

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro Tecnológico

Curso de pós-graduação em Engenharia de Alimentos

**VIABILIDADE DE ELABORAÇÃO DE ETIQUETA POLIMÉRICA
INTELIGENTE PARA ACOMPANHAMENTO DE PROCESSOS DE
ACIDIFICAÇÃO: APLICAÇÃO AO REPOLHO FERMENTADO**

**FLORIANÓPOLIS
2006**

ABELAINE KUNTZ FORNARI

Engenheira de Alimentos

**VIABILIDADE DE ELABORAÇÃO DE ETIQUETA POLIMÉRICA
INTELIGENTE PARA ACOMPANHAMENTO DE PROCESSOS DE
ACIDIFICAÇÃO: APLICAÇÃO AO REPOLHO FERMENTADO**

Trabalho apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, sob a orientação da Prof^a Dr^a Mara Gabriela Novy Quadri, e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado

Área de concentração: Processos da Indústria de Alimentos.

**FLORIANÓPOLIS
2006**

“Viabilidade de elaboração de etiqueta polimérica inteligente para acompanhamento de processos de acidificação: aplicação ao repolho fermentado”

Por

Abelaine Kuntz Fornari

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Gláucia Maria Falcão de Aragão
Coordenadora do CPGEA

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Prof^a. Dr^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

Florianópolis, 20 de fevereiro de 2006.

Agradecimentos

À *Profª. Drª. Mara Gabriela Novy Quadri*, pela ótima orientação, dedicação, empenho e compreensão demonstrados durante a realização destas atividades.

Ao *Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado*, pelo acompanhamento, apoio, disponibilidade e confiança neste trabalho.

Aos *Profs. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires e Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo* pelas valiosas sugestões sobre a elaboração dos filmes e pela disponibilidade demonstrada.

Aos colegas dos laboratórios *PROALI e LCP*, pela convivência e ajuda prestada:

À *Juliana Gibran Pogibin e Fernanda Floriani Peyerl* pelo auxílio nas sessões de análise sensorial e análise de dados.

Ao *painel de análise sensorial* pela dedicação e disponibilidade.

Ao *José Adriano Kielling* por acompanhar a etapa de elaboração dos filmes e pelas discussões dos resultados obtidos.

Às *amigas e colegas da Pós-Graduação*, Katherine, Miquele, Paula e Gricielle pela amizade, convivência e troca de experiências.

À *família Moresco*: Américo, Erica, Ingrid e D. Olga, pela acolhida, amizade, convívio e carinho durante todo este período.

Aos meus *irmãos*, Nereu e Jonathan, pela paciência, compreensão e carinho.

Aos meus *pais*, Nereu e Albertina, e a *Deus*, pelo *Dom da Vida*, pelo apoio incondicional e incentivo em todas as minhas atividades:

Muito obrigada Pai!

Muito obrigada Mãe!

Em especial, ao *Fernando Gomes*, por todo amor, carinho e compreensão durante este período, pelo acompanhamento e apoio nas minhas atividades.

Resumo

Tradicionalmente, as embalagens são produzidas com o objetivo de conter e proteger o produto, fornecendo informações, certa conveniência e minimizando a interação entre a embalagem e o seu conteúdo. Hoje as embalagens ganharam novas funções, desempenhando papéis que vão muito além do que simplesmente os de proteção. Novas tecnologias foram desenvolvidas para atender as exigências dos consumidores. As embalagens inteligentes são definidas como embalagens que contém um indicador da qualidade do produto. Estes dispositivos são confiáveis se suas energias de ativação são semelhantes à do alimento que monitoram. Este trabalho estudou a viabilidade de funcionamento de uma etiqueta inteligente, consistindo de um filme polimérico contendo indicador de pH, para acompanhar processos de acidificação de alimentos. Para tanto, foram conduzidas fermentações de repolho do tipo branco e liso (*Brassica oleraceae* var. *Capitata* L.), para obtenção de chucrute, nas temperaturas controladas de 4°C, 15°C, 18°C, 25°C e 35°C. O processo foi acompanhado medindo-se pH, acidez total (% ácido láctico), teores de açúcares redutores, sólidos solúveis e cloretos. O processo foi interrompido quando os teores de ácido láctico alcançavam valores maiores que 1,0 e valores de pH menores que 3,5, com exceção da amostra obtida a 4°C. As cinéticas de acidificação foram descritas por uma equação da taxa de reação de primeira ordem e a energia de ativação encontrada foi de 39,60kJmol⁻¹. Amostras fermentadas nas temperaturas de 4°C, 18°C e 35°C foram submetidas à análise sensorial pela técnica de perfil livre. Os atributos cor amarelada, crocância, sabores salgado e ácido, e odor ácido foram significativos a um nível $p < 0,05$, sendo todos eles componentes apenas da primeira dimensão. As amostras foram diferenciadas entre si principalmente pelos atributos cor amarelada e odor ácido: o produto obtido a 18°C apresentou-se menos amarelo e com odor mais ácido, identificado pelo painel sensorial como aroma de vinagre. Os demais atributos não foram capazes de diferenciar as amostras fermentadas a 18°C e 35°C, e a amostra fermentada a 4°C teve aparência, sabor e odor próximos ao do produto in natura. Paralelamente, foram elaboradas etiquetas com PELBD e PP, misturados a indicadores de pH Vermelho Congo – VC, e Laranja de Metila – LM. A mistura mais adequada para elaboração da etiqueta foi a PELBD-VC à concentração de 0,004 g indicador g polímero⁻¹, com uma energia de ativação E_a de 2,07kJmol⁻¹, valor este que torna viável sua aplicação em alimentos imersos em meio ácido pois seu valor é menor que o do produto. O dispositivo mostrou uma diferença de cor ΔE^* entre 9 e 20 em relação à sua cor inicial, indicando clara visibilidade da mudança de cor.

Palavras-chave: chucrute; energia de ativação; perfil livre; embalagem inteligente; mudança de cor.

Abstract

Traditional packaging concepts are limited in their ability to contain and prolong shelf-life of foodstuffs, given information and convenience, and minimizing interaction. In recent years, many new food packaging concepts have been introduced, and packaging have new role and functions. New technologies have been developed to satisfy this increasingly consumers demand. Intelligent or smart packaging is a package with a device indicating the product quality. These components are helpful if their activation energies are next to the monitored foodstuff. This work evaluated the reliability of a pH intelligent sensor made of a polymeric film impregnated with a pH indicator to monitor food acidification processes. White cabbage (*Brassica oleraceae* var. *Capitata* L.) fermentations were conducted at 4°C, 15°C, 18°C, 25°C e 35°C, and variations of pH, total acidity (% lactic acid), and reducing sugars, soluble solids and chloride contents were measured during the process. Fermentations were interrupted at pHs less than 3.5 and lactic acid content greater than 1.0, except for samples obtained at 4°C. Acidification kinetics were described by a first order equation, and the activation energy found was 39,60kJmol⁻¹. Fermented samples at 4°C, 18°C e 35°C were submitted to sensory analysis and results were analyses using the free choice profile technique. The color, crispness, salted and acid tastes, and acid odor attributes were significant at a level of p<0,05, and all of them were components only of the first dimension. Samples were differentiated principally by the yellow color and acid odor attributes: product from 18°C fermentation was more clear and acid, with a vinegar flavor, as identified by the sensory panel. Other attributes were not clearly solved for the fermented samples at 18°C e 35°C, and that one from 4°C appeared, in taste and odor, more similar to the crude product. Tags were made mixing LLDPE or PP to Congo red - CR or Methyl orange - MO chemical dye - pH indicators. The best results were obtained for LLDPE-CR label at 0,004 g g⁻¹ and showed the activation energy E_a found of 2,07 kJmol⁻¹ makes possible its application in the process of acidic food products. This device showed a difference color ΔE^* from 9 to 20, a difference easily detected by human eye.

Key-words: sauerkraut; activation energy; free choice profile; intelligent packaging; difference color.

Sumário

<i>Resumo</i>	5
<i>Abstract</i>	6
1 Introdução	14
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo geral	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
1.2 Estrutura da dissertação	17
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1 Embalagens alimentícias	18
2.1.1 Cenário econômico	19
2.1.2 Tendências e inovações.....	20
2.1.3 Embalagens ativas	21
2.1.4 Embalagens inteligentes	22
2.1.5 Indicadores inteligentes.....	22
2.1.5.1 Características	23
2.1.5.2 Princípios de funcionamento	24
2.1.5.3 Indicadores de tempo-temperatura	24
2.1.5.4 Indicadores de vazamento.....	25
2.1.5.5 Indicadores de frescor.....	26
2.1.6 Materiais utilizados em embalagens	27
2.1.6.1 Polietileno.....	27
2.1.6.2 Polipropileno.....	32
2.2 Alimentos acidificados	33
2.2.1 Fermentação láctica	34
2.2.1.1 Processo de fermentação láctica.....	35
2.2.2 Repolho	36
2.2.3 Repolho fermentado ou chucrute.....	38
2.2.3.1 Elaboração do chucrute.....	39
2.2.3.2 Fatores que afetam a qualidade	41
2.2.3.3 Microbiologia.....	43
2.3 Análise sensorial	46
2.3.1 Métodos sensoriais.....	46
2.3.1.1 Técnica de perfil livre	47
2.3.2 Características sensoriais do chucrute.....	48
2.4 Cor	49
2.4.1 Representação da cor	51
2.4.1.1 Sistema CIE-RGB.....	51
2.4.1.2 Sistema CIE-Lab.....	51
2.4.2 Medição de cor.....	54
3 Material e Métodos	56
3.1 Fermentação láctica do repolho	56
3.1.1 Matéria-prima	56
3.1.2 Fermentações	56
3.1.3 Análises químicas e físico-químicas	58
3.1.3.1 pH.....	58

3.1.3.2	<i>Acidez titulável</i>	58
3.1.3.3	<i>Teor de açúcares redutores</i>	59
3.1.3.4	<i>Teor de sólidos solúveis</i>	60
3.1.3.5	<i>Teor de cloretos</i>	60
3.1.4	Controle do ponto final das fermentações	60
3.2	<i>Análise sensorial por perfil livre</i>	61
3.2.1	Material.....	61
3.2.2	Provadores	62
3.2.3	Levantamento de atributos	62
3.2.4	Avaliação das amostras	62
3.3	<i>Avaliação das etiquetas</i>	63
3.3.1	Material.....	63
3.3.2	Preparação das amostras	65
3.3.3	Elaboração dos filmes.....	65
3.3.4	Caracterização.....	67
3.3.5	Teste de mudança de cor	67
3.3.5.1	<i>Teste 1</i>	68
3.3.5.2	<i>Teste 2</i>	68
3.3.5.3	<i>Teste 3</i>	68
3.3.5.4	<i>Teste em meio aquoso</i>	70
4	Resultados e Discussão	71
4.1	<i>Fermentação láctica do repolho</i>	71
4.1.1	Fermentações	71
4.1.2	Análises Químicas e Físico-Químicas	72
4.1.2.1	<i>pH</i>	72
4.1.2.2	<i>Acidez titulável</i>	73
4.1.2.3	<i>Teor de açúcares redutores</i>	76
4.1.2.4	<i>Teor de sólidos solúveis</i>	78
4.1.2.5	<i>Teor de cloretos</i>	79
4.1.3	Cinética do processo de acidificação	80
4.2	<i>Análise sensorial por perfil livre</i>	82
4.2.1	Levantamento de atributos	82
4.2.2	Provadores	83
4.2.3	Amostras	85
4.3	<i>Avaliação das etiquetas</i>	90
4.3.1	Caracterização.....	90
4.3.2	Teste de mudança de cor	94
4.3.2.1	<i>Referência de cor</i>	94
4.3.2.2	<i>Teste 1</i>	95
4.3.2.3	<i>Teste 2</i>	102
4.3.2.4	<i>Teste 3</i>	107
4.3.3	Cinética do processo de mudança de cor	111
4.3.4	Elaboração da etiqueta.....	112
5	Conclusões	114
6	Sugestões para Trabalhos Futuros	116
7	Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura química do polietileno	28
Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura de PEBD.....	30
Figura 2.3: Tipos de ramificações do PELBD e PEBD.....	31
Figura 2.4: Estrutura química do polipropileno.....	32
Figura 2.5: Variações na estrutura molecular do polipropileno.....	32
Figura 2.6: Fluxograma das etapas de elaboração de chucrute.....	40
Figura 2.7: Distribuição da Energia Espectral.....	50
Figura 2.8: Coordenadas do sistema CIELab	52
Figura 2.9: Representação do sistema CIELCH.....	53
Figura 3.1: Recipiente utilizado nas fermentações (a) e detalhe da formação de salmoura (b).....	57
Figura 3.2: Observação da coloração das tiras do repolho no início (a) e término (b) da mesma fermentação	61
Figura 3.3: Ficha utilizada para avaliação das amostras	63
Figura 3.4: Estrutura química do vermelho congo	64
Figura 3.5: Estrutura química do laranja de metila	64
Figura 3.6: Termoprensa utilizada para elaboração dos filmes	66
Figura 3.7: Esquema do sistema utilizado para realizar as fotografias com câmera digital	69
Figura 3.8: Fotografia obtida o teste (a) e área selecionada da amostra de filme (b)	70
Figura 4.1: pH em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas	72
Figura 4.2: Acidez (% de ácido láctico) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas	74
Figura 4.3: pH em função da acidez (% ácido láctico) para as diferentes temperaturas de fermentação	76
Figura 4.4: Teor de açúcares redutores (mg/L) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas	77

Figura 4.5: Teor de cloretos (% NaCL) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas	79
Figura 4.6: Configuração consenso dos provadores	84
Figura 4.7: Variância residual da configuração consenso dos provadores.....	85
Figura 4.8: Configuração consenso das amostras para o atributo cor amarelada	86
Figura 4.9: Configuração consenso das amostras para o atributo crocância	86
Figura 4.10: Configuração consenso das amostras para o atributo sabor salgado	86
Figura 4.11: Configuração consenso das amostras para o atributo sabor ácido	87
Figura 4.12: Configuração consenso das amostras para o atributo odor ácido	87
Figura 4.13: Amostras de PELBD com indicadores VC (a) e LM (b) e PP com indicadores VC (c) e LM (d) utilizadas no teste 1	95
Figura 4.14: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, na concentração de 0,004g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C	98
Figura 4.15: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PP com indicadores VC e LM, na concentração de 0,004g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C	101
Figura 4.16: Amostras de PELBD com indicadores VC (a) e LM (b) e PP com indicadores VC (c) e LM (d) utilizadas no teste 2	102
Figura 4.17: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, na concentração 0,004g/g e 2 prensagens, para a temperatura de 20°C	105
Figura 4.18: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PP com indicadores VC e LM, na concentração 0,004g/g e 2 prensagens, para a temperatura de 20°C	106
Figura 4.19: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicador VC, nas concentrações de (a) 0,008g/g, (b) 0,004g/g e (c) 0,002g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C	110

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição centesimal de repolho branco, cru, Brassica oleracea L.	37
Tabela 2.2: Produção de repolho (ton) e área de cultivo (ha) nos estados de São Paulo e Paraná durante o período de 1990-2004.....	38
Tabela 3.1: Informações sobre os tipos de resinas, de indicador e as massas, nas diferentes concentrações para a elaboração dos filmes	65
Tabela 3.2: Condições testadas nos ensaios preliminares de termoprensagem dos filmes	66
Tabela 3.3: Condições de temperatura, tempo e carga para elaboração dos filmes na termoprensa	67
Tabela 4.1: Informações sobre a temperatura, massas de repolho e sal, local e tempo das fermentações de repolho	71
Tabela 4.2: Sólidos solúveis em função do tempo de fermentação	78
Tabela 4.3: Constantes da taxa de reação, ajustadas ao pH, em função da temperatura de fermentação e energia de ativação.....	81
Tabela 4.4: Constantes da taxa de reação, ajustadas à acidez, em função da temperatura de fermentação e energia de ativação	82
Tabela 4.5: Definição dos atributos sensoriais avaliados	83
Tabela 4.6: Correlações entre os atributos e as dimensões 1 e 2	88
Tabela 4.7: Caracterização das amostras de filmes utilizadas no teste de mudança de cor	91
Tabela 4.8: Caracterização da cor para o indicador VC em solução aquosa	94
Tabela 4.9: Caracterização da cor para o indicador LM em solução aquosa	94
Tabela 4.10: Caracterização da cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração 0,004g/g.....	97
Tabela 4.11: Caracterização da cor para as amostras de PELBD e LM, à concentração 0,004g/g	98
Tabela 4.12: Caracterização da cor para as amostras de PP e VC, à concentração 0,004g/g	99
Tabela 4.13: Caracterização da cor para as amostras de PP e LM, à concentração 0,004g/g	100
Tabela 4.14: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C	103

Tabela 4.15: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e LM, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C	104
Tabela 4.16: Caracterização de cor para as amostras de PP e VC, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C	105
Tabela 4.17: Caracterização de cor para as amostras de PP e LM, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C	106
Tabela 4.18: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,008g/g	108
Tabela 4.19: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,002g/g	109
Tabela 4.20: Constantes de reação (k) em função da temperatura e energia de ativação para os filmes de PELBD e VC, nas concentrações 0,004g/g e 0,008g/g	112

Lista de abreviaturas

CO ₂	Gás carbônico
CIE	<i>Commision Internacional de L'éclairage</i>
Ea	Energia de ativação (kJmol ⁻¹)
GPA	Análise Procrustes Generalizada
<i>k</i>	Constante de reação (dia ⁻¹)
LM	Laranja de metila
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PP	Polipropileno
R	Constante universal dos gases
RGB	<i>Red Green Blue</i>
TI	Indicador de temperatura
TTI	Indicador de tempo-temperatura
VC	Vermelho congo
ΔE*	Diferença total de cor

1 Introdução

As embalagens alimentícias acompanharam os avanços dos homens ao longo de seu desenvolvimento e evolução, na produção e processamento de alimentos, de forma que, vários métodos foram inventados para proteger os alimentos de danos e contaminações.

As primeiras embalagens surgiram há mais de 10.000 anos e eram feitas de troncos de árvores, pedras, conchas, folhas, galhos, peles e partes de animais. Estas técnicas funcionavam razoavelmente bem naquele tempo porque os alimentos eram conservados por salga, defumação, secagem ou fermentação (CUTTER, 2002 *apud* SACHAROW & GRIFFIN, 1970).

Com o passar do tempo, descobriram-se novos materiais para embalagem, como o vidro, papel, os metais e plásticos, e assim, desenvolveram-se muitas tecnologias acerca destes processos.

Tradicionalmente, as embalagens são produzidas com o objetivo de conter e proteger o produto, fornecendo informações, certa conveniência e minimizando a interação entre a embalagem e o seu conteúdo. Hoje, as embalagens ganharam outras funções, desempenhando papéis que vão muito além do que simplesmente os de proteção. Praticidade, beleza, facilidade de uso, capacidade de conservação, impacto visual, soluções inovadoras e, mais recentemente, indicação da qualidade do produto, são as principais solicitações dos consumidores para as embalagens.

Na opinião de Haberfeld (1998), os consumidores encararam como obrigação da indústria de alimentos a venda de produtos em boas condições de consumo, exigindo embalagens que garantam essa proteção e que, ao mesmo tempo, sejam práticas e bonitas. Os consumidores brasileiros têm buscado produtos que possam garantir a plena satisfação de suas necessidades e que contenham maiores informações relacionadas à qualidade, assim como

demonstram maior preocupação com o conteúdo da mensagem e dos símbolos impressos nos rótulos das embalagens de alimentos. Na realidade, a maneira pela qual é veiculada a informação de atributos dos produtos permite que o consumidor possa fazer sua escolha com mais segurança.

Neste contexto, a indústria de alimentos tem sofrido constantes mudanças para se adaptar às crescentes exigências dos consumidores. A demanda por produtos minimamente processados, sensorialmente similares aos alimentos *in natura*, tem requisitado novas características às embalagens, o que levou ao desenvolvimento de novas tecnologias, como embalagens em atmosfera modificada, embalagens ativas e embalagens inteligentes (AHVENAINEN *et al.*, 1998).

As embalagens inteligentes são definidas como embalagens que contêm um indicador (ou sensor) interno ou externo, utilizado para determinar a qualidade do produto, e, principalmente, para preservar a qualidade deste e aumentar seu valor comercial, possibilitando maior conveniência e oferecendo proteção contra falsificações e adulterações (KRUIJF *et al.*, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998).

Um dos principais propósitos desses indicadores é informar quando a qualidade do produto embalado está diminuindo, preferencialmente antes da sua deterioração, constituindo-se em um recurso muito útil para se monitorar a vida de prateleira dos alimentos.

Os indicadores inteligentes estão sendo desenvolvidos como um meio alternativo para avaliação de processos, devido às limitações e desvantagens dos meios tradicionais de controle de processos (VAN LOEY *et al.*, 1996). Sua classificação varia de acordo com o parâmetro monitorado, sendo encontrados os indicadores de tempo-temperatura, de oxigênio, frescor, crescimento microbiano, pH e associação de um ou mais parâmetros (KRUIJF *et al.*, 2002; SMOLANDER, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998). Eles podem ser aplicados tanto para monitorar as condições de processamento (HONG & PARK,

2000; TORRES & OLIVEIRA, 1999; VAN LOEY *et al.*, 1996), como de armazenamento (TAOUKIS *et al.*, 2004; JAWAHEER *et al.*, 2003; TAOUKIS & LABUZA, 1989).

O número de publicações sobre indicadores de frescor de alimentos embalados ainda é limitado. Smolander *et al.* (2002) desenvolveram um indicador de frescor para carne de aves embaladas em atmosfera modificada, baseado na interação de mioglobina com sulfeto de hidrogênio proveniente da degradação da carne. Hong e Park (2000) desenvolveram um indicador de cor, que consiste em um filme polimérico, um absorvedor de CO₂ e corante, para avaliação de fermentação de um produto vegetal coreano, à temperaturas variadas.

Diante do exposto, o presente trabalho se propõe a realizar uma avaliação da viabilidade de elaboração de um indicador, na forma de etiqueta para embalagem, sensível à variação de pH, que possa indicar através da cor, a evolução do processo de acidificação de alimentos. Neste caso, escolheu-se como produto o repolho fermentado ou chucrute, que tem um processo tradicional bem conhecido, porém que apresenta sérios problemas no seu desenvolvimento, como o crescimento de leveduras saltolerantes, que destroem o ácido láctico produzido durante o processo de acidificação.

1.1 *Objetivos*

1.1.1 *Objetivo geral*

Estudar a viabilidade da elaboração de uma etiqueta inteligente, consistindo em um filme polimérico contendo indicador de pH, para acompanhar o processo de acidificação de vegetais.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Determinar a cinética e a energia de ativação do processo de acidificação láctica de repolho (chucrute);
- b) Elaborar um indicador de cor, em forma de filme, que possa indicar visualmente o pH de um meio;
- c) Determinar a cinética de mudança de cor e a energia de ativação do indicador de cor em solução ácida;
- d) Avaliar a qualidade sensorial do chucrute fermentado a diferentes temperaturas.

1.2 *Estrutura da dissertação*

A estrutura desta dissertação está dividida em 7 capítulos.

No capítulo 1 encontram-se a introdução e os objetivos gerais e específicos do trabalho. No segundo capítulo, foi apresentada uma revisão bibliográfica, incluindo informações sobre embalagens alimentícias, tendências e inovações, definições de embalagens ativas e inteligentes, bem como de indicadores inteligentes; alimentos acidificados, processos de acidificação, definição de chucrute, processo de fermentação láctica e microbiologia; análise sensorial, técnicas utilizadas e perfil livre; e por fim, a cor, definição, escala de cores e métodos de medição.

Os materiais e métodos utilizados durante as fermentações de repolho, análise sensorial dos chucrutes e elaboração das etiquetas foram descritos no capítulo 3, e portanto os resultados e discussões decorrentes da metodologia adotada foram apresentados no capítulo 4.

Por fim, nos capítulos 5 a 7, foram indicadas as conclusões gerais da dissertação, oferecidas algumas sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Embalagens alimentícias

A embalagem pode ser definida em termos de sua função protetora como *‘um meio de conseguir a entrega segura e em condições sadias do produto ao usuário com um custo mínimo’* ou em termos econômicos como *‘uma função econômico-tecnológica que otimiza os custos de entrega de bens aumentando as vendas e o lucro’* (FELLOWS, 2000).

O objetivo da embalagem é preservar a qualidade e segurança do produto, desde o seu processamento até o seu uso pelo consumidor, e assim protegê-lo de danos físicos, químicos ou biológicos (DALLYN & SHORTEN, 1988).

Segundo Fellows (2000) *Apud* Paine (1991) as funções das embalagens são:

- a) Conter – para segurar o conteúdo e mantê-lo seguro até o seu uso;
- b) Proteger – contra os perigos mecânicos e ambientais encontrados durante a distribuição e uso;
- c) Comunicar – para identificar seu conteúdo, auxiliar na venda do produto e informar ao usuário a forma de abertura e/ou uso do produto;
- d) Maquinabilidade – para ter uma boa performance nas linhas de produção;
- e) Conveniência – durante a produção, armazenamento e sistema de distribuição, incluindo fácil abertura, descarte e/ou pós-uso da embalagem pelos consumidores.

Se quando surgiram tinham como principal finalidade a proteção do produto que abrigavam, hoje, as embalagens ganharam novas funções, desempenhando papéis que vão muito além do que simplesmente os de proteção, transporte ou identificação de seu conteúdo. Mais do que nunca, as embalagens têm o poder de conferir ao seu conteúdo personalidade, auxiliando diretamente na venda do produto, pois muitos consumidores adquirem os produtos

atraídos pela aparência externa da embalagem. As embalagens têm acompanhado rapidamente as exigências do mercado consumidor, tornando-se um setor que vem sofisticando-se e evoluindo permanentemente (HABERFELD, 1998).

2.1.1 Cenário econômico

A embalagem é um componente fundamental da sociedade moderna e está presente de forma importante nos produtos de consumo que fazem girar a economia. Através da produção e do consumo de embalagens é possível aferir o nível de atividade econômica e o estágio de desenvolvimento em que cada país se encontra.

No Brasil, o setor de embalagem movimenta cerca de R\$ 25 bilhões por ano e, tanto em tecnologia como em *design*, nosso país já alcançou o nível internacional de qualidade (MESTRINER, 2003).

Projeta-se que o ano de 2005 seja melhor que 2004. Segundo dados divulgados pela Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), após registrar faturamento de R\$ 28,591 bilhões em 2004, a estimativa é de encerrar 2005 com vendas na ordem de R\$ 33 bilhões. Em 2003, as vendas de embalagens totalizaram R\$ 24 bilhões.

