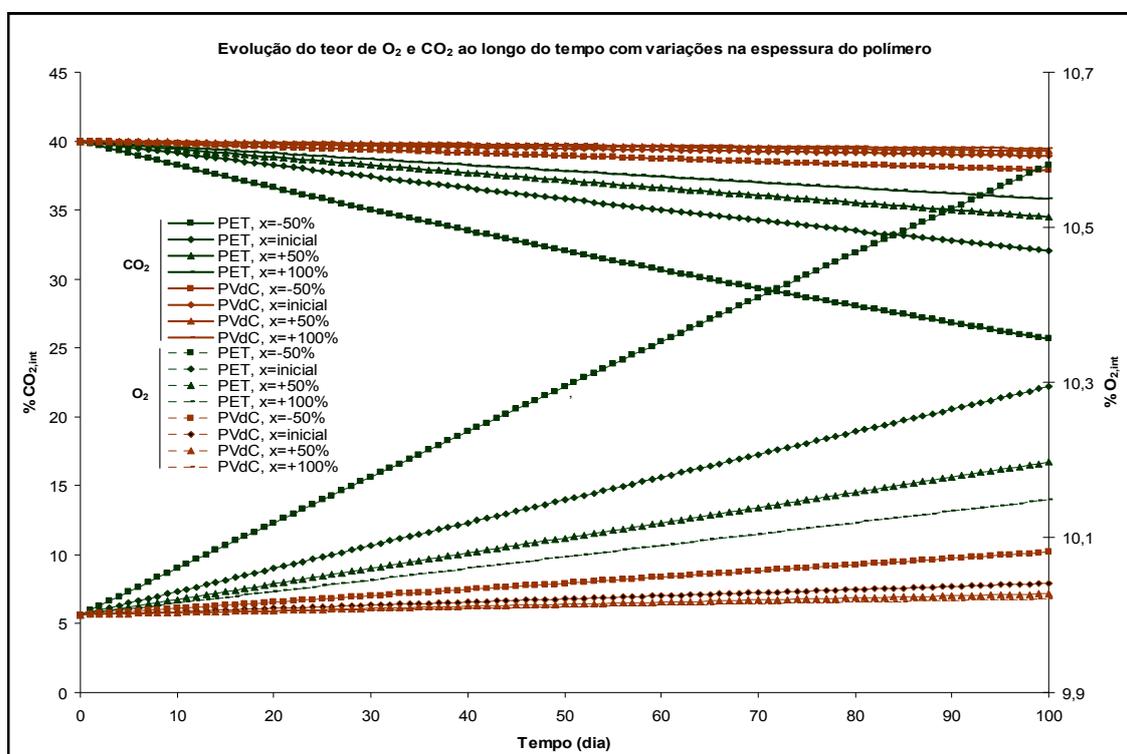


Figura 7- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na espessura do polímero.

2.2.1.3. Simulação com variação no volume interno livre

A variação positiva deste parâmetro tem como efeito o decréscimo das alterações nas concentrações internas de O_2 e CO_2 , como se pode observar na Figura 8, para os polímeros PP e PVC, e na Figura 9, para os polímeros PET e PVdC.

Contudo isto ocorre, não devido a alterações no fenómeno de transferência de massa, mas sim devido ao aumento do volume interno da embalagem e por conseguinte da quantidade do componente em questão, dado que se mantêm os valores de concentrações na atmosfera inicial. Tendo em conta que o gradiente de concentrações entre a atmosfera interna e externa permanece inalterado, o ritmo a que a permeação de gases ocorre é idêntico, porém é necessário mais tempo para que se atinja uma determinada concentração interna de O_2 ou CO_2 , pois o volume total é superior e estas variações não são tão acentuadas.

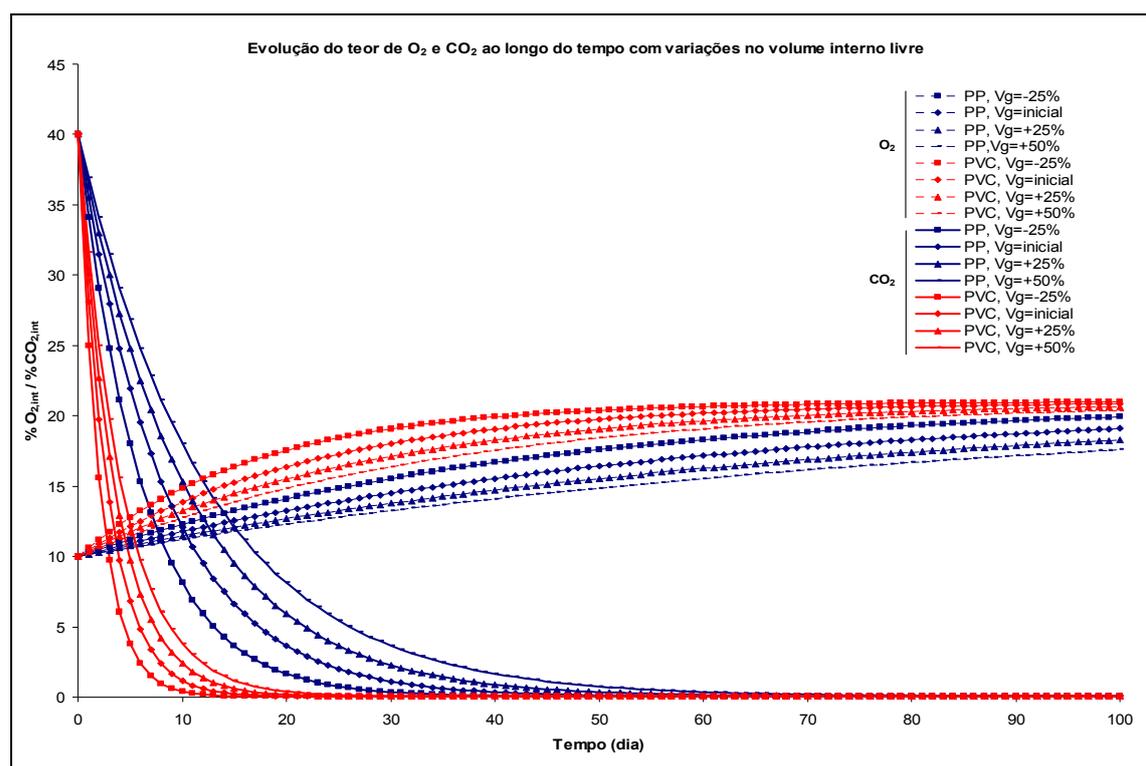


Figura 8 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações no volume interno livre.

Analogamente, a redução do volume interno livre leva a que a variação da concentração do permeante seja mais acentuada face às condições iniciais.

Verifica-se um estado próximo do equilíbrio, para o PVC com redução de 25 % no volume interno livre, após aproximadamente 50 dias para o CO₂ e 95 dias relativamente ao O₂.

Os resultados da simulação expostos na Figura 9 permitem observar que para polímeros com permeabilidades mais reduzidas, há uma relação face a este parâmetro similar, mas de menor magnitude, sendo que ao fim de 100 dias, considerando o polímero PET, há uma variação de O₂ de cerca de 10 % inicialmente para aproximadamente 10,4 %, enquanto que no caso do CO₂ esta variou de 40 % para cerca de 30 % no final deste período de tempo.

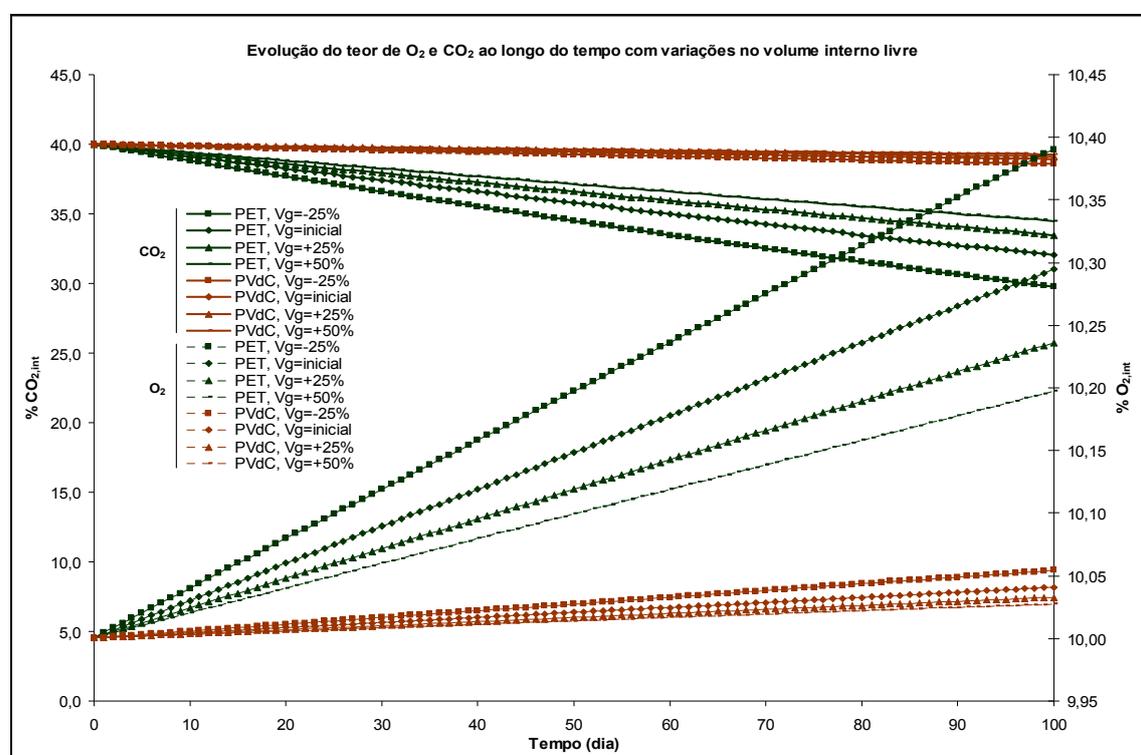


Figura 9 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações no volume interno livre.

2.2.1.4. Simulação com variação na temperatura

Como seria de esperar, o aumento da temperatura intensifica os fenômenos de transferência de gases através dos polímeros aplicados, em particular os mais permeáveis, como se pode apurar pela análise da Figura 10 e Figura 11.

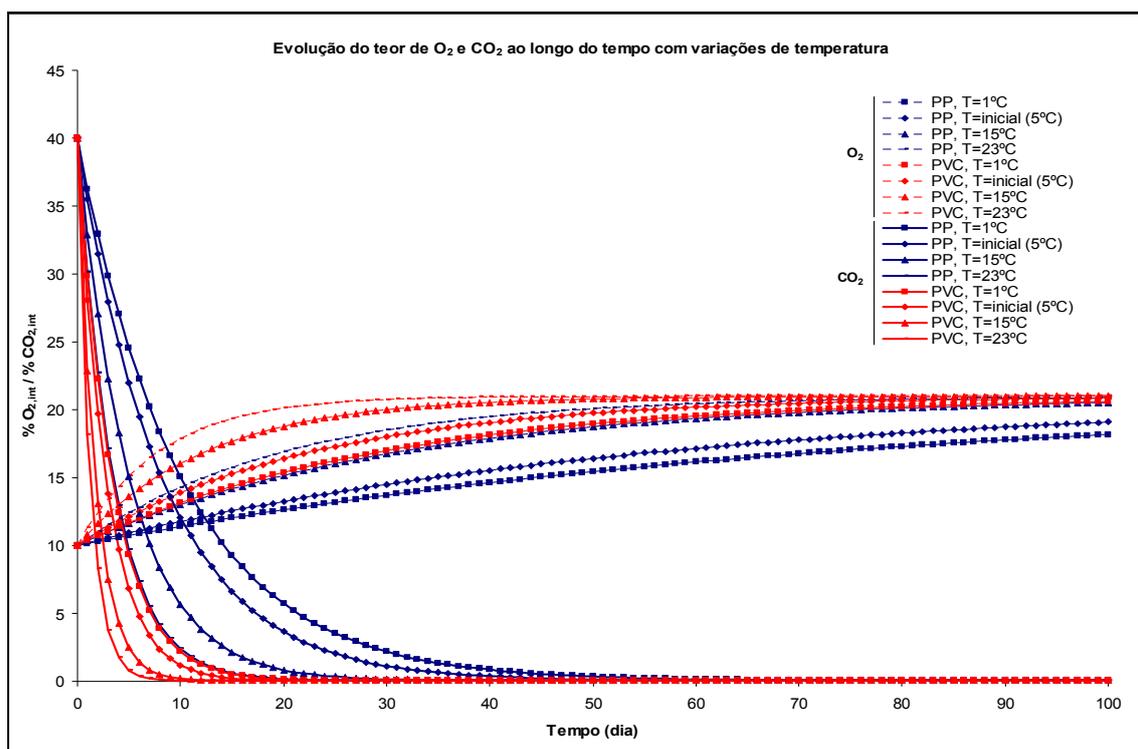


Figura 10 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na temperatura.

À temperatura mais elevada considerada (23 °C), para o PVC obtém-se um estado próximo do equilíbrio após aproximadamente 20 dias para o CO₂, e 55 dias relativamente ao O₂.

Relativamente aos polímeros menos permeáveis, no período de tempo considerado a maior variação ocorreu para o polímero PET, no qual houve uma variação de 10 % a 11,2 % para o O₂ e de 40 % a cerca de 20 % relativamente ao CO₂.

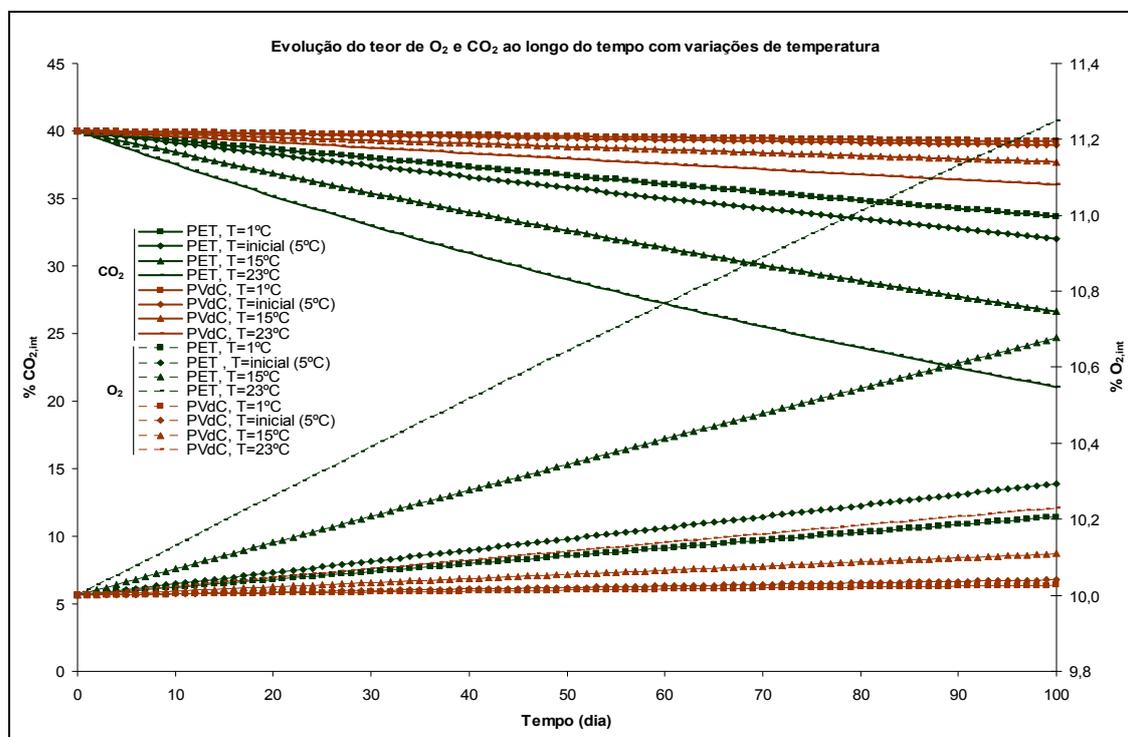


Figura 11 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na temperatura.

2.2.1.5. Simulação com variação da pressão parcial inicial do permeante

Pela análise da Figura 12 e da Figura 13, pode-se constatar que o aumento da pressão parcial inicial do permeante, acentua a taxa de permeação pois o gradiente de concentrações entre a atmosfera interna e a externa aumenta no caso do CO_2 , e contrariamente, há uma diminuição do gradiente de concentrações assim como do fenómeno de permeação, relativamente ao O_2 .

Convém salientar que, apesar do aumento da taxa de permeação resultante de variações positivas de pressão parcial inicial, é necessário mais tempo para que se atinja uma determinada concentração de permeante no interior da embalagem face à condição inicial, no caso do CO_2 , observando-se o oposto no caso do O_2 .

À semelhança dos restantes parâmetros estudados, este efeito é tão mais acentuado quanto mais permeável for o polímero em questão.

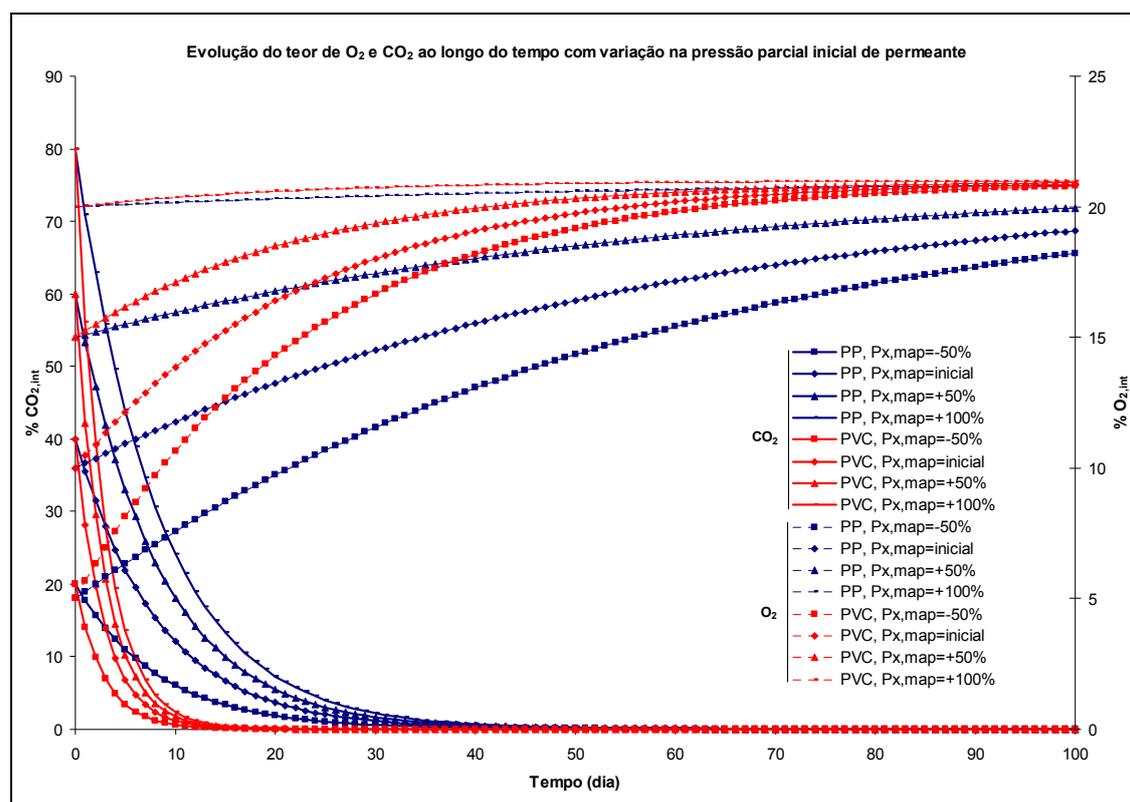


Figura 12 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PP e PVC, com variações na pressão parcial inicial de permeante.

