



**UFSC**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE E DO  
COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO CO<sub>2</sub> EM QUEIJO  
TIPO MINAS FRESCAL E SIMULAÇÃO DE EMBALAGEM  
SOB ATMOSFERA MODIFICADA**

**GABRIEL JUNQUEIRA CABRAL**

**Florianópolis  
2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS**

**Gabriel Junqueira Cabral**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE E DO  
COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO CO<sub>2</sub> EM QUEIJO  
TIPO MINAS FRESCAL E SIMULAÇÃO DE EMBALAGEM  
SOB ATMOSFERA MODIFICADA**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
Co-Orientador: Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

**Florianópolis  
2011**



**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE E DO  
COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO CO<sub>2</sub> EM QUEIJO  
TIPO MINAS FRESCAL E SIMULAÇÃO DE EMBALAGEM  
SOB ATMOSFERA MODIFICADA**

**Gabriel Junqueira Cabral**

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.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
Orientadora

---

Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
Coordenadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>ª</sup>, Dr.<sup>ª</sup> Sandra Regina Salvador Ferreira  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof., Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Florianópolis, 29 de Agosto de 2011**



“O mundo se manifesta pelo movimento. O homem organizou o movimento de duas maneiras: Uma abstrata, que se chama tempo, e outra expressiva, que se chama ritmo. O tempo é a organização abstrata do movimento. O ritmo é a organização expressiva do movimento.”

(Mario de Andrade)





## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço todas as pessoas que contribuíram para este trabalho, direta ou indiretamente, àquelas que algum dia cruzaram minha vida tornando-a mais feliz.

Agradeço à minha orientadora Alcilene, pela caminhada, pelas oportunidades, pela superação e todo o apoio.

Ao meu co-orientador Bruno pela dedicação, seriedade, lealdade e amizade.

Aos colegas de laboratório.

Aos membros da banca pelos debates e sugestões ao trabalho.

À vida.

Aos meus amores Débora e Mateus.



## RESUMO

O Dióxido de Carbono é o gás mais importante nas misturas gasosas utilizadas para embalar alimentos que não respiram sob atmosfera modificada. Quando introduzido na embalagem, esse gás dissolve-se nas fases aquosa e lipídica do alimento, conferindo o efeito bacteriostático e fungistático. Neste trabalho a solubilidade e o coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo Minas Frescal foram determinados por método manométrico com volume constante, a 4 °C, 7 °C e 10 °C. Considerou-se que a relação de equilíbrio do CO<sub>2</sub> entre o alimento e a fase gasosa obedece a Lei de Henry. O aparato experimental foi validado pela determinação da constante de Henry do CO<sub>2</sub> em água destilada. O coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> no queijo foi determinado pela solução numérica da segunda Lei de Fick unidirecional, desprezando a resistência à transferência de massa entre as fases e utilizando a concentração da superfície obtida experimentalmente. A amostra foi caracterizada pela composição centesimal e pelo perfil de ácidos graxos. Foram determinados valores da constante de Henry (Pa ppm<sup>-1</sup>) de 53,4±0,2; 48,7±4,9e 58,6 ±3,2 para 4 °C, 7 °C e 10 °C, respectivamente. A maior solubilidade (inverso da constante de Henry) a 7 °C pode ser justificada pelo efeito combinado da temperatura e mudanças de fase de parte dos lipídeos encontrados na estrutura do queijo. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> no queijo (10<sup>8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) foram 2,12±0,63, 0,74±0,23 e 1,29±0,46 para 4 °C, 7 °C e 10 °C, respectivamente. Foi desenvolvido um modelo matemático para a determinação das condições de equilíbrio (pressão parcial de CO<sub>2</sub>, volume da fase gasosa e concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento) em embalagens flexíveis com atmosfera modificada, possibilitando a simulação de diferentes cenários em embalagens com atmosfera modificada. O aparato experimental teve excelente reprodutibilidade. Os comportamentos da solubilidade e do coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em alimentos são importantes para a compreensão e o estabelecimento de novos processos como a pré-solubilização do CO<sub>2</sub> no alimento antes de embalar (SGS – *Soluble Gas Stabilization*).

**Palavras chaves:** Dióxido de carbono. Atmosfera modificada. Queijo tipo Minas Frescal. SGS. Solubilidade.



## ABSTRACT

Carbon dioxide is the most important gas applied in modified atmosphere for its antimicrobial action. When CO<sub>2</sub> is introduced in a package, the gas is dissolved into the aqueous and the fatty phase of the food causing the antimicrobial effect. In this study, the solubility and effective diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in Minas Frescal cheese were determined by manometric method at 4 °C, 7 °C and 10 °C. It was considered that equilibrium relationship of CO<sub>2</sub> between food and gas phase follows Henry's law. An experimental apparatus was designed and validated by determining of Henry's constant in CO<sub>2</sub>-distilled water system. Effective diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in cheese were found by a computational routine that minimizes the differences between experimental data and numerical solution of one-directional Fick's Second Law under negligible mass transfer resistance between phases. The samples was characterized by the composition and fat acid profile. The values of Henry's constant (Pa ppm<sup>-1</sup>) obtained was of 53.4 ± 0.2, 48.7 ± 4.9 and 58.6 ± 3.2, for 4 °C, 7 °C and 10 °C, respectively. The highest solubility at 7 °C can be explained by the influence of temperature on the Solubility of CO<sub>2</sub> in the fat fraction of the cheese. Effective diffusion coefficients obtained (10<sup>8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) were 2.1±0.6, 0.7±0.2 and 1.3±0.5 for 4°C, 7°C and 10°C, respectively. Was developed a mathematical model to determine equilibrium conditions (partial pressure of CO<sub>2</sub>, the gas phase volume and concentration of dissolved CO<sub>2</sub>) for food packaged under modified atmosphere in flexible packages, possibility simulation of different conditions and processes in modified atmosphere packaging. The experimental apparatus presented excellent reproducibility. Solubility and effective diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in food are important for establish of the new process, such as SGS treatment (Soluble Gas Stabilization).