A produção também deve crescer acima do registrado em 2004, quando a indústria de embalagens produziu 2,26% a mais do que no ano de 2003, e para 2005, a estimativa varia entre 4,2%, no melhor cenário, e 2,9%, em cenário moderado. O segmento de maior peso entre as embalagens é o de plástico, com 31,01% de participação, seguido por 30,91% de papelão e 22,29% das metálicas. O setor de alimentos é um dos mais importantes para esse segmento, sendo que 70% de toda produção brasileira de embalagens é absorvida pela indústria de alimentos.

Em 2004, a exportação de embalagens apresentou um crescimento de 6,7% em relação ao ano anterior. As indústrias do setor realizaram negócios na ordem de US\$ 292.551 milhões contra US\$ 273.893 milhões de 2003.

Portanto, a indústria alimentícia tem um papel de destaque no consumo de embalagens no Brasil. Por meio delas o setor pode identificar as necessidades e os anseios do consumidor, que vêm passando por diversas transformações, criando assim novas oportunidades de mercado.

Este otimismo do setor de embalagem revela que a indústria brasileira está preparada para a competição global e em condições de colocar produtos com boa apresentação nos mercados mais exigentes do mundo.

2.1.2 Tendências e inovações

Recentemente, os consumidores têm dado preferência aos produtos alimentícios com poucos conservantes, minimamente processados, com características de “frescor”, que sejam saborosos, convenientes e que tenham maior período de vida de prateleira (JAYAS & JEYAMKONDAN, 2002; KRUIJF *et al.*, 2002; VERMEIREN *et al.*, 1999; AHVENAINEN *et al.*, 1998). Além disto, mudanças nas práticas varejistas, como a centralização de atividades, novas tendências (por exemplo, compras via *internet*) e a internacionalização dos mercados resultando em distribuição para longas distâncias, representam um desafio para a indústria de embalagens alimentícias, de modo a desenvolver produtos com maior vida de prateleira e que mantenham a segurança e qualidade do alimento (KRUIJF *et al.*, 2002; VERMEIREN *et al.*, 1999).

Os sistemas tradicionais de embalagens são limitados a prolongar o período de vida de prateleira de alimentos. Atualmente, novos sistemas têm sido propostos para, além de

conter e proteger o produto, atuar como “mensageiros inteligentes”, assegurando a qualidade do produto e proporcionando maiores informações aos consumidores (AHVENAINEN & HURME, 1997). As novas tecnologias devem acumular funções, entre as quais podem ser citadas a absorção de compostos que favorecem a deterioração e a liberação de compostos que aumentam e monitoram a vida de prateleira (HOTCHKISS, 1995).

Portanto, para atender a estas limitações e melhorar a qualidade, segurança e integridade do alimento embalado, conceitos de embalagens ativas e inteligentes foram desenvolvidos e estão sendo aplicados em vários países (KRUIJF *et al.*, 2002).

2.1.3 Embalagens ativas

Embalagem ativa é um conceito inovador que pode ser definido como um tipo de embalagem que muda as condições do produto para aumentar sua vida de prateleira ou, que melhora as propriedades sensoriais enquanto mantém a qualidade do alimento (VERMEIREN *et al.*, 1999).

Tradicionalmente, os materiais de embalagens devem apresentar uma interação mínima com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes. Entretanto, diversos sistemas têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento – são as embalagens ativas, geralmente planejadas para corrigir deficiências das embalagens passivas (AZEREDO *et al.*, 2000 *apud* ROONEY, 1995).

Um sistema de embalagem ativa é constituído pela interação entre o próprio material da embalagem, sua atmosfera interna e o alimento, com o propósito de aumentar a vida de prateleira do alimento (LABUZA & BREENE, 1989).

Exemplos de embalagens ativas são aquelas que possuem permeabilidade preferencial; características de compensação de temperatura; sistemas absorvedores de

oxigênio, gás carbônico, álcool ou etileno; agentes antimicrobianos incorporados diretamente na matriz da embalagem; liberação controlada de minerais, agentes antimicrobianos, etanol ou antioxidantes; ou habilidade de absorção de odores (CUTTER, 2002 *apud* ROONEY, 1995; LABUZA & BREENE, 1989).

2.1.4 Embalagens inteligentes

Embalagens inteligentes podem ser definidas como um sistema de embalagem que monitora a condição do alimento, fornecendo informações sobre a qualidade do produto embalado durante o transporte e estocagem (KRUIJF *et al.*, 2002). Contém um indicador (ou sensor) interno ou externo, utilizado para determinar a qualidade do produto (AHVENAINEN *et al.*, 1998).

São embalagens que fazem mais do que somente proteger o produto. Elas interagem com o mesmo e respondem a mudanças (HONG & PARK, 2000 *apud* ROONEY, 1995).

As embalagens inteligentes medem um componente e sinalizam o resultado desta medição, a exemplo dos indicadores de tempo-temperatura, localizadores eletrônicos, indicadores de deterioração e de microrganismos patogênicos, detectores de umidade, de pressão, de aceleração e de impacto (SARANTÓPOULOS & FERNANDES, 2001).

2.1.5 Indicadores inteligentes

Os indicadores inteligentes são “o sistema ativo” das embalagens inteligentes e constituem recursos muito úteis para se monitorar a vida de prateleira de alimentos. Seu principal propósito é indicar quando o produto está perdendo qualidade, preferencialmente

antes de iniciar a deterioração (AHVENAINEN *et al.*, 1998).

Eles fornecem informações sobre a integridade e histórico de tempo-temperatura da embalagem, e são muito úteis para assegurar a qualidade e segurança do produto embalado (AHVENAINEN & HURME, 1997, AHVENAINEN *et al.*, 1998).

Existem vários tipos de indicadores (KRUIJF *et al.*, 2002; SMOLANDER, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998):

- a) Temperatura (TI);
- b) Tempo-temperatura (TTI);
- c) Frescor;
- d) Oxigênio;
- e) Vazamentos (integridade da embalagem);
- f) Crescimento microbiano;
- g) pH;
- h) Associação destes parâmetros.

Eles podem ser aplicados tanto para monitorar as condições de processamento (HONG & PARK, 2000; TORRES & OLIVEIRA, 1999; VAN LOEY *et al.*, 1996), como as de armazenamento (TAOUKIS *et al.*, 2004; JAWAHEER *et al.*, 2003; TAOUKIS & LABUZA, 1989).

2.1.5.1 Características

Os indicadores podem se basear em uma série de princípios físicos e químicos, mas poucos são os comercialmente utilizados, devido às características requeridas (KRUIJF *et al.*, 2002). Eles devem possuir:

- a) Fácil ativação e utilização;
- b) Resposta rápida, precisa, irreversível e de boa correlação com a qualidade do produto;
- c) Mecanismo baseado em uma alteração facilmente mensurável, com boa

reprodutibilidade e dependente de tempo e temperatura.

Os indicadores comercialmente disponíveis que monitoram a qualidade de alimentos incluem indicadores de tempo-temperatura, vazamentos e frescor (KRUIJF *et al.*, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998).

2.1.5.2 *Princípios de funcionamento*

Os indicadores são baseados nos seguintes mecanismos: reações enzimáticas, de corrosão ou de polimerização, temperatura de fusão, taxa de difusão de compostos em géis, mudança de cor, movimentação (difusão) de cor ou ambos (KRUIJF *et al.*, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998).

Entretanto, como diferentes alimentos perdem qualidade a diferentes taxas, é importante que a reação pela qual se baseie o indicador tenha uma energia de ativação similar àquela que determina a deterioração do alimento (TAOUKIS & LABUZA, 1989a).

2.1.5.3 *Indicadores de tempo-temperatura*

Os sensores (ou indicadores) de temperatura são os mais importantes, tendo em vista que as reações de deterioração são fortemente dependentes da temperatura, podendo ser classificados como Indicadores de uma Temperatura Crítica (CTI) e Indicadores de Tempo-Temperatura Críticos (CTTI) (TAOUKIS *et al.*, 1991).

Esses indicadores fornecem um histórico do produto através de integradores de tempo-temperatura, ao qual o alimento foi exposto, fornecendo uma indicação visual da vida de prateleira remanescente ou apenas uma indicação se o tempo-temperatura total excedeu um valor pré-determinado (LABUZA, 1996).

Kruijf *et al.* (2002) e Ahvenainen *et al.* (1998) apresentam exemplos de indicadores de tempo-temperatura disponíveis comercialmente:

- a) *Vitsab TTI indicator* (Vitsab Sweden AB, Suécia): baseado em uma reação enzimática. O mecanismo de funcionamento é a diminuição do pH, devido à degradação de uma suspensão de triglicerídeos pela enzima lipase, causando a mudança de cor do indicador, sendo a velocidade desta reação governada pela temperatura;
- b) *Tag MonitorMark* (3M Packaging Systems Division, EUA): baseado no ponto de fusão de compostos e movimentação de cor;
- c) *Fresh-Check* (LifeLines Technology, EUA): baseado em uma reação de polimerização e mudança de coloração do indicador, sendo ativadas pela temperatura.

As aplicações de indicadores comerciais de tempo-temperatura para o controle de qualidade de produtos alimentícios têm sido estudadas por vários grupos de pesquisas. Por exemplo, Chen e Zall (1987) estimaram o grau de frescor de laticínios com TTIs a temperaturas constantes. Fu, Taoukis e Labuza (1991) estudaram a aplicabilidade dos TTIs para monitoramento de crescimento microbiano de laticínios a várias temperaturas, com o foco na microbiologia preditiva. Singh e Wells (1987) aplicaram um sistema de TTI baseado em enzimas para monitorar as mudanças de qualidade de morangos congelados. Boxtel e Sterrenburg (1997) estudaram a correlação entre a qualidade da carne e TTI. Smolander *et al.* (2004) estudaram a aplicação dos TTI para o controle sensorial e microbiológico da qualidade de carne de frango, embalada em atmosfera modificada, em temperaturas constantes e variadas.

2.1.5.4 Indicadores de vazamento

A integridade da embalagem é uma de suas propriedades mais importantes. Um

indicador de vazamento ou de oxigênio colocado na embalagem garante a integridade da embalagem durante todo o sistema de distribuição, desde o fabricante até o consumidor (AHVENAINEN *et al.*, 1998).

Estes indicadores são baseados em mudanças de coloração devido a reações químicas ou enzimáticas. Ageless-Eye (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japão) é o principal exemplo comercialmente disponível. Ele consiste de um *sachet* contendo absorvedores de oxigênio (KRUIJF *et al.*, 2002; AHVENAINEN *et al.*, 1998).

2.1.5.5 Indicadores de frescor

Um indicador de frescor ideal fornece informações sobre a qualidade microbiológica do alimento, perda de frescor, histórico de tempo-temperatura e integridade.

O desenvolvimento de indicadores de frescor baseia-se no conhecimento dos metabólicos que indicam a qualidade ou a perda de qualidade do alimento. O principal princípio utilizado é a produção de compostos voláteis que causam a mudança de cor e de pH de corantes. Os compostos metabólitos de degradação dos alimentos são principalmente gases, como sulfeto de hidrogênio, aminas voláteis, amônia, compostos de nitrogênio e gás carbônico. FreshTag® (Cox Recorders, EUA) é utilizado para indicar a perda de frescor de peixes (KRUIJF *et al.*, 2002).

O número de publicações sobre indicadores de frescor de alimentos embalados é ainda limitado. Smolander *et al.* (2002) desenvolveram um indicador de frescor para carne de aves embaladas em atmosfera modificada, baseado em mioglobina e sua interação com o sulfeto de hidrogênio proveniente da degradação da carne. Hong e Park (2000) desenvolveram um indicador de cor, que consiste de uma resina de polipropileno contendo hidróxido de cálcio (como absorvedor de CO₂) e indicador de pH, para medir o estágio de fermentação de

kimchi (produto fermentado da Coréia) a temperaturas variadas.

2.1.6 Materiais utilizados em embalagens

Dentre os diversos materiais usados para fabricação de embalagens, como madeira, metais, papel, vidro e etc., os plásticos se destacam. Estes são utilizados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade do seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores.

Por definição, os plásticos são polímeros orgânicos de alto peso molecular, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente com auxílio de calor e pressão. Os polímeros apresentam moléculas longas, cuja estrutura é formada pela repetição de pequenas unidades, denominadas monômeros (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

As propriedades e as aplicações dos plásticos dependem da natureza química e física do polímero. Um dos principais polímeros industriais são as poliolefinas, e nesta categoria, se incluem os *commodities*, ou seja, o polietileno, polipropileno, poliestireno e o poli (cloreto de vinila), que correspondem ao maior volume de polímeros produzidos e comercializados mundialmente.

2.1.6.1 Polietileno

Desenvolvido comercialmente em 1940, o polietileno é, atualmente, o plástico mais vendido no mundo. Isso ocorre principalmente pela grande versatilidade desse material,

que pode ser quase transparente ou translúcido, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. É facilmente processado e o seu preço bastante reduzido.

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (DOAK, 1986).

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. Certos aditivos usados em sua fabricação, no entanto, podem torná-lo agressivo (COUTINHO *et al.*, 2003).

A estrutura química básica do polietileno é $(-CH_2-)_n$ (Figura 2.1), com ramificações, ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Durante o resfriamento do polímero, o polietileno tende a se cristalizar. Entretanto, esta cristalização não é completa, havendo formação de cristais imperfeitos, os cristalitos, rodeados pelo restante do material que se solidificou no estado amorfo. A fração cristalina apresenta maior densidade e é a responsável pela resistência do material. A parte amorfa, por sua vez, contribui para a elasticidade, maciez e flexibilidade do material (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

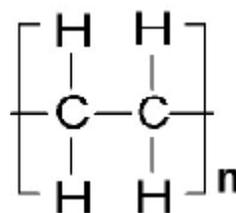


Figura 2.1: Estrutura química do polietileno

No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (SILVA, 1999).

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, 5 tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos (COUTINHO *et al.*, 2003):

- a) Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- b) Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- c) Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- d) Polietileno de ultra alto peso molecular (PEAUPM ou UHMWPE);
- e) Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

2.1.6.1.1 Polietileno de baixa densidade

Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115 °C, com densidade variando de 0,910 a 0,940g/cm³. Este polímero é formado por cadeias ramificadas, que são, na realidade, uma mistura de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias (COUTINHO *et al.*, 2003; SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A Figura 2.2 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disto,

solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento a temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas (DOAK, 1986).



Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura de PEBD

Fonte: COUTINHO *et al.* (2003).

Suas principais aplicações incluem filmes e laminados; recipientes para uso doméstico, embalagens, produtos farmacêuticos, químicos e alimentícios; brinquedos e isolamento de fios elétricos (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.1.6.1.2 Polietileno linear de baixa densidade

Polietileno linear de baixa densidade é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Sua temperatura de fusão varia entre 120 a 130°C e apresenta densidade de 0,920 a 0,940g/cm³. O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 2.3) e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; SCHOURTERDEN *et al.*, 1987).

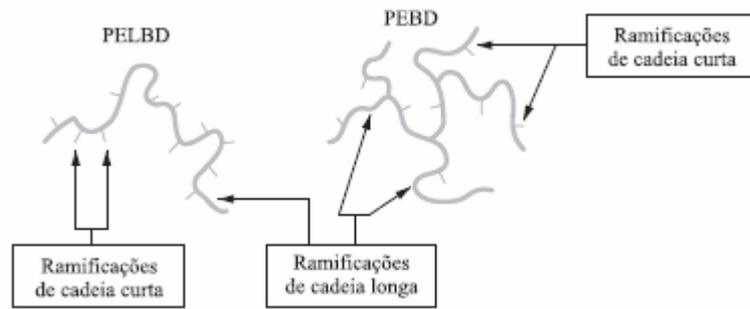


Figura 2.3: Tipos de ramificações do PELBD e PEBD

Fonte: Silva (1999).

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina (SCHOURTERDEN *et al.*, 1987).

As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino, sendo que ele se cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD, apresentando melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão (COUTINHO *et al.*, 2003).

São utilizados em filmes, para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimentos de fios e cabos.

2.1.6.2 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida pela polimerização do propileno (Figura 2.4). É um polímero linear, com quase nenhuma insaturação, se assemelha muito ao polietileno (PE) quanto às suas propriedades químicas e físicas, possuindo menor densidade e maior resistência ao calor (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

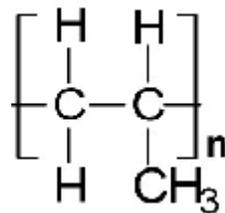


Figura 2.4: Estrutura química do polipropileno

Esta poliolefina pode apresentar diferentes arranjos espaciais do grupo metil (-CH₃) em sua estrutura química (Figura 2.5). O PP atático apresenta os grupos metil distribuídos aleatoriamente, acima e abaixo do plano horizontal, formando uma estrutura amorfa elástica “borrachuda”, macia, pegajosa, solúvel em vários solventes e de baixo valor comercial, sendo utilizado na composição de selantes e adesivos. Na forma isotática, o PP apresenta estrutura regular, com os grupos metil posicionados acima ou abaixo do plano horizontal, conferindo rigidez, cristalinidade e alto ponto de fusão cristalina (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

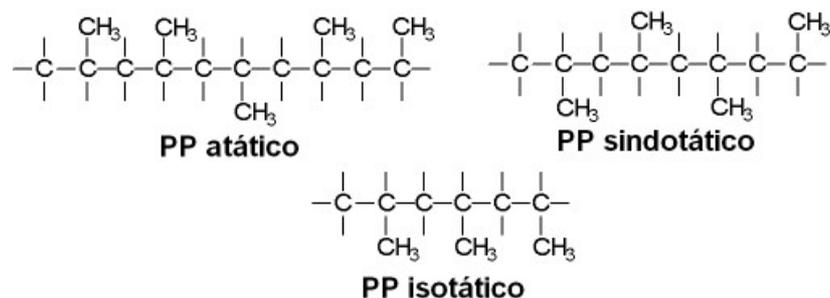


Figura 2.5: Variações na estrutura molecular do polipropileno

O PP comercial não é perfeitamente estereoregular, sendo que o grau de isotaticidade varia de 88 a 97%.

Apresenta densidade específica da ordem de 0,9g/cm³, ponto de fusão em torno de 140 a 150°C, boa barreira ao vapor d'água, média barreira aos gases, boa resistência a óleos e gorduras e a produtos químicos, boa resistência à abrasão, boa estabilidade térmica e, por fim, não é susceptível ao fissuramento sob tensão. Após longo período de contato, é amolecido por solventes não polares e pode ser atacado por agentes fortemente oxidantes, como ácido nítrico fumegante (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Suas principais aplicações incluem embalagens para produtos farmacêuticos, médicos, cosméticos e alimentícios; brinquedos, carcaças de eletrodomésticos, fibras, tubos para cargas de caneta esferográfica, fitas para lacre de embalagens e sacaria.

2.2 Alimentos acidificados

A preservação de alimentos pela acidificação é um procedimento muito antigo. Os ácidos atuam sob diferentes formas no processamento de alimentos, além de contribuírem para melhorar a qualidade gustativa e estimular o consumo. São utilizados como agentes saborizantes, como tampões no controle do pH, conservantes na prevenção do crescimento de microorganismos e germinação de esporos, sinergistas aos antioxidantes, na prevenção da rancidez e do escurecimento, modificadores da viscosidade, entre outros (GARDNER, 1972). Portanto, o ácido serve como um conservante para o alimento, podendo proporcionar-lhe uma maior vida de prateleira.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), um alimento acidificado é definido como um alimento de baixa acidez, ao qual foi adicionado um ácido ou um alimento ácido, para originar um produto que tenha um pH final de equilíbrio de 4,5 ou

menor e uma atividade de água acima de 0,85 (BRASIL, 2002). No caso de vegetais acidificados artificialmente, a acidificação é controlada até o ponto de se ter um produto sem risco de desenvolvimento de *Clostridium botulinum* após a pasteurização.

Os processos de acidificação de vegetais podem ser feitos através da adição de ácido ou pela fermentação láctica.

2.2.1 Fermentação láctica

A fermentação é um dos mais antigos métodos de preservação de alimentos. Originária do Oriente (China e Japão), foi introduzida na Europa e Estados Unidos, onde sofreu inúmeras adaptações.

O valor nutritivo dos alimentos fermentados é pouco alterado e comparam-se aos demais métodos de preservação. Ocorrem pequenas mudanças no valor energético, minerais e vitaminas, dessa forma, os alimentos fermentados fornecem muitas das qualidades nutritivas das hortaliças frescas. As características de sabor, aroma e textura das hortaliças fermentadas dependem não só de sua própria natureza como também das mudanças resultantes da atividade das enzimas microbianas, das enzimas do alimento e das interações que ocorrem durante a fermentação e a subsequente cura e envelhecimento (GOLDONI, 2001).

Segundo Frazier (1993), as fermentações dos alimentos servem para uma ou mais das seguintes finalidades: produzir sabores e características físicas novas e desejáveis, isto é, um alimento diferente, e também, ajudar na conservação. Quase todos os preservativos produzidos por ação microbiana são álcoois e ácidos, predominando o láctico.

Lee (1997) *apud* Steinkraus (1983) classificou os produtos alimentícios produzidos por fermentação láctica, como:

- a) Vegetais fermentados;
- b) Pães e massas fermentados;
- c) Pasta de cereais fermentados;
- d) Misturas de arroz/frutos do mar e arroz/carne fermentados;
- e) Leites fermentados e cereais com leite fermentados.

Picles, azeitonas e chucrute são os mais importantes produtos de origem vegetal produzidos por fermentação láctica.

Os picles podem ser agrupados em quatro categorias (GOLDONI, 2001):

- 1° - Produtos preparados diretamente das hortaliças, sem que as mesmas sofram fermentação;
- 2° - Produtos fermentados, em salmoura de concentração relativamente baixa, entre os quais se incluem os picles com endro e várias misturas de hortaliças;
- 3° - Hortaliças fermentadas em salmoura de concentração relativamente elevada, para posterior dessalga e transformação em outro tipo de picles;
- 4° - Produtos preparados pela salga seca, empregando-se uma quantidade relativamente baixa de sal, como é o caso do chucrute.

O pepino é uma das mais importantes matérias-primas usadas para o preparo de picles fermentados, no entanto, outras hortaliças, frutas ou cereais, podem ser utilizados para picles salgados ou doces. Assim, dentre eles podemos citar: cebola, cenoura, couve-flor, pimenta-doce, alcachofra, tomate verde, beterraba, nabo, brócolis, vagem, chuchu, milho; e as frutas: pêsego, figo, pêra, abricó, melão, melancia, moranguinho, groselheira-da-índia e outras similares.

2.2.1.1 *Processo de fermentação láctica*

A preservação de vegetais pelo emprego da fermentação láctica pode ser efetuada por meio de dois processos existentes: método de salmoura e método da salga seca

(GOLDONI, 2001). O primeiro é empregado para frutas e para a maioria das hortaliças, principalmente o pepino e, o segundo, é aplicado para o repolho, obtendo como produto final o chucrute.

Para o caso do método da salmoura, sua concentração ideal é de 10% de cloreto de sódio, na proporção de 1,8:1 entre salmoura e hortaliça. Quanto ao método da salga seca, empregam-se 2,5% de sal em relação ao peso da hortaliça.

Em relação à temperatura de fermentação, recomenda-se não exceder 25°C, pois foi comprovado que o processo fermentativo se desenvolve melhor na faixa entre 18°C e 20°C.

O final do processo fermentativo pode ser detectado das seguintes maneiras:

- a) Controle visual: pelas observações visuais do aspecto das hortaliças, pode-se acompanhar a fermentação. Com o processo de cura, os tecidos das hortaliças tornam-se translúcidos, mudando a coloração para uma tonalidade mais clara e caracterizando, assim, o final da fermentação;
- b) Mediante controle físico-químico (pH e acidez expressa em % de ácido láctico): as determinações da acidez total e do pH mostram que, no final da fermentação, os valores encontrados se tornam praticamente constantes. Se for permitido que a fermentação continue, a acidez diminui e, conseqüentemente, há elevação do pH.

2.2.2 Repolho

O repolho é uma hortaliça de cabeça da família *Brassicaceae* (ou *Cruciferae*), formada pela sobreposição de folhas; é rico em minerais, vitamina C, fibras alimentares e, especialmente, fitoquímicos (CHU *et al.*, 2002).

O componente em maior quantidade no repolho branco são os carboidratos, representando cerca de 90% do seu peso seco, onde aproximadamente, 1/3 são de fibras

alimentares e 2/3 são carboidratos de baixo peso molecular (WENNBERG *et al.*, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta a composição média centesimal do repolho branco, cru.

O repolho é um vegetal amplamente consumido na dieta humana e seu produto processado mais comum é o chucrute, resultado da fermentação láctica de suas folhas.

Tabela 2.1: Composição centesimal de repolho branco, cru, *Brassica oleracea* L.

Composição / 100g	
Umidade (g)	92,32
Energia (kcal)	20,0
Proteínas (g)	1,45
Lipídios totais (g)	0,17
Carboidratos totais (g)	5,46
Carboidratos “disponíveis” ⁽¹⁾ (g)	3,20
Cinzas (g)	0,60
Fibra alimentar total (g)	1,34
Fibra alimentar insolúvel (g)	1,10
Fibra alimentar solúvel (g)	0,24
Vitamina A e carotenóides (mcg)	13,0

Fonte: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – USP

⁽¹⁾ Carboidratos “disponíveis”: carboidratos metabolizáveis calculados por diferença, excluindo-se a fração fibra alimentar.

A produção brasileira de hortaliças na safra de 2004 foi de 16,1 milhões de toneladas, sendo 496,7 mil toneladas correspondentes à cultura do repolho.

A Tabela 2.2 apresenta a produção e a área de cultivo de repolho nos estados de São Paulo e Paraná, que são destaques na produção desta cultura, durante o período de 1990 a 2004.

Tabela 2.2: Produção de repolho (ton) e área de cultivo (ha) nos estados de São Paulo e Paraná durante o período de 1990-2004.

Ano	Produção de repolho e área de cultivo por estado			
	São Paulo		Paraná	
	Produção (ton)	Área (ha.)	Produção (ton)	Área (ha.)
1990	126.408	3.933	61.106	1.627
1991	128.415	4.028	61.025	1.630
1992	138.903	4.320	63.954	1.824
1993	129.335	4.245	75.400	2.109
1994	138.751	3.660	66.835	2.010
1995	172.050	5.150	73.676	2.079
1996	153.600	4.630	108.378	3.089
1997	293.853	8.607	130.794	3.011
1998	278.672	7.885	105.012	3.347
1999	320.340	8.338	135.905	4.163
2000	297.120	8.153	163.546	4.532
2001	313.350	8.373	145.923	4.371
2002	276.799	8.862	158.817	4.693
2003	212.880	6.815	165.660	4.960
2004	281.605	7.208	163.682	4.969

Fonte: Embrapa Hortaliças (2005)

2.2.3 Repolho fermentado ou chucrute

O termo “chucrute” (*sauerkraut*) é de origem germânica, embora não se possa comprovar que o repolho, na forma de produto fermentado, seja de criação germânica.