Considerando os polímeros menos permeáveis, observa-se que no caso do PET, com um aumento de +100 % no parâmetro, há uma variação de 80 % para 65 % no caso do CO₂, enquanto que relativamente ao O₂, há uma variação diminuta. Por outro lado com uma redução de -50 % no parâmetro, a variação para o mesmo polímero vai de 20 % para cerca de 16 % no caso do CO₂ e de 5 % para aproximadamente 5,5 % relativamente ao O₂.

Mais uma vez, é notório o efeito que o valor do gradiente de concentrações tem na evolução mais ou menos acentuada, das concentrações ao longo do tempo considerado para a simulação.

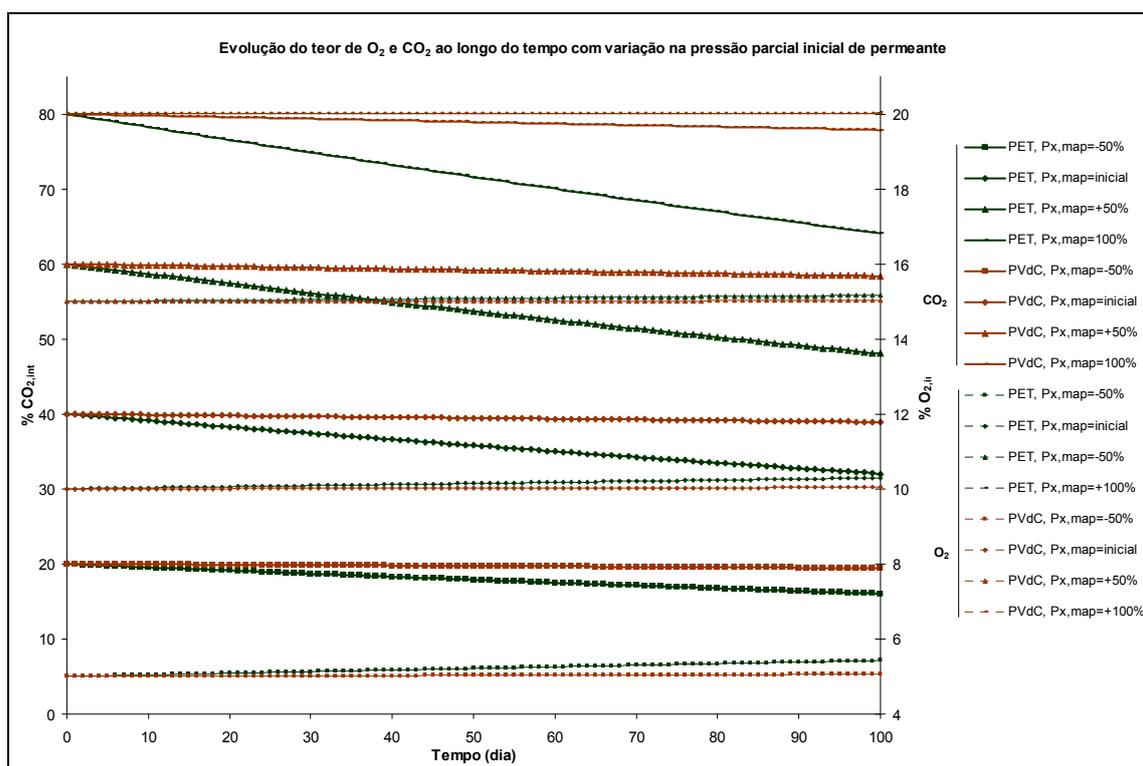


Figura 13 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto não-respirante, usando PET e PVdC, com variações na pressão parcial inicial de permeante.

2.2.1.6. Análise de sensibilidade

Para esta avaliação, considerou-se um embalamento de 0,436 kg de carne de peru (valor similar ao usado na validação), usando as mesmas condições de armazenagem e massa volúmica aparente usadas na simulação anterior.

Aplicou-se uma cuvete idêntica e como polímero de cobertura considerou-se o PP, com uma área de cobertura e espessuras similares.

A composição da atmosfera interna inicial escolhida, foi de 10 % O₂, 40 % CO₂ e 50 % N₂ (por balanço), à semelhança do considerado na simulação.

Na Figura 14 encontram-se expostos os valores SN obtidos para os parâmetros P_x, A, x, V_g, T e p_{x,MAP}, usando os dados em anexo (ver Anexo V – Análise de sensibilidade das equações modelo, Tabela IX), que foram obtidos pela aplicação da Equação 41 considerando como valor de tempo 5 dias.

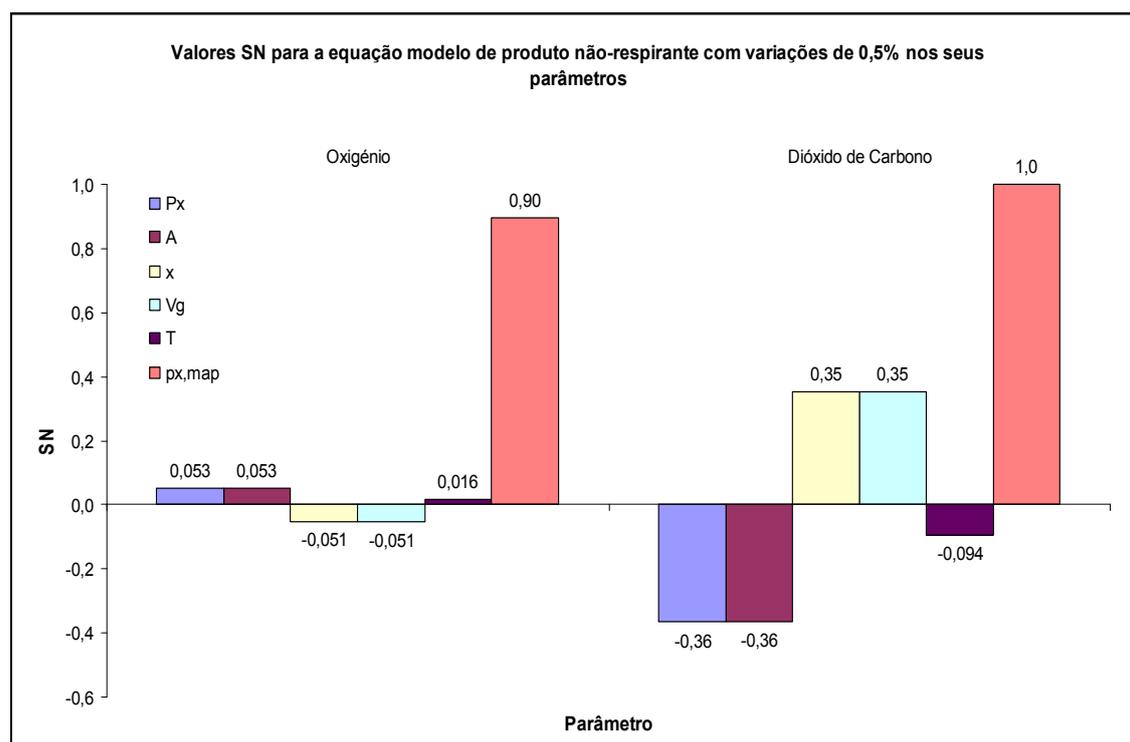


Figura 14 - Valores SN calculados com a aplicação da Equação 41 para produto não-respirante.

Observando a Figura 14 verifica-se que com as condições aplicadas o parâmetro mais significativo é a concentração inicial do permeante, seguido dos parâmetros permeabilidade e área de permeação, espessura do polímero e volume interno livre, sendo o parâmetro temperatura o que possui um efeito menos expressivo.

O efeito do parâmetro permeabilidade é mais significativo no caso do CO₂, sendo que a permeabilidade no PP é mais elevada do que no caso do O₂ (cerca de 5 vezes superior), e o gradiente de concentrações entre a atmosfera interna e exterior é também bastante superior (10 % versus 21,0 % para o O₂ em comparação com 40 % versus 0,0039 % para o CO₂).

Portanto será a diferença de ordem de grandeza que, ao aplicar o rácio entre o valor da variável resposta com o acréscimo de 0,5 % no parâmetro e o valor original, dá um valor superior no caso do CO₂ em detrimento do O₂. Consequentemente o valor SN derivado da aplicação da Equação 45 resulta superior no caso do CO₂.

O mesmo raciocínio aplica-se para os valores obtidos para os parâmetros referentes à espessura do polímero, área de permeação, temperatura e volume interno livre.

Salienta-se que o parâmetro volume livre tem um efeito de redução do impacto da permeação que ocorre para o interior da embalagem relativamente ao O₂, pois a mesma quantidade é permeada no período de tempo considerado. Porém ao adicionar a margem de 0,5 % estamos a aumentar o volume onde esta é inserida, enquanto que no caso do CO₂, dado que este é permeado para a atmosfera exterior, o facto de se aumentar o volume interno, implica que desde o momento inicial, há maior quantidade de componente a permear, sendo portanto o efeito positivo.

No que toca ao parâmetro $p_{x,MAP}$, que representa a pressão parcial inicial do permeante na atmosfera interna da embalagem, observa-se um valor SN mais elevado que os restantes em ambos os casos, embora ligeiramente superior no caso do CO₂ derivado do valor sobre o qual se vai aplicar o acréscimo de 0,5 % ser superior face ao O₂ (40 % CO₂ face a 10 % para o O₂), não desprezando também a diferença de permeabilidade do polímero para ambos os gases.

2.2.2. Produto respirante

Para proceder à simulação de um embalamento aplicado a um produto respirante, considerou-se um acondicionamento de 0,150 kg de couve repolho, utilizando o mesmo tipo de cuvete indicado anteriormente (ver Anexo VI – Parâmetros da embalagem), a uma temperatura inicial de 5 °C.

Consideraram-se como polímeros de cobertura o LDPE, PVC, PET, e o PVdC, com uma espessura inicial de 65 µm.

O volume útil da cuvete, assim como a área de cobertura do polímero são similares (ver Anexo VI – Parâmetros da embalagem). Relativamente à estimativa do volume ocupado pelo produto, considerou-se uma massa volúmica aparente de 449 kg.m⁻³ (Boukouvalas *et al*, 2006).

A taxa respiratória assumida foi de 5,72 ml O₂.kg⁻¹.h⁻¹, para couve repolho minimamente processada (cortada), submetida a uma temperatura de 5 °C e sendo a composição atmosférica inicial similar à normal (21 % O₂, 0,039 % CO₂ e 78,96 % N₂ (por balanço)).

Este valor foi obtido indirectamente através da taxa respiratória de 6,15 ml CO₂.kg⁻¹.h⁻¹ (Prange, 2004), do qual se pode deduzir, através da aplicação da Equação 19 que permite calcular o quociente respiratório (RQ), o valor da taxa respiratória para o O₂.

Dado que não foi possível recolher na mesma fonte bibliográfica valores de quociente respiratório, considerou-se então um valor constante de RQ igual a 0,93 referente a couve-galega (*Brassica oleracea var. acephala*), descrito em fonte bibliográfica (Fonseca *et al*, 2002).

Na Tabela VII encontram-se as taxas respiratórias consideradas para as temperaturas aplicadas na simulação, considerando os valores de r_{CO_2} obtidos em bibliografia (Prange, 2004), e de r_{O_2} deduzidos pela aplicação da Equação 19.

Tabela VII - Taxas respiratórias consideradas para as temperaturas aplicadas na simulação do embalamento de couve repolho.

Temperatura (°C)	Taxa respiratória (mL kg ⁻¹ .h ⁻¹)	
	CO ₂	O ₂
0	3	2.79
5	6.15	5.72
15	10.81	10.05
25	28	26.04

Não irá ser efectuada a simulação com variações na pressão parcial inicial do permeante, dado não terem sido encontrados em fonte bibliográfica, valores de taxas respiratórias para o produto em questão com composições atmosféricas diferentes.

Irão ser expostos e discutidos os gráficos resultantes da simulação (elaborados usando os dados contidos no Anexo IV – Simulação, secção 2 – Produto respirante), que demonstram a variação da composição da atmosfera interna da embalagem, considerando não só as condições iniciais, mas também variações nos parâmetros da Equação 43 e da Equação 44, que a seguir de expõem:

- Área de permeação (A): -25 %, inicial, +25 %, +50 %;
- Espessura do polímero (x): -50 %, inicial, +50 %, +100 %;
- Volume interno livre (V_g): -25 %, inicial, +25 %, +50 %;
- Temperatura (T): 0 °C, inicial, 15 °C, 25 °C;
- Massa de produto (W): -25 %, inicial, +25 %, +50 %;
- Taxa respiratória (r_x): -25 %, inicial, +25 %, +50 %;

É importante salientar que as equações modelo só são válidas para a respiração aeróbia e, sendo assim, para várias condições expostas nos gráficos da simulação para produto respirante, há valores que não estão representados para determinados valores de tempo, que correspondem a condições em que o modelo não prevê existência de O_2 na embalagem.

2.2.2.1. Simulação com variação da área de permeação

A simulação realizada com variação na área de permeação cujos resultados se encontram expostos na Figura 15 e na Figura 16, demonstra que o aumento do valor deste parâmetro permite prolongar o período em que há O_2 suficiente para permitir o processo de respiração, reduzindo também a quantidade de CO_2 acumulada ao longo do tempo.

Isto ocorre devido ao facto de haver maior quantidade de O_2 a ser permeado para o interior da embalagem e CO_2 para o exterior, com o aumento da área de troca disponível.

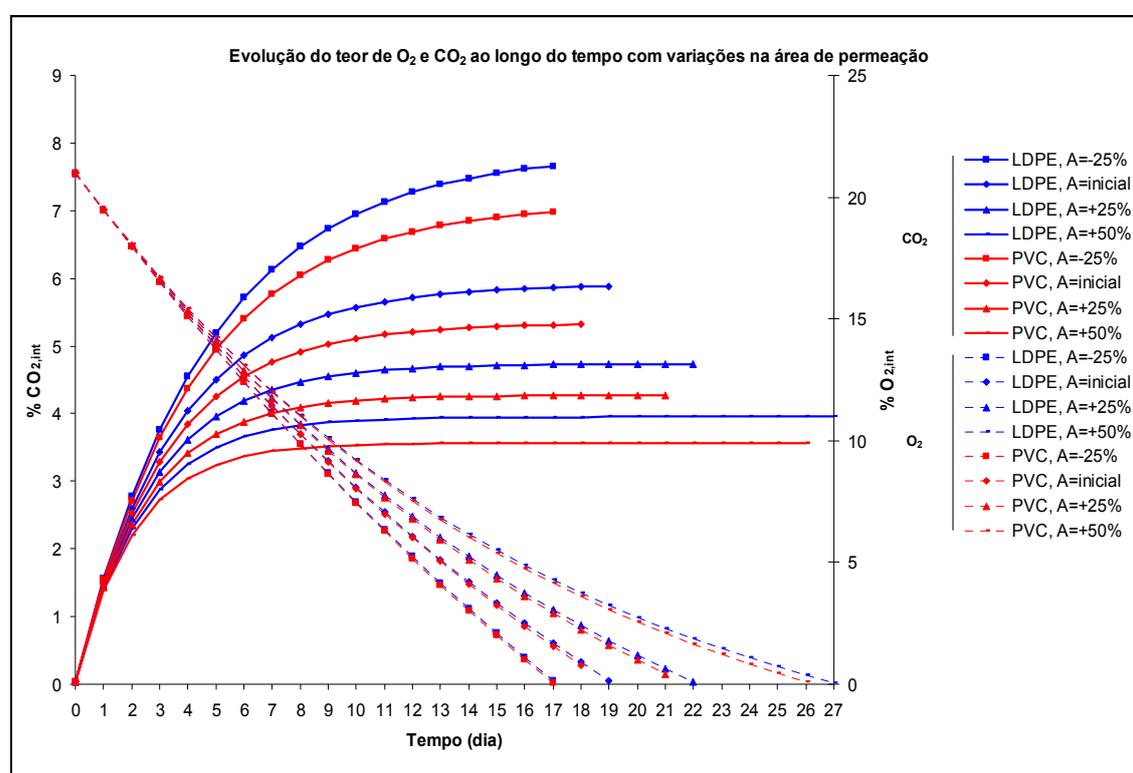


Figura 15 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na área de permeação.

Verifica-se um consumo total de O_2 para o PVC e LDPE, após aproximadamente 17 dias com uma redução de -25 % no parâmetro, 19 dias com os valores iniciais, 22 dias com o aumento de +25 % e 27 dias com o acréscimo de +50 % na área de permeação.

Este facto é mais significativo nos polímeros menos permeáveis, sendo que no caso do PET e PVdC para além dos valores para as várias condições serem muito similares, a depleção de O₂ ocorre relativamente rápido (após o 13º dia aproximadamente).

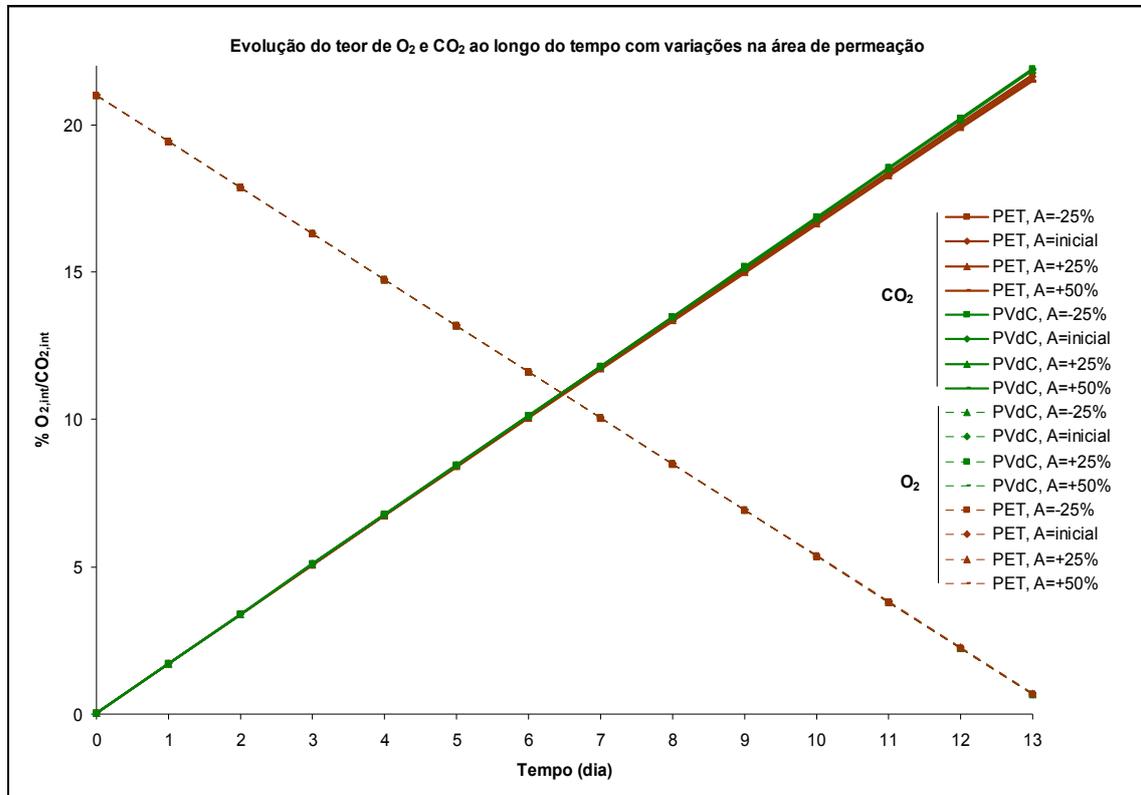


Figura 16- Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na área de permeação.