**Keywords:** Carbon Dioxide. Modified Atmosphere Packaging. Minas Frescal Cheese. SGS. Solubility.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> - Ilustração do tratamento SGS seguido de embalagem em atmosfera modificada. ....  | 36 |
| <b>Figura 2</b> - Esquema representativo do aparato experimental desenvolvido. ....  | 44 |
| <b>Figura 3</b> - Evolução temporal da concentração de CO <sub>2</sub> dissolvido em água destilada a 2,18 °C; g/p = 1,0; $P_{CO_2}^{t=0} = 201,7$ kPa. ....   | 59 |
| <b>Figura 4</b> - Curvas de absorção de CO <sub>2</sub> em queijo Minas Frescal .....  | 64 |
| <b>Figura 5</b> - Erro médio relativo entre os valores experimentais e os valores simulados para a concentração de CO <sub>2</sub> no queijo tipo Minas Frescal. Valor mínimo do erro indica o coeficiente de difusão efetivo ótimo. ....  | 66 |
| <b>Figura 6</b> - Influência do grau de enchimento da embalagem (DF) no equilíbrio. Embalagem com atmosfera normal e produto inicialmente contendo CO <sub>2</sub> ( $C_{CO_2}^i = 1000$ ppm e $p_{CO_2}^i = 0,0003$ atm). ....  | 68 |
| <b>Figura 7</b> - Influência do grau de enchimento da embalagem (DF) no equilíbrio. Embalagem com atmosfera modificada 80% CO <sub>2</sub> e produto inicialmente livre de CO <sub>2</sub> ( $C_{CO_2}^i = 0$ ppm e $p_{CO_2}^i = 0,8$ atm). ....  | 68 |
| <b>Figura 8</b> - Simulação da influência do grau de enchimento na concentração de equilíbrio em queijo a 4°C, $C_{CO_2}^i = 0$ ppm. ....  | 70 |
| <b>Figura 9</b> - Fração volumétrica percentual de CO <sub>2</sub> estimada pelo modelo do presente trabalho vs. Fração volumétrica percentual de CO <sub>2</sub> medida por Rotabakk et al. (2008a) para água a 4 °C. ....  | 73 |
| <b>Figura 10</b> - Estado inicial e final da embalagem sob atmosfera modificada tradicional (DF = 78%) a 4 °C. Condição inicial: $P_{CO_2}^i = 0,5$ atm, $C_{CO_2}^i = 0$ ppm, .....   | 75 |
| <b>Figura 11</b> - Simulação de desorção na peça cilíndrica de queijo a 4°C. $C_{CO_2}^i = 710$ ppm e $C_{CO_2}^{15\ min} = 445$ ppm. ....   | 76 |
| <b>Figura 12</b> - Embalagem com atmosfera normal com alto grau de enchimento (DF = 95%) a 4 °C. Condição inicial: $P_{CO_2}^i = 0,0003$ atm, $C_{CO_2}^i = 445$ ppm, ....   | 76 |
| <b>Figura 13</b> - Processo global a 4°C: SGS, desorção em atmosfera normal e equilíbrio na embalagem. A - Fim do processo SGS; B - Produto retirado do equipamento e submetido à atmosfera normal ( $CCO_2 = 710$ ppm); C - Produto embalado após desorção em atmosfera normal por 15 minutos (DF = 95%, $CCO_2i = 445$ ppm, $pCO_2i = 0,0003$ atm); D - Equilíbrio do sistema ( $CCO_2\infty = 417$ ppm, $pCO_2\infty = 0,22$ atm). .... | 77 |
| <b>Figura 14</b> - Embalagem sob atmosfera modificada a 4°C com alto grau de enchimento (DF = 95%). Condição inicial: $P_{CO_2}^i = 0,2$ atm, $C_{CO_2}^i = 445$ ppm, ...  | 78 |
| <b>Figura 16</b> - 1 - atmosfera modificada tradicional; 2 - atmosfera normal após SGS; 3 - atmosfera modificada após SGS (desorção na embalagem) e 4 - atmosfera modificada após SGS (absorção na embalagem). ....  | 79 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 15</b> - Embalagem com atmosfera modificada (80 % CO <sub>2</sub> ) e alto grau de enchimento (DF = 95%) a 4°C. Condição inicial $P_{CO_2}^i = 0,8$ atm, $C_{CO_2}^i = 445$ ppm, $V_i = 9,6$ cm <sup>3</sup> ..... | 79 |
| <b>Figura 17</b> – Influência do coeficiente de difusão na dessorção de CO <sub>2</sub> em queijo Minas Frescal. ....  | 81 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Coeficientes ( $\text{Pa K}^i \text{ ppm}^{-1}$ ) para o cálculo da constante de Henry do $\text{CO}_2$ em água pela Equação 3.12 (CARROLL et al., 1991). .....  | 47 |
| <b>Tabela 2</b> - Composição centesimal do queijo Minas Frescal. ....  | 57 |
| <b>Tabela 3</b> - Principais ácidos graxos encontrados no queijo tipo Minas Frescal  | 58 |
| <b>Tabela 4</b> - Comparação entre os valores da constante de Henry obtidas experimentalmente e pela Equação 3.12 para a dissolução de $\text{CO}_2$ em água destilada. ....   | 59 |
| <b>Tabela 5</b> - Concentração de $\text{CO}_2$ de equilíbrio experimentais e preditas. ....   | 60 |
| <b>Tabela 6</b> - Constantes de Henry ( $H$ ) do $\text{CO}_2$ dissolvido em queijo tipo Minas Frescal. ....   | 61 |
| <b>Tabela 7</b> - Constantes de Henry do $\text{CO}_2$ em alimentos que não respiram .....   | 63 |
| <b>Tabela 8</b> - Coeficientes de difusão efetivo do $\text{CO}_2$ ( $D$ ) em queijo tipo Minas Frescal. ....  | 65 |
| <b>Tabela 9</b> - Parâmetros experimentais e principais resultados dos ensaios realizados com queijo tipo Minas Frescal .....  | 67 |
| <b>Tabela 10</b> - Fração volumétrica percentual de $\text{CO}_2$ na atmosfera em equilíbrio com o produto embalado, calculadas pelo modelo proposto no presente trabalho e pelo modelo proposto por Rotabakk et al. (2008a). ....   | 72 |
| <b>Tabela 11</b> - Concentração de $\text{CO}_2$ dissolvido em filés de frango estimada pelo modelo proposto no presente trabalho, estimada pelo modelo proposto por Rotabakk et al. (2008a) e determinada experimentalmente pelo método volumétrico proposto por Rotabakk et al. (2007) ..... | 74 |