Segundo as Normas Técnicas Especiais Relativas a Alimentos e Bebidas, chucrute ou repolho fermentado é o produto obtido pela fermentação láctica do repolho (*Brassica oleraceae*), principalmente o da variedade branca e lisa. Apresenta-se sob a forma de tiras finas, úmidas, de cor amarelo-esverdeado e de gosto ácido característico. O chucrute deverá apresentar acidez mínima correspondente a 1,0% , expresso em ácido láctico e um teor mínimo de cloreto de sódio de 2,0g e máximo de 3,0g por 100,0mL de salmoura (GOLDONI, 1973).

As características típicas do chucrute só podem ser obtidas mediante complexas transformações que ocorrem na fermentação. O sabor e o aroma produzidos são

difíceis de serem analisados e ainda não foram obtidos artificialmente. Sua qualidade é associada ainda à textura, à cor, ao conteúdo em ácido, ao sal e ao teor de vitamina C. O desenvolvimento dessas características depende da qualidade do repolho e das condições ambientais de fabricação.

Até recentemente, o chucrute era preparado de maneira empírica, sua qualidade era inferior e o produto se deteriorava facilmente, porém métodos foram estudados e desenvolvidos para possibilitar a padronização do produto. Variedades de repolho têm sido desenvolvidas visando primariamente à produção de chucrute. As variedades doces de cabeça sólida e branca resultam na fabricação de produtos uniformes, sendo, portanto, as preferidas para a produção de chucrute de alta qualidade.

O mercado mundial para os produtos oriundos da biotecnologia tradicional tem sido estimado em uma quantia de US\$ 250 bilhões/ano, tendo em vista que o volume de alimentos fermentados varia entre 20 e 40% do suprimento alimentar mundial.

A Alemanha, Holanda e Iugoslávia são grandes produtores. Na Iugoslávia, o repolho é um vegetal de grande importância na dieta do povo, sendo ainda uma importante fonte de vitamina C. Na época da safra, é consumido fresco e, na entressafra, como produto fermentado. Nos Estados Unidos, o chucrute tem grande significado econômico, ocupando o quinto lugar entre os alimentos enlatados, e sendo superado pela ervilha, feijão, milho e tomate (GOLDONI, 2001).

2.2.3.1 *Elaboração do chucrute*

Segundo Goldoni (2001), Silva Júnior (1987) e Cruess (1973) a elaboração do chucrute envolve, de modo geral, as etapas descritas pelo fluxograma apresentado na Figura 2.6.

A matéria-prima utilizada é o repolho do tipo branco e liso de cabeça firme e sadia. As folhas externas são removidas, o repolho é lavado em água corrente e potável e o centro é retirado por uma faca cônica, que gira em alta velocidade. O repolho é então cortado em tiras finas e transportado até os tanques de fermentação.

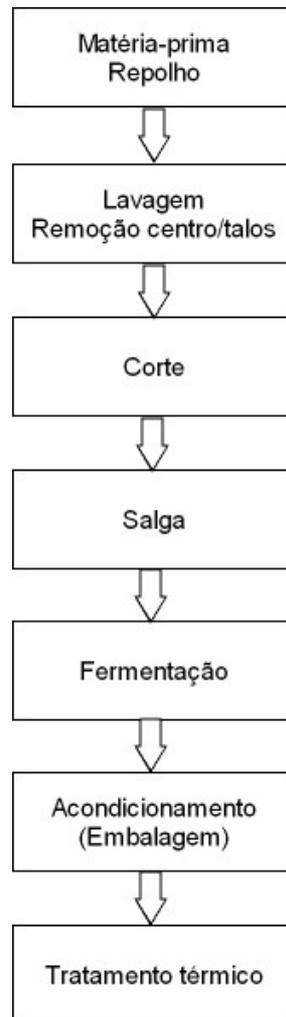


Figura 2.6: Fluxograma das etapas de elaboração de chucrute

O repolho é transformado em chucrute pelo processo da fermentação láctica, sendo necessária a presença de uma quantidade moderada de sal para reduzir o crescimento dos microorganismos deteriorantes e favorecer o crescimento das bactérias lácticas. Empregam-se normalmente 2,5% de sal em relação ao peso da matéria-prima, que é misturada ao repolho cortado, à medida que o tanque, ou outro recipiente, vai sendo preenchido.

A pressão e o sal possibilitam a extração do suco do repolho e a imediata formação de salmoura que o cobre totalmente. Os microorganismos agentes da fermentação se desenvolvem rapidamente e há um grande desprendimento de gás nos primeiros estágios da fermentação.

A remoção de ar, o controle do conteúdo de sal e a relação entre a temperatura e a velocidade de fermentação são importantes fatores a serem observados durante a fermentação. Provavelmente o fator mais crítico refere-se ao efeito do ar, pois as bactérias lácticas são microaerófilas. O contato com o ar permite o crescimento de leveduras e fungos na superfície das hortaliças e geralmente, resultam em amolecimento, escurecimento e desenvolvimento de sabor e aroma indesejáveis, que podem difundir por toda a massa de chucrute.

A literatura registra como 18°C a temperatura favorável à fermentação do chucrute. Segundo alguns autores, a temperatura ótima está na faixa de 18°C a 20°C.

A acidez aumenta rapidamente durante a fermentação e, frequentemente, atinge 1,8%, expressa em ácido láctico.

Terminada a fermentação, o chucrute poderá ser preservado por mais tempo quando enlatado em conserva. Após o pré-aquecimento do produto a 75°C, todo ar é retirado da embalagem e esta, portanto, é lacrada hermeticamente e resfriada rapidamente. Mantido a 10°C em estocagem, o produto conserva-se por mais de um ano. Recentemente também tem sido utilizadas embalagens de vidro e de polietileno para o acondicionamento do chucrute.

2.2.3.2 Fatores que afetam a qualidade

Para a produção de chucrute com qualidade, vários fatores interferem no processo, e os principais são: a quantidade de sal e a temperatura (GANGOPADHYAY &

MUKHERJEE, 1971).

2.2.3.2.1 Temperatura

Baixas temperaturas não favorecem a formação de ácidos e, as altas temperaturas, afetam a coloração e o sabor do chucrute, que apresenta descolorações rosa e textura excessivamente macia (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969). À temperatura de 30°C, a fermentação cessa de 1 a 2 semanas, enquanto que a 10°C, cessa somente após alguns meses. Embora temperaturas mais altas (32°C) apressem a fermentação, a melhor qualidade de produto é obtida em temperaturas de 13 a 18°C (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* PEDERSON & ALBURY, 1969).

2.2.3.2.2 Quantidade de sal

Pequenas quantidades de sal favorecem a obtenção do chucrute muito tenro, sobretudo quando o produto é cozido, podendo chegar a tornar-se viscoso. Isto ocorre devido à ação de bactérias sobre as pectinas da parede celular.

Concentrações salinas acima de 2,5% também favorecem a obtenção do chucrute demasiadamente tenro, além de conferirem um sabor mais amargo e retardarem o processo de fermentação. Pigmentações rosadas poderão surgir sobre o produto como resultado de acúmulos localizados de sal, durante o processo de enchimento dos recipientes (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969).

2.2.3.2.3 Outros fatores

A qualidade do chucrute pode ser influenciada pelas características particulares das diferentes cultivares (MATTHEWS & BATES, 1970), estágio de maturação da cabeça (GOLDONI *et al.*, 2001) e a situação geográfica (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* PEDERSON & ALBURY, 1969).

As melhores cultivares para o preparo do chucrute são aquelas que apresentam cabeças compactas, folhas finas, com nervuras pouco salientes e coloração branca.

Quando o chucrute é embalado em tonéis de madeira, poderão aparecer manchas avermelhadas sobre o produto, como resultado da ação de fungos que atuam na madeira. O chucrute poderá ainda adquirir uma coloração escura ou marrom, quando exposto ao ar (oxidação), em armazenamento muito prolongado, temperaturas não suficientemente baixas, ação de luzes fluorescentes, e presença de ferro e cobre que também favorecem a oxidação e a alteração do sabor (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969).

As condições de processo estabilizam o conteúdo de vitamina C e a coloração natural do repolho. Quando cuidadosamente preparado, o teor de vitamina C no chucrute não sofre decréscimo significativo. No entanto, simples cocções de 80°C a 100°C, secagens a frio e a vácuo promovem drásticas reduções da vitamina C no chucrute (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* PEDERSON & ALBURY, 1969).

2.2.3.3 Microbiologia

São relativamente poucas as espécies de bactérias responsáveis pela fermentação da maioria das hortaliças e estão presentes na superfície das hortaliças em número relativamente baixo. Assim, é essencial estabelecer condições ambientais

desfavoráveis à flora aeróbica e, ao mesmo tempo, favoráveis às bactérias láticas. Essas condições estão bem definidas atualmente. A ausência de ar e a concentração adequada de sal, portanto, são relevantes para o processo. (GOLDONI, 2001).

Desde 1930, a bactéria lática *Leuconostoc mesenteroides* é considerada importante para iniciar a fermentação das hortaliças em salmoura, ou preparadas por salga seca, tais como repolho, pepino, rabanete, couve-flor, vagem, tomate verde picado, e outras.

A produção de chucrute acontece com uma seqüência de microorganismos, que envolvem bactérias láticas heterofermentativas e homofermentativas, geralmente com as espécies *Leuconostoc* para o primeiro grupo e *Lactobacillus* e *Pediococcus* para o segundo (FONT DE VALDEZ *et al.*, 1990). As condições ambientais, número e tipos de organismos presentes, limpeza, concentração e distribuição de sal, temperatura e cobertura influenciam o curso da fermentação.

Quando as hortaliças são cortadas, pequena quantidade de protoplasma é liberada na superfície de corte. Nesta primeira fase da fermentação, as espécies *Leuconostoc* encontram um meio satisfatório para o crescimento. Esse microorganismo produz CO₂, ácido lático, ácido acético e álcool etílico, e começa a crescer mais rapidamente que as outras espécies de bactérias láticas, numa grande variação de temperatura e de concentração de sal. Há produção de CO₂ e de ácido, que baixa rapidamente o pH, inibindo, conseqüentemente o desenvolvimento dos microorganismos indesejáveis. O CO₂ substitui o ar e provê condição de anaerobiose favorável à estabilização do ácido ascórbico (vitamina C) e à cor natural das hortaliças (GARDNER *et al.*, 2001; LEE, 1997).

O crescimento do *Leuconostoc mesenteroides* aparentemente muda o ambiente, tornando-o mais favorável às demais bactérias láticas na seqüência bacteriana. A combinação de ácidos, álcool, ésteres e outros produtos do metabolismo dão o sabor e o aroma desejáveis. Essa espécie de bactéria converte o excesso de açúcar em dextrana e manitol, que são

unicamente fermentados por bactérias lácticas. O manitol e a dextrana liberam grupos aldeídicos ou cetônicos que podem se combinar com aminoácidos e iniciar o escurecimento do alimento.

Na segunda fase da fermentação as bactérias *Lactobacillus plantarum* e *Pediococcus cerevisiae* continuam a fermentação, produzindo grande quantidade de ácido láctico (FONT DE VALDEZ *et al.*, 1990).

Valores para a acidez de 1,0% a 1,2%, calculada em ácido láctico, podem ser obtidos pela atividade de *L. mesenteroides* em hortaliças preparadas pela salga seca. Caso a quantidade de açúcares do vegetal seja suficiente, a acidez desenvolvida poderá ser de 2,0% a 2,5%.

O grupo de enterobactérias e leveduras, embora indesejável, também se faz presente no decorrer do processo fermentativo. Entre as enterobactérias citam-se os gêneros *Aerobacter*, *Alginobacter*, *Escherichia*, *Paracolobactrum* e *Serratia*. Em relação às leveduras, os primeiros estudos microbiológicos feitos com fermentação de hortaliças indicaram a presença de várias espécies, às quais se atribuía a produção de gás, nos estágios iniciais da fermentação. As leveduras aeróbicas formam películas na superfície das hortaliças em fermentação, obtendo a energia pela fermentação do ácido láctico, neutralizando dessa forma a salmoura e permitindo que outros microorganismos cresçam. A destruição do ácido láctico, a hidrólise do material péctico, a decomposição da proteína e lipídios, resultam em sabores e odores indesejáveis e mudanças na textura do produto. Amolecimento, mudanças de cor e aparecimento de manchas brancas em hortaliças são geralmente resultantes do crescimento de leveduras (GOLDONI, 2001).

2.3 *Análise sensorial*

Análise sensorial é um conjunto de métodos e técnicas que permitem perceber, identificar e apreciar, mediante os órgãos dos sentidos, determinado número de propriedades sensoriais dos alimentos e objetos (TEIXEIRA, 2002).

O homem possui habilidade para comparar, diferenciar e quantificar atributos sensoriais. A análise sensorial aproveita esta habilidade para avaliar alimentos e bebidas, empregando metodologia adequada aos objetivos do estudo, bem como o tratamento estatístico adequado (FERREIRA, 1999).

A avaliação sensorial proporciona informação integral sobre a qualidade dos alimentos e, quando um consumidor seleciona um alimento, está de alguma forma julgando se as características do produto satisfazem suas expectativas e se estas correspondem às suas exigências (TEIXEIRA, 2002).

2.3.1 Métodos sensoriais

Os métodos sensoriais podem ser objetivos, classificados em discriminativos e descritivos, os quais necessitam de equipe treinada para realizar avaliação objetiva, e subjetivos, onde os avaliadores não precisam de treinamento e podem expressar suas opiniões pessoais ou preferências.

Os métodos discriminativos são aqueles que estabelecem diferenças qualitativas e/ou quantitativas entre as amostras, enquanto que os descritivos são aqueles que descrevem qualitativa e quantitativamente as amostras (ABNT 1993).

Os métodos descritivos são de grande utilidade na solução de problemas associados ao controle de qualidade, estudo de vida de prateleira, desenvolvimento de novos

produtos e interpretação de preferências dos consumidores. Entretanto, eles apresentam certas desvantagens, como a necessidade de um grande número de sessões de treinamento. Além do mais, apesar dos esforços realizados para padronizar as técnicas, os julgadores apresentam muitas diferenças de percepção e durante as descrições freqüentemente ocorrem discordâncias entre os membros da equipe.

Todas estas desvantagens podem ser superadas pelo uso de uma técnica alternativa, que permite diminuir e até eliminar as sessões de treinamento: é a técnica de Perfil Livre (PARENTE *et al.*, 2001).

2.3.1.1 Técnica de perfil livre

O Perfil Livre (*Free-choice Profile*), descrito por Williams & Langron em 1984, é o mais recente método sensorial descritivo. É chamado “Livre” porque desde o princípio até o final da avaliação, o provador tem liberdade de utilizar os termos descritivos na quantidade e da maneira que desejar. Isto oferece a possibilidade de praticamente eliminar a etapa de treinamento da equipe de provadores, com o que se pode reduzir o tempo necessário para a realização da análise (DAMÁSIO, 1999).

Essa técnica foi descrita pela primeira vez para a avaliação de vinhos (WILLIAMS & LANGRON, 1984), e baseia-se no princípio de que as pessoas percebem as mesmas características no produto, mesmo se expressando de forma diferenciada. Uma comparação com a análise descritiva convencional mostrou resultados similares, apresentando a vantagem de contornar problemas na utilização de escalas, melhor repetibilidade de provadores e menor tempo de análise (WILLIAMS & ARNOLD, 1985).

A aplicação desta técnica somente se tornou possível com o desenvolvimento da análise dos dados por meio da técnica estatística multivariada, Análise Procrustes

Generalizada (*Generalised Procrustes Analysis – GPA*) (WILLIAMS & LANGRON, 1984), única forma de tratar os dados obtidos pelo Perfil Livre. Esta técnica permite o ajuste dos dados relativos ao uso das diferentes partes da escala pelos diferentes julgadores, manipulando os dados e combinando termos que aparecem para descrever e medir uma mesma característica sensorial. Enfim, esta combinação fornece um único perfil do produto (FARIA & YOTSUYANAGI, 2002).

2.3.2 Características sensoriais do chucrute

Durante o processo fermentativo do repolho diversos ácidos orgânicos são produzidos, destacando-se, principalmente, os ácidos láctico e acético. A relação entre eles, expressa como relação entre a acidez volátil e a acidez não volátil (ácido acético / ácido láctico) é considerada um fator importante para a avaliação da qualidade do chucrute (GOLDONI *et al.*, 1982).

Vorbeck *et al.* (1963) citado por Goldoni *et al.* (1982) estudaram os componentes voláteis do flavor do chucrute e verificaram que altas concentrações de ácidos graxos de baixo peso molecular (propiónico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e caprónico) exercem efeito prejudicial à qualidade do chucrute. Destes, o ácido butírico é citado como principal agente de ação indesejável.

Os tipos de ácidos formados durante a fermentação estão relacionados à temperatura e quantidade de sal e, estes fatores, interferem na qualidade de processo segundo Gangopadhyay & Mukherjee (1971).

Baixas temperaturas não favorecem a formação de ácidos e altas temperaturas afetam a coloração e o sabor do chucrute, que adquire descolorações rosa e textura excessivamente macia (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969).

Pequenas quantidades de sal favorecem a obtenção de chucrute muito tenro, sobretudo quando o produto é cozido, podendo chegar a tornar-se viscoso, isto se sucede devido à ação de bactérias sobre as pectinas da parede celular. Concentrações salinas acima de 2,5% também favorecem a obtenção do chucrute demasiadamente tenro, além de conferirem um sabor mais amargo e retardarem o processo de fermentação (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969).

A aceitação pelo consumidor se baseia em critérios sensoriais como aparência, cor, sabor e textura. Porém, dentre estes, o mais importante está relacionado ao sabor ácido do produto (GOLDONI, 1973).

2.4 Cor

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto, que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos.

O fenômeno da cor é o resultado da interação entre uma fonte de iluminação, um objeto e um observador. A natureza da radiação que atinge o observador (cor) é determinada pelas características físicas da fonte de iluminação e do objeto. Estes três elementos podem ser combinados através dos dados espectrais do objeto, funções de observação e pelos iluminantes, de maneira que sejam definidos valores numéricos que traduzam a maneira como o sistema visual humano responde a uma determinada cor

(BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

As cores aparecem separadamente, pois são percebidas em diferentes comprimentos de ondas. Esses comprimentos se tornam mais longos na medida em que se examina o espectro, partindo do violeta para o vermelho. O espectro de luz visível, pode então assumir diversas cores em função do comprimento de onda, como mostra a Figura 2.7 (BERTULANI, 2005).

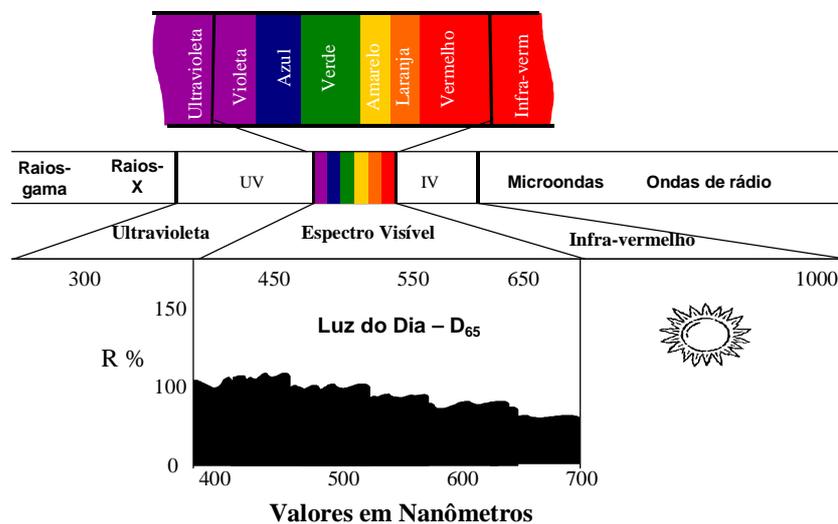


Figura 2.7: Distribuição da Energia Espectral

As fontes luminosas encontradas, primordialmente no dia a dia, são: o sol, lâmpadas incandescentes e tubos fluorescentes. Trata-se de uma mistura de luz de diversos comprimentos de onda, a qual pode ser chamada como luz “mais ou menos” branca. Um iluminante é uma representação numérica da fonte. A quantidade de números, usada nesta representação numérica, descreve o quanto de luz cada comprimento de onda contém a fonte (FARKAS, 2001).

A Comissão Internacional de Iluminação CIE (*Comission Internacional de L'éclairage*) recomenda a utilização de fonte luminosa D₆₅, que representa a luz do dia normalizada. A letra D significa luz do dia (Daylight) e o número 65 indica a temperatura de

cor de 6500K (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

2.4.1 Representação da cor

A representação de uma cor pode ser feita de acordo com diversos sistemas, que são escolhidos de maneira a atender às peculiaridades de cada aplicação. Representar cores em um determinado sistema significa reduzir o espaço espectral de cor para um sistema de coordenadas de dimensão finita (GOMES & VELHO, 1994).

2.4.1.1 Sistema CIE-RGB

Em 1931, a CIE criou o sistema padrão CIE-RGB. Baseado nas propriedades dos foto-receptores existentes no olho humano, sensíveis às radiações eletromagnéticas nas frequências baixa, média e alta. O CIE-RGB define uma cor em função de três componentes primários: vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*).

Este sistema é bastante utilizado por câmeras digitais e monitores de vídeo, bem como na computação gráfica, pela sua simplicidade, facilidade de implementação e, por requerer uma computação mínima (VIEIRA NETO & MARQUES FILHO, 1999; GOMES & VELHO, 1994).

2.4.1.2 Sistema CIE-Lab

O sistema CIELab (CIE 1976) descreve as cores baseadas na teoria oponente da visão de cor, que diz que as cores não podem ser percebidas como o vermelho e o verde ao

mesmo tempo, ou amarelo e azul ao mesmo tempo. Entretanto as cores podem ser percebidas como combinações de: vermelho e amarelo, vermelho e azul, verde e amarelo, e verde e azul.

As coordenadas retangulares do espaço de cor CIELab são dadas por:

- a) L^* : luminosidade de um objeto, que varia do 0 (para o preto) até 100 (para o branco);
- b) a^* : medida do vermelho (a^* positivo) ou do verde (a^* negativo);
- c) b^* : medida do amarelo (b^* positivo) ou do azul (b^* negativo).

As coordenadas (a^* e b^*) aproximam-se do zero para cores neutras (branco, cinzento e preto) e formam um plano horizontal dentro de um sólido (Figura 2.8).

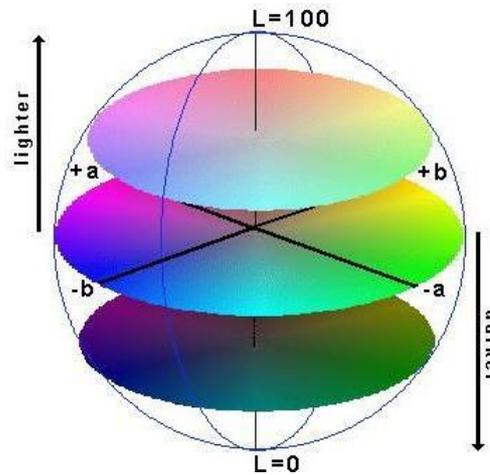


Figura 2.8: Coordenadas do sistema CIELab

Por meio destas três coordenadas, pode-se posicionar uma cor no espaço. Ao se obter os valores L^* , a^* e b^* de um padrão e L^* , a^* e b^* de uma amostra, é possível calcular as diferenças entre um padrão e a amostra em cada coordenada, e também uma diferença total (Equação 2.1), como segue:

$$\begin{aligned}\Delta L^* &= L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{padrão}} \\ \Delta a^* &= a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{padrão}} \\ \Delta b^* &= b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{padrão}} \\ \Delta E^* &= \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2.1)\end{aligned}$$

onde ΔE^* é um número que determina a diferença total de cor entre uma referência e a

amostra, e que pode ser usado como parâmetro de aprovação ou reprovação de cores (FARKAS, 2001).

O espaço L^* , C^* , H° é um espaço de coordenadas polares, onde a coordenada luminosidade (L^*) é a mesma do espaço L^* , a^* , b^* ; a coordenada C^* é definida como a saturação e, H° , é o ângulo total dentro do espaço L^* , C^* , H° .

A Figura 2.9 mostra como este espaço pode ser descrito da seguinte maneira: se for considerado o ângulo 0° , tem-se a cor vermelha; para o ângulo 90° tem-se o amarelo; para o ângulo 180° o verde; e para o ângulo 270° tem-se o azul. Por meio da especificação angular do tom é possível saber se um padrão, quando comparado a uma amostra, possui ou não o mesmo tom. Se forem utilizados os mesmos corantes ou pigmentos no padrão e na amostra, o ângulo total será o mesmo. A saturação, expressa por C^* , é definida como a distância radial do centro do espaço até o ponto da cor. No centro do espaço L^* , C^* , H° , estão os valores mínimos de saturação e a medida que se distancia para as extremidades esses valores aumentam. A saturação está ligada diretamente à concentração do elemento corante (FARKAS, 2001).

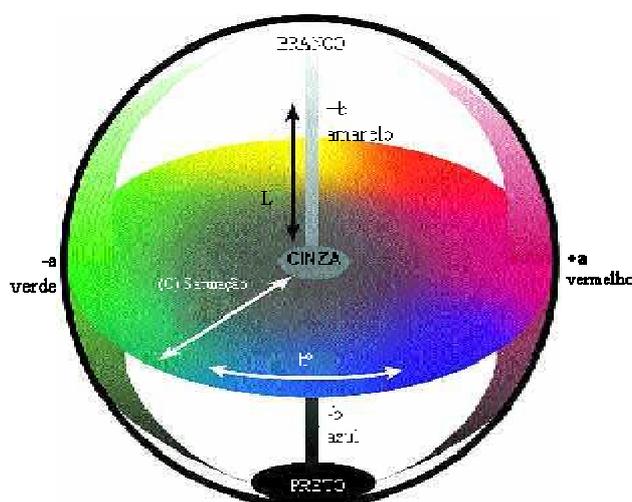


Figura 2.9: Representação do sistema CIELCH

A cromaticidade é a qualidade que caracteriza a quantidade de cor, indicando a

proporção em que ela está misturada com o branco, preto ou cinza. Quando uma cor não está misturada com outra acromática, ela é dita pura ou saturada ($L > 0$) e, caso contrário, ela é dita pálida ou acinzentada ($L < 0$) (FARKAS, 2001).