2.2.2.2. Simulação com variação na espessura do polímero

O fenómeno de permeação é reduzido com o aumento da espessura do polímero, como já foi mencionado. Tratando-se do embalamento de um produto respirante, isto leva a um consumo total de O_2 mais célere e uma acumulação de CO_2 superior, como se pode verificar pela análise da Figura 17.

A simulação prevê que com uma redução da espessura inicial do polímero (-50 %), haja uma estabilização da atmosfera interna da embalagem com valores de aproximadamente 0,9 % e 1,4 % considerando o O_2 , para o PVC e LDPE, respectivamente, e 2,6 % e 2,9 % considerando o CO_2 .

Para os restantes casos, prevêem-se condições de anaerobiose para o PVC e LDPE ao fim de aproximadamente 15, 16 e 19 dias, considerando respectivamente o aumento do parâmetro em +100 %, +50 % e 0 % (valor inicial).

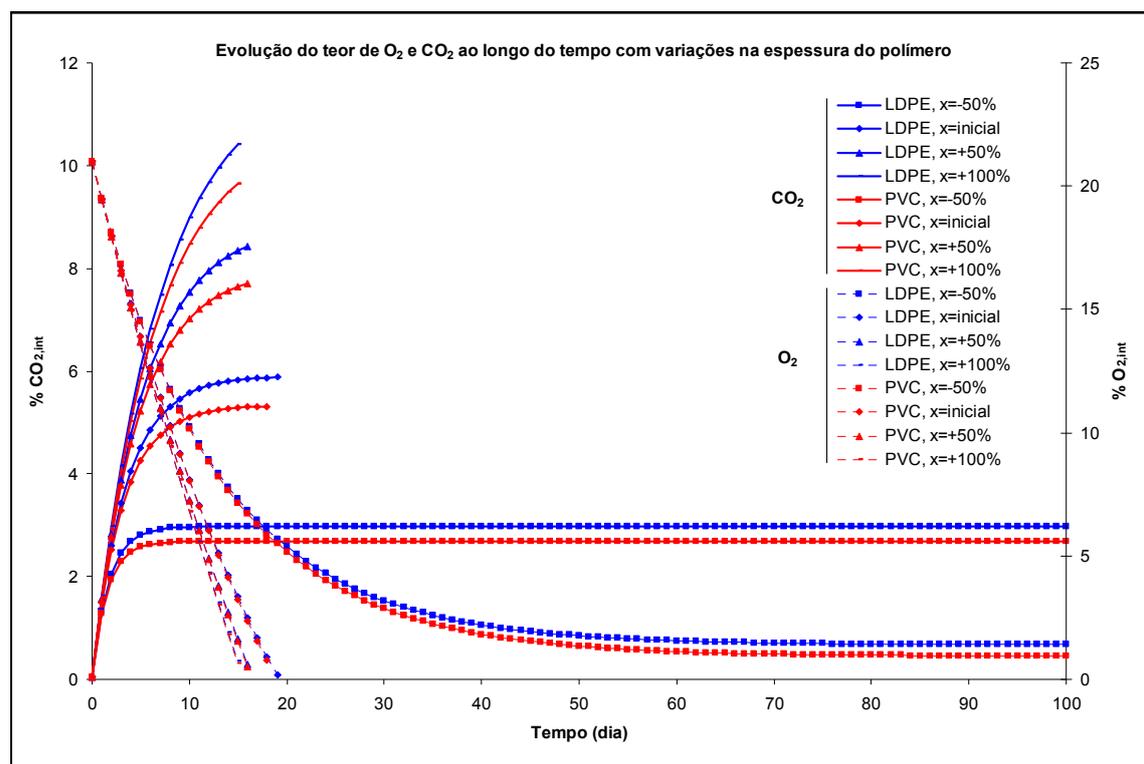


Figura 17 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na espessura do polímero.

Similarmente, a Figura 18 (referente aos polímeros menos permeáveis), evidencia um rápido aumento de CO₂ e diminuição de O₂, no qual após 13 dias verifica-se que deixa de existir O₂ disponível no interior da embalagem. Salienta-se que não se observam grandes diferenças nas variações de espessura consideradas.

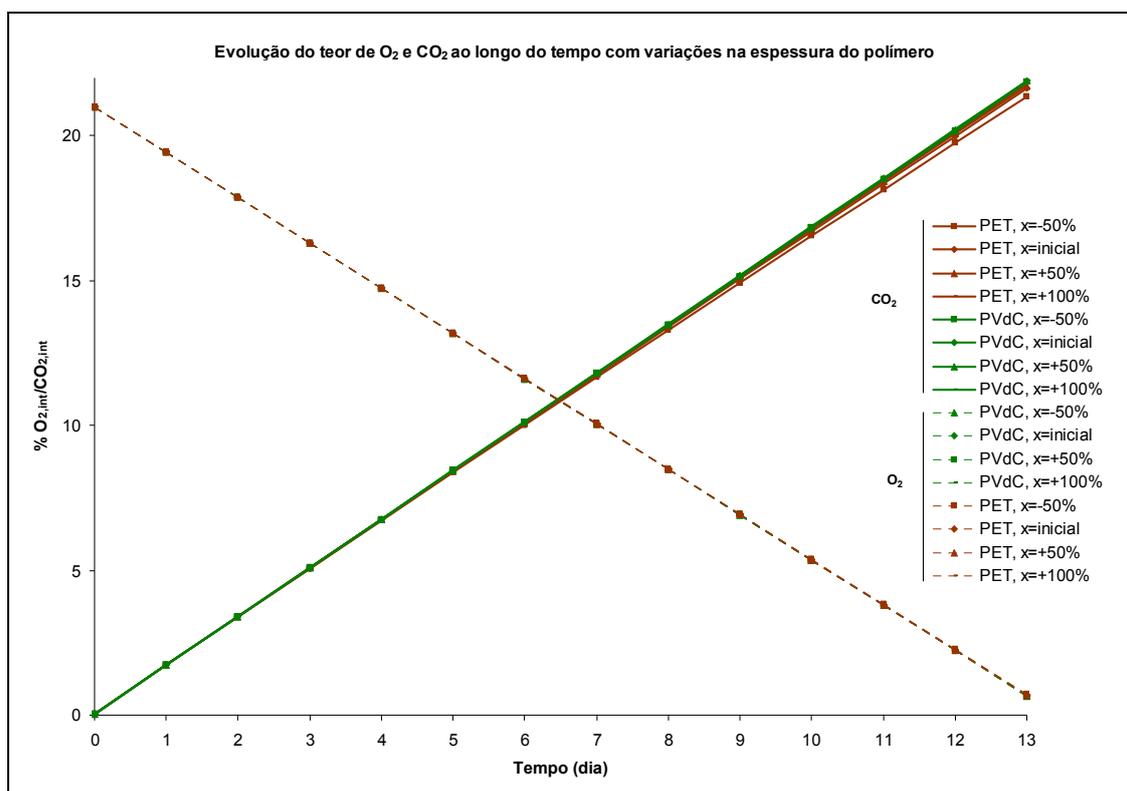


Figura 18 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na espessura do polímero.

2.2.2.3. Simulação com variação no volume interno livre

Ao aumentar o volume interno livre tem de haver um aumento inerente da quantidade de gases no interior da embalagem, e como se pode verificar através da Figura 19 e da Figura 20, consequentemente há um prolongamento do tempo necessário até ao consumo total do O_2 existente.

A simulação prevê a depleção total de O_2 para o PVC e LDPE, ao fim de aproximadamente 14, 19, 24 e 28 dias, para as variações de volume interno livre de -25 %, 0% (valor inicial), +25 % e +50 %, respectivamente.

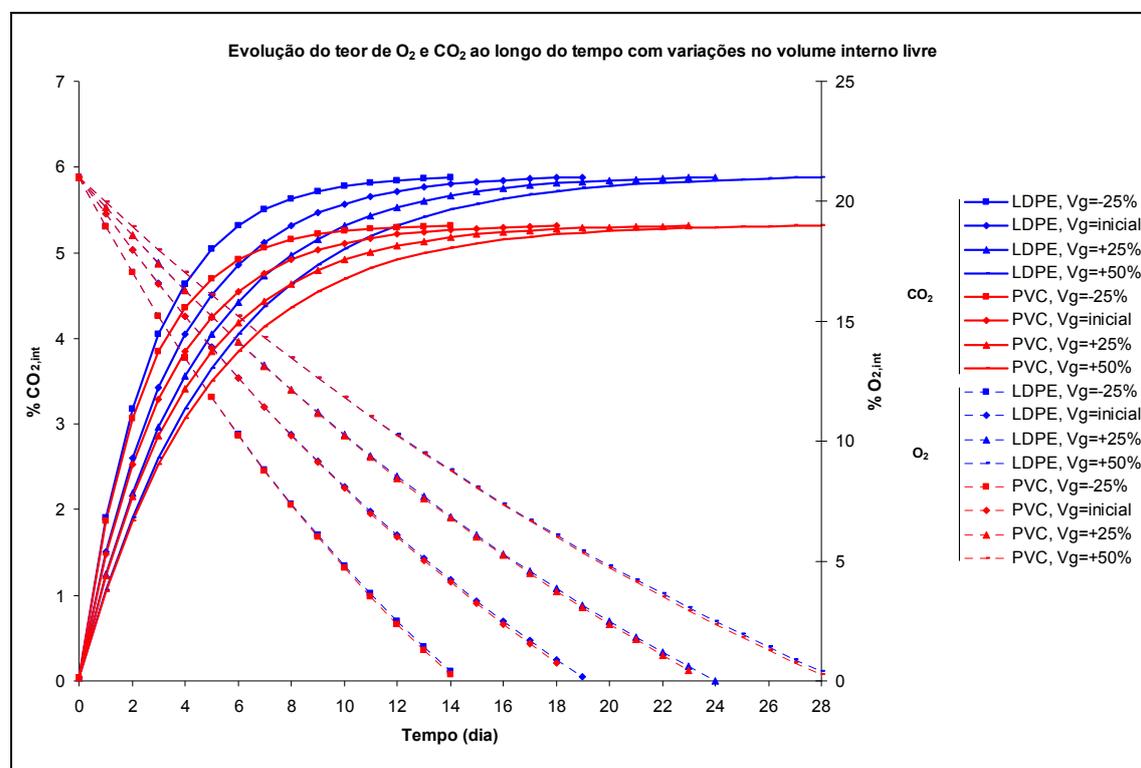


Figura 19 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações no volume interno livre.

Na simulação considerando como polímeros o PET e o PVdC, permite distinguir a variação de O_2 e CO_2 ao longo do período de tempo considerado, para as variações consideradas de volume interno livre (ver Figura 20).

Neste caso de acordo com o modelo, prevê-se um consumo total de O_2 , ao fim de 10, 13, 17 e 20 dias, para as variações do parâmetro de -25 %, 0 % (valor inicial), +25 % e +50 %, respectivamente, atingindo-se valores de CO_2 relativamente mais elevados.

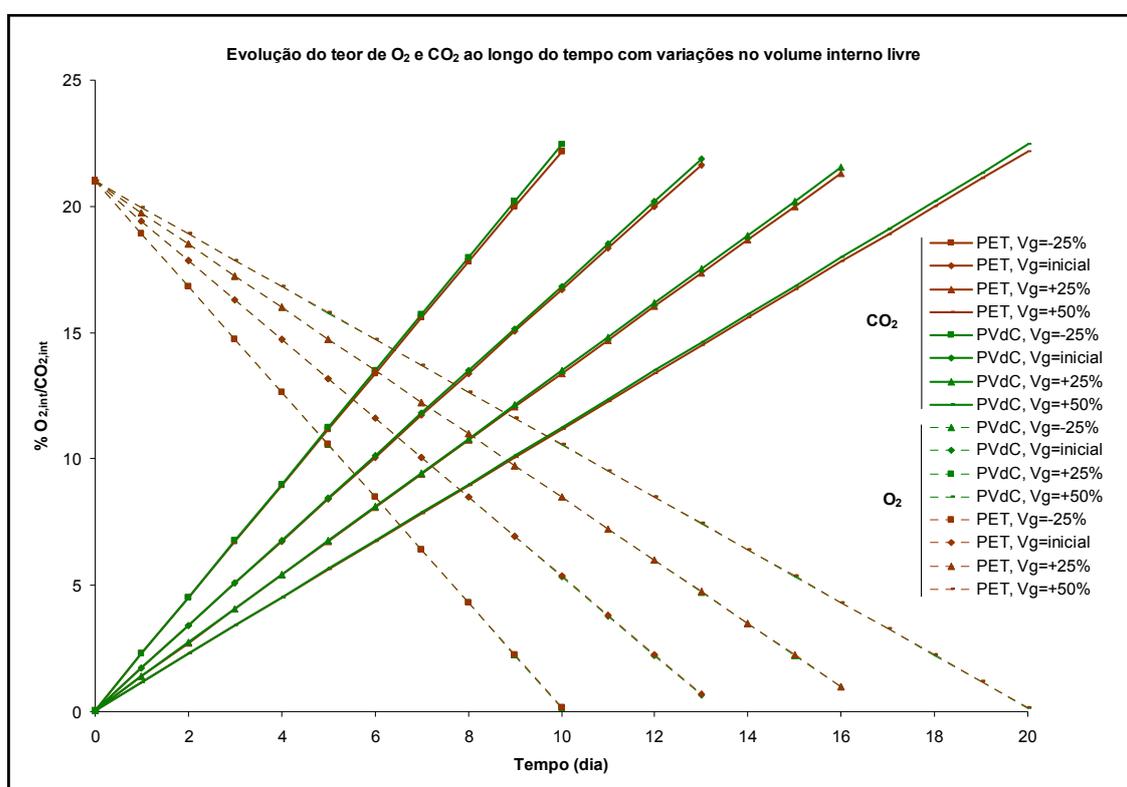


Figura 20 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações no volume interno livre.

2.2.2.3. Simulação com variação de temperatura

O aumento da temperatura amplifica não só os fenômenos de transferência por permeação como também o valor de taxa respiratória do produto, pelo que se prevê que o incremento de ambas origine condições de anaerobiose de forma mais rápida.

Pela análise da Figura 21 a simulação estima uma rápida depleção de O_2 com o aumento gradual da temperatura considerada, em particular a 25 °C em que isto ocorre ao fim de 5 dias aproximadamente.

Para as restantes temperaturas estudadas, prevê-se o esgotamento do O_2 no interior da embalagem ao fim de aproximadamente 11, 19 e 54-56 dias, para temperaturas de 15 °C, 5 °C (valor inicial) e 0 °C (utilizando os polímeros PVC e LDPE), respectivamente.

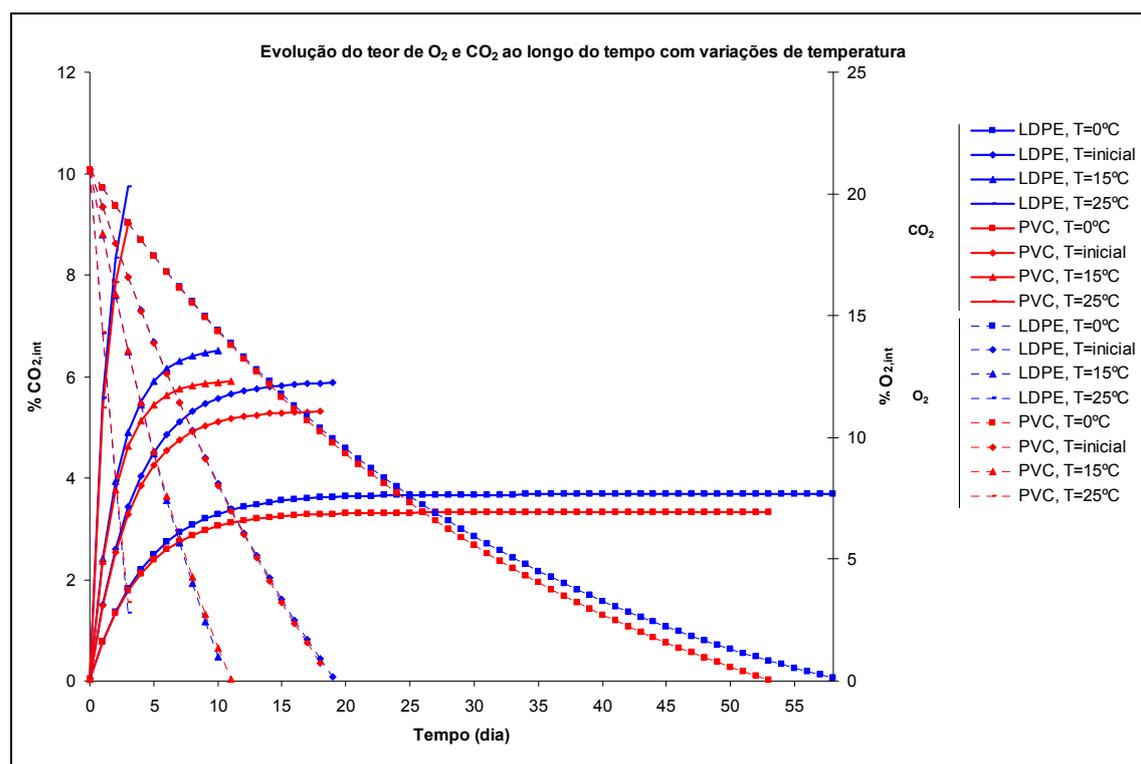


Figura 21 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações de temperatura.

Como demonstrado através da Figura 22, a simulação considerando polímeros menos permeáveis, prevê que a temperaturas mais elevadas o consumo total de O₂ ocorre no final de apenas 3 dias, 7 dias para uma temperatura de 15 °C, 13 dias considerando a temperatura inicial e 27 dias para uma temperatura de 0 °C.