## NOMECLATURA

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| am                                    | Atmosfera modificada   |
| $C_{CO_2}^{t=\infty}$                 | Concentração de CO <sub>2</sub> no equilíbrio (ppm)                  |
| $C_{CO_2}^{pred}$                     | Concentração predita de CO <sub>2</sub> no equilíbrio                |
| (ppm)                                 |  |
| $C_{CO_2}^{\infty} \text{superfície}$ | Concentração de CO <sub>2</sub> no equilíbrio na superfície (ppm)    |
| $C_{CO_2}^i$                          | Concentração de CO <sub>2</sub> inicial (ppm)                        |
| <i>Def</i>                            | Coeficiente de difusão efetivo (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )     |
| DF                                    | Grau de enchimento da embalagem (%)                                  |
| $e(\%)$                               | Erro percentual (%)  |
| $g/p$                                 | Razão volumétrica gás/produto (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )      |
| $H_{i,j}$                             | Constante de Henry do soluto i no solvente j (Pa ppm <sup>-1</sup> ) |
| $M_{CO_2}$                            | Massa molecular de CO <sub>2</sub> (g mol <sup>-1</sup> )            |
| $m_p$                                 | Massa do produto (kg)  |
| $n_{CO_2}$                            | Número de mols de CO <sub>2</sub> na fase gasosa                     |
| $n_{ar}$                              | Número de mols de ar   |
| $P_{CO_2}^{t=0}$                      | Pressão parcial de CO <sub>2</sub> inicial (Pa, kPa, atm)            |
| $P_{CO_2}^{t=\infty}$                 | Pressão parcial de CO <sub>2</sub> no equilíbrio (Pa, kPa, atm)      |
| $P_t$                                 | Pressão total (Pa, kPa, atm)   |
| $P_{corrigida}$                       | Pressão corrigida (Pa, kPa, atm)                                     |
| $P_{medida}$                          | Pressão medida (Pa, kPa, atm)  |
| ppm                                   | Partes por milhão (mg CO <sub>2</sub> /kg de produto)                |
| $R$                                   | Constante universal dos gases (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
| SGS                                   | SolubleGasStabilization  |
| $T_g$                                 | Temperatura da fase gasosa (°C, K)                                   |
| $T_p$                                 | Temperatura do produto (°C, K)                                       |
| t                                     | Tempo (s, min, h)  |
| $V_p$                                 | Volume do produto (cm <sup>3</sup> , m <sup>3</sup> )                |
| $V_g$                                 | Volume da fase gasosa (cm <sup>3</sup> , m <sup>3</sup> )            |

$\rho_p$

Massa específica aparente do produto ( $\text{g cm}^{-3}, \text{kg m}^{-3}$ )

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>23</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVO.....</b>   | <b>25</b> |
| 2.1      | Objetivos específicos  | 25        |
| <b>3</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>27</b> |
| 3.1      | Atmosfera modificada   | 27        |
| 3.2      | Fatores que influenciam o sistema com atmosfera Modificada.....                      | 28        |
| 3.3      | Solubilidade do CO <sub>2</sub> .....  | 33        |
| 3.4      | Pré-Solubilização de CO <sub>2</sub> (SGS).....                                      | 35        |
| 3.5      | Equilíbrio CO <sub>2</sub> – alimento.....   | 38        |
| 3.6      | Questões microbiológicas.....  | 39        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>43</b> |
| 4.1      | Amostras.....  | 43        |
| 4.3      | Aparato experimental.....  | 43        |
| 4.4      | Balanço de massa.....  | 45        |
| 4.5      | Validação do aparato experimental.....   | 47        |
| 4.6      | Determinação do coeficiente de difusão do CO <sub>2</sub> .....                      | 47        |
| 4.7      | Composição da fase gasosa.....   | 50        |
| 4.7.1    | Composição da fase gasosa inicial.....   | 50        |
| 4.7.2    | Composição da fase gasosa final.....   | 50        |
| 4.8      | Correção da pressão.....   | 51        |
| 4.9      | Modelo matemático para a determinação das condições de equilíbrio em embalagens..... | 52        |
| 4.9.1    | Dessorção em atmosfera normal.....   | 52        |
| 4.9.2    | Equilíbrio na embalagem final.....   | 54        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>57</b> |
| 5.1      | Amostras.....  | 57        |
| 5.2      | Composição centesimal.....   | 58        |
| 5.3      | Aparato experimental.....  | 60        |
| 5.4      | Balanço de massa.....  | 61        |
| 5.5      | Validação do aparato experimental.....   | 64        |
| 5.6      | Determinação do coeficiente de difusão do CO <sub>2</sub> .....                      | 65        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 5.7      | Composição da fase gasosa.....         | 67        |
| 5.8      | Estudos de casos.....                  | 74        |
| 5.8.1    | Atmosfera modificada tradicional.....  | 74        |
| 5.8.2    | Atmosfera normal após SGS.....         | 75        |
| 5.8.3    | Atmosfera modificada após SGS.....     | 77        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                 | <b>83</b> |
| <b>7</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b> | <b>85</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda dos consumidores por produtos frescos, minimamente processados, mais saudáveis e seguros, a atmosfera modificada ganhou uma grande importância nos últimos anos (NOVAK, SAPERS e JUNEJA, 2003). Uma vantagem do uso da atmosfera modificada é a possibilidade da diminuição, total ou parcial, de aditivos químicos (TANIWAKI et al., 2009; FLOROS e MATSOS, 2005), sendo um método de preservação ideal para vários alimentos, aumentando a proteção sem afetar as características de frescor do alimento (FLOROS e MATSOS, 2005).