2.4.2 Medição de cor

Existem diversos equipamentos e métodos de medição utilizados na colorimetria, que são escolhidos em função da sua aplicação. Estes equipamentos permitem que sejam medidas as informações de cor de um objeto ou fonte de iluminação, sem necessidade da presença de um observador humano. Dentre os mais utilizados, temos (MALACARA, 2002):

- a) Espectrofotômetros: medem os valores da radiação refletida por um objeto colorido por faixas de comprimento de onda ao longo do espectro visível da luz. Para cada faixa selecionada, os valores da radiação da luz refletida são divididos pelos valores da radiação da iluminação utilizada, que possui características conhecidas. Em seguida, os valores de tristimulus e as coordenadas de cromaticidade são calculados por funções de ajuste de cor;
- b) Colorímetros: se baseiam no ajuste de cor. Nestes sistemas, parte do campo é ocupada pelo objeto a ser medido e parte é formada por uma superfície branca. O objeto a ser medido é iluminado por uma fonte de luz branca com características bem conhecidas e a superfície branca, por três fontes de iluminação (tipicamente R, G e B). A luminância destas três fontes é regulada, até que se obtenha um bom ajuste entre a referência e o objeto a ser medido. A utilização deste tipo de dispositivo não é simples e exige habilidade e experiência por parte do operador;
- c) “Fotocolorímetros Tristimulus”: utilizam três diferentes filtros de cor e funcionam de maneira similar ao modelo de percepção de cor pelo olho humano. São exemplos: os scanners e as câmeras digitais.

A utilização de um sistema composto formado por câmera digital, computador

e software é uma alternativa ao uso dos instrumentos tradicionais, permitindo menor custo e maior versatilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2003; SACHS *et al.*, 2001). Aplicativos para ler, pixel a pixel, cores de uma área pré-selecionada de imagem digitalizada, têm sido desenvolvidos (SACHS *et al.*, 2001), basta digitalizar ou fotografar as amostras em condições padronizadas. Estes aplicativos convertem as áreas selecionadas das imagens em conjuntos de valores médios, nas três cores básicas: vermelho, verde e azul do sistema RGB, o sistema de cores que é utilizado em monitores de computador.

Observa-se que essas metodologias têm sido desenvolvidas, porque, apesar da importância da avaliação da cor, muitas vezes este parâmetro não é devidamente estudado, pelo fato da necessidade de equipamentos específicos e de preço elevado. Além disso, no caso de produtos que apresentam superfícies pouco uniformes, medidas pontuais como as realizadas por colorímetros, podem exigir um grande número de determinações e/ou não representar as características do produto de forma adequada (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

3 Material e Métodos

Neste capítulo descrevemos os materiais e métodos utilizados durante as fermentações do repolho, análise sensorial dos chucrutes fermentados a diferentes temperaturas e avaliação das etiquetas formadas pelos filmes, contendo os indicadores de pH.

Os experimentos de fermentações do repolho, análise sensorial e avaliação das etiquetas foram realizados no PROALI – Laboratório de Processamento de Alimentos, e a elaboração dos filmes foi realizada no LCP – Laboratório de Controle de Processos, ambos localizados no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 Fermentação láctica do repolho

3.1.1 Matéria-prima

Para a realização das fermentações foi utilizado repolho branco (*Brassica oleraceae* var. Capitata L.), adquirido em mercado local de Florianópolis, e sal refinado comercial (Cisne Tradicional).

3.1.2 Fermentações

As fermentações foram preparadas pelo método da salga seca, segundo a metodologia descrita por GOLDONI (1973), utilizando-se, em cada uma delas, cerca de 1kg

de matéria-prima.

O repolho foi lavado em água potável corrente, sendo desprezadas as folhas externas danificadas. Em seguida foram retirados o centro e os talos, e as folhas foram cortadas em tiras de aproximadamente 2mm.

Logo após a pesagem do material em balança de precisão (Marte, modelo 5000) foram acrescentados e misturados 2,5% em peso de sal. O material foi então acomodado em frasco anaeróbio com 2L de capacidade, dotado de sistema de pressão, através de rosqueamento. A ação do sal juntamente com a pressão exercida pela tampa do recipiente sobre as folhas do repolho promoveu a formação de um líquido de cobertura (salmoura) com aproximadamente, 5cm de altura. A Figura 3.1 apresenta o recipiente utilizado nas fermentações com o material acomodado, e a salmoura formada.

As fermentações foram realizadas nas temperaturas de 4°C, em um refrigerador doméstico (All Refrigerator 360L Brastemp), 15°C, 18°C e 25°C em uma incubadora BOD (Microprocessada DI-211-100), e 35°C em estufa de cultura (Fanem, modelo 002CB). Foi utilizado um datalogger (Pingüim RHT, NOVUS) para registro das temperaturas.



(a)



(b)

Figura 3.1: Recipiente utilizado nas fermentações (a) e detalhe da formação de salmoura (b)

3.1.3 Análises físico-químicas

Durante o período de fermentação foram coletadas amostras de 5mL de salmoura, em triplicata, a intervalos de tempo pré-determinados, para análises de pH, acidez total expressa em porcentagem de ácido láctico, teor de açúcares redutores, teor de sólidos solúveis e teor de cloretos, a fim de caracterizar o processo de acidificação do repolho. Essas análises foram realizadas na salmoura devido ao tempo de contato entre esta e a hortaliça, que possibilitou o equilíbrio entre as fases sólida e líquida.

3.1.3.1 pH

Procedeu-se a determinação do pH (pH Metro Analion AN 2000 Microprocessado) nas amostras de salmoura coletadas após as mesmas atingirem a temperatura ambiente.

3.1.3.2 Acidez titulável

A acidez foi determinada, conforme normas da AOAC (2003), através da titulação de uma amostra de 1mL de salmoura diluída em 50mL de água destilada, com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01N, utilizando-se fenolftaleína (1% em solução alcoólica) como indicador. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido láctico, utilizando-se a Equação (3.1).

$$\text{acidez expressa em \% ácido láctico} = \frac{V * f * 100 * 0,09}{P * c} \quad (3.1)$$

onde V é o volume (mL) da solução de NaOH 0,01N, gasto na titulação; f é o fator da solução

de NaOH; P é o volume (mL) da amostra usado na titulação; e c é a correção da solução de NaOH 1N, sendo $c=100$ para solução NaOH 0,01N.

3.1.3.3 *Teor de açúcares redutores*

Os açúcares redutores presentes nas amostras de salmoura foram determinados através do Método DNS, descrito por Muller (1959):

a) Preparação do reagente DNS: 300g de tartarato duplo de sódio e potássio e 16g de NaOH foram dissolvidos em água destilada. Aos poucos foram adicionados 10g de ácido dinitrosalicílico e esta solução foi aquecida. Posteriormente o volume foi completado a 1L com água destilada;

b) Elaboração da curva de calibração do teor de açúcares: a um volume de 200 μ L de glicose a diferentes concentrações (g/L) foram adicionados 200 μ L de reativo DNS. A mistura foi levada à ebulição, durante 15min em banho-maria. Após o resfriamento em banho de gelo, adicionou-se 2mL de água destilada. Esperou-se 15min para a estabilização da amostra à temperatura ambiente. A leitura espectrofotométrica (espectrofotômetro Spectronic Unicam modelo Genesys 10 Vis) foi realizada a 540nm tendo como referência um branco de água destilada.

A curva de calibração obtida para a absorbância (540nm) em função da concentração de glicose (g/L) forneceu a Equação 3.2, com coeficiente de correlação $R=0,9995$.

$$C = (1,4799 * A + 0,2702) * F \quad (3.2)$$

onde C é a concentração de glicose (g/L), A é a absorbância e F o fator de diluição.

c) Medida do teor de açúcares na amostra: procedeu-se do mesmo modelo como o exposto em (b), porém substituindo-se os teores de glicose de concentração previamente conhecida, por amostras de salmoura diluídas conforme necessário para a leitura.

3.1.3.4 *Teor de sólidos solúveis*

A amostra de salmoura utilizada para a determinação do teor de sólidos solúveis foi filtrada em microfiltro de fibra de vidro (GF-3 47mm, Macherey-Nagel) para retirada dos sólidos em suspensão. Em seguida, 1 a 2 gotas do filtrado foram colocadas no prisma do refratômetro (0-60°Brix, Bausch-Lomb), após o aparelho ter sido calibrado (zerado) com água destilada. O equipamento forneceu os valores do teor de sólidos solúveis diretamente em °Brix.

3.1.3.5 *Teor de cloretos*

O teor de sal foi determinado, conforme normas AFNOR (1983) para análise de águas, através de titulação de uma amostra de 200µL de salmoura, diluída em 100mL de água destilada, com solução de nitrato de prata (AgNO₃) 0,1N, usando 1mL de solução aquosa de cromato de potássio, 2% como indicador. Os resultados foram expressos em cloretos (% NaCl), utilizando-se a Equação 3.3.

$$\text{Cloretos (\% NaCl)} = \frac{V * f * 0,585}{P} \quad (3.3)$$

onde V é o volume (mL) da solução de AgNO₃ 0,1N gasta na titulação, f é o fator da solução AgNO₃ 0,1N e P é a massa (g) da amostra.

3.1.4 **Controle do ponto final das fermentações**

O final do processo fermentativo, para as temperaturas entre 15°C e 35°C, foi estabelecido quando os seguintes critérios eram atendidos:

- a) Controle visual: mudança de cor das tiras do repolho, que se tornavam translúcidas, mudando a coloração para uma tonalidade mais clara (amarelo-verdeado), conforme apresentado na Figura 3.2;
- b) Controle da acidez expressa em % de ácido lático: mínimo de 1,0% de acidez expressa em % de ácido lático.

Para a temperatura de 4°C, o processo fermentativo foi interrompido antes ocorrer a cura completa, devido ao longo período em que os valores de pH e acidez da salmoura apresentavam-se praticamente constantes.

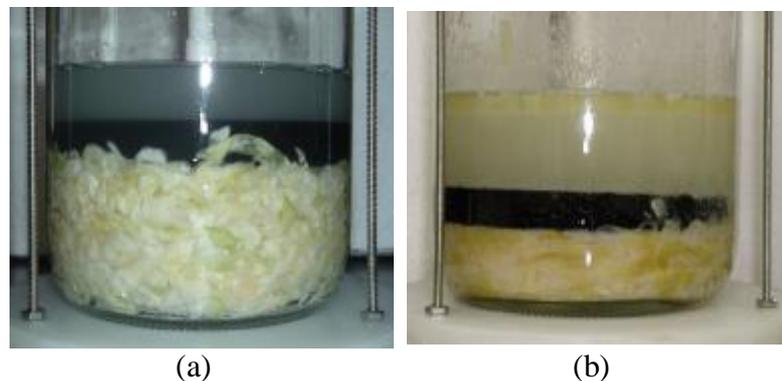


Figura 3.2: Observação da coloração das tiras do repolho no início (a) e término (b) da mesma fermentação

3.2 *Análise sensorial por perfil livre*

3.2.1 **Material**

Foram utilizadas três amostras de chucrute fermentadas nas temperaturas de 4°C, 18°C e 35°C, preparadas conforme a seção 3.1.2.

As amostras foram levadas à temperatura de 70°C no centro do recipiente, na qual permaneceram durante um período de 5min. Logo após, foram colocadas em um banho de gelo até estabilização à temperatura ambiente.

As três amostras foram servidas simultaneamente, aos provadores, em quantidades em torno de 10g, que foram codificadas com um número de três dígitos.

3.2.2 Provadores

Na realização das análises participaram 12 provadores voluntários, não treinados, com faixa etária entre 19 e 50 anos.

3.2.3 Levantamento de atributos

Os atributos de cada provador foram levantados em uma sessão prévia, utilizando uma amostra de chucrute comercial como modelo. Cada provador descreveu atributos visuais, de textura, odor e sabor.

3.2.4 Avaliação das amostras

Após discussão e consenso dos atributos foi elaborada uma ficha de avaliação (Figura 3.3), contendo os atributos e as escalas de intensidade não estruturadas, de 100mm, com extremos marcados com “nada” e “muito”. As amostras foram avaliadas em triplicata pelos provadores.

Os resultados foram analisados por Análise Procrustes Generalizada.

Sessão Avaliação das amostras	
Nome: _____	Data: __/__/__
Análise de Chucrute	
Análise sensorialmente as amostras de chucrute apresentadas, conforme o sentido dado, e indique a intensidade de cada atributo observado por amostra.	
Atributo: cor amarelada (intensidade)	
nada	muito
Atributo: tamanho das tiras	
nada	muito
Atributo: crocância	
nada	muito
Atributo: sabor salgado	
nada	muito
Atributo: sabor ácido	
nada	muito
Atributo: odor ácido (vinagre)	
nada	muito
Atributo: odor pútrido	
nada	muito

Figura 3.3: Ficha utilizada para avaliação das amostras

3.3 Avaliação das etiquetas

3.3.1 Material

Para a elaboração dos filmes contendo indicador de pH foram utilizadas as resinas poliméricas de polietileno de baixa densidade linear (PELBD) (LB 120 BP da Ipiranga

Petroquímica) e polipropileno homopolímero (PP) (PH 0133 da Ipiranga Petroquímica) ambos apresentados sob a forma de esferas não aditivadas.

Os indicadores de pH foram selecionados de acordo com a faixa de viragem correspondesse aos valores de pH do repolho e do chucrute. Utilizou-se vermelho congo (VC), com faixa de viragem entre pH 3,0 e 5,0 (azul à vermelho) e laranja de metila (LM), com faixa entre pH 3,2 e 4,4 (vermelho à laranja).

Vermelho congo é um corante sintético aniônico, do tipo direto pertencente à classe Diazo (Figura 3.4). É solúvel em água e em etanol, pouco solúvel em acetona e insolúvel em éter. Possui ponto de fusão de 360°C (MERCK INDEX, 1976).

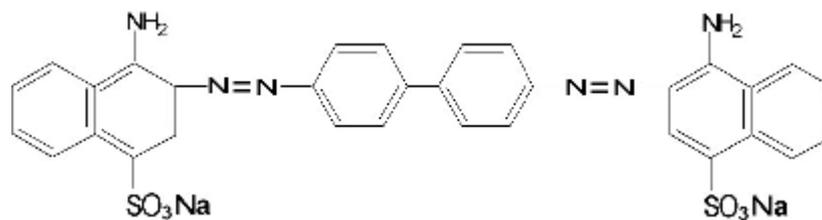


Figura 3.4: Estrutura química do vermelho congo

Laranja de metila é, também, um corante sintético aniônico, pertencente a classe azo (Figura 3.5). É solúvel em 500 partes de água, sendo mais solúvel em água quente e praticamente insolúvel em álcool. Seu ponto de fusão é de 300°C (MERCK INDEX, 1976).

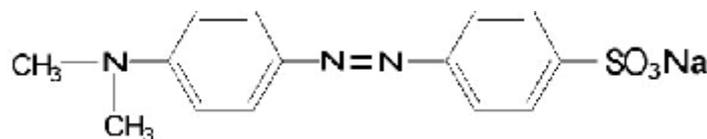


Figura 3.5: Estrutura química do laranja de metila

3.3.2 Preparação das amostras

Foram preparadas amostras de polímeros com os indicadores de pH na concentração de 0,004g/g [C1] (g indicador pH / g resina polimérica), com base no trabalho desenvolvido por Hong & Park (2000). Estas misturas foram homogeneizadas em fundo de agitador de peneiras por 10min. Após testes preliminares, foram preparadas amostras com concentrações de 0,008g/g [C2] e 0,002g/g [C3], seguindo o mesmo procedimento das demais amostras.

As informações sobre a preparação das amostras de resina polimérica com os indicadores de pH, nas concentrações testadas para elaboração dos filmes estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Informações sobre os tipos de resinas, de indicador e as massas, nas diferentes concentrações para a elaboração dos filmes

Tipo resina	Tipo indicador	Massa resina (g)			Massa indicador (g)		
		[C1]	[C2]	[C3]	[C1]	[C2]	[C3]
PELBD	VC ^[1]	36,647	2,8373	2,9397	0,147	0,0231	0,0063
	LM ^[2]	37,703	3,2205	-	0,153	0,0263	-
PP	VC ^[1]	35,325	4,2201	-	0,141	0,0340	-
	LM ^[2]	36,851	3,8404	-	0,148	0,0311	-

[C1]: 0,004g/g; [C2]: 0,008g/g; [C3]: 0,002g/g ^[1] VC: Vermelho Congo; ^[2] LM: Laranja de Metila

3.3.3 Elaboração dos filmes

Os filmes foram elaborados através de termoprensagem das misturas das amostras. Utilizou-se uma prensa (carga máxima: 15ton, marca Somar) contendo um sistema de aquecimento, com controle de temperatura (20 – 300°C) em cada placa (Figura 3.6).

Para a formação dos filmes, as misturas das amostras foram colocadas entre uma bandeja na parte inferior com diâmetro 30cm, e uma placa na parte superior, com 17,5cm x 22,5cm, ambas de teflon, durante o tempo necessário para a fusão da resina polimérica. Para isto, foram utilizadas temperaturas e cargas (força de fechamento das placas de aquecimento) específicas.



Figura 3.6: Termoprensa utilizada para elaboração dos filmes

Foram realizados ensaios preliminares para determinação do tempo de prensagem e carga, conforme Tabela 3.2. As temperaturas utilizadas foram de 135°C para PELBD e 185°C para PP.

Tabela 3.2: Condições testadas nos ensaios preliminares de termoprensagem dos filmes

Tempo prensagem (min)	Força de fechamento (ton)
30	8
45	10
60	

Verificou-se que os melhores resultados foram obtidos com o tempo de prensagem de 30min e força de fechamento das placas de 10ton. As condições, apresentadas na Tabela 3.3, foram fixadas para os demais testes. Os filmes foram elaborados com 3 a 5

repetições.

Tabela 3.3: Condições de temperatura, tempo e carga para elaboração dos filmes na termoprensa

Resina polimérica	Indicador de pH	Prensagem		
		Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (ton)
Polietileno baixa densidade linear	Vermelho congo	135	30	10
	Laranja de metila			
Polipropileno	Vermelho congo	185	30	10
	Laranja de metila			

Elaboraram-se, também, filmes com 2 etapas de prensagem, isto é, os filmes foram elaborados conforme citado anteriormente e após estarem prontos foram cortados em pequenos pedaços (aproximadamente, 1 x 1 cm), que foram novamente prensados nas mesmas condições.

3.3.4 Caracterização

A partir dos filmes elaborados, padronizaram-se amostras de (2 x 2) cm para serem caracterizadas e testadas quanto à mudança de cor. Estas amostras são, na realidade, as partes principal e funcional das etiquetas.

Conforme repetição de cada filme retiram-se, no mínimo, 3 amostras, que foram codificadas, pesadas em balança eletrônica (Bioprecisa, modelo FA 2104N) e medidas as suas espessuras em 5 pontos aleatórios, com micrômetro digital (0 – 25mm, Mitutoyo).

3.3.5 Teste de mudança de cor

Foram realizados três testes de mudança de cor nas amostras de filmes, com o objetivo de verificar e quantificar a mudança de cor em soluções aquosas de pH conhecido, a

diferentes temperaturas e de modo que, a cinética da reação e o cálculo da energia de ativação pudessem ser determinados.

Também foram feitos testes de mudança de cor dos indicadores de pH, em meio aquoso, para que fossem determinadas as referências de mudança de cor na água, a fim de serem comparadas às amostras de filmes.

3.3.5.1 *Teste 1*

Neste teste, utilizaram-se os filmes elaborados com a concentração de 0,004g/g, em triplicata, nas condições de temperaturas controladas de 4°C, 20°C e 35°C, durante um período de 4 dias.

3.3.5.2 *Teste 2*

Realizado com as amostras de filmes, com a concentração de 0,004g/g e prensados 2 vezes. A temperatura utilizada foi de 20°C, durante um período de 4 dias.

3.3.5.3 *Teste 3*

Foram feitos testes com os filmes elaborados com PELBD e indicador de pH vermelho congo, nas concentrações de 0,008g/g e 0,002g/g de indicador, nas condições de temperaturas controladas de 4°C, 20°C e 35°C, durante um período de 4 dias.

Todos os testes foram realizados em placas de petri contendo um fundo branco

de papel filtro e solução de ácido láctico 5% ($\text{pH} \approx 2,0$, abaixo do ponto de viragem dos indicadores), em triplicata. As temperaturas foram controladas a 4°C , 20°C e 35°C , em refrigerador doméstico (All Refrigerator 360L Brastemp), incubadora BOD (Microprocessada DI-211-100) e estufa de cultura (Fanem, modelo 002CB), respectivamente.

A cor do filme foi avaliada através de metodologia de câmera digital, computador e software e a cor da solução com pH adequado para a viragem do indicador, em intervalos de tempo predeterminados.

A Figura 3.7 apresenta o esquema utilizado para determinação da cor. Foi utilizada uma câmera digital Fuji (Finepix A210), resolução de 3.2 MPixel. A lente da câmera foi posicionada perpendicularmente à superfície do produto, a uma distância de 20cm e ajustou-se o balanço de branco para luz do dia. Para iluminação do objeto utilizou-se um sistema de iluminação com duas fontes D_{65} (Yellow Star, MD8A-11W luz do dia), incidindo em ângulo de 45° sobre a amostra, que foi colocada sobre um fundo branco.



Figura 3.7: Esquema do sistema utilizado para realizar as fotografias com câmera digital

Das fotografias obtidas (Figura 3.8(a)) foram selecionadas imagens (Figura 3.8(b)) da área correspondente à amostra do filme (2×2)cm no programa “Adobe Photoshop CS 8.0”. As imagens selecionadas foram convertidas em dados de RGB médios em aplicativo de leitura de cor pixel a pixel, usando o software Mathematica 5.0[®] (Quadri, 2004).

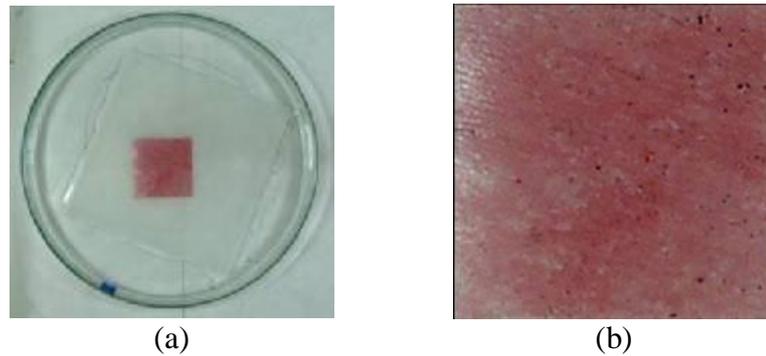


Figura 3.8: Fotografia obtida no teste (a) e área selecionada da amostra de filme (b)

Os resultados obtidos foram convertidos para o sistema CIELab e CIELCH pelo programa CIE Color Calculator (LINDBLOOM, 2004) obtendo-se as dimensões L^* , a^* , b^* , C^* e H° . A partir destes dados foram calculadas as diferenças de cor ΔE^* através da Equação 2.1.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2.1)$$

3.3.5.4 *Teste em meio aquoso*

Foi realizado o teste de mudança de cor em água, nas mesmas concentrações de indicador testadas nos filmes. A metodologia utilizada para a elaboração do teste, captação e tratamento das imagens foi a mesma citada anteriormente para as amostras de filmes.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos dos ensaios de fermentação do repolho, juntamente com a determinação da cinética do processo de acidificação e cálculo da energia de ativação, da análise sensorial dos chucrutes fermentados às temperaturas de 4°C, 18°C e 35°C e da avaliação dos filmes; testes de mudança de cor e determinação da cinética, assim como o cálculo da energia de ativação envolvida. Também são apresentadas as respectivas análises e discussões desses resultados.

4.1 Fermentação láctica do repolho

4.1.1 Fermentações

As informações sobre as condições de operação das fermentações de repolho, nas diferentes temperaturas estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Informações sobre a temperatura, massas de repolho e sal, local e tempo das fermentações de repolho

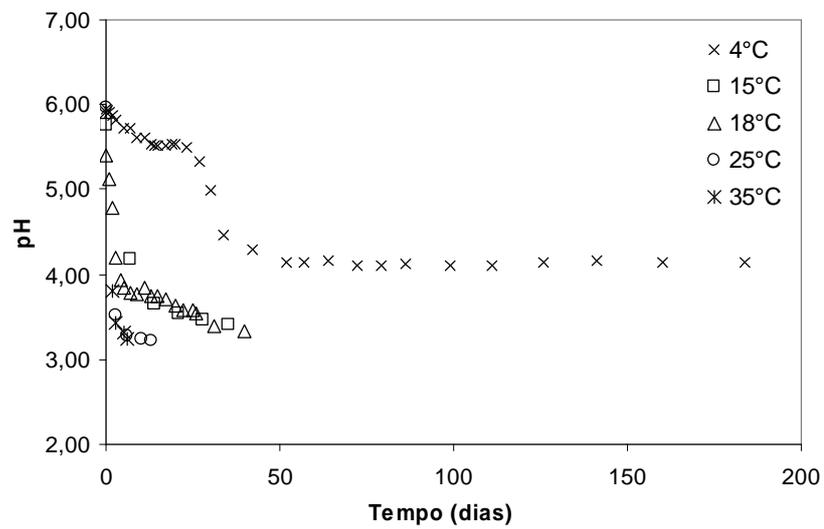
T (°C)	T _{RD} (°C)	Massa (g)		Local	Tempo (dias)
		Repolho	Sal		
4	4,4 ± 0,8	1557,0	38,93	Geladeira All Refrigerator 360L	184
15	15,1 ± 0,6	769,9	19,42	Incubadora BOD	35
18	17,7 ± 0,3	1387,3	34,68	Incubadora BOD	40
25	25,0 ± 0,5	995,0	24,89	Incubadora BOD	13
35	35,0 ± 0,5	994,4	25,12	Estufa de cultura Fanem 002 CB	6

T: temperatura desejada T_{RD}: temperatura média registrada por datalogger

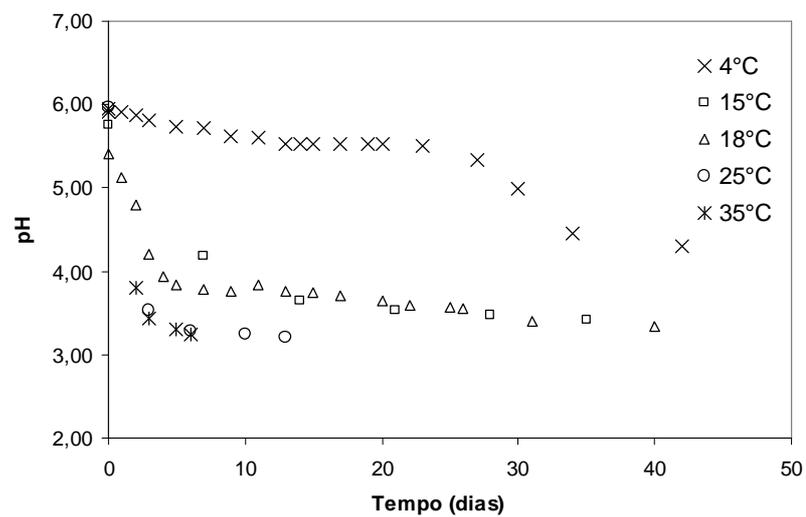
4.1.2 Análises Químicas e Físico-Químicas

4.1.2.1 pH

Os resultados das análises de pH durante as fermentações de chucrute, a diferentes temperaturas, estão apresentados na Figura 4.1.