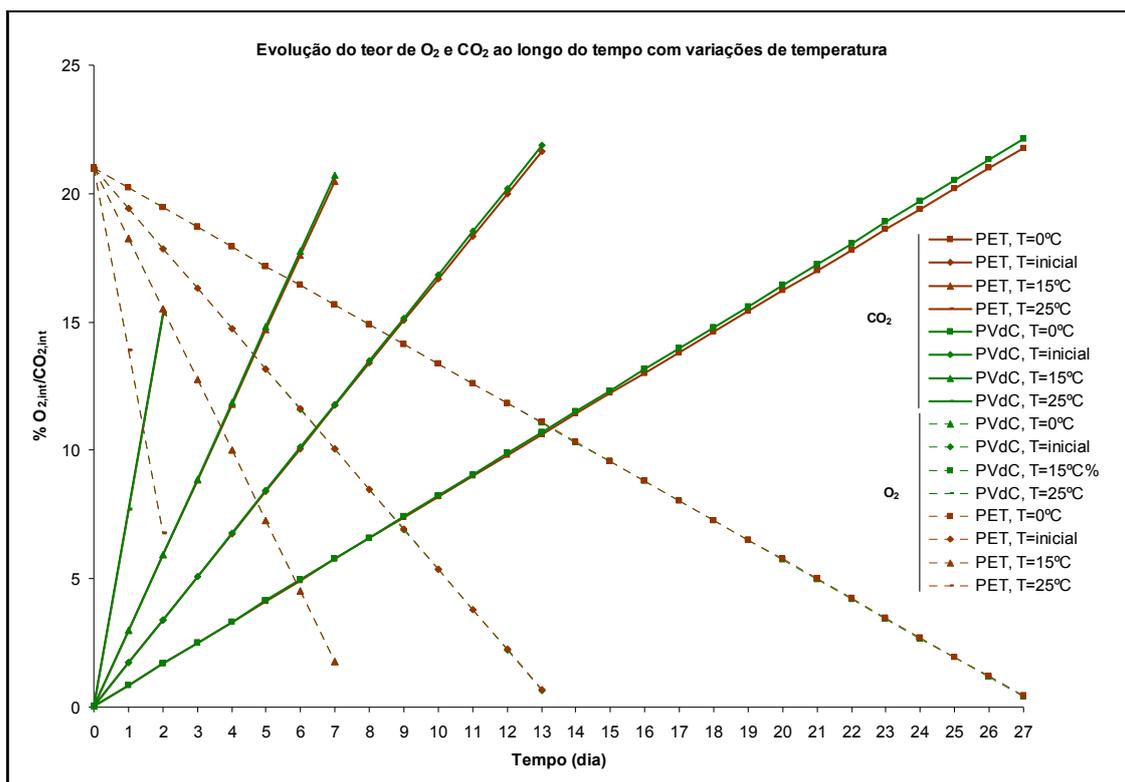


Figura 22 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações de temperatura.

2.2.2.4. Simulação com variações de quantidade de produto

O aumento de massa de produto respirante implica um aumento na respiração do produto, logo um consumo superior de O_2 , sendo assim é de prever que se atinjam condições de anaerobiose tanto mais rápido quanto maior for a quantidade do mesmo.

A simulação demonstrada através da Figura 23 confirma o esperado, em que um aumento de 50 % na massa de produto leva a um consumo total de O_2 em apenas 10 dias aproximadamente, e nos restantes casos ao fim de 13, 19 e 32 dias, considerando o aumento de +25 %, 0 % (valor inicial), e redução de -25 %, respectivamente.

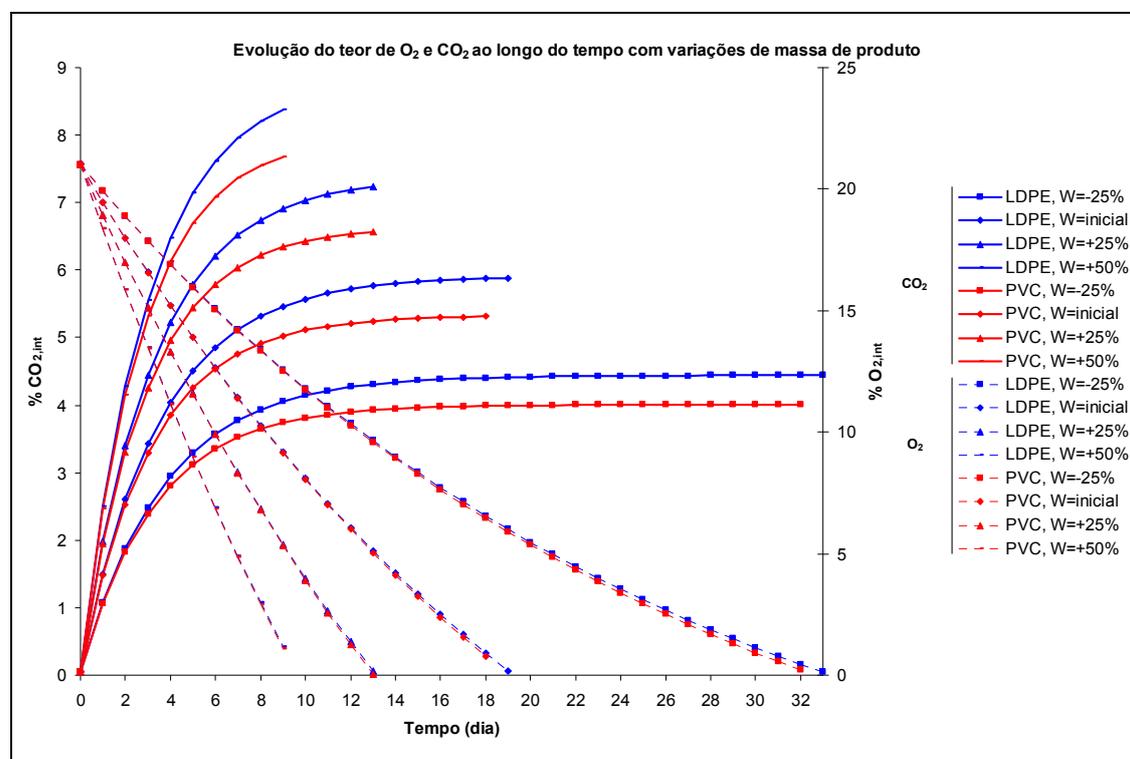


Figura 23 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações de massa de produto.

A Figura 24 expõe os resultados da simulação, considerando como polímeros o PET e o PVdC, em que se demonstram comportamentos similares aos anteriores, embora para as variações consideradas se atinjam condições de anaerobiose em apenas 8 dias aproximadamente, para o aumento de +50 % na massa de produto, e 10, 13 e 19 dias, considerando uma variação de +25 %, 0 % (valor inicial) e -25 %, respectivamente.

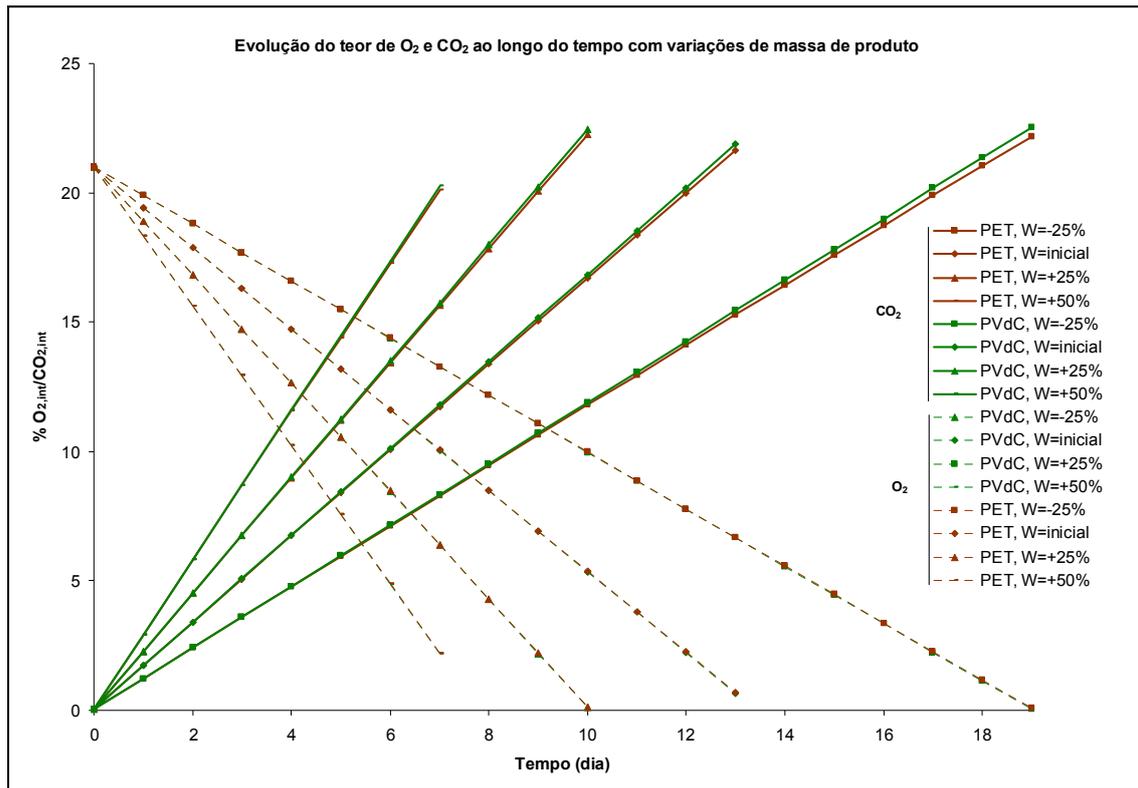


Figura 24 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações de massa de produto.

2.2.2.5. Simulação com variação da taxa respiratória

O aumento da taxa respiratória do produto irá levar a um aumento da quantidade de CO_2 acumulada no interior da embalagem, assim como a um consumo acelerado de O_2 .

Como se pode verificar através da Figura 25, para a variação de +50 % na taxa respiratória ao fim de aproximadamente 11 dias atingem-se condições de anaerobiose, sendo que nas restantes isto verifica-se após 14, 19 e 30 dias, para as variações de +25 %, 0 % (valor inicial) e -25 %, respectivamente.

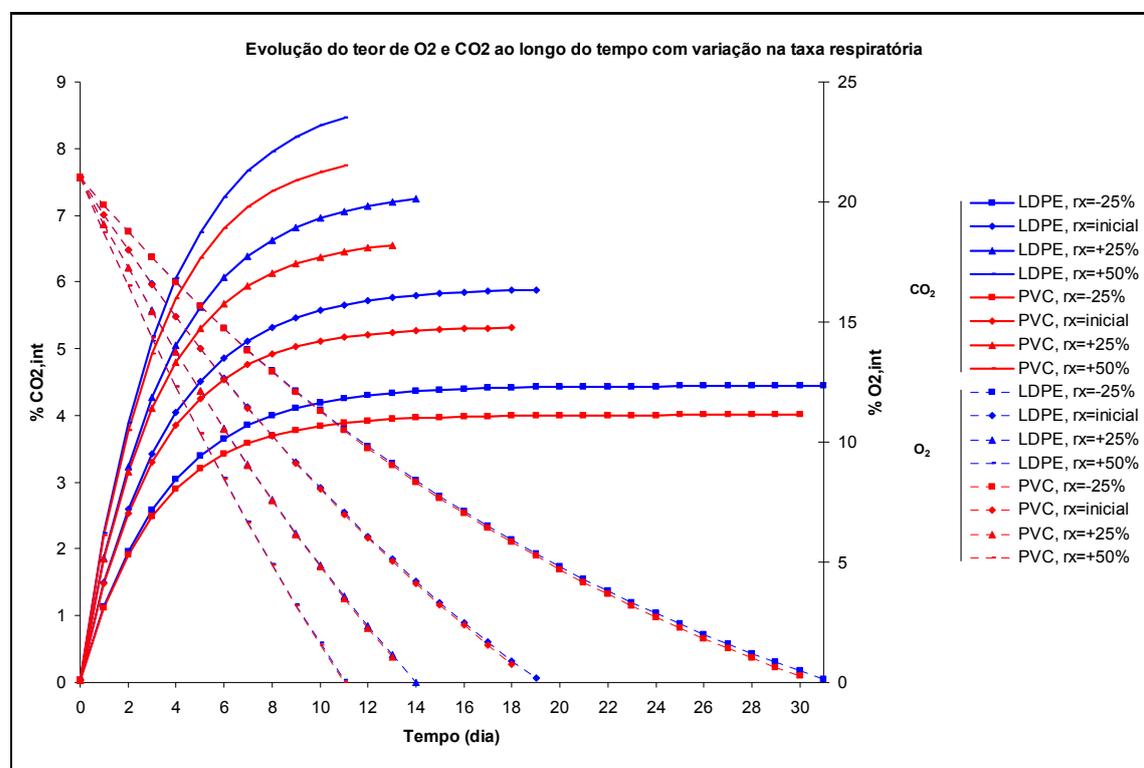


Figura 25 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando LDPE e PVC, com variações na taxa respiratória.

Relativamente aos polímeros com permeabilidade reduzida, a simulação estima que o consumo total de O₂ possa ocorrer ao fim de aproximadamente 9, 11, 13 e 17 dias, considerando um aumento de +50 %, +25 %, 0 % (valor inicial), e -25 %, na taxa respiratória considerada.

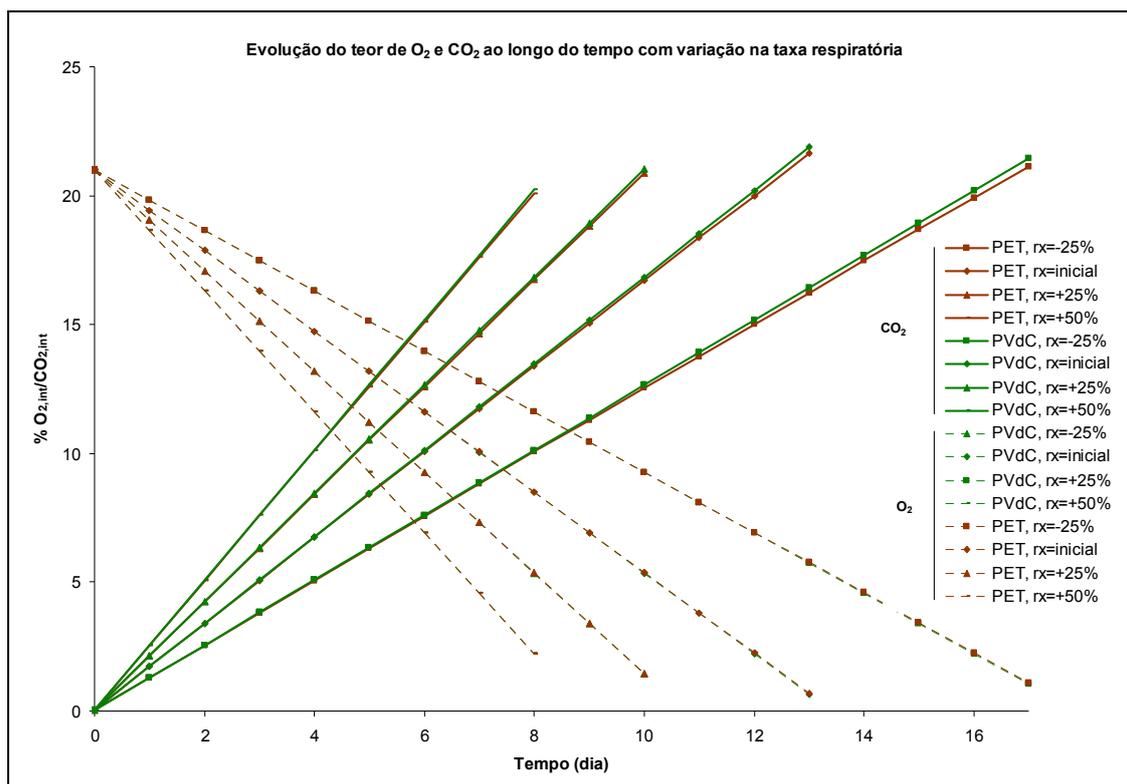


Figura 26 - Evolução da atmosfera interna na simulação para produto respirante, usando PET e PVdC, com variações na taxa respiratória.

2.2.2.6. Análise de sensibilidade

Para obter os dados necessários para o cálculo dos valores SN, considerou-se um embalamento de 0,150 kg de couve repolho, utilizando a mesma cuvete mencionada anteriormente coberta com PP de 65 μm , também a uma temperatura de 5 °C.

O volume útil da cuvete assim como a área de cobertura do polímero são idênticos, e relativamente à estimativa do volume ocupado pelo produto, considerou-se uma massa volúmica aparente de 449 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Boukouvalas *et al*, 2006).

Os valores de taxa respiratória assumidos foram similares aos aplicados na simulação (ver Tabela VII), considerando uma temperatura de 5 °C e composição atmosférica normal (21 % O_2 , 0,039 % CO_2 e 78,96 % N_2 (por balanço)).

Salienta-se que ao aplicar a variação de 0,5 % no parâmetro temperatura (T), considerou-se que a taxa respiratória se manteve inalterada, dado na fonte bibliográfica não haver forma de a estimar para 5,25 °C.

Dado que as referências bibliográficas não possuem valores de taxa respiratória para a composição atmosférica com a variação de 0,5% nos constituintes, na avaliação do parâmetro $P_{x,\text{MAP}}$, tendo em conta que o valor da variação em questão é reduzido, ir-se-á considerar que não há alteração no valor de taxa respiratória apesar da modificação da composição da atmosfera inicial.

Na figura seguinte encontram-se compilados os valores SN obtidos para os parâmetros P_x , A, x , V_g , T, $p_{x,\text{MAP}}$, W e r_x , usando os dados expostos em anexo (ver Anexo V – Análise de sensibilidade das equações modelo, Tabela X), que foram obtidos pela aplicação da Equação 43 (para obter valores relativos ao CO_2), e da Equação 44 (para os valores de O_2), considerando como valor de tempo 5 dias.

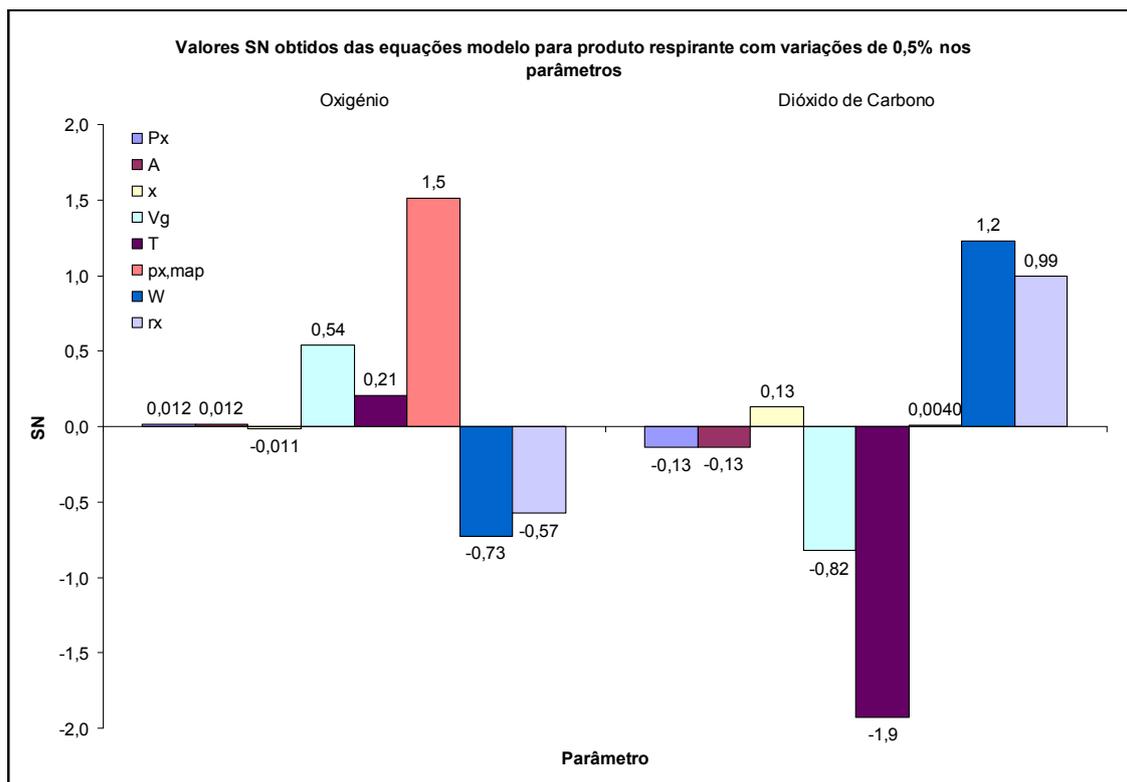


Figura 27 - Valores SN calculados com a aplicação da Equação 43 (referente a valores de CO₂), e da Equação 44 (referente a valores de O₂) para produto respirante.