O dióxido de carbono é o gás mais importante nas misturas gasosas aplicadas em atmosfera modificada (SIMPSON et al., 2009). Quando o CO<sub>2</sub> é introduzido em uma embalagem, parte do gás é dissolvida na fase aquosa e na fase lipídica do alimento. A efetividade de um sistema de embalagem sob atmosfera modificada é condicionada à quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvida no alimento (DEVLIEGHERE et al., 1998a, 1998b). Apesar do efeito bacteriostático do CO<sub>2</sub> ser bem documentado, a quantidade necessária a ser dissolvida no produto não é bem definida, variando de produto para produto (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006).

A concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no produto é relacionada principalmente com a pressão parcial do gás dentro da embalagem e pela razão entre volume de gás e volume de produto (g/p) (SIVERTSVIK et al., 2004a). Em atmosferas com elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> ocorre o colapso da embalagem, que consiste na contração volumétrica do espaço livre da embalagem devido à dissolução do CO<sub>2</sub>. Para garantir a transferência de uma quantidade suficiente de CO<sub>2</sub> para o produto, sem que ocorra o colapso da embalagem, é preciso adicionar gases inertes na atmosfera e utilizar baixos graus de enchimento da embalagem. A baixa eficiência volumétrica das embalagens em atmosfera modificada pode ser apontada como uma das principais desvantagens dessa técnica.

Uma maneira de aumentar a eficiência bacteriostática do CO<sub>2</sub> e a eficiência volumétrica das embalagens é pela dissolução do CO<sub>2</sub> no produto antes de ser embalado (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006; CHEN e HOTCHKISS, 1991). Esse método de pré-solubilização do CO<sub>2</sub> no produto é chamado de SGS (*Soluble Gas Stabilization*), com potencial de prevenir o colapso da embalagem causado pela solubilização do CO<sub>2</sub>, reduzir o volume livre das embalagens e aumentar a vida útil do produto em comparação à atmosfera modificada

tradicional (ROTABAKK et al., 2008a, 2008b; SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006; SIVERTSVIK et al., 2004a).

O queijo tipo Minas Frescal, objeto do presente estudo, é um dos queijos mais populares no Brasil, sendo consumido por todas as camadas sociais da população durante todo o ano. Trata-se de um queijo fresco, de consumo imediato e curta duração no mercado (FURTADO, 2005). Uma alternativa para aumentar o prazo de validade de queijos frescos é o uso de embalagem com atmosfera modificada (FLOROS e MATSOS, 2005; PAPAIOANNOU et al., 2007), visto que a armazenagem desses queijos em condições aeróbicas resulta em rápida deterioração (CONTE et al., 2009). A curta vida útil do queijo tipo Minas Frescal deve-se ao seu alto teor de umidade, aproximadamente 55%, aliado à qualidade da matéria-prima e às características do processo de produção (DIAS, 2009), propiciando um ambiente favorável ao crescimento de microorganismos deteriorantes.

Pesquisas que investiguem de forma mais profunda a solubilização do CO<sub>2</sub> em alimentos são necessárias para elevar o conhecimento fenomenológico de sistemas com atmosfera modificada, contribuindo para a evolução e o desenvolvimento de produtos e processos.



## **2 OBJETIVO**

O principal objetivo deste trabalho foi determinar a solubilidade e o coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal utilizando um aparato experimental especialmente desenvolvido para esse fim.

### **2.1 Objetivos Específicos**

- Construir e validar o aparato experimental desenvolvido pela comparação do valor experimental ao valor encontrado na literatura para a constante de Henry da dissolução do CO<sub>2</sub> em água;
- Determinar experimentalmente a constante de Henry do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal a 4 °C, 7 °C e 10 °C;
- Obter o coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal utilizando uma rotina computacional de ajuste de um modelo matemático de transferência de massa aos dados experimentais;
- Simular a dessorção do CO<sub>2</sub> dissolvido no queijo tipo Minas Frescal em atmosfera normal após o tratamento SGS, utilizando os parâmetros determinados experimentalmente;
- Determinar as condições de equilíbrio na embalagem, com ou sem tratamento SGS, com uso de um modelo matemático desenvolvido.



## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Atmosfera modificada**

A atmosfera modificada é um método que altera a composição da fase gasosa de uma embalagem, container ou câmara, retardando deteriorações químicas e o crescimento microbiológico simultaneamente (SUBRAMANIAM, 1998). É uma técnica aplicada para embalar alimentos refrigerados, frescos ou processados, com limitada vida de prateleira (DEVLIEGHERE et. al, 1998a, 1998b).