(a)



(b)

Figura 4.1: pH em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas.

Observa-se que, para todos os ensaios o valor inicial do pH da salmoura esteve compreendido entre 5,96 – 5,41. Nas temperaturas de fermentação, entre 15°C e 35°C, o valor final do pH esteve entre 3,41 – 3,21. Para 4°C, o pH final foi de 4,14, estando este valor praticamente constante nos últimos 132 dias de fermentação.

O comportamento do pH ao longo do tempo pode ser descrito por um rápido abaixamento nos primeiros dias da fermentação, exceto para a temperatura de 4°C, em que isto ocorreu após o 27º dia, seguido de uma estabilização com pequenas variações no restante do tempo. A temperatura teve clara influência na velocidade de abaixamento do pH, ou seja, o aumento da temperatura propiciou a diminuição do pH rapidamente.

Outro fator relevante observado foi que, para 15°C e 18°C, e 25°C e 35°C, os comportamentos foram bastante semelhantes, indicando que visualmente não existem diferenças marcantes no processo de acidificação nestas faixas de temperaturas.

Os resultados obtidos em relação aos valores de pH e tempo de fermentação para a temperatura de 18°C (temperatura ideal de fermentação de chucrute), estão de acordo com os obtidos por Goldoni (1979).

4.1.2.2 *Acidez titulável*

Conforme pode ser observado na Figura 4.2, os valores iniciais da porcentagem de ácido láctico variaram pouco entre os ensaios de 0,04% e 0,06%. Para as temperaturas entre 15°C e 35°C atingiu-se 1,05% a 1,17% de ácido láctico, no final da fermentação, e para 4°C este valor foi 0,66%, sendo que houve picos de acidez de 0,73% nos dias 111 e 141 do processo de fermentação.

Estas variações (aumentos e decréscimos) entre os valores de acidez e de pH da salmoura ao longo do processo fermentativo são citadas por Goldoni *et al.* (1982), ocorrendo devido ao estabelecimento do equilíbrio entre a acidez da salmoura e da hortaliça.

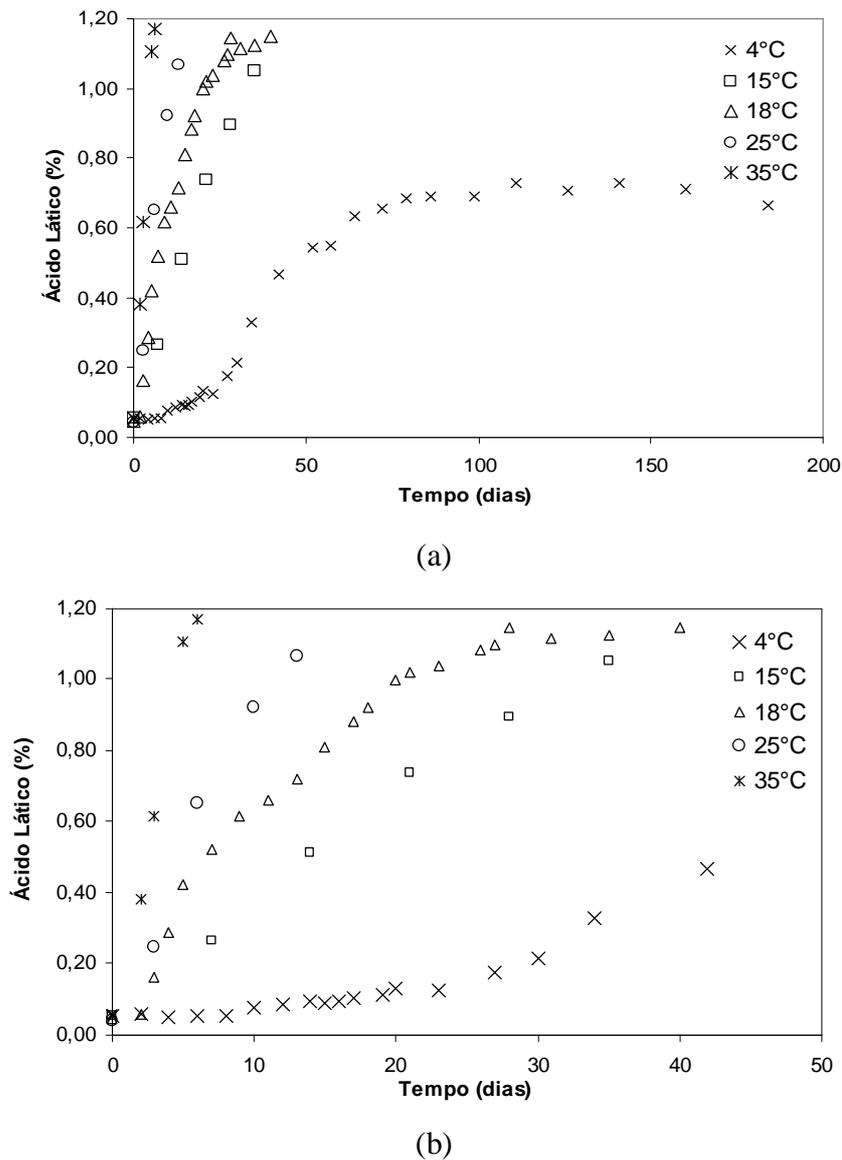


Figura 4.2: Acidez (% de ácido láctico) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas

Observa-se que há uma clara distinção entre as curvas de acidificação, em função da temperatura, diferentemente do comportamento do pH (Figura 4.1). Para as temperaturas entre 15°C e 35°C verifica-se que há um aumento gradativo e constante da

quantidade de ácidos na salmoura, o que não ocorre na temperatura de 4°C, onde a produção de ácidos começa a aumentar a partir do 27º dia, coincidindo com o período de maior decréscimo do pH.

Este comportamento ocorre devido às diferentes atividades dos microorganismos *L. mesenteroides* e *L. plantarum*. O *L. mesenteroides* é o que inicia a fermentação, sendo um baixo produtor de ácido láctico (também produz ácido acético, que faz com que haja uma maior diminuição do pH), seguido do grupo *Lactobacillus*, que são grandes produtores de ácido láctico (GARDNER *et al.*, 2001; FONT DE VALDEZ *et al.*, 1990). Para as outras temperaturas (15°C – 35°C), o período de atividade do *L. mesenteroides* é de poucos dias (ou até mesmo, poucas horas), por isto esta atividade não pode ser tão bem visualizada quanto para a temperatura de 4°C.

Quanto à acidez titulável, expressa em porcentagem de ácido láctico, em relação ao tempo de fermentação para as diferentes temperaturas, os resultados obtidos estão de acordo com os citados por Silva Júnior (1987).

Na Figura 4.3 verificou-se o comportamento do pH em função da concentração de ácido láctico (%), evidenciando, também, as observações feitas anteriormente sobre a atividade dos microorganismos responsáveis pela fermentação, onde o período de estabilização do pH da salmoura corresponde à maior produção de ácido láctico.

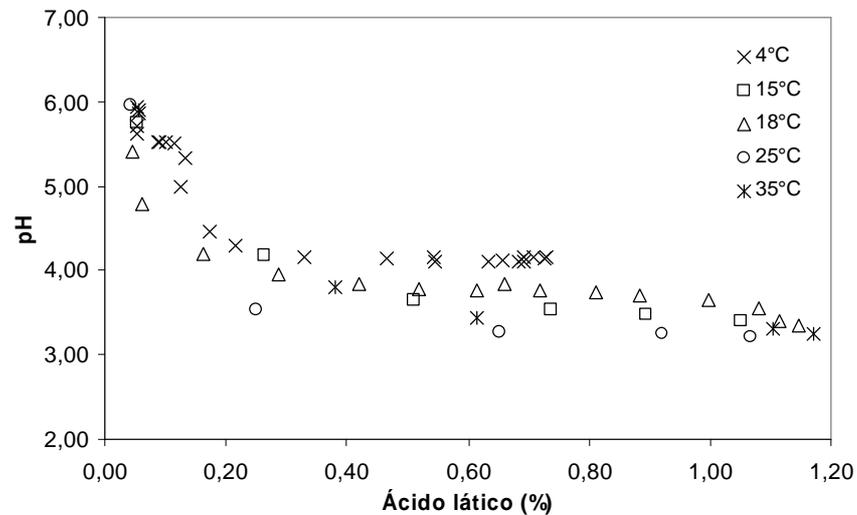


Figura 4.3: pH em função da acidez (% ácido láctico) para as diferentes temperaturas de fermentação

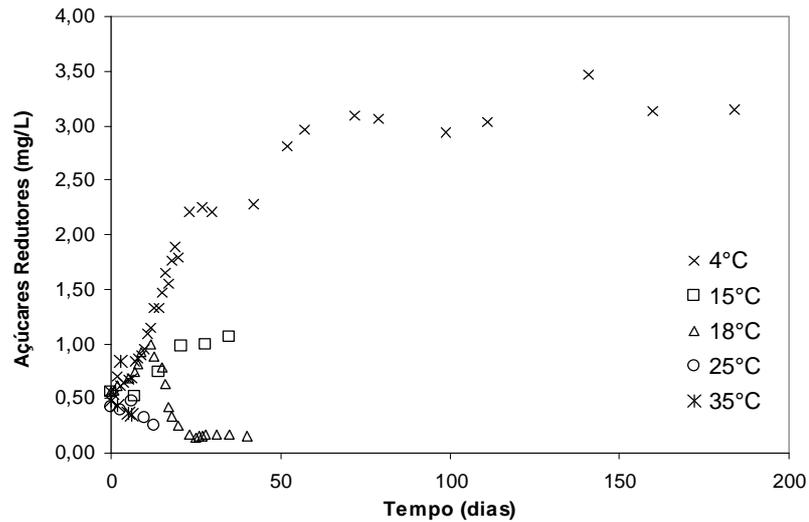
4.1.2.3 Teor de açúcares redutores

Os resultados do teor de açúcares redutores para as fermentações estão mostrados na Figura 4.4.

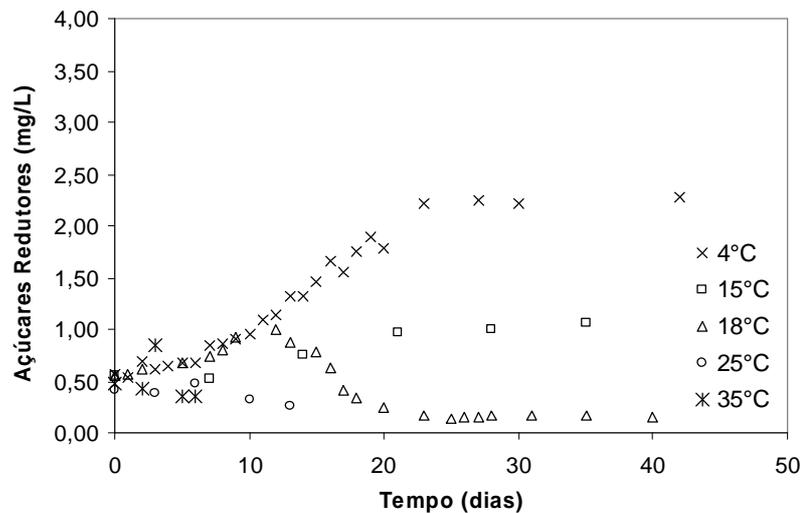
Os valores dos açúcares redutores (glicose e frutose) variaram entre 0,41mg/L e 0,56mg/L no início dos ensaios. Os comportamentos das temperaturas de 18°C, 25°C e 35°C foram semelhantes: houve um acréscimo da quantidade de açúcares redutores, até valores de 0,99mg/L, 0,47mg/L e 0,84mg/L, respectivamente, e posteriormente, um decréscimo com quantidades inferiores aos valores iniciais. Já para as temperaturas de 4°C e 15°C, os teores de açúcares aumentaram gradativamente ao longo do tempo. As quantidades finais foram de 0,16mg/L, 0,26mg/L e 0,35mg/L, para as temperaturas 18°C, 25°C e 35°C, e 3,14mg/L e 1,07mg/L para 4°C e 15°C, respectivamente.

Como nas temperaturas de 18°C, 25°C e 35°C os pontos de diminuição da quantidade açúcares redutores correspondem à diminuição do pH e aumento da acidez, pode-se dizer que o acréscimo inicial do teor de açúcares ocorre devido à atividade das enzimas do

microorganismo *L. mesenteroides*, que degradam os carboidratos para posterior uso pelas bactérias do grupo *Lactobacillus* (ROBERT *et al.*, 2006).



(a)



(b)

Figura 4.4: Teor de açúcares redutores (mg/L) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas

Já nas temperaturas de 4°C e 15°C é provável que a atividade enzimática da hortaliça seja superior à atividade microbiana.

Entretanto, ainda restou uma pequena quantidade de açúcares redutores nas temperaturas de 18°C a 35°C, que não sofreram a ação das bactérias lácticas. Isto também foi

observado por Goldoni (1979) nos chucrutes elaborados com 23 cultivares de repolho, na temperatura ambiente média de 19,8°C, onde os teores de carboidratos solúveis variaram entre 0,05% e 0,33%, com média de 0,11%. Conclui-se, portanto que, durante a fermentação não ocorre a difusão completa dos carboidratos solúveis do repolho para a salmoura.

4.1.2.4 Teor de sólidos solúveis

Os resultados do teor de sólidos solúveis expressos em °Brix são mostrados na Tabela 4.2, a seguir.

Os sólidos solúveis incluem os açúcares, sais, vitaminas, pectina, fibras e outras substâncias solúveis em água. Observa-se que os teores de sólidos solúveis obtidos nas temperaturas de 4°C e 18°C aumentaram ao longo do tempo de fermentação e, para as outras temperaturas, diminuíram.

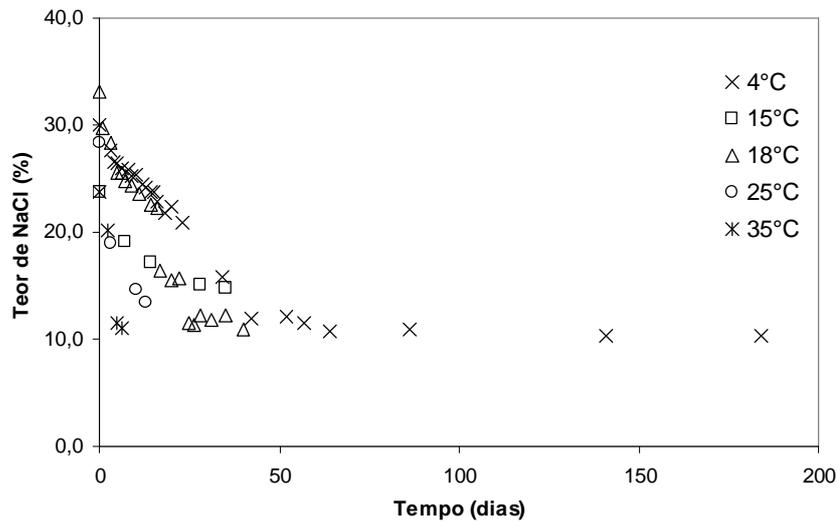
Tabela 4.2: Sólidos solúveis em função do tempo de fermentação

Tempo (dias)	Brix (° Brix)				
	T = 4°C	T = 15°C	T = 18°C	T = 25°C	T = 35°C
0	6,4 ± 0,5	7,5 ± 0,2	6,6 ± 0,1	8,1 ± 0,0	7,1 ± 0,1
2	6,5 ± 0,2	-	6,1 ± 0,2	-	6,1 ± 0,2
3	-	-	6,0 ± 0,1	6,7 ± 0,0	-
6	6,9 ± 0,1	7,3 ± 0,1	6,8 ± 0,1	-	6,1 ± 0,2
13	6,2 ± 0,2	7,2 ± 0,1	7,4 ± 0,1	6,7 ± 0,1	-
35	7,7 ± 0,1	7,4 ± 0,3	7,1 ± 0,1	-	-
40	7,9 ± 0,1	-	7,4 ± 0,1	-	-
184	9,2 ± 0,1	-	-	-	-

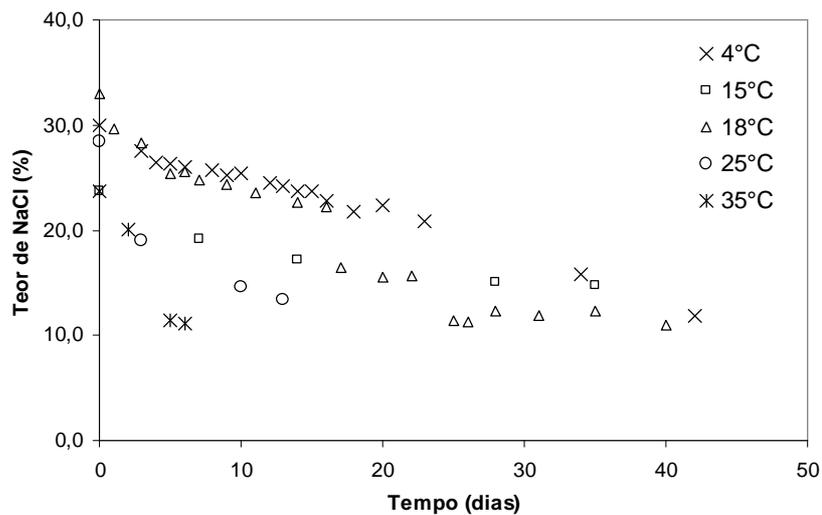
Goldoni *et al.* (1982) encontraram um teor de sólidos solúveis médio de 6,44°Brix, em sucos de repolho da variedade “Matsukase”, em diferentes estágios de maturação. Durante o período de fermentação, não foram encontrados dados na literatura para comparação dos resultados obtidos.

4.1.2.5 Teor de cloretos

Os resultados do teor de cloretos, expresso em porcentagem de NaCl, são mostrados na Figura 4.5.



(a)



(b)

Figura 4.5: Teor de cloretos (% NaCl) em função do tempo de fermentação (a) e detalhe dos primeiros 50 dias (b) para as diferentes temperaturas

Observa-se que, para todos os ensaios os teores iniciais de sal da salmoura estiveram compreendidos entre 23,69% e 33,06%, e os teores finais, entre 10,27% e 14,76%.

Em todas as temperaturas houve o mesmo comportamento de diminuição do teor de sal ao longo do tempo. Isto se deve a atividade das bactérias lácticas, em que as concentrações de NaCl favorecem o seu crescimento (SILVA JÚNIOR, 1987; CRUESS, 1973) e à difusão do sal para dentro do repolho.

4.1.3 Cinética do processo de acidificação

As etiquetas elaboradas baseiam-se na mudança de cor, devido à mudança de pH do meio, portanto, a cinética do processo de acidificação foi feita estudando-se os comportamentos do pH e da acidez, expressa em porcentagem de ácido láctico, ao longo do tempo de fermentação para as diferentes temperaturas.

O comportamento do pH, assim como o da acidez, é exponencial em todas as temperaturas de fermentação. Ambos, portanto, obedecem a uma cinética de reação de primeira ordem.

Considerando a cinética de primeira ordem:

- a) Para a taxa de diminuição do pH, obtém-se a Equação 4.1,

$$\frac{dpH}{dt} = -k * pH \quad (4.1)$$

e integrando, temos (Equação 4.2),

$$pH = pH_0 * e^{(-k*t)} \quad (4.2)$$

onde pH é o valor no tempo t , pH_0 é o valor inicial e k é a constante da taxa de reação.

- b) Para a taxa de aumento da acidez, obtém-se a Equação 4.3,

$$\frac{d(Acidez)}{dt} = -k * Acidez \quad (4.3)$$

e integrando, temos (Equação 4.4),

$$Acidez = Acidez_0 * e^{(-k*t)} \quad (4.4)$$

onde $Acidez$ é o valor da acidez expressa em porcentagem de ácido láctico no tempo t , $Acidez_0$ é o valor inicial e k é a constante da taxa de reação.

A constante k pode ser descrita, de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 4.5)

$$k = k_0 * e^{-(Ea/R*T)} \quad (4.5)$$

onde k_0 é uma constante pré-exponencial, Ea a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Os ajustes da Equação 4.2 às curvas de pH (Figura 4.1) e da Equação 4.4 às curvas de acidez (Figura 4.2), utilizando a função perda por mínimos quadrados, usando o método de iteração de Levensberg-Marquardt, com um critério de convergência de 10^{-6} , fornecem as constantes da taxa de reação k .

A Tabela 4.3 mostra os valores de k ajustados ao pH nas diferentes temperaturas de fermentação e a energia de ativação com os respectivos valores dos coeficientes de determinação (R).

Tabela 4.3: Constantes da taxa de reação, ajustadas ao pH, em função da temperatura de fermentação e energia de ativação

Temperatura (°C)	k (dia ⁻¹)	R
4	0,00286	0,9314
15	0,01566	0,9300
18	0,01065	0,8796
25	0,05136	0,8931
35	0,11146	0,9470
Ea (kJmol⁻¹)	41,29	0,9505

A Tabela 4.4 mostra o ajuste da constante de reação e a energia de ativação para a acidez expressa em porcentagem de ácido láctico.

Pode-se observar que os valores de k para a acidez apresentaram os melhores ajustes, com coeficientes de correlação variando entre 0,9670 e 0,9960. Os valores da energia de ativação ficaram bem próximos, porém o melhor ajuste também foi obtido para a acidez.

Tabela 4.4: Constantes da taxa de reação, ajustadas à acidez, em função da temperatura de fermentação e energia de ativação

Temperatura (°C)	k (dia⁻¹)	R
4	0,0099	0,9670
15	0,0290	0,9960
18	0,0318	0,9716
25	0,0822	0,9875
35	0,1646	0,9931
Ea (kJmol⁻¹)	39,60	0,9699

Portanto, o valor obtido para a energia de ativação (E_a) para o processo de acidificação de repolho fermentado foi de 39,60kJmol⁻¹.

Hong & Park (2000) encontraram para o *kimchi* (uma mistura de repolho ou rabanete temperados e adicionados de diversos tipos de carnes, fermentados com sal) o valor de 76,8kJmol⁻¹. Essa diferença pode ser justificada devido ao *kimchi* ser uma mistura de matérias-primas com diferentes energias de ativação (a carne possui E_a de, aproximadamente, 50kJmol⁻¹).

4.2 *Análise sensorial por perfil livre*

4.2.1 Levantamento de atributos

A terminologia descritiva das amostras determinada pelos provadores inclui dois atributos para aparência (cor amarelada e tamanho das tiras), um atributo para textura

(crocância), dois atributos para sabor (sabor salgado e sabor ácido) e dois para aroma (odor ácido e odor pútrido), conforme Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Definição dos atributos sensoriais avaliados

Atributos	Definições
Aparência	
Cor amarelada	Refere-se a intensidade da cor amarelada
Tamanho das tiras	Refere-se ao tamanho das tiras do repolho
Textura	
Crocância	Refere-se a crocância das tiras do repolho
Sabor	
Sabor salgado	Refere-se ao gosto salgado
Sabor ácido	Refere-se ao gosto ácido
Aroma	
Odor ácido	Refere-se ao aroma ácido de vinagre
Odor pútrido	Refere-se ao aroma pútrido próprio da fermentação

4.2.2 Provedores

O fundamento da Análise Procrustes Generalizada (GPA) é aproximar as configurações de cada provedor a uma configuração média, ou consenso, maximizando as similaridades geométricas (DAMÁSIO, 1999). De acordo com Arnold & Williams (1986), as *fontes de variação entre provedores, normalmente encontradas nos métodos descritivos são: uso de diferentes partes da escala, diferentes interpretações dos termos descritivos, uso de diferentes intervalos de valores, percepção de diferentes estímulos e variações entre sessões.*

Os resultados de cada provedor são, portanto, considerados coordenadas num espaço multidimensional, que são transformadas de maneira a evitar as três primeiras fontes de variação citadas anteriormente.

Para avaliar a eficiência dos provedores (repetibilidade, poder de discriminação e concordância com a equipe) consideraram-se as configurações consenso e variâncias dos provedores.

Os resultados apresentados na Figura 4.6 com relação às configurações dos provadores para a avaliação de chucrutes fermentados a diferentes temperaturas, mostraram que a soma das variâncias das duas primeiras dimensões é igual a 62,92%, uma percentagem aceitável.

De um modo geral considera-se como satisfatório quando a análise mostra a soma da primeira com a segunda dimensão maior que 40%, como encontrado por diversos autores (COSTELL *et al.*,1995).

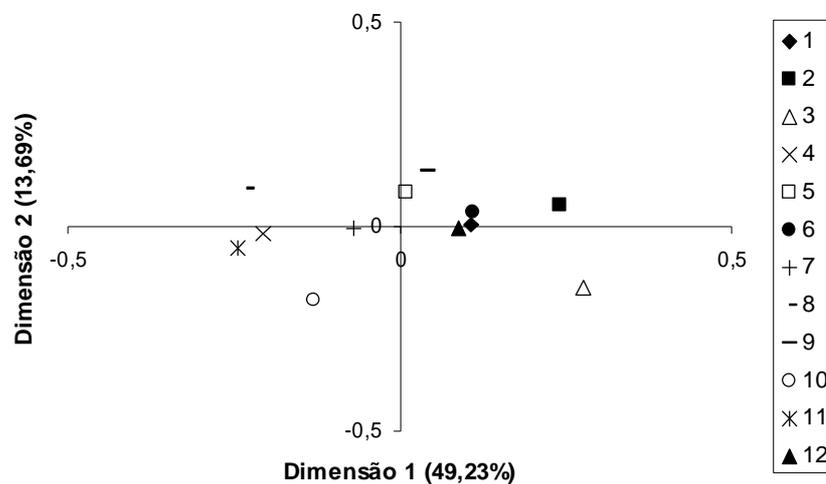


Figura 4.6: Configuração consenso dos provadores

Dentre os 12 provadores do painel, os de número 2, 3 e 10 parecem estar um pouco distanciados dos demais. Portanto, foram avaliadas as variâncias residuais mostradas na Figura 4.7. Os valores mais altos indicam maiores diferenças entre a configuração das amostras obtida pelo provador e a configuração consenso.

As variâncias residuais dos provadores variaram de 0,111 para o provador 5 a 0,264, para o provador 2. Os provadores 2 e 10, com maiores variâncias residuais (0,264 e 0,249, respectivamente) exibem, no entanto, valores próximos aos provadores 9, 11 e 12, que estão integrados na configuração consenso (Figura 4.6). Portanto foram mantidos no corpo do painel.