Como se pode observar, com as condições aplicadas, os parâmetros cujos valores SN atingiram valores superiores, foram $p_{x,MAP}$ (que representa a pressão parcial inicial do permeante no interior da embalagem), assim como a temperatura, a massa de produto e respectiva taxa respiratória, e por último o volume interno livre.

Os parâmetros que apresentaram um impacto menor foram os relacionados com o polímero, nomeadamente a permeabilidade, área de permeação e espessura do mesmo. Isto era previsível, pois a atmosfera interna aplicada era idêntica à atmosfera exterior, sendo que não havia inicialmente um gradiente de concentrações que potenciasses os fenómenos de permeação.

Para além disso, como já foi referido anteriormente, a permeabilidade para o CO₂ é significativamente superior à do O₂, sendo de esperar uma diferença quantitativa nos parâmetros relativos à permeação, entre ambos os casos.

No que toca ao parâmetro volume livre, o resultado obtido explica-se pelo facto do fenómeno de respiração ser potenciado, dado que ao aumentar o volume interno também se disponibiliza mais O_2 inicialmente, sendo o seu efeito reduzido e positivo. Em contrapartida há maior quantidade de CO_2 libertado para a atmosfera interna e por conseguinte verifica-se um aumento temporário no gradiente de concentrações potenciando o fenómeno de permeação.

Relativamente à temperatura, apesar do facto de esta ter um efeito potenciador na respiração, neste caso este é inexistente, dado que se assumiu um valor constante de taxa respiratória. Sendo assim pode deduzir-se que o efeito positivo no caso do O_2 ocorreu devido à permeação ter sido facilitada com o aumento da temperatura, havendo maior entrada deste gás pelo gradiente de concentrações derivado da respiração, o que originou um efeito muito significativo para o CO_2 , pois o gradiente de concentrações gerado, juntamente com a diferença de permeabilidade para cada gás, potenciou uma redução na pressão parcial do CO_2 para o instante considerado.

O aumento da pressão parcial inicial de cada gás, originou valores SN elevados em particular para o O_2 , devido não só ao facto de o gradiente de concentrações potenciar a permeação embora esta ocorra mais facilmente no caso do CO_2 , mas principalmente devido ao facto de o acréscimo de 0.5% ter uma expressão numérica superior no caso do O_2 .

A massa de produto e a taxa respiratória foram parâmetros que se comprovaram terem bastante relevância no sistema. Como seria de esperar, neste modelo as características do produto respirante têm maior relevância do que as relacionadas com os fenómenos de permeação por parte do material da embalagem.

2.3. Validação

Para se efectuar a validação dos modelos deduzidos, irão ser usados dados experimentais provenientes de estudos efectuados por outros autores, tanto para produto não-respirante como para produto respirante.

2.3.1. Produto não-respirante

2.3.1.1. Carne de peru não-confeccionada

Estes dados foram retirados de um trabalho que abordou o embalamento de espetadas de peru não-confeccionadas (Carvalho, 2011).

O embalamento utilizou como base uma cuvette (fabricada por Coopbox Hispania modelo B22-50), constituída por uma combinação de EPS/HIPS/PE (Poliestireno expandido, Poliestireno de Alto Impacto e Polietileno, respectivamente), coberta por um polímero alta barreira, o OPEX 55 AB, que resulta de uma combinação de PA/EVOH (HB)/PE (Poliamida, Alcool Etileno-Vinil alta barreira e Polietileno, respectivamente).

Os parâmetros físicos para esta embalagem foram determinados seguindo a metodologia exposta em anexo (ver Anexo VI – Parâmetros da embalagem), sendo que o volume interno útil e a área de cobertura da película OPEX 55 AB, são aproximadamente 0,00165 m³ e 0,045 m², respectivamente. No mesmo anexo encontram-se os valores de permeabilidade para o polímero de cobertura.

De modo a determinar o volume ocupado pelo produto, considerou-se uma massa volúmica aparente de 984 kg.m⁻³ (Mannapperuma *et al*, 1989), para assim poder-se estimar o volume interno livre da embalagem.

O armazenamento refrigerado ocorreu à temperatura constante de 5°C.

Relativamente ao polímero de cobertura, os valores de permeabilidade disponíveis na ficha técnica do fabricante estão reportados a uma temperatura de 23 °C, o que nos coloca um problema, dado que não há dados que nos permitam estimar coeficientes de permeabilidade para a temperatura considerada.

Iremos então considerar valores de energia de activação de um polímero alta barreira, como o Cloreto de Polivilideno HB (PVdC HB, ver Anexo I – Propriedades de alguns polímeros usados em EAM), de modo a poder aplicar a Equação 16.

As espetadas de peru não-confeccionadas foram armazenadas nas seguintes atmosferas iniciais:

- 40 % (v/v) CO₂, 0 % (v/v) O₂ 60 % (v/v) N₂;
- 40 % (v/v) CO₂, 10 % (v/v) O₂, 50 % (v/v) N₂;
- 40 % (v/v) CO₂, 40 % (v/v) O₂, 20 % (v/v) N₂.

As concentrações de O₂ e CO₂ medidas experimentalmente ao longo do tempo de vida do produto foram comparadas com as estimadas pela aplicação da Equação 41, de acordo com os dados expostos na Tabela XVI em anexo (Anexo VII – Dados usados para a validação, secção 1 – Produto não-respirante), e apresentadas de seguida na Figura 28, Figura 29 e Figura 30.

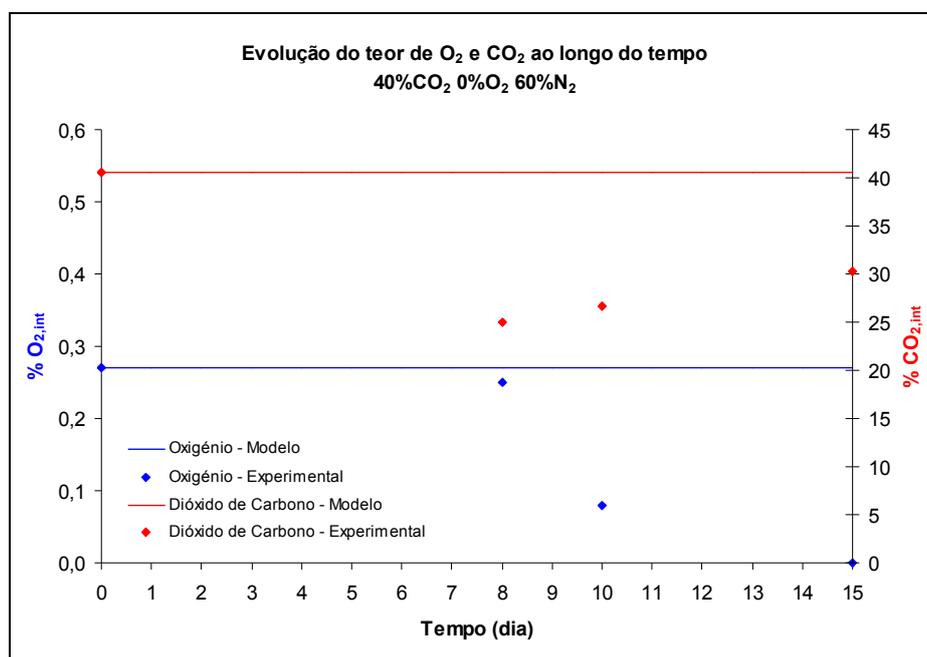


Figura 28 – Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO₂ 0 %O₂ e 60 %N₂ (carne de peru não-confeccionada).

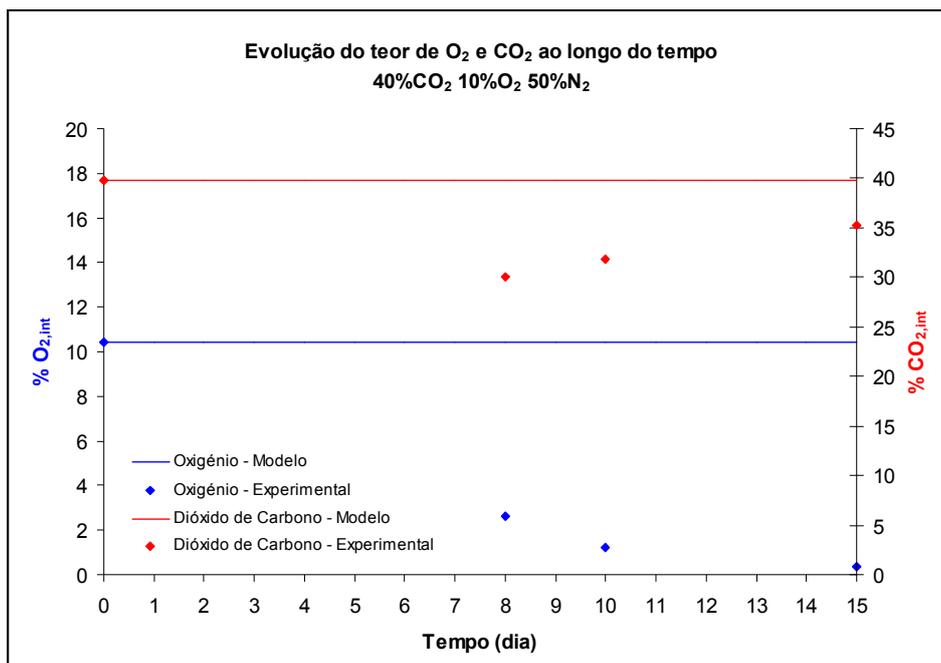


Figura 29 - Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO₂ 10 %O₂ e 50 %N₂ (carne de peru não-confeccionada).

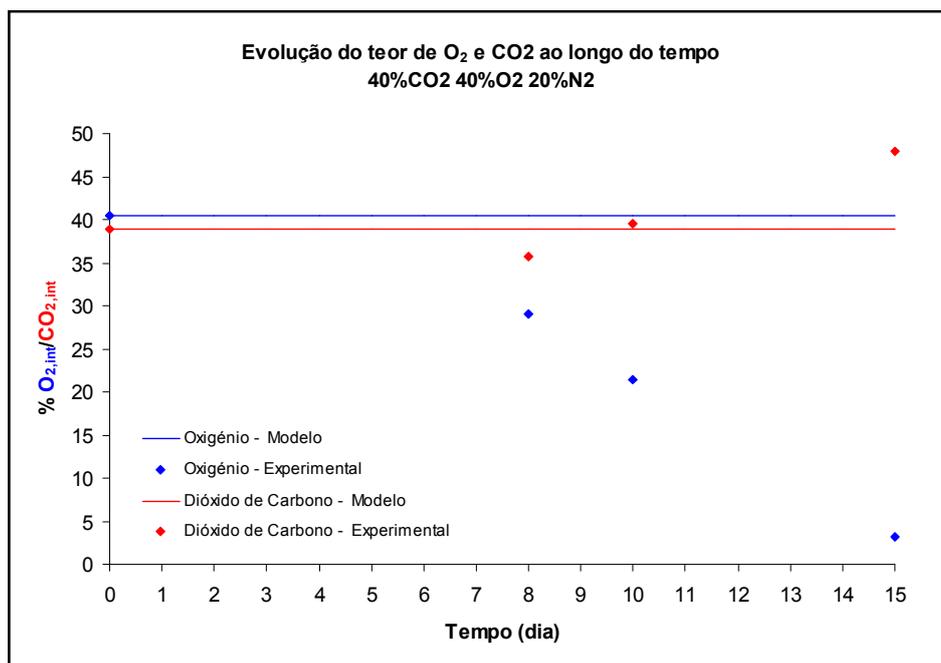


Figura 30 - Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂ para uma atmosfera inicial de 40 %CO₂ 40 %O₂ e 20 %N₂ (carne de peru não-confeccionada).

2.3.1.2. Lombo de porco fumado fatiado

Foram obtidos dados de um estudo efectuado sobre embalagem em atmosfera modificada de lombo de porco fatiado fumado, em embalagem flexível (Fonseca *et al*, 2012).

Para o embalamento foi usada uma bandeja termoformada (fabricada por Südpack Verpackungen, modelo ECOPET 400T), constituída por APET (Polietileno Tereftalato Amorfo), com uma camada de selagem em PE, e coberta com um polímero alta barreira denominado PET/EVEP 60 (do mesmo fabricante), que resulta de uma combinação de PE/EVOH/PE.

Os parâmetros físicos para esta embalagem foram determinados seguindo a metodologia exposta em anexo (ver Anexo VI – Parâmetros da embalagem), sendo que o volume interno e a área de cobertura da película, são aproximadamente $2,97 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ e $0,02304 \text{ m}^2$, respectivamente. No mesmo anexo encontram-se os valores de permeabilidade do polímero PET/EVEP 60.

Para a estimação do volume ocupado pelo produto considerou-se uma massa volúmica aparente de 1070 kg.m^{-3} (Boukouvalas *et al*, 2006), e no que toca à temperatura de armazenagem, considerou-se um valor constante de 14°C .

A Figura 31, elaborada segundo a Tabela XVII exposta em anexo (Anexo VII – Dados usados para a validação, secção 1 – Produto não-respirante), permite comparar as concentrações em O_2 e CO_2 medidas experimentalmente ao longo do tempo de vida do produto com as estimadas pela aplicação da Equação 41.

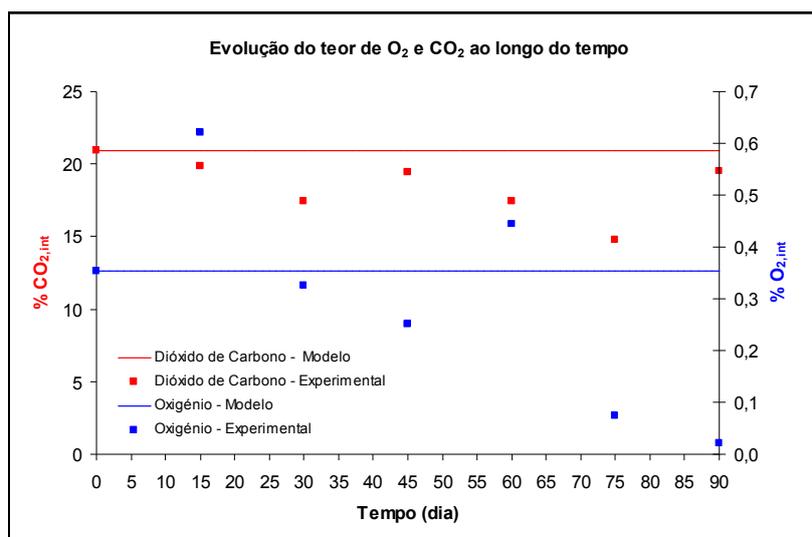


Figura 31 - Evolução ao longo do tempo do teor de O_2 e CO_2 (lombo de porco fumado fatiado).

2.3.1.3. Discussão de resultados

2.3.1.3.1. Carne de peru não-confeccionada

A validação efectuada para a carne de peru não-confeccionada permitiu observar o efeito que a respiração microbiana exerce no sistema da embalagem, o que explica as diferenças face aos valores estimados pelo modelo.

Observa-se que nos resultados obtidos, em particular, com as atmosferas em que se aplicaram 10 % e 40 % O₂ (ver Figura 29 e Figura 30, respectivamente), há uma redução acentuada até ao dia 8 e 10 do O₂ enquanto que as concentrações de CO₂ aumentam gradualmente.

Para a primeira atmosfera aplicada, houve também um consumo do oxigénio residual que estava contido na embalagem, que resulta provavelmente do facto de o equipamento usado na injeção de gases para o embalamento, não ter tido capacidade de o remover totalmente.

Há ainda um fenómeno comum aos dados referentes às concentrações de CO₂ nas três atmosferas aplicadas, que se pode observar entre o tempo inicial e o dia 8, no qual há uma remoção parcial de CO₂ da atmosfera interna da embalagem, antes de se iniciar o aumento gradual já mencionado, o que difere totalmente com os valores estimados pelo modelo.

Tendo em conta que estamos perante um produto com fase aquosa (e lipídica) considerável, para além do facto de estarmos perante uma pressão parcial elevada (40 %) (Jakobsen *et al*, 2004), isto aponta para a ocorrência de solubilização de CO₂, até à obtenção de um estado de quase equilíbrio.

Descarta-se a possibilidade de isto ocorrer por fugas, ou permeação através do material devido ao facto de a partir do dia 8, haver acumulação de CO₂ na embalagem num momento em que a quantidade de O₂ se revela reduzida.

Há que salientar que em todos os casos há um gradiente de concentrações entre a atmosfera interior e exterior, que potencia a permeação de CO₂ para o exterior da embalagem, assim como da entrada de O₂ para o seu interior (com a excepção da atmosfera 40 % CO₂ 40 % O₂ 20 % N₂), e não o inverso.

2.3.1.3.2. Lombo de porco fumado

Relativamente à validação usando os dados do embalamento de lombo de porco fumado, pela análise da Figura 31, verifica-se um decréscimo gradual do O₂ ao longo do tempo, embora numa magnitude muito reduzida, como se pode aferir pela escala utilizada.

No caso do CO₂ há várias oscilações ao longo do tempo, positivas e negativas, embora não se consiga comprovar a interacção microbiológica nem fenómenos de solubilização. Contudo, dado tratar-se de um produto submetido a um processamento de fumagem, a actividade microbiana esperada será mais reduzida comparativamente a um produto não-confeccionado, o que poderá explicar o facto do declínio de O₂ ser mais reduzido, considerando também a escala de tempo em questão.

O teor de água deste produto, essencialmente devido ao tratamento a que foi submetido, é inferior ao da carne de peru não-confeccionada, assim como os valores de pressão parcial de CO₂ serem também menores, o que explica o facto de o fenómeno de solubilização não ser tão evidente.

Todavia os valores encontram-se relativamente próximos dos obtidos pelo modelo, não se podendo contudo ignorar a grande variabilidade da composição das atmosferas, considerando que foram aplicados ensaios destrutivos a diversas embalagens para a obtenção dos dados ao longo do tempo, não se conseguindo assim garantir a homogeneidade das tomas de produto e não descurando o facto que o modelo considerou uma massa e massa volúmica constantes.

Neste caso a correspondência com os valores estimados pelo modelo, tendo em conta a escala temporal, é melhor do que na validação com o produto não-confeccionado.

2.3.2. Produto respirante

Para efectuar a validação para produto respirante usaram-se dados experimentais de um trabalho que incidiu sobre o embalamento em atmosfera modificada de cenoura e couve repolho, minimamente processados (Silva, 2010).

Em ambos os casos o embalamento utilizou como base a mesma cuvette mencionada na secção referente à carne de peru não-confeccionada (modelo B22-50), usando uma película de cobertura FLEXO-VACUUM PS 650 (fabricante FLEXO-PACK SA), que resulta de uma combinação de PA/PE (Poliamida/Poliétileno).