Phillips (1996) resumiu os principais tipos de atmosfera modificada: A atmosfera controlada, o vácuo, a atmosfera modificada ativa e a atmosfera modificada passiva. A atmosfera controlada consiste no controle da proporção dos gases em todo período de estocagem. O vácuo é a retirada quase total dos gases da embalagem antes da selagem (necessita de filmes com baixa permeabilidade a gases). A atmosfera modificada passiva é uma técnica que utiliza o metabolismo do alimento para atingir a composição gasosa desejada. Já a atmosfera modificada ativa consiste na substituição da fase gasosa da embalagem por gases com proporções estabelecidas, sendo que a proporção e a quantidade dos gases mudam durante o período de estocagem devido à solubilização nos alimentos, permeação nos filmes das embalagens, consumo e produção por reações bioquímicas e microbiológicas (SIMPSON et al., 2009).

O metabolismo microbiano é normalmente negligenciado no desenvolvimento de modelos matemáticos aplicados em sistemas de atmosfera modificada (SIMPSON et al., 2009; ROTABAKK et al., 2008a; SIVERTSVIK et al., 2004a, 2004b, 2005; DEVLIEGHERE et al., 1998b). Considera-se que apenas no final da vida de prateleira, quando a deterioração do alimento é evidente, a quantidade de gases produzidos e consumidos por microorganismos será significativa (SIMPSON et al., 2009).

A lei dos gases ideais é utilizada como base teórica para a construção de aparatos experimentais impermeáveis com volume constante, onde a quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento pode ser calculada pela variação da pressão total do sistema, assumindo que toda variação da pressão total é resultado da variação da pressão parcial de CO<sub>2</sub> (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2002).

Em geral, o comportamento de gás ideal não é válido para temperaturas perto de temperaturas de condensação, ou em pressões elevadas. Entretanto sob condições normais encontradas em embalagens

com atmosfera modificada o desvio do comportamento ideal pode ser negligenciado (ROTABAKK et al., 2008a).

Quando a atmosfera modificada é aplicada em alimentos que não respiram, é necessária a utilização de filmes com baixa permeabilidade aos gases utilizados, minimizando a dissipação da atmosfera modificada através da embalagem. A vida de prateleira de produtos embalados sob atmosfera modificada está frequentemente correlacionada às propriedades de barreira dos filmes empregados. Entretanto, materiais com alta barreira são mais caros e o custo benefício deve ser analisado (HOTCHKISS et al., 2006).

Nos casos em que a embalagem utilizada em atmosfera modificada é rígida, considera-se o volume constante. Para embalagens flexíveis, considera-se a pressão constante. O caso mais complexo é de embalagens semi-flexíveis, que devem considerar mudanças no volume e na pressão no interior da embalagem (SIMPSON et al., 2009).

As equações 3.1 e 3.2 descrevem a variação da massa no meio gasoso (absorção de CO<sub>2</sub>) como função da variação de pressão (embalagens rígidas) e como função da variação de volume (embalagens flexíveis), respectivamente (SIMPSON et al., 2009).

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{V_0}{RT} \frac{dP_{CO_2}}{dt} \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{P_0}{RT} \frac{dv_{CO_2}}{dt} \quad (3.2)$$

onde  $V_0$  é o volume da fase gasosa (m<sup>3</sup>),  $v_{CO_2}$  é o volume parcial de CO<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>),  $P_{CO_2}$  é pressão parcial de CO<sub>2</sub> (Pa),  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura (K),  $n_{CO_2}$  é o número de mols de CO<sub>2</sub> e  $t$  é o tempo (s).

### 3.2 Fatores que influenciam o sistema com atmosfera modificada

A efetividade de um sistema de atmosfera modificada na preservação de alimentos que não respiram pode ser principalmente atribuída ao efeito bacteriostático e fungistático do CO<sub>2</sub>, determinado pela quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006; TANIWAKI et al., 2001; DEVLIEGHERE et al., 1998a).

Ao ser introduzido na fase gasosa da embalagem, o CO<sub>2</sub> é parcialmente dissolvido na fase aquosa e na fase lipídica do alimento (DEVLIEGHERE et al 1998b). A dissolução do CO<sub>2</sub> no alimento é dependente de fatores intrínsecos (pH, teor lipídico, umidade, concentração de NaCl, entre outros) e extrínsecos (temperatura, razão g/p, concentração de CO<sub>2</sub> inicial na fase gasosa, entre outros) (JAKOBSEM e BERTELSEN, 2004).

Sivertsvik et al. (2004a, 2004b, 2005) avaliaram a influência de parâmetros de embalagem na quantidade total de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento. Os resultados evidenciam a grande influência da porcentagem inicial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa da embalagem, pressão parcial inicial de CO<sub>2</sub> e a razão entre volume de gás e volume de produto (g/p) na quantidade total de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento. Os resultados corroboram com os encontrados por Jakobsen e Bertelsen (2004).

Normalmente é recomendada uma razão g/p entre dois e três para evitar o colapso da embalagem e transferir ao alimento uma quantidade de CO<sub>2</sub> suficiente para alcançar o efeito bacteriostático (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006), ou seja, o produto deve ocupar de 25% a 33% do volume total da embalagem. O colapso da embalagem ocorre devido à grande solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa e lipídica dos alimentos, acarretando uma diminuição do volume da fase gasosa no interior da embalagem (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004;SIVERTSVIK et al., 2004), podendo levar à rejeição do produto pelo consumidor.