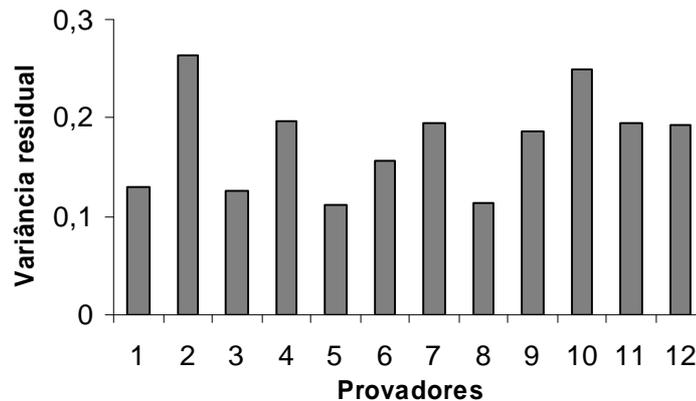


Figura 4.7: Variância residual da configuração consenso dos provedores

4.2.3 Amostras

As amostras de chucrutes fermentadas a 4°C, 18°C e 35°C foram avaliadas pelo painel sensorial acima, nos atributos descritos pela Tabela 4.5.

Todos os atributos apresentaram soma das variâncias das duas primeiras dimensões maior que 40%, indicando um resultado satisfatório, porém os atributos tamanho das tiras e odor pútrido, não apresentaram coeficientes de correlação significativos, a um nível $p < 0,05$, para as duas primeiras dimensões, não sendo portanto, apresentados os seus resultados de configuração consenso (Figuras 4.8 a 4.12).

De acordo com as Figuras 4.8 a 4.12 observa-se que a amostra de chucrute fermentada a 4°C ficou bem distante das amostras a 18°C e 35°C, o que significa que as mesmas apresentaram diferenças marcantes em suas características sensoriais.

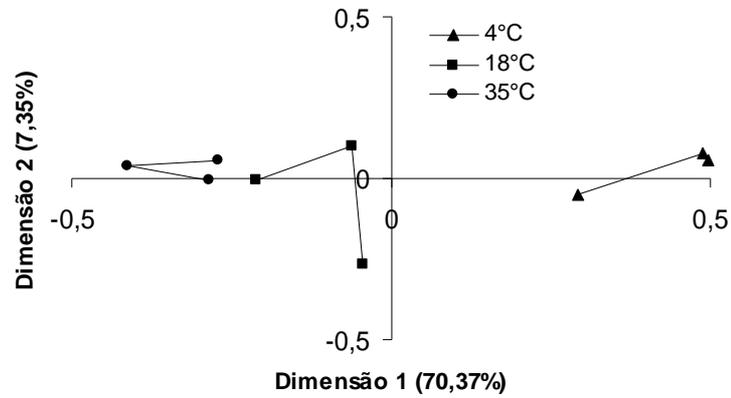


Figura 4.8: Configuração consenso das amostras para o atributo cor amarelada

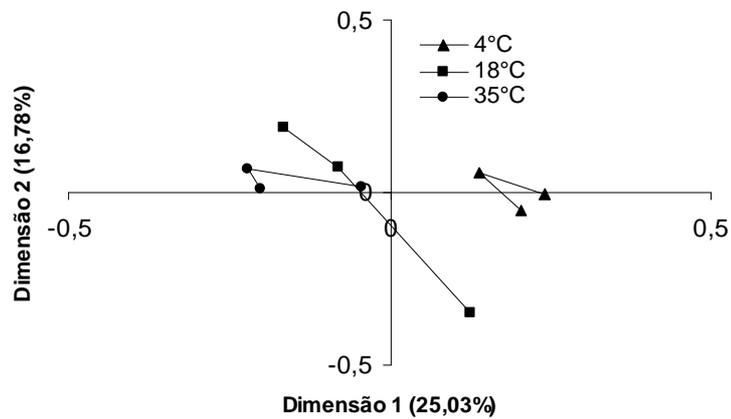


Figura 4.9: Configuração consenso das amostras para o atributo crocância

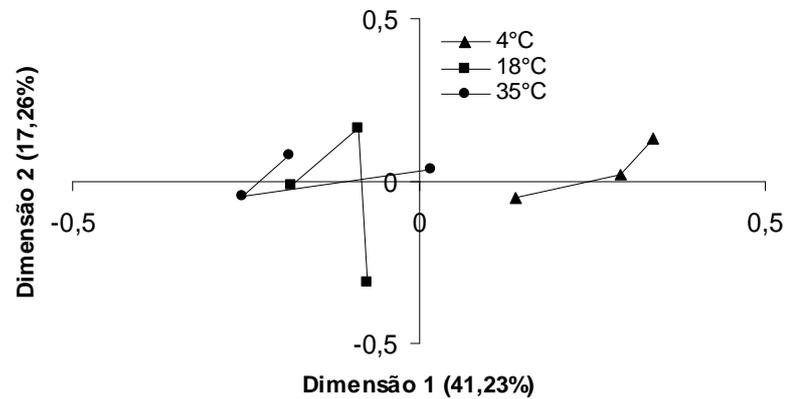


Figura 4.10: Configuração consenso das amostras para o atributo sabor salgado

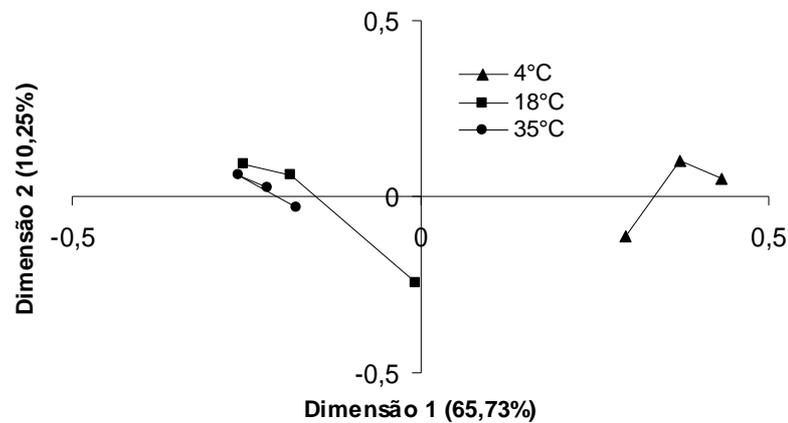


Figura 4.11: Configuração consenso das amostras para o atributo sabor ácido

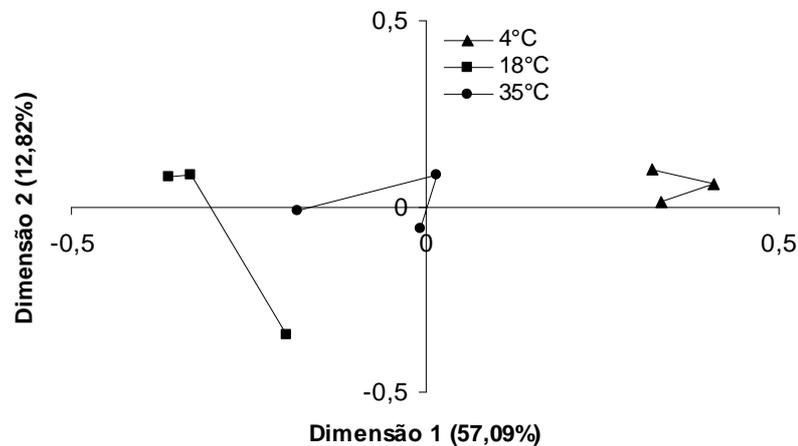


Figura 4.12: Configuração consenso das amostras para o atributo odor ácido

A correlação entre os atributos analisados e as duas primeiras dimensões é mostrada na Tabela 4.6, para valores de $|R|$ maiores que 0,3, a um nível de significância $p < 0,05$.

A interpretação das dimensões em termos dos atributos explica em que características diferem as amostras. Quanto maior for o coeficiente de correlação entre o atributo e a dimensão, maior será a importância deste atributo para explicar esta dimensão.

De acordo com a Tabela 4.6 observa-se que todos os atributos correlacionaram-se com a dimensão 1 da configuração das amostras.

Tabela 4.6: Correlações entre os atributos e as dimensões 1 e 2

Atributo	Dimensão 1	Dimensão 2
Aparência		
Cor amarelada	-0,73	
Textura		
Crocância	0,36	
Sabor		
Sabor salgado	-0,45	
Sabor ácido	-0,60	
Aroma		
Odor ácido	-0,63	

Correlações significativas a nível $p < 0,05$

Quanto à aparência, a cor amarelada foi o atributo significativo, apresentando uma variância total de 77,72% nas duas primeiras dimensões, sendo 70,37% da variância relativa à primeira dimensão, o que facilita a interpretação dos resultados. O coeficiente de correlação negativo -0,73 indica que, pela Figura 4.8, a amostra de chucrute fermentada a 4°C é a que possui a menor intensidade de cor amarelada, em relação às outras amostras. Dentre estas, a de 35°C é a que possui a maior intensidade de cor. Ou seja, a amostra de 35°C é mais amarela que a de 18°C, e a de 4°C é a amostra mais branca.

Em relação à textura, o atributo crocância apresentou uma variância total de 41,81% nas duas primeiras dimensões, indicando que este atributo não é tão importante na avaliação sensorial do chucrute, como é atestado pelo valor do coeficiente R de 0,36. Este resultado sugere que o chucrute elaborado a 4°C possui características de maior crocância em relação aos demais, isto é, possui maior semelhança com as características de textura do repolho “in natura”. Os chucrutes fermentados a 18°C e 35°C não mostraram diferença entre si neste atributo.

Quanto ao sabor, os dois atributos analisados apresentaram resultados significativos. No sabor salgado, as duas primeiras dimensões explicam um total de 58,49% da variância das amostras, enquanto que, no sabor ácido, este valor é de 75,98%, com valores de R de -0,45 e -0,60, respectivamente. Destes resultados, apreende-se que o gosto ácido é

mais importante que o salgado, ao descrever o sabor destas amostras. Não foi possível diferenciar as amostras obtidas a 18°C e 35°C para estes atributos. No entanto, elas são significativamente mais salgadas e ácidas que aquela obtida a 4°C. Isto pode ser explicado pelo efeito da temperatura (a) sobre a atividade das bactérias lácticas, que a temperaturas mais altas produzem maior proporção dos ácidos acético, láctico e outros de baixo peso molecular (SILVA JÚNIOR, 1987 *apud* NIEWHOF, 1969), e, também, (b) facilitando a difusão do sal da salmoura para as tiras do repolho.

Em relação ao aroma, o atributo significativo, odor ácido, apresentou uma variância total de 69,91% nas duas primeiras dimensões e um coeficiente de correlação de -0,63. As três amostras ficaram distantes umas das outras na configuração deste atributo, significando que havia diferenças marcantes de odor entre elas. O odor ácido foi percebido pelos provadores como odor de vinagre, e foi mais pronunciado na amostra fermentada a 18°C, sendo seguida da amostra a 35°C e por último, da amostra a 4°C, com menos odor. Este comportamento pode ser devido, também, ao efeito da temperatura na relação entre a acidez volátil e não volátil (ácido acético / ácido láctico) do produto formado. O aumento da temperatura pode ter minimizado o odor de ácido acético do chucrute pela volatilização do mesmo durante o processo de fermentação.

De uma forma geral pode-se dizer que amostras fermentadas a 18°C e 35°C diferem entre si na cor e odor ácido, sendo mais clara e ácida a de 18°C. Nos demais atributos não foi possível detectar diferença entre as amostras obtidas a estas duas temperaturas para o chucrute feito com repolho branco (*Brassica oleracea*) da variedade Capitata L. Por outro lado, a amostra feita a 4°C mostrou-se diferente das demais em todos os atributos, aproximando-se mais da amostra “in natura”. Isto pode ser explicado pela fermentação incompleta, que atingiu um valor de equilíbrio a pH mínimo em torno de 4,0, em contraste com o valor de 3,5 como referenciado na literatura (GOLDONI, 1973).

4.3 Avaliação das etiquetas

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos durante a elaboração dos filmes, envolvendo a caracterização das amostras e os testes de mudança de cor. A análise dos dados e discussões sob os pontos de vista das interações entre polímero-indicador de pH e da mudança de cor, foram feitas a fim de estabelecer a eficiência e viabilidade do dispositivo proposto.

4.3.1 Caracterização

As amostras de (2 x 2) cm de cada tipo de filme foram caracterizadas quanto à massa e espessura. Na Tabela 4.7 são mostradas as características das amostras testadas, sendo apresentadas, também, as temperaturas em que foram realizados os testes de mudança de cor (item 4.3.4).

A massa das amostras variou de 0,0226g a 0,0743g, e a espessura de 0,072mm a 0,217mm.

Tabela 4.7: Caracterização das amostras de filmes utilizadas no teste de mudança de cor

Temperatura (°C)	Tipo resina	Tipo indicador	Concentração indicador (g/g)	N° de prensagens	Código da amostra	Massa (g)	Espessura (mm) [1]
4	PELBD	VC	0,004	1	A5(3)	0,0697	0,206±0,006
					A4(2)	0,0737	0,215±0,008
					A1(1)	0,0685	0,205±0,015
	PELBD	VC	0,008	1	E1(5)	0,0381	0,117±0,010
					E1(8)	0,0341	0,102±0,006
					E1(6)	0,0351	0,102±0,007
	PELBD	VC	0,002	1	J1(1)	0,0313	0,091±0,007
					J2(1)	0,0300	0,102±0,008
					J2(4)	0,0378	0,088±0,002
	PELBD	LM	0,004	1	B3(1)	0,0664	0,195±0,004
					B2(1)	0,0679	0,200±0,007
					B2(3)	0,0680	0,198±0,007
	PP	VC	0,004	1	C1(1)	0,0399	0,134±0,007
					C2(3)	0,0292	0,106±0,004
					C1(3)	0,0375	0,135±0,007
	PP	LM	0,004	1	D2(1)	0,0342	0,116±0,005
D1(1)					0,0271	0,088±0,006	
D2(3)					0,0285	0,111±0,005	
20	PELBD	VC	0,004	1	A3(1)	0,0613	0,184±0,008
					A4(1)	0,0665	0,193±0,007
	PELBD	VC	0,004	2	A1(2)	0,0687	0,201±0,009
					A2(2)	0,0398	0,117±0,007

Continuação da Tabela 4.7

Temperatura (°C)	Tipo resina	Tipo indicador	Concentração indicador (g/g)	Nº de prensagens	Código da amostra	Massa (g)	Espessura (mm) ^[1]
20	PELBD	VC	0,004	2	A2(1)	0,0477	0,135±0,004
					A2(3)	0,0422	0,120±0,003
					E1(3)	0,0402	0,125±0,005
	PELBD	VC	0,008	1	E1(2)	0,0393	0,110±0,002
					E1(4)	0,0309	0,094±0,004
					J1(2)	0,0319	0,094±0,005
	PELBD	VC	0,002	1	J2(2)	0,0308	0,084±0,004
					J1(4)	0,0278	0,082±0,005
					B5(3)	0,0594	0,184±0,008
	PELBD	LM	0,004	1	B1(1)	0,0695	0,197±0,003
					B3(2)	0,0576	0,172±0,007
					B4(3)	0,0453	0,132±0,005
	PELBD	LM	0,004	2	B4(1)	0,0495	0,072±0,003
					B4(2)	0,0460	0,133±0,006
					C3(1)	0,0245	0,093±0,008
	PP	VC	0,004	1	C2(1)	0,0336	0,104±0,004
					C4(3)	0,0288	0,093±0,004
					C5(1)	0,0226	0,078±0,004
PP	VC	0,004	2	C5(2)	0,0241	0,080±0,004	
				C5(3)	0,0279	0,095±0,015	
PP	LM	0,004	1	D1(2)	0,0276	0,089±0,009	
				D2(2)	0,0342	0,105±0,004	

Continuação da Tabela 4.7

Temperatura (°C)	Tipo resina	Tipo indicador	Concentração indicador (g/g)	Nº de prensagens	Código da amostra	Massa (g)	Espessura (mm) ^[1]
20	PP	LM	0,004	1	D4(3)	0,0329	0,100±0,009
					D5(1)	0,0312	0,098±0,005
	PP	LM	0,004	2	D5(2)	0,0245	0,078±0,005
					D5(3)	0,0296	0,097±0,009
35	PELBD	VC	0,004	1	A3(2)	0,0642	0,184±0,008
					A5(2)	0,0743	0,217±0,004
					A4(3)	0,0560	0,204±0,008
	PELBD	VC	0,008	1	E1(9)	0,0400	0,120±0,004
					E1(7)	0,0441	0,127±0,002
					E1(10)	0,0336	0,095±0,003
	PELBD	VC	0,002	1	J1(3)	0,0298	0,103±0,009
					J2(3)	0,0371	0,100±0,004
					J1(5)	0,0301	0,083±0,002
	PELBD	LM	0,004	1	B1(3)	0,0674	0,198±0,003
					B1(2)	0,0540	0,198±0,003
					B3(3)	0,0438	0,184±0,006
	PP	VC	0,004	1	C4(2)	0,0301	0,098±0,008
					C2(2)	0,0355	0,108±0,003
C1(2)					0,0392	0,136±0,007	
PP	LM	0,004	1	D3(2)	0,0335	0,106±0,003	
				D3(3)	0,0326	0,107±0,008	
					D4(1)	0,0329	0,101±0,004

^[1] Espessura média de 5 pontos da amostra

4.3.2 Teste de mudança de cor

4.3.2.1 Referência de cor

O estudo de uma etiqueta indicadora do processo de acidificação se baseia na viragem de cor de um indicador de pH ancorado sobre filme polimérico.

Diversas são as variáveis que podem interferir no processo de viragem de cor do indicador da etiqueta. Dentre elas podemos citar a) resistência do filme à penetração da solução ácida, e b) à degradação do indicador de pH durante o processo.

Para conhecer o objetivo a ser alcançado com as etiquetas elaboradas, fez-se um teste de referência de cor, que consiste na caracterização da cor dos indicadores de pH em meio aquoso antes e após a viragem. Soluções aquosas de vermelho congo (VC) e laranja de metila (LM) foram analisadas (Tabelas 4.8 e 4.9).

Tabela 4.8: Caracterização da cor para o indicador VC em solução aquosa

Viragem	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
0,004g/g							
Antes	29,10±7,92	49,81±8,58	34,54±9,57	60,66±12,52	34,37±2,64	0,00	
Depois	7,06±0,79	-0,37±1,45	1,57±3,17	2,46±2,64	183,38±103,53	56,19±3,59	
0,00002g/g							
Antes	47,11±0,61	63,72±2,21	57,84±1,49	86,06±2,63	42,24±0,25	0,00	
Depois	3,12±6,79	29,05±2,56	-36,61±5,42	46,75±5,83	308,54±1,68	101,29±1,42	

Tabela 4.9: Caracterização da cor para o indicador LM em solução aquosa

Viragem	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
0,004g/g							
Antes	43,44±0,97	63,26±0,33	53,10±0,08	82,59±0,29	40,01±0,12	0,00	
Depois	16,89±2,97	31,55±3,74	15,36±2,22	35,09±4,30	25,92±1,03	56,01±5,41	

Os valores de ΔE^* , para as amostras de VC com diferentes concentrações, em meio aquoso, são significativamente diferentes pelo teste de Duncan a $p < 0,05$.

O indicador VC muda do vermelho para o azul na faixa de pH entre 5,0 e 3,0, e o LM vai do laranja ao vermelho quando o pH está entre 4,4 e 3,2. Para visualização da cor de viragem do VC foi necessário usar baixas concentrações em solução aquosa.

Segundo Francis (1983), valores de ΔE^* maiores que 5,0 podem ser facilmente detectados pelos olhos humanos e valores maiores que 12,0 implicam em espaços de cor absolutamente diferentes. Isto é observado para ambos os indicadores, que apresentaram valores de ΔE^* superiores a 12,0 após a viragem.

Estas cores são as referências para análise dos filmes estudados.

4.3.2.2 *Teste 1*

No teste 1, em triplicata, utilizaram-se os filmes contendo a concentração 0,004g/g de indicador, nas temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C, durante um período de 4 dias. A Figura 4.13 apresenta um exemplo de imagem de cada tipo de filme utilizado, para serem visualizadas as colorações iniciais.

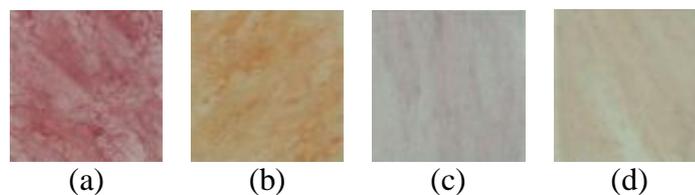


Figura 4.13: Amostras de PELBD com indicadores VC (a) e LM (b) e PP com indicadores VC (c) e LM (d) utilizadas no teste 1

Observa-se que as amostras de PELBD possuem uma coloração mais intensa e brilhante do que as amostras de PP, que são menos coloridas e mais opacas, apesar de serem utilizadas as mesmas concentrações dos indicadores de pH. Todas as amostras apresentaram

regiões de coloração mais escura, com pontos e manchas brancas, que no caso do PP, chegavam a ser transparentes.

Nas Tabelas 4.10 a 4.13 são apresentados os resultados das dimensões de cor e diferença de cor, ΔE^* , para cada tipo de filme, nas temperaturas de teste. As diferenças de cor foram testadas estatisticamente pelo teste de Duncan.

a) Filme de polietileno linear de baixa densidade com indicador vermelho congo

Os filmes (PELBD com indicador VC, Tabela 4.10) utilizados nas 3 temperaturas apresentaram cores iniciais muito semelhantes. As diferenças de cor médias, ΔE^* , foram de 1,91, 4,62 e 2,83 entre as amostras de 4°C e 20°C, 4°C e 35°C, e 20°C e 35°C, respectivamente. As cores médias podem ser observadas na última coluna da Tabela 4.10. Vê-se que não há diferença visual significativa entre as amostras devido aos valores encontrados, pois $\Delta E^* < 5,0$.

A saturação (C^*) destas amostras está relacionada ao componente vermelho (a^*), já que, por definição, ela se refere diretamente à concentração do elemento corante, que neste caso, apresentou a cor vermelha. Observa-se, porém, que esta diminui com o tempo de exposição ao meio ácido (pH 2,0).

Outro aspecto observado nas temperaturas de 20°C e 35°C, são as mudanças nos componentes de cor, que são maiores e mais rápidas, indicando que o aumento da temperatura favorece a mudança de cor deste tipo de filme.

Tabela 4.10: Caracterização da cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração 0,004g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
4°C							
0	49,80±3,48	19,91±0,31	7,45±0,53	21,26±0,21	20,53±1,56	0,00	
1	45,77±3,44	14,30±4,72	9,23±1,47	17,07±4,70	33,85±5,71	7,63±3,65	
2	44,71±3,95	14,52±4,94	8,10±1,24	16,70±4,75	30,38±7,10	7,92±4,21	
3	44,24±2,60	13,24±3,83	8,15±0,29	15,67±3,04	32,75±9,01	8,79±4,10	
4	43,72±3,03	13,38±3,37	8,42±0,19	15,81±2,82	33,08±7,92	9,08±3,28	
20°C							
0	51,45±1,81	19,03±2,43	7,85±1,40	20,29±1,61	22,79±6,51	0,00	
1	48,79±2,09	8,21±2,39	8,87±1,13	11,22±2,62	47,81±9,04	11,35±0,51	
2	47,07±2,03	8,41±1,74	7,95±1,25	10,77±2,47	43,61±5,07	11,67±1,15	
3	46,29±2,12	9,08±0,23	8,44±1,20	11,31±2,00	42,73±4,79	11,49±2,96	
4	46,84±2,79	8,03±1,65	8,22±0,39	10,41±1,09	46,03±4,82	12,16±1,60	
35°C							
0	53,05±6,08	16,73±4,28	8,28±1,20	18,69±4,34	26,79±3,18	0,00	
1	46,18±4,80	7,69±5,28	6,69±1,23	10,42±4,73	53,41±11,02	11,55±2,20	
2	43,72±4,65	3,25±4,65	3,96±1,49	5,85±3,46	42,04±9,88	17,00±1,69	
3	44,08±5,38	0,65±5,32	3,63±0,47	5,48±1,96	82,32±3,08	19,09±1,42	
4	43,99±6,16	-0,22±4,37	3,11±0,99	4,66±1,41	99,63±8,02	19,94±0,99	

b) Filme de polietileno linear de baixa densidade com indicador laranja de metila

As diferenças de cor médias (PELBD com indicador LM, Tabela 4.11) foram de 1,39 para 4°C e 20°C. De 3,27 para 4°C e 35°C e de 4,02 para 20 e 35°C, ambas inferiores ao limite ($\Delta E^* < 5,0$) de detecção do olho humano, sendo, portanto, amostras bastante semelhantes em suas cores iniciais.

Filmes produzidos com o mesmo tipo de resina polimérica (PELBD) e o indicador laranja de metila mostraram modificações menos intensas que para o vermelho congo. A mudança de cor das amostras foi muito baixa (cerca de 5,0), embora atinja valores maiores de ΔE^* (9,76), a temperaturas mais altas.

Durante a realização deste teste, verificou-se a migração de parte do indicador LM para a solução de ácido láctico.

Tabela 4.11: Caracterização da cor para as amostras de PELBD e LM, à concentração 0,004g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
4°C							
0	64,27±1,21	1,95±1,44	22,05±1,71	22,16±1,81	85,12±3,42	0,00	
1	61,17±2,23	-0,65±1,16	22,85±1,77	22,88±1,72	91,74±3,14	4,27±0,93	
2	60,46±1,22	-1,56±1,20	22,39±0,92	22,47±0,82	94,06±3,25	5,40±0,13	
3	61,88±1,65	-2,08±1,06	22,50±1,34	22,62±1,22	95,40±3,06	4,85±0,96	
4	61,61±0,93	-2,08±1,00	21,37±1,72	21,49±1,60	95,72±3,25	4,99±0,55	
20°C							
0	64,79±3,52	3,17±2,17	22,47±3,06	16,60±11,24	82,36±4,88	0,00	
1	60,83±1,11	2,13±3,71	19,62±4,04	13,32±12,21	82,53±13,08	7,41±2,21	
2	60,91±2,27	1,90±3,43	19,91±3,32	13,23±12,45	83,68±11,47	7,17±2,16	
3	61,13±1,22	2,30±3,86	19,48±3,25	13,14±12,21	82,38±13,05	7,13±1,99	
4	60,98±2,19	1,67±2,81	19,63±2,94	13,07±12,15	84,54±9,42	6,99±2,00	
35°C							
0	66,27±2,32	0,34±2,07	20,03±2,03	20,11±2,00	89,44±6,18	0,00	
1	62,37±1,21	-0,62±0,65	18,56±2,55	18,58±2,57	91,86±1,76	4,79±1,31	
2	59,06±0,54	0,25±0,92	15,74±2,01	15,76±2,02	89,29±3,42	8,52±1,58	
3	60,77±1,08	-2,01±0,23	16,81±1,99	16,94±1,95	96,94±1,66	7,02±0,69	
4	58,57±1,31	-1,28±0,83	14,44±1,87	14,52±1,79	95,39±3,94	9,76±1,52	

Na Figura 4.14 é mostrado um gráfico da mudança de cor das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, em função do tempo.