Os parâmetros do polímero de cobertura encontram-se expostos no Anexo VI – Parâmetros da embalagem, sendo que apenas se conseguiu obter da ficha técnica do fabricante, o valor do coeficiente de permeabilidade para o O₂.

Salienta-se que para este estudo a temperatura de armazenagem considerada foi de 5 °C.

2.3.2.1. Cenoura cortada

Para efeitos de determinação do volume ocupado pelo produto, considerou-se uma massa volúmica aparente de 774.58 kg.m⁻³, que resultou de uma interpolação efectuada aos valores retirados de bibliografia para -50 °C e 70 °C (110 e 1560 kg.m⁻³, respectivamente), para a temperatura de armazenagem aplicada (Boukouvalas *et al*, 2006).

A primeira taxa respiratória assumida foi de 8,64 ml O₂.kg⁻¹.h⁻¹, para cenoura minimamente processada (cortada), submetida a uma temperatura de 4 °C e uma composição atmosférica normal. Convém salientar que, ao longo do tempo a taxa respiratória do produto vai variando, mas para efeitos de simplificação considerou-se o valor inicial retirado da fonte bibliográfica (Iqbal *et al*, 2008).

De outra fonte bibliográfica foi ainda retirada uma taxa respiratória de 7,82 ml O₂.kg⁻¹.h⁻¹, para cenoura cortada, a uma temperatura idêntica à anterior (Jacxsens *et al*, 2000).

Nas figuras seguintes, elaboradas a partir da Tabela XVIII e Tabela XIX (ver Anexo VII – Dados usados para a validação, secção 2 – Produto respirante), pode observar-se a correspondência dos dados experimentais com os estimados pela aplicação da Equação 44.

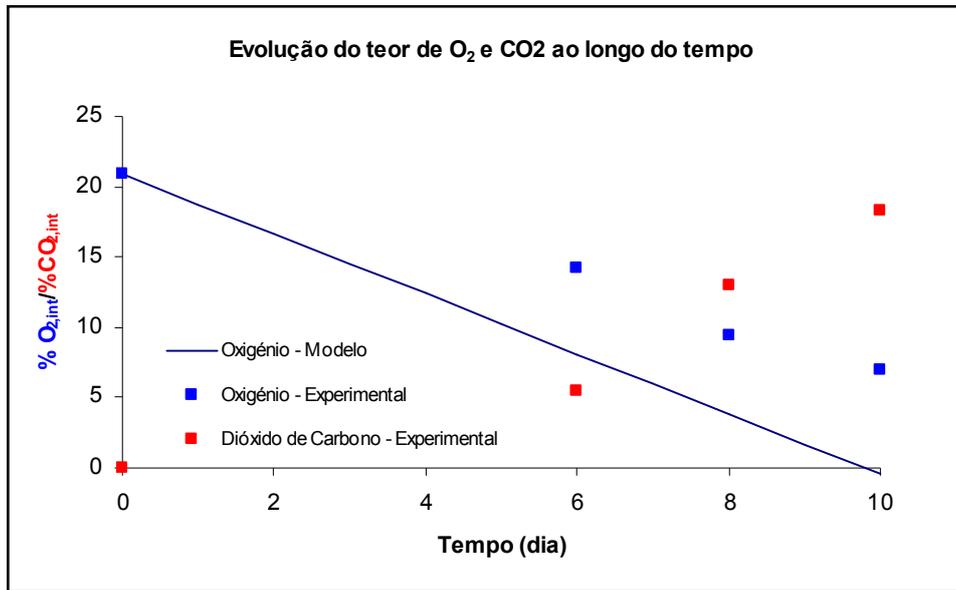


Figura 32 - Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂ (cenoura cortada, fonte para a taxa respiratória Iqbal et al, 2008).

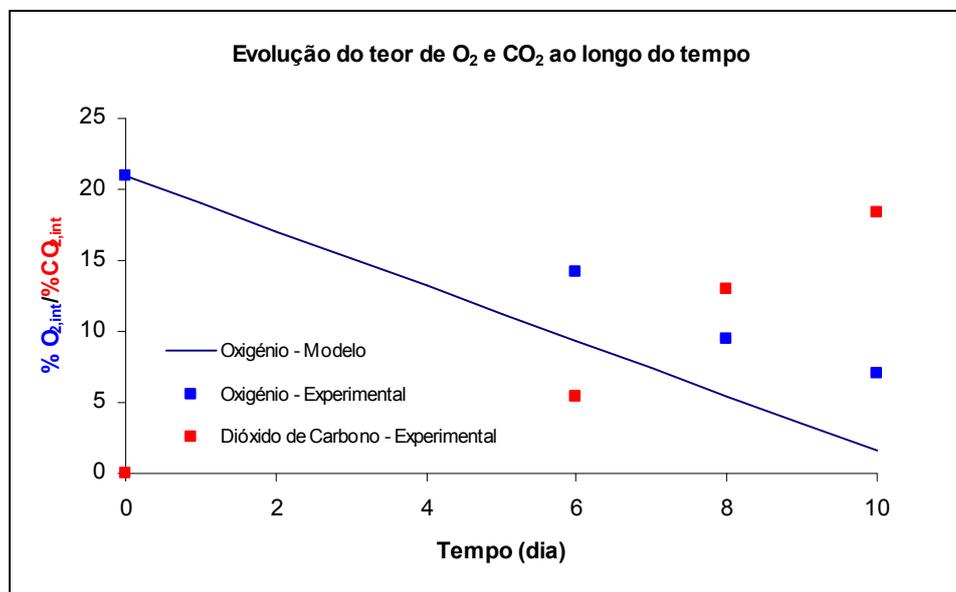


Figura 33 - Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂ (cenoura cortada, fonte para a taxa respiratória Jacxsens et al, 2000).

2.3.2.2. Couve repolho cortada

Para o cálculo do volume ocupado pela couve repolho cortada, considerou-se uma massa volúmica aparente de 449 kg.m^{-3} (Boukouvalas *et al*, 2006).

Para estimar a taxa respiratória, não foi possível encontrar em fonte bibliográfica valores específicos para a variedade usada no trabalho (*Brassica oleracea var. capitata cultivar Capehorn*). Sendo assim usaram-se valores gerais obtidos para *Brassica oleracea* (Prange, 2004).

A taxa respiratória assumida foi de $5,72 \text{ ml O}_2.\text{kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$, para couve repolho minimamente processada (cortada), submetida a uma temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma composição atmosférica normal.

Este valor foi obtido indirectamente através da taxa respiratória de $6,15 \text{ ml CO}_2.\text{kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Prange, 2004), do qual se pode deduzir através da aplicação da Equação 19, que permite calcular o quociente respiratório (RQ), o valor da taxa respiratória para o O_2 .

Dado que não foi possível recolher na mesma fonte bibliográfica valores de quociente respiratório, considerou-se então um valor de RQ igual a 0,93 referente a couve-galega (*Brassica oleracea var. acephala*), descrito em fonte bibliográfica (Fonseca *et al*, 2002).

Na figura seguinte, elaborada a partir da Tabela XX exposta em anexo (ver Anexo VII – Dados usados para a validação, secção 2 – Produto respirante), pode observar-se o paralelismo dos dados experimentais com os estimados pela aplicação do modelo.

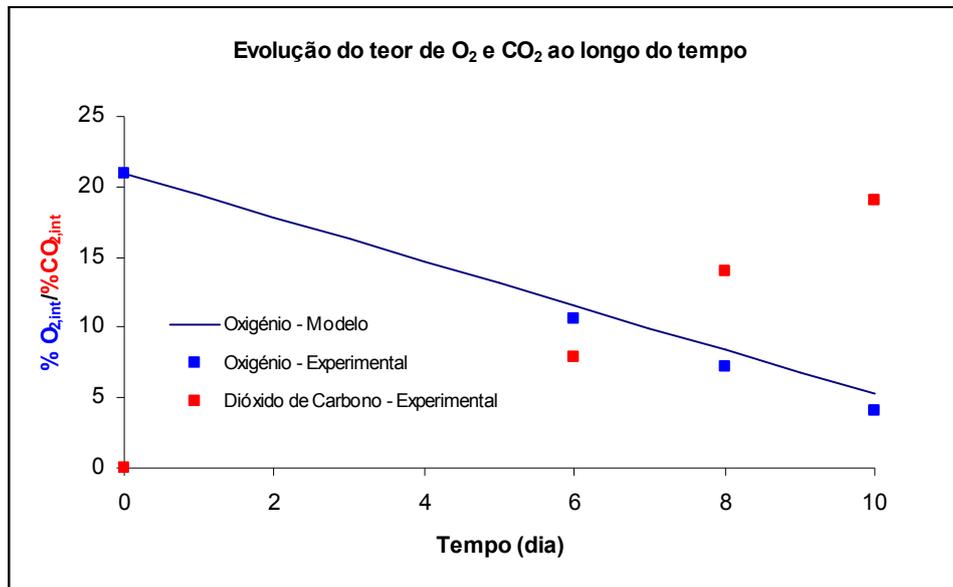


Figura 34 - Evolução ao longo do tempo do teor de O₂ e CO₂, para couve repolho cortada.

2.3.2.3. Discussão de resultados

Com os modelos desenvolvidos foi possível prever a evolução de O₂ ao longo do tempo numa embalagem de cenoura cortada, contudo houve diferenças entre os dados experimentais e os previstos com a aplicação do modelo, tendo o modelo subestimado as concentrações deste gás.

Para este efeito contribuiu certamente o valor estimado de taxa respiratória, como se pode observar na análise da Figura 32 e da Figura 33, em que se considerou uma taxa respiratória de 8,64 e de 7,82 ml O₂.kg⁻¹.h⁻¹ respectivamente, e que no segundo caso apresenta uma maior proximidade face aos resultados experimentais.

Diferenças no tipo e dimensão de corte usado no procedimento experimental, e na medição efectuada nas referências bibliográficas usadas, poderão igualmente justificar este resultado.

A conformidade entre os dados relativos ao embalamento de couve repolho cortada foi bastante satisfatória, como se pode observar na Figura 34.

Seria interessante ver a correspondência com os valores estimados de CO₂, mas tal não foi possível por falta do valor do coeficiente de permeabilidade do polímero usado.

Tendo em conta que ambos os vegetais foram submetidos a um processo de desinfecção, conclui-se que não houve influência significativa de fenómenos de respiração microbiana.

Relativamente a fenómenos de solubilização, não há evidências de efeitos significativos em ambos os produtos usados na validação.

Capítulo 3 - Conclusão

Aplicaram-se equações modelo que permitem estimar a variação da concentração de O_2 e CO_2 ao longo do tempo, para produtos alimentares respirantes e não-respirantes, de modo a determinar se são um método fiável para aplicar no desenvolvimento de embalagens em atmosfera modificada.

Da análise de sensibilidade efectuada à equação modelo, referente ao produto não-respirante conclui-se que os parâmetros que mais influenciam este sistema são os relacionados com o fenómeno de permeação, como o coeficiente de permeabilidade, espessura e área do polímero, assim como a pressão parcial interna do gás (ao influenciar o gradiente de concentrações).

Porém, após a validação com dados experimentais, verificou-se que o fenómeno de solubilização de gases no produto não pode ser desprezado, pois o seu impacto foi decisivo na fraca correspondência obtida.

Foi também evidente o efeito que a flora microbiana do produto tem na evolução da atmosfera interna de uma embalagem de atmosfera modificada, em particular quando estamos perante consideráveis concentrações de O_2 .

Relativamente à equação modelo para produto respirante, a análise de sensibilidade revelou que os parâmetros mais relevantes são a massa de produto e respectiva taxa respiratória, a temperatura, seguidos dos parâmetros ligados aos fenómenos de permeação.

Obteve-se uma consonância com dados experimentais mais satisfatória do que na situação anterior no entanto, a estimativa feita à taxa respiratória do produto revelou-se crítica.

Encontrar um valor de taxa respiratória preciso, para cada produto em questão revela-se problemático, pois as condições em que o produto é testado, o tipo de processamento que lhe é aplicado, a temperatura aplicada e até mesmo o seu estado de maturação/idade, afectam significativamente o resultado final.

Para aplicações futuras de simulações no desenvolvimento de embalagens de produtos respirantes, torna-se imprescindível a obtenção de valores de taxa respiratória específicos para o produto em questão

Ao considerar polímeros complexos, adquiridos no canal comercial, deparamo-nos com outro problema relativamente à divulgação de valores para coeficientes de permeabilidade para os gases pretendidos. O mesmo sucede para os valores de energia de activação da permeação, que permitiriam estimar com precisão, valores para diferentes temperaturas de conservação.

De modo a tornar os resultados da simulação mais exactos, será necessário desenvolver equações modelo mais complexas, que integrem nomeadamente parâmetros que prevejam o fenómeno da solubilização de gases, e que tenham em conta a variabilidade da taxa respiratória de cada produto.

Bibliografia

Allende A., Tomás-Barberán F.A., Gil M.I. (2006). Minimal Processing for healthy traditional foods. *Trends in Food Science & Technology, Elsevier*. **17**: 513-519.

Andrich G., Zinnai A., Venturi F., Silvestri S., Fionentini R. (2006). A tentative mathematical model to describe the evolution of the aerobic and anaerobic respiration rates of golden delicious apples with temperature, p_{O_2} and p_{CO_2} . *Italian Journal of Food Science*. **18**(1): 3-19.

Boukouvalas Ch.J., Krokida M.K., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. (2006). Effect of material moisture content and temperature on the true density of foods. *International Journal of Food Properties, Taylor & Francis Group*. **9**: 109-125.

Boukouvalas Ch.J., Krokida M.K., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. (2006). Density and porosity: Literature data compilation for foodstuffs. *International Journal of Food Properties, Taylor & Francis Group*. **9**: 715-746.

Carvalho José F.S. (2011). *Conservação de espetadas de peru em atmosfera modificada*. Tese de Mestrado em Empreendedorismo e Inovação na Indústria Alimentar. Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo.

Coles R. (2003). *Food Packaging Technology*. Blackwell Publishing/CRC Press.

Devlieghere F., Debevere J., Impe J.V. (1998). Concentration of carbon dioxide in the water phase as a parameter to model the effect of a modified atmosphere on microorganisms. *International Journal of Food Microbiology, Elsevier*. **43**: 105-113.

Farber J.N., Harris L.J., Parish M.E., Beuchat L.R., Suslow T.V., Gorney J.R., Garret E.H., Busta F.F. (2003). Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce. *Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety, Institute of Food Technologists*. **2**: 142-160.

Fellows P. (2000). *Food Processing Technology – Principles and Practice*. 2ª edição, Woodhead Publishing Limited/CRC Press.

Fonseca S.C., Oliveira F.A.R., Brecht J.K. (2002). Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **52**: 99-119.

Fonseca S.C., Oliveira F.A.R., Frias J.M., Brecht J.K., Chau K.V. (2002). Modelling respiration rate of shredded Galega kale for development of modified atmosphere packaging. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **54**: 299-307.

Gomes M.H., Beaudry R.M., Almeida D.P.F., Malcata F.X. (2010). Modelling respiration of packaged fresh-cut 'Rocha' pear as affected by oxygen concentration and temperature. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **96**: 74-79.

Gong S., Corey K.A. (1994). Predicting steady state oxygen concentrations in modified atmosphere packages of tomatoes. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. **119**: 546-550.

Hintlian C.B., Hotchkiss J.H. (1986). The safety of modified atmosphere packaging: a review. *Food Technology, IFT*. **40**: 70-76.

Hotchkiss J.H., Al-Ati T. (2002). Application of Packaging and Modified Atmosphere to Fresh-Cut Fruits and Vegetables. Em: Lamikanra O. (ed.), *Fresh-Cut Fruits and Vegetables – Science, Technology and Market*. CRC Press.

Iqbal T., Rodrigues F.A.S., Mahajan P.V., Kerry J.P., Gil I., Manso M.C., Cunha L.M. (2008). Effect of Minimal Processing Conditions on Respiration Rate of Carrots. *Journal of Food Science, IFT*. **73**(8): 396-402.

Iqbal T., Rodrigues F.A.S., Mahajan P.V., Kerry J.P. (2009). Effect of Time, Temperature and Slicing on Respiration Rate of Mushrooms. *Journal of Food Science, IFT*. **74**(6): 298-303.

Jacxsens L., Devlieghere F., Rudder T., Debevere J. (2000). Designing Equilibrium Modified Atmosphere Packages for fresh-cut vegetables subjected to changes in temperature. *LebensmittelWissenschaft und Technologie, Academic Press*. **33**: 178-187.

Jakobsen M., Bertelsen G. (2004). Predicting the amount of carbon dioxide absorbed in meat. *Meat Science, Elsevier*. **68**: 603-610.

Khalloufi S., Almeida-Rivera C., Bongers P. (2010). A fundamental approach and its experimental validation to simulate density as a function of moisture content during drying processes. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **97**: 177-187.

Lakakul R., Beaudry R.M., Hernandez R.J. (1999). Modelling Respiration of Apple Slices in Modified Atmosphere Packages. *Journal of Food Science, IFT*. **64**(1): 105-110.

Lee S.Y., Kang D.H. (2004). Microbial Safety of Pickled Fruits and Vegetables and Hurdle Technology. *Internet Journal of Food Safety, Food Safety Information Publishing*. **4**: 21-32.

Leistner L. (2000). Review – Basic aspects of food preservation by hurdle technology. *International Journal of Food Microbiology, Elsevier*. **55**: 181-186.

Leistner L., Gorris L.G.M. (1995). Food preservation by hurdle technology. *Trends in Food Science Technology, Elsevier*. **6**: 41-46.

Lencki R.W. (2005). Modified Atmosphere Packaging for Minimally Processed Foods. Em: Sun D. (ed.), *Emerging Technologies for Food Processing*. Elsevier.

Mahajan P.V., Oliveira F.A.R., Montanez J.C., Frias J. (2007). Development of user-friendly software for design of modified atmosphere packaging for fresh and fresh-cut produce. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, Elsevier*. **8**(1): 84-92.

Mahajan P.V., Oliveira F.A.R., Sousa M.J., Fonseca S.C., Cunha L.M. (2006). Na Interactive Design of MA-Packaging for fresh produce. Em: Hui Y.H. (ed.), *Handbook of food science, technology and engineering*. CRC Press/Taylor & Francis Group.

Mangaraj S., Goswami T.K., Mahajan P.V. (2009). Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review. *Food Engineering Reviews, Springer*. **1**(2): 133-158;

Mannapperuma J.D., Singh R.P., Reid D.S. (1989). *Determination of selected effective surface heat transfer coefficients encountered in freezing processes*. ASHRAE Research Project 408-RP, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers INC.

Massey L.K. (2003). *Permeability properties of plastics and elastomers - A Guide to Packaging and Barrier Materials*. 2ª Edição, Plastics Design Library/William Andrew Publishing.

McMillin K.W. (2008). Where is MAP going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat. *Meat Science, Elsevier*. **80**: 43-65.

Meneses S.M.O., Valenzuela J.R.C. (2008). La atmosfera modificada: una alternativa para la conservación de los alimentos. *Revista Lasallista de Investigación, Corporación Universitaria Lasallista*. **5(2)**: 112-123.

Mullan M., McDowell D. (2003). Modified Atmosphere Packaging. Em: Coles R., McDowell D., Kirwam M.J. (eds.), *Food Packaging Technology*. Blackwell Publishing/CRC Press.