Para evitar o colapso da embalagem são adicionados gases inertes menos solúveis, como por exemplo o N<sub>2</sub>, fazendo com que a pressão parcial de CO<sub>2</sub> diminua (JAKOBSEN e RISBO, 2009; NOVAK, SAPERS e JUNEJA, 2003). A solubilidade do N<sub>2</sub> em água é de 50 a 70 vezes menor que do CO<sub>2</sub> (MITZ, 1979 apud JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006). Nas gôndolas dos supermercados, entretanto, é frequente encontramos relações g/p bem menores que as recomendadas, o que pode contribuir para não efetividade do sistema de atmosfera modificada. Muitas vezes, o custo benefício da atmosfera modificada não é satisfatório devido à baixa quantidade de CO<sub>2</sub> solubilizado no alimento, visto que o aumento desejado na vida de prateleira do produto não é alcançado e os custos com embalagem, equipamentos e processos são maiores quando se utiliza esta tecnologia (HOTCHKISS et al., 2006).

Diversos estudos sobre atmosfera modificada se concentram na otimização das misturas gasosas para produtos específicos e na segurança microbiológica dos produtos (GAMMARIELLO et al., 2009; OLAERTE et al., 2002; ELIOT et al., 1998). A ação antimicrobiana do

CO<sub>2</sub> quase sempre é atribuída à concentração inicial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa da embalagem, e muitas vezes a relação g/p não é mencionada, dificultando a comparação dos resultados (DEVLIEGHERE et al. 1998b).

Devlieghere et al. (1998b) demonstram que diferentes configurações de atmosfera modificada, variando a razão g/p e a concentração inicial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa (31,4% de CO<sub>2</sub> e g/p=4; 40,2% de CO<sub>2</sub> e g/p=1,74; 60,0% de CO<sub>2</sub> e g/p=0,97) mas com a mesma concentração de CO<sub>2</sub> (800 ppm) dissolvido em meio BHI (*Brain Heart Infusion*) modificado, apresentaram o mesmo efeito inibidor de crescimento em *Pseudomonas fluorescens*. Os resultados ilustram a importância do conhecimento da quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento para definir o efeito antimicrobiano em sistemas de atmosfera modificada e que apenas o conhecimento da concentração inicial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa não é suficiente para comparar efetividade de composições gasosas diferentes.

Um equívoco comum para alimentos embalados em atmosfera modificada é retirar ou diminuir a refrigeração para preservar os alimentos (NOVAK, SAPERS e JUNEJA, 2003). A atmosfera modificada é mais efetiva quando a temperatura é mantida em condições de refrigeração.

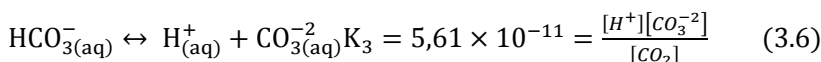
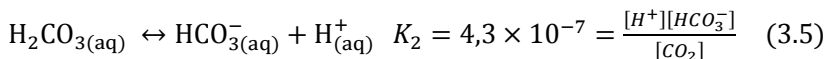
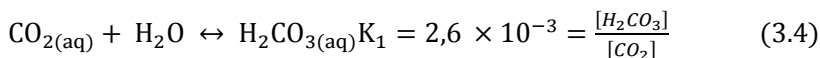
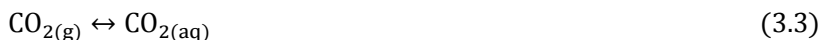
Entretanto, apesar da necessidade e importância da manutenção da temperatura para preservação dos alimentos embalados sob atmosfera modificada, estudos demonstram que não há grande influência da temperatura (em temperaturas de refrigeração) na solubilidade de CO<sub>2</sub> em alimentos que não respiram, em comparação com outros fatores (% CO<sub>2</sub> inicial na fase gasosa, pressão parcial de CO<sub>2</sub> e g/p) (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004; SIVERTSVIK et al., 2004a; DEVLIEGHERE et al., 1998b).

A relação da razão g/p e da quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido não é linear. Observou-se que em baixas razões g/p a influência da variável é mais acentuada, atingindo um valor a partir do qual a influência é minimizada. Devlieghere et al. (1998b) justificam o fenômeno pela queda acentuada da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa nos casos de baixa razão g/p, onde uma pequena quantidade de gás absorvido pelo produto é suficiente para causar grandes alterações na composição da fase gasosa.

Devlieghere et al. (1998b) também revelam um efeito significativo do pH inicial na solubilidade do CO<sub>2</sub>. Um aumento do pH resulta em uma maior solubilidade do CO<sub>2</sub>, tendo efeito mais relevante em valores altos de pH. Isso pode ser explicado pelo equilíbrio de reações de

hidratação e dissociação do  $\text{CO}_2$ , como ilustram as Equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 (GARCIA-GONZALEZ et al., 2007, BENIKK et al., 1995 apud ROTCHKISS, 2006).

Após a dissolução do  $\text{CO}_2$  no meio aquoso (Equação 3.3) ocorre a reação de hidratação do dióxido de carbono com formação do ácido carbônico, seguido da dissociação dos íons bicarbonato e carbonato como mostrado nas Equações 3.4, 3.5 e 3.6.



onde  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são as constantes de equilíbrio a 25 °C e 1 atm das reações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente.

Em altos valores de pH (baixa concentração de prótons  $\text{H}^+$ ), o equilíbrio das reações é deslocado no sentido da dissociação do ácido carbônico, aumentando a quantidade total de  $\text{CO}_2$  dissolvido, hidratado e dissociado.

Mais de 98% do  $\text{CO}_2$  dissolvido em água pura está na forma gasosa, e apenas uma pequena fração encontra-se na forma de ácido carbônico (MITZ, 1979 apud JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006), fazendo com que o pH do alimento embalado sob atmosfera modificada não diminua acentuadamente devido à formação de ácido carbônico. Como ilustram as constantes de reação de hidratação e dissociação do  $\text{CO}_2$  a 25 °C e 1atm, a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido na forma gasosa é muito maior que a concentração de ácido carbônico (385 vezes maior) e que a concentração de íons bicarbonato (2,3 milhões de vezes maior) e carbonato (17,8 bilhões de vezes maior).