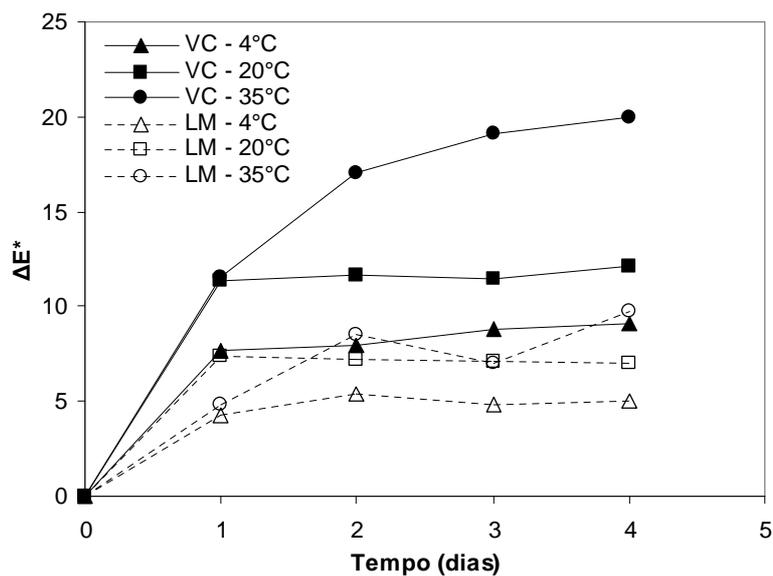


Figura 4.14: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, na concentração de 0,004g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C

c) Filme de polipropileno com indicador vermelho congo

As diferenças de cor iniciais entre as amostras (PP com indicador VC, Tabela 4.12) foram de 1,00 para 4°C e 20°C, 1,07 para 4°C e 35°C e de 1,29 para 20°C e 35°C, ambas inferiores ao limite ($\Delta E^* < 5,0$) de detecção do olho humano, sendo, portanto diferenças não significativas.

Não foi verificado o efeito da temperatura sobre a mudança de cor (teste de Duncan não significativo), indicando que para as amostras de PP com VC o processo de mudança de cor é independente da temperatura.

Este filme, portanto, também não é adequado ao processo, pois não permite a aceleração da observação da acidificação quando ocorrem variações de temperatura.

Tabela 4.12: Caracterização da cor para as amostras de PP e VC, à concentração 0,004g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
4°C							
0	66,95±1,59	0,68±1,34	4,23±0,51	4,43±0,41	99,44±17,84	0,00	
1	61,73±1,59	-1,74±0,95	5,71±0,44	6,02±0,36	106,92±9,26	5,55±0,58	
2	60,76±1,38	-2,12±1,40	5,60±0,29	6,09±0,32	110,25±13,18	6,51±1,51	
3	61,57±1,07	-1,86±1,17	5,67±0,44	6,05±0,36	108,11±11,17	5,74±1,99	
4	61,05±1,13	-1,75±1,13	4,14±0,41	4,60±0,13	112,72±14,86	6,01±0,61	
20°C							
0	66,86±2,86	0,18±1,14	3,37±1,64	2,61±2,92	100,96±1,33	0,00	
1	60,99±1,08	-0,20±1,32	3,69±0,82	2,35±3,11	106,45±4,72	5,93±1,80	
2	60,67±2,05	-0,45±1,43	3,61±0,34	1,95±3,17	109,27±8,73	6,35±1,38	
3	59,49±5,16	0,02±2,49	4,38±0,33	2,60±3,72	107,13±3,52	6,41±1,11	
4	60,57±1,37	-0,44±1,42	4,41±1,18	2,45±3,93	105,63±12,80	6,44±1,71	
35°C							
0	67,56±2,18	-0,19±1,42	4,39±0,49	4,56±0,37	93,10±18,75	0,00	
1	63,10±2,27	-0,15±1,23	6,83±0,31	6,90±0,23	91,43±10,51	5,10±0,28	
2	61,71±1,95	-1,39±1,35	7,21±0,34	7,42±0,46	100,71±10,04	6,62±0,77	
3	61,80±2,50	-1,52±1,62	7,16±0,75	7,43±0,84	101,42±12,27	6,55±1,22	
4	62,39±2,11	-1,04±1,02	6,14±0,52	6,28±0,47	99,57±9,81	5,58±0,39	

d) Filme de polipropileno com indicador laranja de metila

Para o filme de PP com LM (Tabela 4.13), as diferenças de cor iniciais foram de 1,94 para 4°C e 20°C. De 1,74 para 4°C e 35°C e de 2,53 para 20 e 35°C (não significativas), sendo que também se observou a migração do indicador para o meio aquoso. Nestas amostras a maior mudança de cor foi observada na temperatura de 20°C, sendo este comportamento diferente dos demais filmes.

Isto pode ter ocorrido devido à migração do indicador para o meio aquoso, acumulando-se no papel filtro (que estava sob a amostra), dando a falsa impressão de coloração mais intensa no filme, já que o mesmo era relativamente transparente.

Tabela 4.13: Caracterização da cor para as amostras de PP e LM, à concentração 0,004g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*	Cor
4°C							
0	70,74±0,96	-4,03±0,92	10,49±0,80	11,27±0,62	111,07±5,43	0,00	
1	65,49±0,22	-4,34±0,06	11,92±0,98	12,69±0,94	110,08±1,19	5,59±1,28	
2	65,58±1,57	-4,52±0,99	12,04±1,18	12,88±1,32	110,48±3,65	5,72±0,62	
3	65,93±1,23	-5,31±0,78	12,35±1,05	13,47±0,78	113,41±4,41	5,44±0,34	
4	65,66±1,19	-4,68±0,20	11,22±0,98	12,16±0,88	112,74±2,26	5,41±0,91	
20°C							
0	70,34±0,79	-2,86±2,11	9,00±0,73	5,58±6,75	106,88±11,31	0,00	
1	63,62±0,54	-2,11±0,59	8,48±0,74	4,80±6,21	103,84±3,04	7,24±0,63	
2	63,72±0,54	-2,79±1,39	8,43±0,65	4,89±6,64	107,88±7,94	7,24±0,58	
3	63,45±1,18	-2,40±1,65	9,36±1,25	4,69±7,59	103,48±8,08	7,71±1,04	
4	59,11±5,25	-2,93±1,68	9,32±0,38	4,91±7,90	107,05±9,24	8,79±0,30	
35°C							
0	69,76±0,70	-2,96±0,48	11,46±0,24	11,84±0,28	104,49±2,25	0,00	
1	64,90±1,20	-3,06±0,31	12,77±0,38	13,13±0,30	103,49±1,68	5,08±0,65	
2	62,58±1,54	-2,59±0,04	12,24±0,64	12,52±0,61	101,97±0,80	7,25±0,83	
3	64,89±0,95	-3,02±0,61	12,20±0,82	12,58±0,83	103,92±2,71	5,06±0,50	
4	63,15±0,42	-2,95±0,34	12,49±0,59	12,83±0,55	103,34±1,77	6,72±0,65	

Na Figura 4.15 é mostrado um gráfico da mudança de cor das amostras de PP com indicadores VC e LM, em função do tempo.

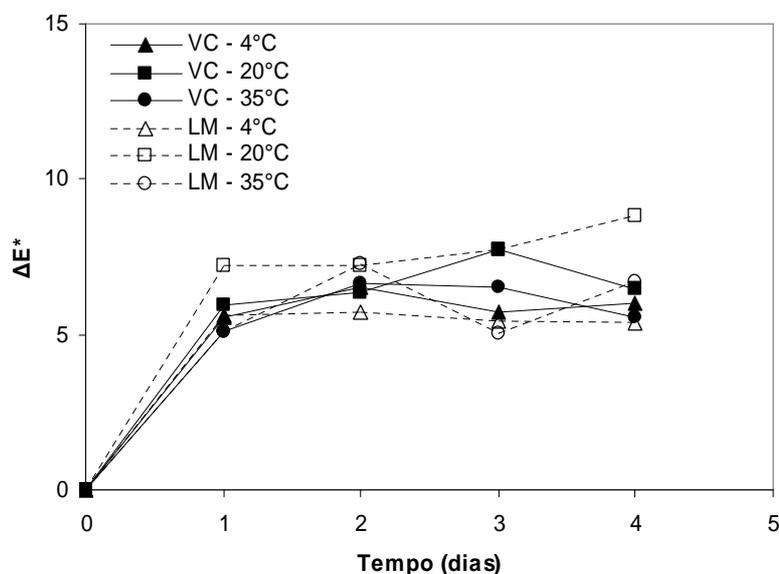


Figura 4.15: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PP com indicadores VC e LM, na concentração de 0,004g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C

Ambos PELBD e PP são polímeros com estrutura não polar, alifática (Figuras 2.1 e 2.4) e apresentam alta cristalinidade, ou seja, poucas regiões amorfas. Sabe-se que, quanto maior a quantidade de regiões amorfas, maior é a quantidade de água que o material pode absorver, sendo maior a probabilidade de solubilização dos corantes em solução aquosa.

Moléculas de corantes são estruturas aromáticas complexas, com extensos sistemas de elétrons π , substituintes polares e grupos solubilizantes, com grandes estruturas moleculares, o que dificulta de certa forma, a uniformidade de penetração destas moléculas em suportes sólidos (FOMIGARI, 2003).

Estas características estruturais limitam, portanto o acesso de moléculas de corantes nas matrizes poliméricas, por exemplo, no momento da elaboração dos filmes.

Analisando as estruturas químicas dos indicadores de pH (Figuras 3.4 e 3.5) e dos polímeros, pode-se formular como uma hipótese de interação o arranjo espacial entre as duas estruturas, de forma que os corantes ficassem “presos” entre as cadeias poliméricas. Devido à estereoregularidade apresentada pelo PP, o arranjo conformacional do corante LM

entre as cadeias poliméricas pode ter sido dificultado, fato que resultou na migração deste indicador para o meio aquoso.

Estas mesmas características também são importantes na limitação da entrada de moléculas da solução ácida na matriz polimérica. Conseqüentemente, isto, provavelmente, impediu que os corantes pudessem mudar de cor de forma mais rápida.

Ao examinar-se a Figura 4.14, confirma-se que o filme elaborado com PELBD e indicador VC foi o que apresentou os maiores valores de mudança de cor.

Além disso, as observações durante a execução dos testes indicaram:

1° - A mudança de cor não era homogênea nas amostras dos filmes (já que estes não possuíam coloração homogênea);

2° - Certa quantidade do indicador LM migrava das amostras para o meio aquoso, que pode indicar que o corante estava “fracamente” ligado à superfície do polímero.

4.3.2.3 *Teste 2*

Em virtude das observações feitas no 1° teste, elaboraram-se os filmes prensados 2 vezes, tendo como objetivo, melhorar os resultados de homogeneidade e de promover uma maior adsorção do corante LM na matriz polimérica, impedindo sua migração para o meio aquoso. A Figura 4.16 apresenta um exemplo de imagem de cada tipo de filme obtido com 2 prensagens.

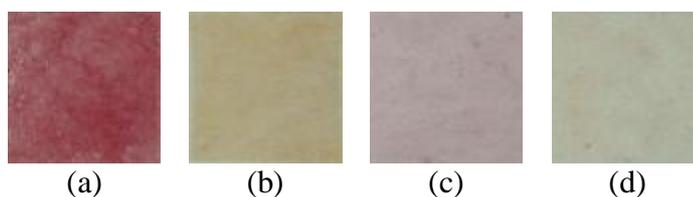


Figura 4.16: Amostras de PELBD com indicadores VC (a) e LM (b) e PP com indicadores VC (c) e LM (d) utilizadas no teste 2

Observa-se uma maior intensidade e homogeneidade de cor destas amostras, com menos pontos e manchas brancas (Figura 4.13).

Os resultados do teste de mudança de cor com as amostras prensadas 2 vezes, na temperatura de 20°C, em triplicata, são apresentados nas Tabelas 4.14 a 4.17.

a) Filme de polietileno linear de baixa densidade com indicador vermelho congo

Comparando-se os resultados da Tabela 4.14 com os da Tabela 4.10, observa-se que as amostras prensadas 2 vezes são mais escuras (componente L* é inferior: 47,27 versus 51,45) e a coloração é mais intensa, apresentando uma diferença de cor de 6,74. A variação dos valores de ΔE^* foram menores que com 1 prensagem, mostrando uma dificuldade do indicador reagir com o meio.

Tabela 4.14: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
20°C							
0	47,27±4,19	24,32±5,10	7,67±1,77	25,10±5,44	17,46±0,40	0,00	
1	42,32±3,21	19,76±5,83	11,06±3,09	21,85±6,87	29,39±2,13	8,10±2,32	
2	42,47±3,26	18,86±5,30	11,45±2,49	21,20±6,01	31,67±3,54	8,58±1,51	
3	41,67±3,32	18,82±6,28	12,14±2,83	21,41±6,82	33,56±4,57	9,44±1,26	
4	43,01±3,59	18,82±5,57	11,43±2,72	21,17±6,44	31,65±3,53	8,24±1,26	

b) Filme de polietileno linear de baixa densidade com indicador laranja de metila

Em relação às amostras prensadas 1 vez, verifica-se que as amostras da Tabela 4.15 apresentam uma diferença de cor inicial de 8,72, sendo bastante diferentes em relação a componente a*, isto é, estas se apresentam mais verdes e menos amarelas que aquelas. O

aparecimento do tom esverdeado sugere uma degradação do indicador, que agora é mais intensa com 2 prensagens. Embora o ponto de fusão deste indicador seja suficientemente alta (300°C), ele aparentemente perde sua função no processo de formação do filme. Isto é evidenciado pelos valores de mudança de cor, que foram menores que os encontrados para apenas 1 prensagem.

Tabela 4.15: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e LM, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*	Cor
20°C							
0	68,75±2,92	-2,38±0,09	17,04±2,30	10,76±11,52	98,05±1,11	0,00	
1	62,12±2,05	-1,04±1,25	16,89±1,32	10,47±11,29	93,56±4,23	5,43±2,52	
2	63,37±1,09	-1,72±2,26	16,59±1,53	10,35±11,76	95,64±7,79	4,95±0,22	
3	65,36±1,12	-1,81±2,21	16,27±1,32	10,20±11,77	96,30±7,89	4,30±1,48	
4	63,89±0,88	-2,31±3,01	17,13±1,82	10,45±13,01	97,41±10,16	5,65±1,99	

A migração do indicador LM ocorreu durante a realização do teste, indicando que o fato de se prensar mais uma vez o filme, não aumenta a força de interação entre as cadeias do polímero e indicador LM. Isto torna este indicador, neste polímero, inadequado ao processo.

Na Figura 4.17 é mostrado um gráfico da mudança de cor das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, em função do tempo.

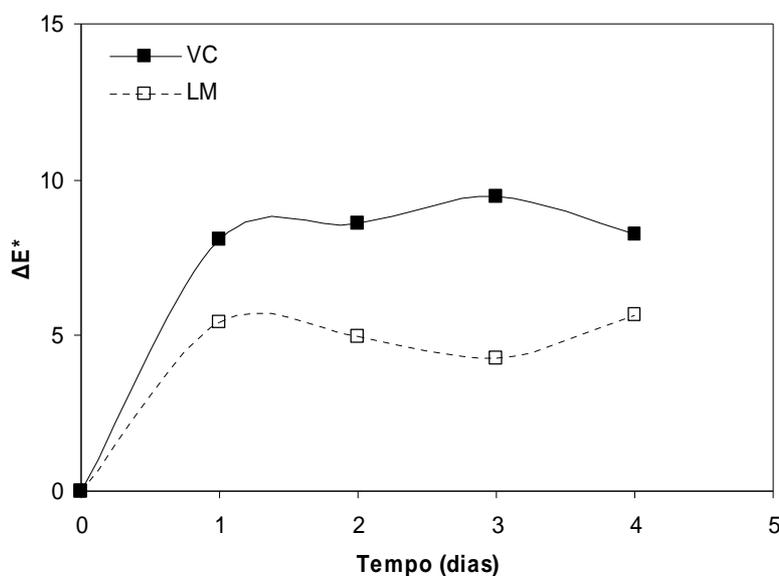


Figura 4.17: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicadores VC e LM, na concentração 0,004g/g e 2 prensagens, para a temperatura de 20°C

c) Filme de polipropileno com indicador vermelho congo

A diferença de cor entre o filme PP-VC da Tabela 4.16 de 2 prensagens com o de 1 prensagem (Tabela 4.12), foi de 2,96, sendo as amostras bastante semelhantes.

Os valores de ΔE^* foram superiores aos do 1º teste, indicando que, neste caso, a maior homogeneidade da amostra possibilitou uma melhor visualização da mudança de cor. No entanto, esta mudança não atingiu um outro espaço de cor, denotado por $\Delta E^* > 12,0$, sendo as cores observadas indicadoras de uma degradação do pigmento.

Tabela 4.16: Caracterização de cor para as amostras de PP e VC, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
20°C							
0	67,30±1,66	2,23±2,20	2,93±0,38	3,66±1,04	72,13±3,68	0,00	
1	61,11±0,62	-0,27±0,88	3,86±0,07	2,89±1,87	93,85±12,97	6,89±0,78	
2	60,59±0,52	-0,33±0,75	4,05±0,76	3,21±2,32	93,21±11,13	7,42±1,29	
3	60,27±0,99	-1,37±0,65	5,47±0,49	3,50±3,71	104,02±6,08	8,42±0,80	
4	59,49±0,95	-0,13±0,79	4,73±0,28	3,32±2,23	91,97±9,37	8,45±0,52	

d) Filme de polipropileno com indicador laranja de metila

Estas amostras (Tabela 4.17) também se apresentam semelhantes as amostras obtidas com uma só prensagem, com ΔE^* de 2,86, ocorrendo, novamente, a migração do indicador LM para o meio aquoso.

Tabela 4.17: Caracterização de cor para as amostras de PP e LM, à concentração de 0,004g/g e 2 prensagens a 20°C

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*	Cor
20°C							
0	70,41±1,25	-3,85±0,69	10,37±0,55	6,27±8,51	110,45±4,27	0,00	
1	65,21±1,97	-3,13±1,58	10,80±0,53	6,08±8,85	106,20±8,31	4,70±0,06	
2	64,10±2,19	-2,45±1,46	10,87±0,24	7,10±7,48	102,57±7,24	5,72±0,24	
3	65,24±1,01	-3,73±0,82	11,75±0,38	6,75±9,39	107,59±3,95	5,39±0,25	
4	65,58±2,24	-3,81±1,18	11,13±0,26	6,30±9,20	108,73±5,27	4,98±0,94	

A Figura 4.18 mostra as mudanças de cor das amostras de PP com os indicadores VC e LM, em função do tempo.

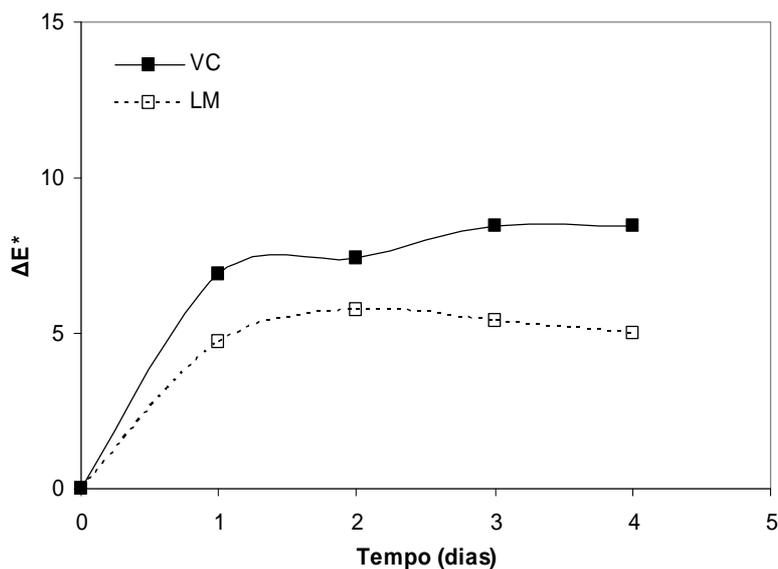


Figura 4.18: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PP com indicadores VC e LM, na concentração 0,004g/g e 2 prensagens, para a temperatura de 20°C

De acordo com as Figuras 4.17 e 4.18, observa-se que os filmes elaborados com o indicador VC apresentaram valores de mudança de cor superiores aos demais, com poucas diferenças entre si.

Devido à migração do indicador LM para o meio aquoso, os filmes contendo este indicador não foram mais testados.

4.3.2.4 *Teste 3*

A viabilidade da etiqueta foi avaliada com os filmes elaborados com PELBD e VC, que foram os que apresentaram os melhores resultados. Além do filme elaborado com 0,004g/g no teste 1 (Tabela 4.10), testaram-se também as concentrações 0,008g/g e 0,002g/g de indicador, com 1 prensagem, para verificar seus efeitos na mudança de cor. Nas Tabelas 4.18 e 4.19 são apresentados os resultados para as concentrações de indicador de 0,008g/g e 0,002g/g, respectivamente, e na Tabela 4.10 são apresentados os resultados para 0,004g/g.

Dentre as 3 concentrações testadas, os melhores resultados de mudança de cor foram obtidos para a concentração de 0,004g/g, seguido de 0,008g/g. Para a concentração de 0,002g/g ocorreu uma maior dificuldade de visualização da viragem.

Concentrações de 0,2g/g e 0,5g/g de corante não puderam ser retidas no filme e migraram para a solução.

Embora a cor de viragem no PELBD tenha um tom diferente daquele obtido em solução aquosa, a diferença de cor é facilmente detectável com o tempo e a temperatura.

Tabela 4.10: Caracterização da cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração 0,004g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*	Cor
4°C							
0	49,80±3,48	19,91±0,31	7,45±0,53	21,26±0,21	20,53±1,56	0,00	
1	45,77±3,44	14,30±4,72	9,23±1,47	17,07±4,70	33,85±5,71	7,63±3,65	
2	44,71±3,95	14,52±4,94	8,10±1,24	16,70±4,75	30,38±7,10	7,92±4,21	
3	44,24±2,60	13,24±3,83	8,15±0,29	15,67±3,04	32,75±9,01	8,79±4,10	
4	43,72±3,03	13,38±3,37	8,42±0,19	15,81±2,82	33,08±7,92	9,08±3,28	
20°C							
0	51,45±1,81	19,03±2,43	7,85±1,40	20,29±1,61	22,79±6,51	0,00	
1	48,79±2,09	8,21±2,39	8,87±1,13	11,22±2,62	47,81±9,04	11,35±0,51	
2	47,07±2,03	8,41±1,74	7,95±1,25	10,77±2,47	43,61±5,07	11,67±1,15	
3	46,29±2,12	9,08±0,23	8,44±1,20	11,31±2,00	42,73±4,79	11,49±2,96	
4	46,84±2,79	8,03±1,65	8,22±0,39	10,41±1,09	46,03±4,82	12,16±1,60	
35°C							
0	53,05±6,08	16,73±4,28	8,28±1,20	18,69±4,34	26,79±3,18	0,00	
1	46,18±4,80	7,69±5,28	6,69±1,23	10,42±4,73	53,41±11,02	11,55±2,20	
2	43,72±4,65	3,25±4,65	3,96±1,49	5,85±3,46	42,04±9,88	17,00±1,69	
3	44,08±5,38	0,65±5,32	3,63±0,47	5,48±1,96	82,32±3,08	19,09±1,42	
4	43,99±6,16	-0,22±4,37	3,11±0,99	4,66±1,41	99,63±8,02	19,94±0,99	

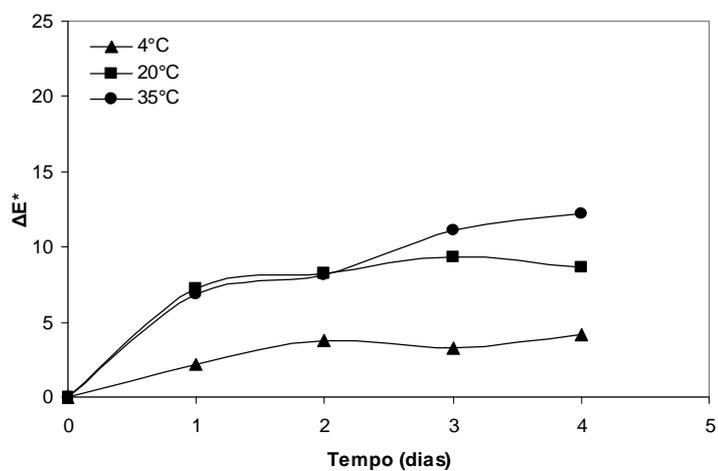
Tabela 4.18: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,008g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*	Cor
4°C							
0	56,98±1,83	10,26±2,90	5,06±0,19	11,48±2,69	27,10±5,30	0,00	
1	58,05±0,99	9,72±2,52	6,64±0,45	11,84±2,06	35,10±7,16	2,23±0,88	
2	57,66±0,73	7,90±1,69	8,34±0,24	11,52±1,27	46,91±5,52	3,74±0,46	
3	55,91±0,93	8,34±2,11	7,13±0,26	11,03±1,62	41,19±6,91	3,32±0,40	
4	56,03±2,26	7,19±1,51	7,49±0,22	10,42±1,12	46,53±5,63	4,14±1,28	
20°C							
0	56,23±4,79	12,41±5,60	6,19±0,68	13,40±5,95	28,30±7,01	0,00	
1	48,85±7,60	9,25±6,71	7,89±0,43	11,03±7,03	56,29±6,82	7,23±0,75	
2	48,34±7,16	6,17±2,81	7,66±0,37	8,31±4,10	52,47±13,17	8,20±0,50	
3	51,02±1,24	4,53±0,72	7,49±0,14	6,48±3,48	58,88±4,50	9,33±0,33	
4	47,73±8,14	5,99±3,90	7,00±0,96	7,73±4,83	52,09±16,97	8,59±1,13	
35°C							
0	54,45±3,50	12,17±3,66	5,67±0,26	13,48±3,38	26,10±6,71	0,00	
1	52,01±3,11	5,87±2,42	6,04±0,45	8,55±1,68	47,44±13,04	6,84±1,05	
2	51,22±3,06	4,80±2,47	5,24±0,39	7,25±1,79	49,87±15,03	8,10±0,98	
3	48,40±3,01	2,99±2,44	4,60±0,23	5,75±1,22	47,13±1,23	11,09±0,78	
4	49,07±1,92	1,66±3,20	3,55±1,03	4,06±1,25	63,94±6,11	12,16±0,72	