Murcia M.A., Martinez-Tomé M., Nicolás M.C., Vera A.M. (2003). Extending the shelf-life and proximate composition stability of ready to eat foods in vacuum or modified atmosphere packaging. *Food Microbiology, Elsevier*. **20**: 671-679.

Ooraikul B. (2003). Modified Atmosphere Packaging (MAP). Em: Zeuthen P., Bogh-Sorensen L. (eds.), *Food Preservation Techniques*. Woodhead Publishing Limited/CRC Press.

Phillips C.A. (1996). Review: Modified Atmosphere Packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *International Journal of Food Science and Technology, Blackwell Science Ltd*. **31**: 463-479.

Prange Robert K. (2004). The commercial storage of Fruits, Vegetables, and Florist Nursery Stocks. *Agricultural Handbook, US Department of Agriculture - Agricultural Research Service*. **66**.

Fonseca S.C., Jacome S., Pinheiro R., Barbosa C., Vaz-Velho M. (2012). *Sensory profile characterization of traditional "Ponte de Lima" smoked pork products over shelf-life*. Comunicação no Congresso Internacional de Valorização de Produtos Tradicionais, 3 a 5 de Maio, Ponte de Lima.

Ratti C., Raghavan G.S.V., Gariépy Y. (1996). Respiration Rate Model and Modified Atmosphere Packaging of Fresh Cauliflower. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **28**: 297-306.

Rico D., Martín-Diana A.B., Barat J.M., Barry-Ryan C. (2007). Extending and measuring the quality of fresh-cut fruit and vegetables: a review. *Trends In Food Science & Technology, Elsevier*. **18**: 373-386.

Rocculi P., Del Nobile M.A., Romani S., Baiano A., Dalla Rosa M. (2006). Use of a simple mathematical model to evaluate dipping and MAP effects on aerobic respiration of minimally processed apples. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **76**: 334-340.

Rodriguez-Aguilera R., Oliveira C.J. (2009). Review of Design Engineering Methods and Applications of Active and Modified Atmosphere Packaging Systems. *Food Engineering Reviews, Springer*. **1**(1): 66-83.

Rojas-Graü M.A., Oms-Oliu G., Soliva-Fortuny R., Martín-Belloso O. (2009). The use of packaging techniques to maintain freshness in fresh-cut fruits and vegetables: A Review. *International Journal of Food Science and Technology*. **44**: 875-889.

Rotabakk B.T., Lekang O.I., Sivertsvik M. (2007). Volumetric method to determine carbon dioxide solubility and absorption rate in foods packaged in flexible or semi rigid package. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **82**: 43-50.

Sandhya (2010). Review - Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs. *LWT – Food Science and Technology, Elsevier*. **43**: 381-392.

Silva Lino M.S.L. (2010). *Vegetais Frescos Embalados em Atmosfera Modificada*. Tese de Mestrado em Empreendedorismo e Inovação na Indústria Alimentar. Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo. pp. 146.

Simpson R., Almonacid S., Acevedo C. (2001). Development of a mathematical model for MAP Systems applied to nonrespiring foods. *Journal of Food Science, Institute of Food Technologists*. **66**(4): 561-567.

Simpson R., Acevedo C., Almonacid S. (2008). Mass transfer of CO₂ in MAP systems: Advances for non-respiring foods. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **92**: 233-239.

Simpson R.J., Almonacid S.F., Acevedo C.A., Cortés C.A. (2004). Simultaneous heat and mass transfer applied to non-respiring foods packed in modified atmosphere. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **61**: 279-286.

Sivertsvik M., Rosnes J. T., Bergslien H. (2002). Modified Atmosphere Packaging. Em: Ohlsson T., Bengtsson N. (eds.), *Minimal processing technologies in the food industry*. Woodhead Publishing Limited/CRC Press.

Sivertsvik M., Jeksrud W., Vagane A., Rosnes J. (2004a). Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 1: Development and validation of experimental apparatus using a manometric method. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **61**: 449-458.

Sivertsvik M., Rosnes J.T., Jeksrud W.K. (2004b). Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 2: Raw fish fillets. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **63**: 451-458.

Sivertsvik M., Jensen J.S. (2005). Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 3: Cooked meat products. *Journal of Food Engineering, Elsevier*. **70**: 499-505.

Smyth A.B., Song J., Cameron A.C. (1998) Modified Atmosphere Packaged Cut Iceberg Lettuce: Effect of Temperature and O₂ Partial Pressure on Respiration and Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, ACS*. **46**: 4556-4562.

Thornley J.H.M., France J. (2007). *Mathematical Models in Agriculture – Quantitative methods for the Plant, Animal and Ecological Sciences*. 2^a Edição, CABI International.

Yada S., Tung M., Britt I. (2001). Packaging Considerations. Em: Eskin N. A. M., Robinson D.S. (eds.) *Food shelf life stability*. CRC Press.

Yang C.C., Chinnan M.S. (1988). Modeling the effect of O₂ and CO₂ on respiration and quality of stored tomatoes. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. **31**: 920-925.

ANEXOS

Anexo I – Propriedades de alguns polímeros usados em EAM**Tabela VIII – Permeabilidade de alguns polímeros usados em EAM (adaptado de Mangaraj et al, 2009)**

Polímero	Abreviatura	Transmissão de Vapor de água g $\mu\text{m}^2 \cdot 24\text{h}^{-1}$ @37.8°C 90%RH	Permeabilidade de ao oxigênio (P O ₂) cm ³ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ @25°C	Permeabilidade ao dióxido de carbono (P CO ₂) cm ³ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ @25°C	Factor pré-exponencial P* O ₂	Factor pré-exponencial P* CO ₂	E _a O ₂ (kJ/mol)	E _a CO ₂ (kJ/mol)
Cloreto de polivinilo (Polyvinyl chloride)	PVC	750-15700	154-10000	939-61000	6,60x10 ¹¹	3,40 x10 ⁸	40,5	30,5
Cloreto de polivilideno (Polyvinylidene chloride) "Saran"	PVdC	79	13-18	62-86	4,10 x10 ¹²	5,70 x10 ¹⁰	66,5	51,5
Cloreto de polivilideno Alta Barreira (High Barrier Polyvinylidene chloride) "Saran"	PVdC HB	20	1,3	4,95	4,70 x10 ¹³	6,40 x10 ¹¹	73,2	56,7
Polipropileno bi-orientado (Bi-oriented Polypropylene)	BOPP	100-125	1541-2416	8368-13119	8,00 x10 ⁹	9,40 x10 ⁸	38,3	33,9
Polipropileno (Polypropylene)	PP	100-300	2083-3916	11706-22008	7,30 x10 ⁹	8,80 x10 ⁸	39,5	32,7
Poliétileno de alta densidade (High density Polyethylene)	HDPE	125	1666-3041	9979-18215	1,62 x10 ⁸	8,90 x10 ⁷	43,1	34,3
Poliétileno de baixa densidade (Low density Polyethylene)	LDPE	375-500	6666-8750	41662-54687	4,10 x10 ¹¹	6,00 x10 ¹⁰	35,1	30,3
Poliétileno linear de baixa densidade (Linear low density Polyethylene)	LLDPE		2916-8333	15105-43165	4,40 x10 ¹²	7,00 x10 ¹¹	37,4	31,6
Álcool etileno-vinil 32%Etileno (Ethylene vinyl alcohol)	EVOH-32	1535	0.325	10.10				
Álcool etileno-vinil 44%Etileno (Ethylene vinyl alcohol)	EVOH-44	724	1.25	37.5	4,90 x10 ¹³	6,20 x10 ¹³		
Poliâmida nylon 6 (Polyamide nylon 6)	PA-6	3900-4300	20-42.5	84-179	3,40 x10 ⁹	4,40 x10 ⁹	43,5	40,5
Poliâmida nylon 11 (Polyamide nylon 11)	PA-11	1000-2000	521	2084	3,10 x10 ⁶	3,90 x10 ⁶	47,6	42,4
Poliétileno tereftalato orientado (Oriented Polyethylene terephthalate)	oPET	440	45	221	4,80 x10 ⁷	9,70 x10 ⁷	60,4	42,8
Poliétileno tereftalato (Polyethylene terephthalate)	PET	390-510	50-100	255-510	4,10 x10 ⁶	9,30 x10 ⁶	56,8	40,4

Anexo II – Cálculo de factores de conversão de unidades**1 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$**

- $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
- $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$
- $K = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
- $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
- $R = 8314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 82057.5 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 83144.7 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Lei dos Gases Ideais : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow n = (P \cdot V) / (R \cdot T)$

$$\frac{\text{cm}^3 \times \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{atm}} \times \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ cm}^3}{82057.5 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (T(^{\circ}\text{C}) + 273.15)} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} = \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$= \frac{3.34089^{-20} \text{ kmol} \cdot \text{m}}{(T(^{\circ}\text{C}) + 273.15) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

2 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 55 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

- $24 \text{ h} = 86400 \text{ s}$
- $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$

$$\frac{\text{cm}^3 \times 55 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{bar}} \times \frac{100000 \text{ Pa} \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (T(^{\circ}\text{C}) + 273.15)} \times \frac{1}{55} \times \frac{10^{-6} \text{ m}}{1 \mu\text{m}} \times \frac{24 \text{ h}}{86400 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ bar}}{100000 \text{ Pa}} = \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$= \frac{6.0747^{-22} \text{ kmol} \cdot \text{m}}{(T(^{\circ}\text{C}) + 273.15) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

NOTA: Conversão usada para o polímero comercial OPEX 55 AB.

3 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 60 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

$$\frac{\text{cm}^3 \times 60 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{h} \times \text{bar}} \times \frac{1 \text{bar} \times 1 \text{cm}^3}{83144.7 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (T(^{\circ}\text{C}) + 273.15)} \times \frac{1}{60} \times \frac{10^{-6} \text{m}}{1 \mu\text{m}} \times \frac{24 \text{h}}{86400 \text{s}} \times \frac{1 \text{bar}}{100000 \text{Pa}} = \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$= \frac{2.32007^{-23} \text{ kmol} \cdot \text{m}}{(T(^{\circ}\text{C}) + 273.15) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

NOTA: Conversão usada para o polímero comercial PET/EVEP 60.

4 – Conversão de $\text{cm}^3 \cdot 65 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

$$\frac{\text{cm}^3 \times 65 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{h} \times \text{atm}} \times \frac{10^{-6} \text{m}^3 \times 101325 \text{Pa}}{8314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (T(^{\circ}\text{C}) + 273.15)} \times \frac{1}{65} \times \frac{10^{-6} \text{m}}{1 \mu\text{m}} \times \frac{24 \text{h}}{86400 \text{s}} \times \frac{1 \text{atm}}{101325 \text{Pa}} = \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$= \frac{5.14013^{-22} \text{ kmol} \cdot \text{m}}{(T(^{\circ}\text{C}) + 273.15) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

NOTA: Conversão usada para o polímero comercial FLEXO-VACUUM PS650.

5 – Conversão de $\text{ml} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

- $\text{K} = \text{T}(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
- $1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3$
- $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
- $R = 8314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Lei dos Gases Ideais : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow n = (P \cdot V) / (R \cdot T)$

$$\frac{\text{ml}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \times \frac{1 \text{h}}{3600 \text{s}} \times \frac{10^{-6} \text{m}^3}{1 \text{ml}} \times \frac{1 \text{m}^3 \times 101325 \text{Pa}}{8314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (T(^{\circ}\text{C}) + 273.15)} = \frac{3.38535 \times 10^{-9} \text{ kmol}}{(T(^{\circ}\text{C}) + 273.15) \text{ s} \cdot \text{kg}}$$

Anexo III – Integração

Para a integração da Equação 40 foram seguidos os passos descritos no presente anexo.

1 – Produto não-respirante

$$\begin{aligned}
 -\frac{P_X \times A}{x} \times (p_{X,int} - p_{X,ext}) &= \frac{V_g}{R \times T} \times \frac{\partial p_{X,int}}{\partial t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times (p_{X,int} - p_{X,ext}) &= \frac{\partial p_{X,int}}{\partial t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times \partial t &= \frac{1}{(p_{X,int} - p_{X,ext})} \times \partial p_{X,int}
 \end{aligned}$$

Integrando :

$$\begin{aligned}
 \int -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \partial t &= \int \frac{1}{(p_{X,int} - p_{X,ext})} \partial p_{X,int} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t + C_1 &= \log(p_{X,int} - p_{X,ext}) + C_2 \Leftrightarrow
 \end{aligned}$$

Considerando $C_3 = C_1 - C_2$ e que em $t = 0 \Rightarrow p_{X,int} = p_{X,MAP}$ e sendo $p_{X,MAP}$ a pressão parcial do componente X no momento do embalamento :

$$C_3 = \log(p_{X,MAP} - p_{X,ext})$$

$$\begin{aligned}
 \Leftrightarrow -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t + \log(p_{X,MAP} - p_{X,ext}) &= \log(p_{X,int} - p_{X,ext}) \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow e^{-\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t} \times (p_{X,MAP} - p_{X,ext}) &= p_{X,int} - p_{X,ext} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow p_{X,int} = e^{-\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t} \times (p_{X,MAP} - p_{X,ext}) &+ p_{X,ext}
 \end{aligned}$$

Alternativamente, podemos manipular a equação anterior de modo a colocar a varável tempo em evidência :

$$\begin{aligned}
 p_{X,int} &= e^{-\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t} \times (p_{X,MAP} - p_{X,ext}) + p_{X,ext} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \frac{p_{X,int} - p_{X,ext}}{p_{X,MAP} - p_{X,ext}} &= e^{-\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \log\left(\frac{p_{X,int} - p_{X,ext}}{p_{X,MAP} - p_{X,ext}}\right) &= -\frac{R \times T}{V_g} \times \frac{P_X \times A}{x} \times t \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow t &= -\frac{V_g \times x}{R \times T \times P_X \times A} \times \log\left(\frac{p_{X,int} - p_{X,ext}}{p_{X,MAP} - p_{X,ext}}\right)
 \end{aligned}$$

2 – Produto respirante

Considerando que no processo de respiração há geração de CO₂ vem que:

$$\begin{aligned}
 -\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,int} - p_{CO_2,ext}) + W \times r_{CO_2} &= \frac{V_g}{R \times T} \times \frac{\partial p_{CO_2,int}}{\partial t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \frac{\partial p_{CO_2,int}}{\partial t} &= \frac{R \times T}{V_g} \times \left[-\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,int} - p_{CO_2,ext}) + W \times r_{CO_2} \right] \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{\left[-\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,int} - p_{CO_2,ext}) + W \times r_{CO_2} \right]} \partial p_{X,int} &= \frac{R \times T}{V_g} \partial t
 \end{aligned}$$

De modo a facilitar os passos seguintes, ir - se - ão aplicar as seguintes considerações :

$$A = \frac{P_{CO_2} \times A}{x}$$

$$B = p_{CO_2,ext}$$

$$C = W \times r_{CO_2}$$

$$D = \frac{R \times T}{V_g}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{[-A \times (p_{CO_2,int} - B) + C]} \partial p_{CO_2,int} = D \partial t$$

Integrando :

$$\int \frac{1}{[-A \times (p_{CO_2,int} - B) + C]} dp_{CO_2,int} = \int D dt \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,int}) + C]}{A} + C_1 = D \times t + C_2 \Leftrightarrow$$

Considerando $C_3 = C_1 - C_2$ e que em $t = 0 \Rightarrow p_{CO_2,int} = p_{CO_2,MAP}$ e sendo $p_{CO_2,MAP}$ a pressão parcial do CO_2 no momento do embalamento :

$$C_3 = \frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C]}{A}$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,int}) + C]}{A} + \frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C]}{A} = D \times t \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,int}) + C]}{A} = D \times t - \frac{\log[A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C]}{A} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \log[A \times (B - p_{CO_2,int}) + C] = -A \times D \times t + \log[A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow A \times (B - p_{CO_2,int}) + C = e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow B - p_{CO_2,int} = \frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C] - C}{A} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow -p_{CO_2,int} = \frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C] - C}{A} - B \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow p_{CO_2,int} = -\frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{CO_2,MAP}) + C] - C}{A} + B$$

$$\Leftrightarrow p_{X,int} = -\frac{e^{\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{CO_2} \times A}{x} \times (p_{CO_2,ext} - p_{CO_2,MAP}) + (W \times r_{CO_2}) \right] - (W \times r_{CO_2})}{\frac{P_{CO_2} \times A}{x}} + p_{CO_2,ext}$$

No caso de haver consumo de O₂ aplica-se o seguinte:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,int} - p_{O_2,ext}) - W \times r_{O_2} = \frac{V_g}{R \times T} \times \frac{\partial p_{O_2,int}}{\partial t} \Leftrightarrow \\
 & \Leftrightarrow \frac{\partial p_{O_2,int}}{\partial t} = \frac{R \times T}{V_g} \times \left[-\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,int} - p_{O_2,ext}) - W \times r_{O_2} \right] \Leftrightarrow \\
 & \Leftrightarrow \frac{1}{\left[-\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,int} - p_{O_2,ext}) - W \times r_{O_2} \right]} \partial p_{O_2,int} = \frac{R \times T}{V_g} \partial t
 \end{aligned}$$

De modo a facilitar os passos seguintes, ir-se-ão aplicar as seguintes considerações :

$$A = \frac{P_{O_2} \times A}{x}$$

$$B = p_{O_2,ext}$$

$$C = W \times r_{O_2}$$

$$D = \frac{R \times T}{V_g}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{[-A \times (p_{O_2,int} - B) - C]} \partial p_{O_2,int} = D \partial t$$

Integrando :

$$\begin{aligned}
 & \int \frac{1}{[-A \times (p_{O_2,int} - B) - C]} \partial p_{O_2,int} = \int D \partial t \Leftrightarrow \\
 & \Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{O_2,int}) - C]}{A} + C_1 = D \times t + C_2 \Leftrightarrow
 \end{aligned}$$

Considerando $C_3 = C_1 - C_2$ e que em $t = 0 \Rightarrow p_{O_2,int} = p_{O_2,MAP}$ e sendo $p_{O_2,MAP}$ a pressão parcial do O₂ no momento do embalamento :

$$C_3 = \frac{\log[A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C]}{A}$$

$$\begin{aligned}
 &\Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{O_2,int}) - C]}{A} + \frac{\log[A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C]}{A} = D \times t \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow -\frac{\log[A \times (B - p_{O_2,int}) - C]}{A} = D \times t - \frac{\log[A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C]}{A} \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow \log[A \times (B - p_{O_2,int}) - C] = -A \times D \times t + \log[A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C] \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow A \times (B - p_{O_2,int}) - C = e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C] \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow B - p_{O_2,int} = \frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C] + C}{A} \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow -p_{O_2,int} = \frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C] + C}{A} - B \Leftrightarrow \\
 &\Leftrightarrow p_{O_2,int} = -\frac{e^{-A \times D \times t} \times [A \times (B - p_{O_2,MAP}) - C] + C}{A} + B \\
 &\Leftrightarrow p_{O_2,int} = -\frac{e^{-\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times \frac{R \times T}{V_g} \times t} \times \left[\frac{P_{O_2} \times A}{x} \times (p_{O_2,ext} - p_{O_2,MAP}) - (W \times r_{O_2}) \right] + (W \times r_{O_2})}{\frac{P_{O_2} \times A}{x}} + p_{O_2,ext}
 \end{aligned}$$

Anexo IV – Simulação

1 – Produto não-respirante

Os dados resultantes das simulações para produto não-respirante dos quais se elaboraram os gráficos expostos na secção 2.2.1., encontram-se no ficheiro Excel anexo com o nome “ANEXO IV - Simulação Produto Não-Respirante”.