Chen e Hotchkiss (1991), em estudo que avaliou o efeito do  $\text{CO}_2$  dissolvido em queijo cottage, não observaram mudanças significativas do pH em consequência da solubilização do  $\text{CO}_2$ . Olaerte et al. (2002) observam uma ligeira queda do pH em queijo fresco embalado sob atmosfera modificada (0,6 – 0,8 unidades em 28 dias). Neste estudo, a diminuição do pH ocorre mais rapidamente nos primeiros sete dias em

atmosferas contendo altas concentrações de CO<sub>2</sub> (100% de CO<sub>2</sub>), em comparação às atmosferas contendo menores concentrações (0%, 20% e 40% de CO<sub>2</sub>). Entretanto, não há grandes diferenças dos valores de pH entre as amostras após 28 dias de estocagem a 4 °C.

Gammariello et al. (2009), em estudo com *Stracciatella* (queijo fresco italiano), observaram a tendência da diminuição do pH em todas as atmosferas estudadas (30%, 50%, 75% e 95% de CO<sub>2</sub> na fase gasosa inicial da embalagem, além do controle em atmosfera normal e vácuo). Os autores justificam a tendência da redução do pH observada pela presença de bactérias ácido-láticas e não creditam a diminuição do pH à dissolução do CO<sub>2</sub> no meio aquoso do alimento.

Rotabakk et al. (2008b), em estudo de acondicionamento do peixe linguado (*Hippoglossus Hippoglossus*) em atmosfera modificada, observam uma queda no pH de 0,13 unidades. Este estudo avalia, entre outras coisas, a perda de água. Sabe-se que a capacidade de retenção de água é afetada pelo pH (MCMILLIN, 2008). A queda do pH normalmente diminui a capacidade de retenção de água das proteínas, favorecendo a perda de água. Entretanto, nos estudos de Rotabakk et al. (2008b), a queda do pH não é suficiente para explicar a perda de água nas amostras, que foi menor com o tratamento SGS.

Bennik et al. (1995) mostram que o pH em meio de cultura BHI é influenciado pela concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera gasosa. Os valores do pH de equilíbrio encontrados foram 7,2; 7,0; 6,9; 6,8; 6,7; e 6,6 para atmosferas contendo 1%, 5%, 10%, 25%, 50% e 100% de CO<sub>2</sub>. Neste trabalho, o CO<sub>2</sub> é constantemente injetado nas incubadoras e, portanto, não ocorrem alterações na composição gasosa da atmosfera ao longo do tempo, aumentando a transferência de CO<sub>2</sub> para o meio de cultura.

O CO<sub>2</sub> também pode ser adicionado diretamente ao leite para a produção de queijos, tendo um efeito na redução do pH do leite, promovendo diminuição da quantidade de coagulo, aumento do rendimento e aumento da vida de prateleira de queijos tipo Minas Frescal (DIAS, 2009). Pode-se observar no trabalho de Dias (2009) que os valores de pH em queijos produzidos da maneira tradicional foram menores que nos queijos produzidos por adição de CO<sub>2</sub>, isto porque o CO<sub>2</sub> inibe o crescimento de bactérias que atuam na diminuição do pH durante o armazenamento dos queijos.

Outro aspecto que envolve a solubilização, hidratação e dissociação do CO<sub>2</sub> é a capacidade tampão do alimento (LOWENADLER e RONNER, 1994 apud DEVLIEGHERE et al., 1998b), visto que a capacidade de reação de compostos do alimento com



prótons  $H^+$  desloca o equilíbrio químico no sentido da hidratação do  $CO_2$  e dissociação do ácido carbônico.

A otimização de sistemas de atmosfera modificada pode ser baseada na maximização da quantidade de  $CO_2$  dissolvido no produto. Durante este processo, o efeito antimicrobiano sempre será confrontado com aspectos sensoriais e mercadológicos e o resultado final é a otimização do produto (DEVLIEGHERE et al., 1998b).

### 3.3 Solubilidade do $CO_2$

O  $CO_2$  possui momento dipolo igual a zero devido à estrutura molecular linear ( $C=O=C$ ), sendo de três a oito vezes mais solúvel em solventes apolares do que na água. Em lipídios, o  $CO_2$  é cerca de dez vezes mais solúvel que o  $O_2$  e 17 vezes mais solúvel que o  $N_2$  (MITZ, 1979 apud JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006).

O comportamento da solubilidade do  $CO_2$  em carnes magras tende a ser semelhante ao comportamento em água, ou seja, a solubilidade é inversamente proporcional à temperatura (JAKOBSEN e BERTELSEN 2006). A solubilidade em tecidos adiposos mostra-se mais complexa e inconsistente na relação com a temperatura, provavelmente devido à variação no perfil de ácidos graxos e complexas mudanças de fase em diferentes misturas de triglicerídeos (JAKOBSEN e BERTELSEN 2006; SIVERTSVIK et al., 2004b, 2005; GILL, 1988).

Gill (1988) demonstra que os tecidos muscular e adiposo suíno absorvem quantidades muito diferentes de  $CO_2$ . A  $0^\circ C$ , o tecido muscular absorve 73% mais  $CO_2$  que o tecido adiposo. No entanto, a solubilidade do tecido adiposo aumenta em temperaturas acima de  $0^\circ C$  (máxima solubilidade a  $15^\circ C$ ), com um declínio da solubilidade em altas temperaturas. As curvas de solubilidade do  $CO_2$  são completamente diferentes para os tecidos adiposos suíno, bovino e ovino (GILL 1988), mostrando a complexidade da solubilidade do  $CO_2$  na gordura.