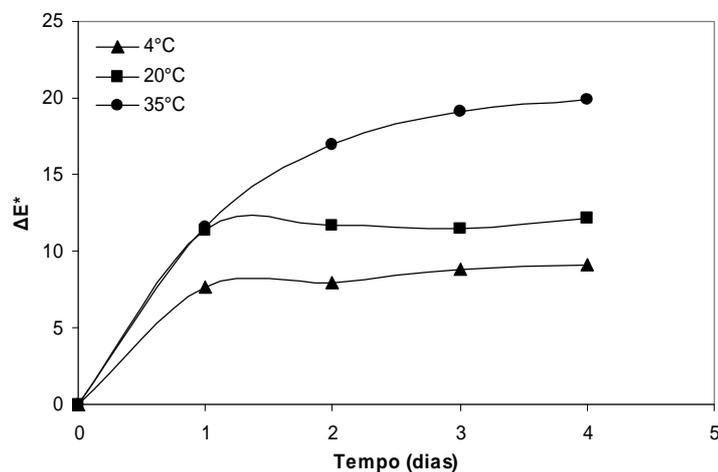
Tabela 4.19: Caracterização de cor para as amostras de PELBD e VC, à concentração de 0,002g/g

Tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*	Cor
4°C							
0	70,97±2,85	0,59±0,92	4,82±1,00	4,91±1,00	82,46±10,15	0,00	
1	66,43±1,29	-0,58±0,46	7,58±0,21	7,61±0,24	94,30±3,36	5,62±1,85	
2	65,24±1,10	-0,27±1,02	7,52±0,33	7,57±0,36	91,87±7,60	6,53±2,41	
3	67,65±0,83	-0,43±0,76	5,82±0,60	5,86±0,62	95,31±5,97	3,80±1,57	
4	69,04±2,09	-1,03±0,53	6,01±0,65	6,11±0,62	99,87±5,27	3,03±0,40	
20°C							
0	72,57±1,34	-2,95±2,26	4,90±0,10	5,92±1,28	109,20±11,90	0,00	
1	66,65±1,50	-5,48±1,90	7,05±0,82	8,97±1,75	126,98±7,31	6,94±2,08	
2	67,56±2,56	-5,28±1,27	7,28±0,24	9,03±0,89	125,59±5,87	6,11±2,90	
3	66,37±4,55	-6,09±1,01	6,47±0,77	8,91±0,99	133,18±5,04	7,31±5,31	
4	66,24±4,60	-6,15±1,24	6,65±0,39	9,09±0,91	132,48±5,77	7,43±5,21	
35°C							
0	70,14±0,40	-0,49±1,21	5,60±0,26	5,71±0,28	94,83±12,24	0,00	
1	63,14±1,59	-2,21±1,74	5,50±3,30	5,95±3,68	107,99±9,78	7,68±1,57	
2	63,87±3,65	-3,02±0,85	6,59±0,89	7,26±1,10	114,29±4,57	7,10±3,44	
3	65,58±2,51	-2,39±1,93	4,03±2,26	4,74±2,83	115,13±16,04	6,05±2,63	
4	65,55±2,31	-5,25±1,79	6,38±0,08	8,35±1,08	128,60±9,89	6,83±1,33	

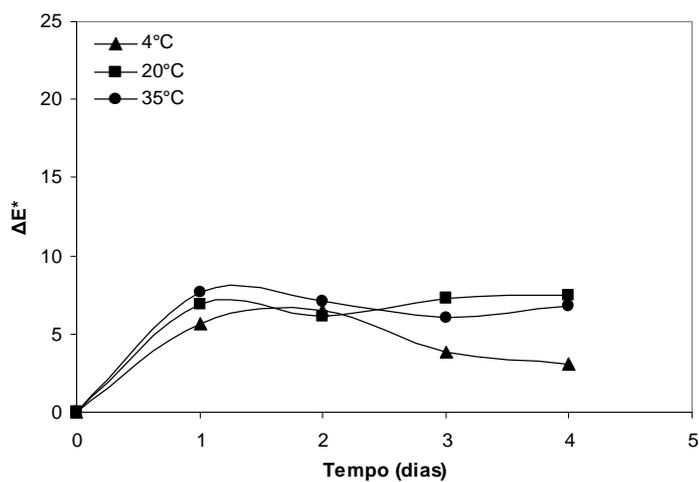
Na Figura 4.19 é mostrado a mudança de cor das amostras de filmes em função do tempo para as diferentes concentrações estudadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.19: Mudança de cor em função do tempo das amostras de PELBD com indicador VC, nas concentrações de (a) 0,008g/g, (b) 0,004g/g e (c) 0,002g/g, para as temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C

4.3.3 Cinética do processo de mudança de cor

A cinética do processo de mudança de cor em uma solução de pH=2,0 foi determinada para os melhores resultados obtidos: filme PELBD e VC, nas concentrações 0,004g/g e 0,008g/g, com um processo de prensagem.

Através das Figuras 4.14 e 4.19 observa-se que a variação da mudança de cor ao longo do tempo, nas diferentes temperaturas, segue um comportamento quadrático. Ao ajustarem-se estas curvas a uma cinética de ordem zero (Equação 4.6), cuja integração fornece a Equação 4.7, pode-se determinar a constante k que representa a evolução do processo de mudança de cor dos filmes.

$$\frac{d(\Delta E^*)}{dt} = -k \quad (4.6)$$

$$(\Delta E^*) = (\Delta E^*)_0 - k * t \quad (4.7)$$

onde ΔE^* é o valor da mudança de cor no tempo t , ΔE^*_0 é o valor inicial e k é a constante da taxa de reação.

A constante k pode ser descrita de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 4.5), através da qual podemos calcular a energia de ativação dos filmes.

O ajuste da Equação 4.7 às curvas de mudança de cor em função do tempo, fornece as constantes k . A Tabela 4.20 mostra os valores de k determinados para os filmes de PELBD com indicador VC, nas concentrações 0,004g/g e 0,008g/g, e das energias de ativação, com os respectivos valores dos coeficientes de determinação.

Para os dois tipos de filme, as constantes k aumentam com a elevação da temperatura e em relação à concentração de indicador; a maior concentração, 0,008g/g, apresentou resultados inferiores a menor, 0,004g/g. Em consequência disto, a energia de

ativação para 0,004g/g é cerca de 3,5 vezes menor que para 0,008g/g, evidenciando que este processo é mais rápido, portanto mais eficiente na visualização da mudança de cor.

Tabela 4.20: Constantes de reação (k) em função da temperatura e energia de ativação para os filmes de PELBD e VC, nas concentrações 0,004g/g e 0,008g/g

Temperatura (°C)	k (dia ⁻¹)	R	Ea (kJmol ⁻¹)	R
0,004g/g				
4	0,2343	0,9248	2,07	0,9964
20	0,2438	0,9164		
35	0,2565	0,9712		
0,008g/g				
4	0,1612	0,9210	7,30	0,9934
20	0,1825	0,8546		
35	0,2202	0,9901		

4.3.4 Elaboração da etiqueta

Os valores finais de mudança de cor, ΔE^* , apresentados pelos indicadores VC, nas concentrações 0,004g/g (entre 9,08 e 19,94) foram 1,9 vezes, em média, superiores ao da 0,008g/g (entre 4,14 e 12,16). Sabe-se que, valores de ΔE^* maiores que 5,0 podem ser facilmente detectados pelos olhos humanos, portanto, sob este ponto de vista, pode-se afirmar que o objetivo de desenvolvimento de um dispositivo visual para indicar a mudança de pH de um meio, foi alcançado. O filme de PELBD com indicador VC, na concentração 0,004g/g, nas três temperaturas testadas, apresentou valores de ΔE^* superiores ao limite mínimo citado por Francis (1983). Em relação à eficiência, o objetivo foi alcançado com um tempo menor ou igual à 24h.

Em relação às características requeridas dos indicadores (apresentadas no item 2.1.5.1) pode-se dizer:

- a) *Fácil ativação e utilização*: o filme elaborado com o indicador de pH não necessita de qualquer processo físico e/ou químico de ativação, ao entrar em contato com o sistema analisado. A imersão no meio é suficiente para

iniciar o processo de indicação do pH através da cor. Desta forma, afirma-se que esta característica foi atendida;

b) *Resposta rápida, precisa, irreversível e de boa correlação*: a resposta reproduzida por este dispositivo é irreversível (após o filme ser retirado do meio, a coloração não volta ao seu estado inicial) e de boa correlação com o parâmetro estudado (pH). Já a rapidez e precisão da resposta não podem ser analisadas apenas com este estudo preliminar;

c) *Mecanismo baseado em uma alteração facilmente mensurável, com boa reprodutibilidade e dependente de tempo e temperatura*: estas características, com exceção da reprodutibilidade, são verificadas no dispositivo proposto. A reprodutibilidade necessita de maior quantidade de ensaios para ser determinada.

5 Conclusões

As fermentações realizadas às temperaturas controladas de 4°C, 15°C, 18°C, 25°C e 35°C, mostraram que:

ü O aumento da temperatura ocasiona uma aceleração no processo de acidificação, o que pode ser observado pelo rápido abaixamento do pH e elevação da acidez (% ácido láctico) da salmoura;

ü Os valores de pH no final das fermentações foram 4,14; 3,41; 3,34; 3,21 e 3,25 e as porcentagens de ácido láctico foram 0,66; 1,05; 1,15; 1,07 e 1,17 para as temperaturas de 4°C, 15°C, 18°C, 25°C e 35°C, respectivamente;

ü O processo de acidificação foi descrito segundo uma cinética de primeira ordem, para o pH e acidez (% ácido láctico), obtendo-se as constantes da taxa de reação (k), que aumentam com o aumento da temperatura. Os melhores ajustes cinéticos foram obtidos para a acidez e a energia de ativação encontrada para esse processo foi $39,60\text{kJmol}^{-1}$ ($R=0,9699$);

A análise sensorial realizada pela técnica de Perfil Livre nas amostras de chucrute fermentado a 4°C, 18°C e 35°C, revelou que:

ü Os atributos cor amarelada, crocância, sabor salgado, sabor ácido e odor ácido foram significativos ($p < 0,05$) na avaliação sensorial dos chucrutes;

ü Em todos os atributos avaliados a amostra fermentada a 4°C apresentou resultados bastante diferentes das amostras a 18°C e 35°C, pois se aproxima

mais da amostra “in natura”, já que atingiu um pH final de equilíbrio de 4,14, superior às demais amostras;

ü As amostras fermentadas a 18°C e 35°C diferem entre si na cor e odor ácido, sendo a de 18°C mais clara e ácida. Nos outros atributos não foi possível detectar diferenças entre as amostras.

A elaboração das etiquetas inteligentes consistindo de filmes poliméricos contendo indicadores de pH indicou que:

ü Os testes de mudança de cor realizados no filme em meio ácido (pH=2,0), nas temperaturas de 4°C, 20°C e 35°C, mostraram melhores resultados para a resina polimérica de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e indicador de pH vermelho congo (VC), na concentração de 0,004g/g. O aumento da temperatura favoreceu o processo de mudança de cor deste filme;

ü O processo de mudança de cor foi descrito segundo uma cinética de ordem zero, obtendo-se as constantes da taxa de reação, k , que aumentam com a elevação da temperatura. A energia de ativação obtida para este processo em meio ácido (pH=2,0) foi $2,07\text{kJmol}^{-1}$ ($R=0,9964$).

ü Tendo em vista que a energia de ativação da etiqueta é menor que a do processo de acidificação do chucrute, pode-se afirmar que a etiqueta possui velocidade de resposta adequada para detecção da mudança de pH em produtos ácidos.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

De acordo com os resultados obtidos, ficam sugeridos alguns temas de trabalhos a serem realizados futuramente:

- ü Elaboração de filmes com outros tipos de resinas em extrusora, variando-se a espessura e determinando-se suas correlações com a mudança de cor.
- ü Realização de testes de mudança de cor com o filme PELBD e indicador VC juntamente com a fermentação do repolho, a fim de determinar a energia de ativação envolvida neste processo.
- ü Fazer a qualificação e quantificação dos ácidos presentes na salmoura da fermentação a diferentes temperaturas.
- ü Elaborar dispositivos para outros alimentos acidificados como picles e azeitonas.

7 Referências Bibliográficas

AHVENAINEN, R., HURME, E., SMOLANDER, M. **Active and Smart Packaging for Food Products**. *Technisch-Wissenschaftliche Beilage*, 49, n 7, 36-40,1998.

AHVENAINEN, R., HURME, E. **Active and smart packaging for meeting consumer demands for quality and safety**. *Food Additives and Contaminants*, 14 (6/7), 753-763, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12994. **Métodos de análise sensorial de alimentos e bebidas – classificação**. São Paulo: ABNT, 1993.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 17th edition, 2nd revision, 2003.

AZEREDO, H. M. C., FARIA, J. A. F., AZEREDO, A. M. C. **Embalagens ativas para alimentos**. *Ciência e Tecnologia de alimentos*, v. 20, n. 3, Campinas, 2000.

BERTULANI, C.A.. **Ensino de Física à distância**. Instituto de Física. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>> Consultado em 12/05/2005.

BILLMEYER JR., F. W., SALTZMAN, M. **Principles of Color Technology**, John Wiley, USA, 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 352, de 23 de dezembro de 2002. **Regulamento técnico de Boas Práticas de Fabricação para estabelecimentos produtores/industrializadores de frutas e ou hortaliças em conserva**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 08 jan. 2003.

BOXTEL, L. B. J. van, STERRENBURG, P. S. **Monitoring shelf life of meat and meat products by TTIs**. In: *Proceedings 43rd ICOMST*, Auckland, New Zealand, 1997.

CHEN, J. H., ZALL, R. R. **Packaged milk, cream and cottage cheese can be monitored for freshness using polymer indicator**. *Dairy and Food Sanitization*, 7, 402-404, 1987.

CHU, Y. F., SUN, J., WU, X., LIU, R. H. **Antioxidants and antiproliferative activities of vegetables**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6910-6916, 2002.

COSTELL, E., TRUJILLO, C., DAMÁSIO, M. H., DURÁN, L. **Texture of sweet orange gels by free-choice profiling**. *J. Sensory Studies* 10: 163-179, 1995.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., DE SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CUTTER, C. N. **Microbial control by packaging: a review**. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42 (2), 151-161, 2002.

CRUESS, W. V. **Produtos industriais de frutas e hortaliças**. São Paulo, Edgard Blucher, v. 2, 682-706, 1973.

DALLYN, H., SHORTEN, D. **Hygiene aspects of packaging in the food industry.** Int. Biodeterioration 24, 387-392, 1988.

DAMÁSIO, M. H. **Análise descritiva: metodologia do perfil livre versus metodologias tradicionais.** In: Avanços em Análise Sensorial. Almeida, T.C.A.; Hough, G.; Damásio, M.H.; da Silva. M.A.A.P. (Orgs). Livraria Varela, São Paulo. p. 35-48. 1999.

DOAK, K. W. **Ethylene Polymers.** In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John-Wiley & Sons, New York, Volume 6, 1986.

EMBRAPA HORTALIÇAS. Disponível na internet:
http://www.embrapa.br/linhas_acao/alimentos/hortalicas/index.htm, consulta em 18/novembro/2005.

FARIA, E.V.; YOTSUYANAGI, K.. **Técnicas de análise sensorial.** ITAL/LAFISE Núcleo de Análises Físicas, Sensoriais e Estatística. 1a edição, pp. 116, Campinas, 2002.

FARKAS, C. In: 9º Encontro Brasileiro sobre Tecnologia Instrumental em Colorimetria e Aparência, 2001.

FELLOWS, P. **Food processing technology: principles and practice.** CRC Press, 2nd edition, 2000.

FERREIRA, V.L.P. **Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos.** São Paulo: PROFÍQUA; Campinas; SBCTA. 1999. 109 p. (Manual. Série Qualidade).

FRANCIS, F. J. **Colorimetry of foods.** In: PELEG, M., BAGLEY, E. B. Physical properties of food. Westport: AVI Publishing. 105-124, 1983.

FRAZIER, W. C. **Conservación por meio de conservadores.** In: FRAZIER, W. C., WHESTHOFF, D. C. Microbiologia de los alimentos. Zaragoza, Acibia, 4 ed., 1993.

FOMIGARI, C. A. **Estudo do processo de adsorção dos íons Cobre (II), Níquel (II), Cádmio (II), Chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose.** Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003. 101p.

FONT DE VALDEZ, G., GIORI, G. S., GARRO, M., MOZZI, F., OLIVER, G. **Lactic acid bacteria from naturally fermented vegetables.** Microbiol. Alim. Nutri., 8, 175-179, 1990.

FU, B., TAOUKIS, P. S., LABUZA, T. P. **Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators.** Journal of Food Science, 56, 1209-1215, 1991.

GANGOPADHYAY, H.; MUKHERJEE, S. **Effect of different salt concentrations on the microflora and physico-chemical changes in sauerkraut fermentation.** Journal of Food Science Technology, 8: 127-31, 1971.

GARDNER, N. J., SAVARD, T., OBERMEIER, P., CALDWELL, G., CHAMPAGNE, C. P. **Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of**

carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures. *Internacional Journal of Food Microbiology*, 64, 261-275, 2001.

GARDNER, W.H. **Acidulants in food processing.** In: *Handbook of Food Additives*. 2. Ed., Thomas E. Furia, CRC Press, 1972.

GOLDONI, J. S. **Estudos sobre fermentação láctica em algumas hortaliças.** Tese Doutor em Ciências. Botucatu, Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas, 163p. 1973.

GOLDONI, J. S. **Fermentação láctica de hortaliças e azeitonas.** In: AQUARONE, E., BORZANI, W., SHMIDELL, W., LIMA, U. A. *Biotecnologia na produção de alimentos. Biotecnologia industrial*, vol 4, Ed. Edgar Blucher, 269-303, 2001.

GOLDONI, J. S.; BONASSI, I. A.; CONCEIÇÃO, F. A. D. **Estudo comparativo de cultivares de repolho (*Brassica oleraceae* L. var. *capitata* L.) com vistas à produção de chucrute: ácidos orgânicos.** *Boletim SBCTA*, Campinas, 16(4): 349-366, 1982.

GOLDONI, J. S.; BONASSI, I. A.; SILVA, A. A. **Influência da época de colheita no teor de ácidos orgânicos dos chucrutes elaborados com repolho Matsukase (*Brassica oleraceae* L. var. *capitata* L.).** *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 2(1): 93-106, 1982.

GOLDONI, J. S.; SILVA, A. A., BONASSI, I. A.; SILVA, N. **Estudo da produção do repolho Matsukase (*Brassica oleraceae* L. var. *capitata* L.) em diferentes estádios de maturação: sólidos solúveis, pH, acidez total e tempo de fermentação.** *Boletim SBCTA*, Campinas, 16(2): 127-141, 1982.

GOMES, J. & VELHO, L., **Computação Gráfica: Imagem.** IMPA & SBM, Rio de Janeiro, 1994.

HABERFELD, S. **Motivando emoções e aumentando as vendas.** Artigo capturado da internet. <<http://www.nutrinews.com.br/edicoes/9806/mat0698b.html>> em 27/04/2005.

HONG, S. I.; PARK, W. S. **Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation.** *Journal of Food Engineering*, 46, 67-72, 2000.

HOTCHKISS, J. H. **Safety considerations in active packaging.** In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, 238-255, 1995.

JAYAS, D. S., JEYAMKONDAM, S. **Modified atmosphere storage of grains meats fruits and vegetables.** *Biosystems Engineering*, 82 (3), 235-251, 2002.

JAWAHEER, S., WHITE, S. F., RUGOOPUTH, S. D. D. V., CULLEN, D. C. **Development of a common biosensor format for enzyme based array to monitor fruit quality.** *Biosensors and Bioelectronics*, 18 (1), 1429-1437, 2003.

KRUIJF, N. VAN BEEST, M., RIJK, R., SIPIAINEN-MALM, T., LOSADAS, P. P., MEULENAER, B. **Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects.** *Food Additives and Contaminants*, 19: 144-162, 2002.

LABUZA, T. P. **An introduction to active packaging for foods.** Food Technology, v. 50, n. 1, p. 68-71, 1996.

LABUZA, T. P., BREENE, W. M. **Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods.** Journal of Food Processing and Preservation, v. 13, n. 1, p. 1-69, 1989.

LEE, C. H. **Lactic acid fermented foods and their benefits in Asia.** Food Control, 8 (5/6), 259-269, 1997.

LINDBLOOM, B. J. **CIE Color Calculator.** Disponível em <<http://www.brucelindbloom.com>>. Consultado em 24/10/2004.

MALACARA, D., **Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications.** SPIE Press, USA, 2002.

MATTHEWS, R. F.; BATES, R. P. **Sauerkraut fermentation of some Florida cabbage cultivars.** Florida State Horticultural Society Proceeding, 83: 236-40, 1970.

MESTRINER, F. **Um 2004 melhor para a indústria de embalagem.** Artigo capturado da internet <<http://www.aesetorial.com.br/alimentos/artigos/2003/nov/18/330.htm>> em 16/08/2004.

MERCK INDEX. 9th edition, Editor Martha Windholz Published by Merck & Co., Inc., USA, 1976.

MULLER, G. L. **Use of Dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar.** Analytical Chemistry, 31(3): 426-428, 1959.

NIEWHOF, M. 1969. **Cole Crops.** Leonard Hill, 353p. London, 1969.

OLIVEIRA, A. P. V., FRASSON, K., YAMASHITA, F., BENASSI, M. T. **Medida instrumental de cor em sobremesas lácteas de chocolates: uma técnica de baixo custo e versátil utilizando câmera digital.** Brazilian Journal of Food Technology, v. 6, n. 2, 191-196, 2003.

PARENTE, M. E., GÁMBARO, A., VARELA, P., GIMÉNEZ, A., LOMBARDI, R. **Análisis descriptivo por perfil libre elección de barras con agentes acondicionantes.** Universidad de la República Oriental del Uruguay. Revista n. 31, 2001.

PEDERSON, C. S.; ALBURY, M. N. **The sauerkraut fermentation.** Geneva, New York Agricultural Experiment Station, 84p. 1969.

QUADRI, M. B.. Comunicação pessoal. <m-quadri@enq.usfc.br> Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, USFC, 2004.

ROBERT, H., GABRIEL, V., LEFEBVRE, D., RABIER, P., VAYSSIER, Y., FONTAGNÉ - FAUCHER, C. **Study of the behaviour of *Lactobacillus plantarum* and *Leuconostoc starters* during a complete wheat sourdough breadmaking process.** LWT, 39, p. 256-265, 2006.

ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, 1995.

SACHAROW, S., GRIFFIN, R. C. **The evolution of food packaging**. In: SACHAROW, S., GRIFFIN, R. C. Food packaging. Westport, CT: AVI Publishing Company, Inc., pp 1-62, 1970.

SACHS, L. G., PRUDENCIO-FERREIRA, S. H., PORTUGAL, A. P., FELINTO, A. S., SACHS, J. P. D. **Leitura de imagem pixel a pixel: 1. Uso no controle de qualidade de alimentos**. In: Livro de Resumos do IV Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos. Campinas, Brasil, p. 258, 2001.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., FERNANDES, T. **Embalagens ativas**. Artigo capturado da internet <<http://www.jorplast.com.br/jpout01/pag11.html>> em 21/05/2004.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R. M. V., GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

SILVA JÚNIOR, A. A. **Repolho: fitologia, fitotecnia, tecnologia alimentar e mercadologia**. EMPASC, 295p. Florianópolis, 1987.

SINGH, R. P., WELLS, J. H. **Monitoring quality changes in stored frozen strawberry with time-temperature indicators**. Int. Journal Refrigeration, 10, 296-300, 1987.

SCHOUTERDEN, P., GROENINCKX, G., VAN DER HEIJDEN, B., JANSEN, F. **Fractionation and thermal behaviour of linear low density polyethylene** Polymer, 28 (12), 2099-2104, 1987.

SMOLANDER, M., ALAKOMI, H. L., RITVANEN, T., VAINIONPAA, J., AHVENAINEN, R. **Monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts stored in different temperature conditions. A. Time-temperature indicators as quality-indicating tools**. Food Control, 15, 217-229, 2004.

SMOLANDER, M., HURME, E., LATVA-KALA, K., LOUMA, T., ALAKOMI, H. L., AHVENAINEN, R. **Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 3, 279-288, 2002.

STEINKRAUS, K. H. **Handbook of Indigenous fermented foods**. Marcel Dekker, New York, 1983.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS. USP. Disponível na internet: <<http://www.fcf.usp.br/tabela/>>. Consulta em 19/10/2005.

TAOUKIS, P. S., FU, B., LABUZA, T. P. **Time-temperature indicators**. Food Technology, (october), 70-82, 1991.

TAOUKIS, P. S., LABUZA, T. P. **Applicability of time-temperature indicators as shelf-life monitors of food products.** Journal of Food Science, v. 54, n. 4, p. 783-788, 1989.

TEIXEIRA, E. **Análise sensorial.** Apostila, Universidade Federal de Santa Catarina, 159 p. Florianópolis, 2002.

TORRES, A. P., OLIVEIRA, F. A. R. **Application of the acid hydrolysis of sucrose as a temperature indicator in continuous thermal processes.** Journal of Food Engineering, 40, 181-188, 1999.

VAN LOEY, A., HENDRICKX, M., CORDT, S., HAENTJENS, T., TOBBACK, P. **Quantitative evaluation of thermal processes using time-temperature integrators.** Trends in Food Science and Technology, 7, 16-26, 1996.

VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., VAN BEEST, M., KRUIJF, N., DEBEVERE, J. **Developments in the active packaging of foods.** Trends in Food Science and Technology, 10, 77-86, 1999.

VIEIRA NETO, H. & MARQUES FILHO, O. **Processamento Digital de Imagens.** Brasport, Rio de Janeiro, 1999.

VORBECK, M. L., ALBURY, M. N., MATTICK, L. R., LEE, F. A., PERDERSON, C. S. **Lipid alterations during the fermentation of vegetables by the lactic acid bacteria.** Journal of Food Science, 28 (4), 495-502, 1963.

WILLIAMS, A. A. & ARNOLD, G. M. **A comparison of the aromas of six coffees characterized by conventional profiling, free-choice profiling and similar scaling methods.** J. Sci. and Food Agric., v.36, p. 204-214, 1985.

WILLIAMS, A. A. & LANGRON, S. P. **The use of free-choice profiling for the evaluation of commercial ports.** J. Sci. and Food Agric., v.35, p. 558-568, 1984.