Neste ficheiro Excel, na folha “Base de dados – polímeros”, encontra-se uma pequena compilação relativa aos polímeros expostos na Tabela VIII, Tabela XI, Tabela XIV e Tabela XV, sendo que na folha “Simulação FOLHA TIPO” encontra-se a folha padrão usada para as posteriores simulações.

As restantes folhas contêm as simulações para cada parâmetro testado e respectivos gráficos resultantes.

2 – Produto respirante

Relativamente às simulações para produto respirante, os dados resultantes usados para obtenção dos gráficos expostos na secção 2.2.2., encontram-se no ficheiro Excel anexo com o nome “ANEXO IV - Simulação Produto Respirante”.

A estrutura deste ficheiro Excel é similar à mencionada no ponto anterior.

Anexo V – Análise de sensibilidade das equações modelo

1 – Produto não-respirante

Tabela IX - Dados usados e resultados do cálculo dos valores SN na análise da equação modelo para produto não-respirante.

Dados - Polímero		Permeabilidade		Energia de activação						
Polímero a aplicar	$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ a 25°C	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂					
PP		11706	39,5	32,7						
Equação de Arrhenius		T (°C)	P O ₂	P CO ₂						
		5	278,15	662,340	4533,823					
Conversão		P O ₂	P CO ₂							
		$7,95546 \times 10^{-20}$	$5,44564 \times 10^{-19}$							
Dados do produto										
Dados MAP										
Produto	Perú	p O ₂ MAP (Pa)	10133							
Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ⁻³)	984	p CO ₂ MAP (Pa)	30398							
Massa de produto (kg)	0,436									
V _i - volume líquido do produto (m ³)	0,000443									
Volume da embalagem (m ³)	0,00165									
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)	0,00121									
Área do filme A (m ²)	0,045									
Espessura do filme x (m)	0,000055									
Considerando t (dia) 5										
Parâmetro	P _x		A		V _g		T		P _{xMAP}	
SN = $(\Delta y/y) \cdot (P/\Delta P)$	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
Δy	28,4155	-383,6388	28,4155	-383,6388	-27,1337	372,0075	8,7923	-98,7229	480,0707	1051,0397
y	10717,6886	21032,9834	10717,6886	21032,9834	10717,6886	21032,9834	10717,6886	21032,9834	10717,6886	21032,9834
P	$7,9555 \times 10^{-20}$	$5,4456 \times 10^{-19}$	0,0450	0,0450	0,00005500	0,00005500	5,0000	5,0000	10133,0000	30398,0000
ΔP	$3,9777 \times 10^{-21}$	$2,7228 \times 10^{-20}$	0,0023	0,0023	0,00000275	0,00000275	0,2500	0,2500	506,6500	1519,9000
SN	0,053	-0,36	0,053	-0,36	-0,051	0,35	0,016	-0,094	0,90	1

2- Produto respirante

Tabela X - Dados usados e resultados do cálculo dos valores SN na análise da equação modelo para produto respirante.

Dados - Polímero																
Polímero a aplicar	Permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ a 25°C)		Energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)													
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂												
PP	2083	11706	39,5	32,7												
Equação de Arrhenius	T (°C)	T (K)	P O ₂	P CO ₂												
	5	278,15	662,340	4533,823												
Conversão ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	P O ₂	P CO ₂														
	$7,95546 \times 10^{-20}$	$5,44564 \times 10^{-19}$														
Dados do produto																
Dados - Respiração																
Produto	Couve	Atmosfera	Ar (21% O ₂ e 0,03% CO ₂)	p O ₂ MAP (Pa)	p CO ₂ MAP (Pa)											
Densidade aparente (ρ_{ap}) ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	449	Temperatura (°C)	5	21278,25	39,517											
Massa de produto (kg)	0,15	R (ml.kg ⁻¹ .hora ⁻¹)														
V _l - volume líquido do produto (m ³)	0,000334	O ₂	CO ₂													
Volume da embalagem (m ³)	0,00165	5,72	6,15													
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)	0,00132	R (($\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)														
Área do filme A (m ²)	0,045	O ₂	CO ₂													
Espessura do filme x (m)	0,000065	$6,96178 \times 10^{-11}$	$7,48513 \times 10^{-11}$													
Considerando	t (dia)	5														
Parâmetro	P _x		A		x		V _g		T		P _{x,MAP}		W		r _x	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
SN = $(\Delta y/y) \cdot (P/\Delta P)$	8,0550	-50,283	8,0549	-50,283	-7,682	48,326	362,436	-306,968	2,491	-12,896	1020,342	1,484	-490,857	456,915	-388,24	370,642
Δy	13513,458	7452,360	13513,458	7452,360	13513,46	7452,4	13513,46	7452,360	13513,458	7452,36	13513,46	7452,36	13513,46	7452,36	13513,46	7452,36
y	$7,95546 \times 10^{-20}$	$5,44564 \times 10^{-19}$	0,045	0,045	0,000065	7×10^{-05}	0,00132	0,00132	278,15	278,15	21278,25	39,517	0,15	0,15	$6,96 \times 10^{-11}$	$7,49 \times 10^{-11}$
P	$3,97773 \times 10^{-21}$	$2,72282 \times 10^{-20}$	0,00225	0,00225	$3,25 \times 10^{-06}$	3×10^{-06}	$6,58 \times 10^{-05}$	$6,58 \times 10^{-05}$	0,25	0,25	1063,913	1,976	0,0075	0,0075	$3,48 \times 10^{-12}$	$3,74 \times 10^{-12}$
ΔP	0,012	-0,13	0,012	-0,13	-0,011	0,13	0,54	-0,82	0,21	-1,9	1,5	0,0040	-0,73	1,2	-0,57	0,99
SN																

Anexo VI – Parâmetros da embalagem

1 – Cuvete Coopbox Hispania B22-50

Esta cuvete é constituída por uma combinação de EPS/HIPS/PE (Poliestireno expandido, Poliestireno de Alto Impacto e Polietileno, respectivamente).

O volume interno útil e a área da película de cobertura foram calculados através dos dados recolhidos da ficha técnica do fabricante (Figura 35).

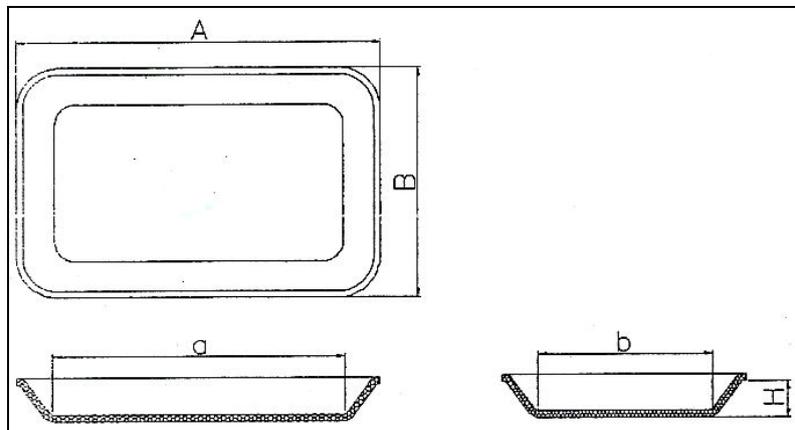


Figura 35 - Diagrama da cuvete Coopbox Hispania B22-50 (adaptado da ficha técnica do fabricante).

Em que:

A – Comprimento exterior = 250 mm \pm 2 mm

B – Largura exterior = 180 mm \pm 2 mm

a – Comprimento útil interior = 190 mm \pm 2 mm

b – Largura útil interior = 120 mm \pm 2 mm

H – Altura = 50 mm \pm 1 mm

Volume interno livre \approx 1650000 mm³ \approx 0,00165 m³

Área de cobertura \approx 45000 mm² \approx 0,045 m²

2 – Polímero OPEX 55 AB

Trata-se de um polímero alta barreira, que resulta de uma combinação de PA/EVOH (HB)/PE (Poliamida, Alcool Etileno-Vinil alta barreira e Polietileno, respectivamente), com uma espessura de 55 μm .

Da ficha técnica do fabricante foram retirados os coeficientes de permeabilidade a 23 °C. Dado não haver dados relativos a energias de activação da permeação que permitam uma estimacão através da Equacão 16, ir-se-á assumir que estes valores são similares aos de outro polímero alta barreira, o PVdC HB (Cloreto de polivilideno Alta Barreira).

Tabela XI - Valores de permeabilidade a 23 °C e energia de activacão assumidos para o OPEX 55 AB.

Gás	Permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, a 23 °C e 75 % HR)	Permeabilidade ($\text{kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, valor convertido)	Energia de activacão assumida ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, PVdC HB)
O₂	2	$4,10245 \cdot 10^{-24}$	73,2
CO₂	5,4	$1,10766 \cdot 10^{-23}$	56,7

3 – Bandeja termoformada ECOJET 400 T

Esta bandeja obtida por termoformagem é constituída por APET (Polietileno Tereftalato Amorfo), com uma camada de selagem em PE (Polietileno), e possui uma espessura de 400 μm .

Da ficha técnica do fabricante apenas se pode retirar o coeficiente de permeabilidade a 23 °C para o O₂, exposto na tabela seguinte.

Tabela XII - Valor de permeabilidade para o O₂ a 23 °C, para o material da bandeja ECOJET 400 T.

Gás	Permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, a 23 °C e 35 % HR)
O₂	<10

O volume interno e a área da película de cobertura foram calculados através dos dados obtidos por medição in loco, e estão compilados na tabela seguinte

Tabela XIII - Valores aproximados das medições efectuadas à bandeja ECOPET 400 T, e valores calculados de volume interno e área de película de cobertura.

<i>Comprimento interior (mm)</i>	<i>Largura interior (mm)</i>	<i>Altura (mm)</i>	<i>Volume interno livre (mm³)</i>	<i>Volume interno livre (m³)</i>
185	113	14	292670	292,670*10 ⁻⁶
<i>Comprimento exterior (mm)</i>	<i>Largura exterior (mm)</i>	<i>Área de cobertura (mm²)</i>	<i>Área de cobertura (m²)</i>	
192	120	23040	0,02304	

4 – Polímero PET/EVEP 60

Trata-se de um polímero alta barreira, que resulta de uma combinação de PE/EVOH/PE (Polietileno/Alcól Etileno-Vinil/Polietileno), e que possui uma espessura de 60 µm.

Na tabela seguinte encontram-se os valores de permeabilidade para o O₂ e CO₂, retirados da ficha técnica do fabricante. Tendo em conta que não há valores de energia de activação da permeação, e que a discrepância entre valores de temperatura não é tão significativa como no caso do polímero OPEX 55 AB ir-se-á considerar que o valor de permeabilidade é similar a 23 °C e a 14 °C.

Tabela XIV - Valores de permeabilidade a 23 °C e energia de activação assumidos para o polímero PET/EVEP 60.

<i>Gás</i>	<i>Permeabilidade (cm³.m⁻².d⁻¹.bar⁻¹, a 23 °C e 35 % HR)</i>	<i>Permeabilidade (kmol.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹, valor convertido)</i>
O ₂	1,5	1,17509*10 ⁻²⁵
CO ₂	5,5	4,30867*10 ⁻²⁵

5 – Polímero FLEXO-VACUUM PS 650

Este polímero é constituído por uma combinação de PA/PE (Poliamida/Polietileno), com uma espessura de 65 μm .

Da ficha técnica do fabricante apenas se pode retirar o coeficiente de permeabilidade a 23 °C para o O_2 (exposto na tabela seguinte).

Dado que não puderam ser obtidos valores de energia de activação da permeação, e que se estaria a cometer uma estimacção grosseira ao usar os valores conhecidos para o PA-6 e PA-12 (Mangaraj *et al*, 2009), apesar de haver uma diferença muito significativa entre a temperatura de armazenagem e a aplicada no valor coeficiente de permeabilidade obtido na ficha técnica, ir-se-á assumir que este é similar.

Tabela XV - Valor de permeabilidade para o O_2 a 23 °C, para o polímero FLEXO-VACUUM PS 650.

Gás	Permeabilidade ($\text{cc.m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, a 23 °C e 75 % HR)	Permeabilidade ($\text{kmol.m.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, valor convertido)
O_2	100	$1,73565 \cdot 10^{-22}$

Anexo VII – Dados usados para a validação**1 – Produto não-respirante****a) Carne de peru não-confeccionada****Tabela XVI - Compilação dos dados experimentais (Carvalho, 2011), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para carne de peru não-confeccionada.**

t (dia)	Modelo		Experimental		Modelo		Experimental		Modelo		Experimental	
	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
	0,00165											
Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ⁻³)	984											
Massa de produto (kg)		0,43613			0,42664				0,44080			
V _l - volume líquido do produto (m ³)		0,0004432			0,0004436				0,0004480			
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)		0,0012068			0,0012164				0,0012020			
Atmosfera inicial		40% CO ₂ 60% N ₂			40% CO ₂ 10% O ₂ 50% N ₂				40% CO ₂ 40% O ₂ 20% N ₂			
					Composição da atmosfera interna							
					Modelo		Experimental		Modelo		Experimental	
					% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
0	0,27000	40,53000	0,27	40,53	10,40000	39,80000	10,4	39,8	40,50000	38,90000	40,5	38,9
1	0,27000	40,52999			10,40000	39,79999			40,50000	38,89999		
2	0,27000	40,52997			10,40000	39,79997			40,50000	38,89997		
3	0,27001	40,52996			10,40000	39,79996			40,50000	38,89996		
4	0,27001	40,52995			10,40000	39,79995			40,49999	38,89995		
5	0,27001	40,52993			10,40000	39,79993			40,49999	38,89993		
6	0,27001	40,52992			10,40001	39,79992			40,49999	38,89992		
7	0,27001	40,52990			10,40001	39,79991			40,49999	38,89991		
8	0,27001	40,52989	0,25	25	10,40001	39,79989	2,6	30	40,49999	38,89989	29,1	35,7
9	0,27002	40,52988			10,40001	39,79988			40,49999	38,89988		
10	0,27002	40,52986	0,08	26,6	10,40001	39,79987	1,19	31,8	40,49998	38,89987	21,5	39,5
11	0,27002	40,52985			10,40001	39,79985			40,49998	38,89985		
12	0,27002	40,52984			10,40001	39,79984			40,49998	38,89984		
13	0,27002	40,52982			10,40001	39,79983			40,49998	38,89983		
14	0,27002	40,52981			10,40001	39,79981			40,49998	38,89982		
15	0,27003	40,52979	0	30,3	10,40001	39,79980	0,39	35,3	40,49998	38,89980	3,25	47,9

b) Lombo de porco fumado fatiado

Tabela XVII - Compilação dos dados experimentais (Fonseca *et al*, 2012), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para lombo de porco fumado fatiado.

Volume da embalagem (m ³)	0,000293			
Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ⁻³)	1070			
Massa de produto (kg)	0,109			
VI - volume líquido do produto (m ³)	0,000102			
Vg (volume de gás na embalagem, m ³)	0,000191			
	Composição da atmosfera			
t(dia)	Modelo		Experimental	
	% O ₂ int	% CO ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
0	0,69500	16,70000	0,695	16,700
1	0,69500	16,70000		
2	0,69500	16,69999		
3	0,69500	16,69999		
4	0,69500	16,69999		
5	0,69500	16,69999		
6	0,69501	16,69998		
7	0,69501	16,69998		
8	0,69501	16,69998		
9	0,69501	16,69997		
10	0,69501	16,69997		
11	0,69501	16,69997		
12	0,69501	16,69996		
13	0,69501	16,69996		
14	0,69501	16,69996		
15	0,69501	16,69996	0,394	22,050
16	0,69502	16,69995		
17	0,69502	16,69995		
18	0,69502	16,69995		
19	0,69502	16,69994		
20	0,69502	16,69994		
21	0,69502	16,69994		
22	0,69502	16,69993		
23	0,69502	16,69993		
24	0,69502	16,69993		
25	0,69502	16,69993		
26	0,69503	16,69992		
27	0,69503	16,69992		
28	0,69503	16,69992		
29	0,69503	16,69991		
30	0,69503	16,69991	0,145	16,950
31	0,69503	16,69991		
32	0,69503	16,69990		
33	0,69503	16,69990		
34	0,69503	16,69990		
35	0,69503	16,69990		
36	0,69504	16,69989		
37	0,69504	16,69989		
38	0,69504	16,69989		
39	0,69504	16,69988		
40	0,69504	16,69988		
41	0,69504	16,69988		
42	0,69504	16,69987		
43	0,69504	16,69987		
44	0,69504	16,69987		
45	0,69504	16,69987	0,112	16,4

2 – Produto respirante

a) Cenoura

Tabela XVIII -Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para cenoura cortada e taxa respiratória mencionada em Iqbal et al, 2008.

Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ³)	774,58		
Massa de produto (kg)	0,15		
V _l - volume líquido do produto (m ³)	0,000194		
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)	0,00146		
Temperatura (°C)	4		
r O ₂ (ml O ₂ .kg ⁻¹ .h ⁻¹)	8,64		
r O ₂ (kmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	1,05157*10 ⁻¹⁰		
t(dia)	Composição da atmosfera		
	Modelo	Experimental	
	% O ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
0	20,92000	20,92	0
1	18,78415		
2	16,64833		
3	14,51254		
4	12,37680		
5	10,24108		
6	8,10540	14,24	5,47
7	5,96976		
8	3,83415	9,44	12,91
9	1,69858		
10	-0,43696	6,97	18,35

Tabela XIX - Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para cenoura cortada e taxa respiratória mencionada em Jacxsens et al, 2000.

Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ³)	774,58		
Massa de produto (kg)	0,15		
V _l - volume líquido do produto (m ³)	0,000194		
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)	0,00146		
Temperatura (°C)	4		
r O ₂ (ml O ₂ .kg ⁻¹ .h ⁻¹)	7,82		
r O ₂ (kmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	9,51768*10 ⁻¹¹		
t(dia)	Composição da atmosfera		
	Modelo	Experimental	
	% O ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
0	20,92000	20,92	0
1	18,98685		
2	17,05374		
3	15,12066		
4	13,18761		
5	11,25459		
6	9,32160	14,24	5,47
7	7,38865		
8	5,45573	9,44	12,91
9	3,52284		
10	1,58998	6,97	18,35

b) Couve Repolho

Tabela XX - Compilação dos dados experimentais (Silva, 2010), e dos obtidos pela aplicação do modelo, para couve repolho cortada.

Densidade aparente (ρ_{ap}) (kg.m ³)	449		
Massa de produto (kg)	0,15		
V _l - volume líquido do produto (m ³)	0,000334		
V _g (volume de gás na embalagem, m ³)	0,00132		
Temperatura (°C)	5		
r O ₂ (ml O ₂ .kg ⁻¹ .h ⁻¹)	5,72		
r O ₂ (kmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	6,96178*10 ⁻¹¹		
t(dia)	Composição da atmosfera		
	Modelo	Experimental	
	% O ₂ int	% O ₂ int	% CO ₂ int
0	20,94000	20,94	0
1	19,37510		
2	17,81022		
3	16,24538		
4	14,68056		
5	13,11577		
6	11,55101	10,54	7,82
7	9,98628		
8	8,42158	7,19	13,93
9	6,85690		
10	5,29226	4,02	19,02