Sivertsvik et al. (2004a, 2004b, 2005) encontram boas estimativas para a concentração de  $CO_2$  dissolvido em água, peixe cru e produtos de carne cozidos, respectivamente, validando a Equação 3.7 para predição da quantidade de  $CO_2$  dissolvido em alimentos que não respiram:

$$C_{CO_2}^{pred} = \frac{g/p P_{CO_2}^{t=0} M_{CO_2}}{\rho RT + (g/p H_{CO_2,p} M_{CO_2})} \quad (3.7)$$

onde  $g/p$  é a relação entre volume de gás e volume de produto,  $P_{CO_2}^{t=0}$  é a pressão parcial inicial de  $CO_2$  (Pa),  $M_{CO_2}$  é a massa molecular do  $CO_2$  ( $g\ mol^{-1}$ ),  $R$  é constante universal dos gases ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $H_{CO_2,p}$  é a constante de Henry do  $CO_2$  dissolvido no produto ( $Pa\ ppm^{-1}$ ).

Na tentativa de simplificar a aplicação da equação, os autores sugerem a utilização da constante de Henry do  $CO_2$  na água, ao invés da constante de Henry do  $CO_2$  no alimento, adicionando à equação os termos de composição de água e gordura para peixe cru e apenas água para os produtos de carne cozidos, de acordo com as Equações 3.8 e 3.9, respectivamente.

$$C_{CO_2}^{pred} = \left( \frac{\% \text{ água} + \% \text{ gordura}}{100} \right) \frac{g/p P_{CO_2}^{t=0} M_{CO_2}}{\rho RT + (g/p H_{CO_2, H_2O} M_{CO_2})} \quad (3.8)$$

$$C_{CO_2}^{pred} = \left( \frac{\% \text{ água}}{100} \right) \frac{g/p P_{CO_2}^{t=0} M_{CO_2}}{\rho RT + (g/p H_{CO_2, H_2O} M_{CO_2})} \quad (3.9)$$

A influência do teor de gordura na predição da quantidade de  $CO_2$  dissolvido em peixes crus deve-se ao perfil de ácidos graxos (SIVERTSVIK et al., 2005). O uso da Equação 3.8 sugere que a solubilidade do  $CO_2$  na fase lipídica do produto é semelhante à solubilidade do  $CO_2$  na água.

Segundo Sivertsvik et al. (2004b), a solubilidade do  $CO_2$  na fase lipídica é dependente de seu estado físico, sendo maior a solubilidade para ácidos graxos com baixo ponto de fusão, como é o caso dos peixes cuja composição lipídica é composta predominantemente por ácidos graxos insaturados. No caso dos produtos cárneos (salsicha e presunto), a elevada quantidade de ácidos graxos saturados, sólidos na temperatura de refrigeração, não influencia a solubilidade do  $CO_2$ . Devlieghere et al. (1998a) demonstram que a solubilidade é pouco influenciada pela gordura suína, sugerindo uma maior solubilidade de  $CO_2$  em ácidos graxos insaturados (líquidos na temperatura de refrigeração).

Jakobsen e Bertelsen (2004) estudaram a solubilidade do  $CO_2$  em tecido muscular suíno. Em temperaturas acima de  $2\ ^\circ C$ , um aumento do teor de gordura aumenta a solubilidade das amostras, enquanto que abaixo de  $2\ ^\circ C$ , o aumento do teor de gordura diminui a solubilidade das amostras. Jakobsen e Bertelsen (2006) comprovam que a solubilidade do

CO<sub>2</sub> em amostras de tecido adiposo suíno com maior teor de gordura poli-insaturada são menos influenciadas pela temperatura (-1 °C a 9 °C) que amostras com maior teor de gordura saturada. Aumentando-se a temperatura, a solubilidade nas amostras com maior teor de gordura saturada aumenta, enquanto que a solubilidade das amostras com maior teor de gordura poli-insaturada mantém-se constante.

### 3.4 Pré-solubilização de CO<sub>2</sub> (SGS)

Reduzir a razão volumétrica gás/produto (g/p) é um objetivo das indústrias para aumentar a eficiência das embalagens em atmosfera modificada (SCHIMER e LANGSRUD, 2010; SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006). Uma maneira de reduzir o tamanho de embalagens usadas para acondicionar produtos em atmosfera modificada é pela dissolução do CO<sub>2</sub> no produto antes de embalar (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006).

Como a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa aumenta em baixas temperaturas e altas pressões parciais (ROTABAKK et al., 2008b; SIVERTSVIK et al., 2004a), uma quantidade suficiente de CO<sub>2</sub> pode ser solubilizada no produto em uma ou duas horas de pré-tratamento antes de ser embalado (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006), promovendo uma dispersão mais uniforme do gás (CHEN e HOTCHKISS, 1991). Esse método é chamado de SGS (*Soluble Gas Stabilization*), com potencial de prevenir o colapso da embalagem mesmo em baixas razões g/p (SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006).

A pré-solubilização do CO<sub>2</sub> no alimento antes de ser embalado mostrou resultados promissores em produtos lácteos (DIAS, 2009; CHEN e HOTCHKISS, 1991; 1993), em peixes e frutos do mar (ROTABAKK et al., 2008b; SIVERTSVIK e BIKERLAND, 2006) e também em cortes de carne de frango (ROTABAKK et al., 2010; ROTABAKK et al., 2006).

Chen e Hotchkiss (1991) reportaram um aumento da vida de prateleira em queijo cottage de 2 a 3 vezes com adição direta de CO<sub>2</sub> (pré-solubilização) no produto sem alterar suas características naturais.

Algumas vantagens do uso desta técnica são:

a) Redução do volume da embalagem. Os fatores que implicam no tamanho da embalagem são a necessidade de transferir uma quantidade suficiente de CO<sub>2</sub> para o alimento e, ao mesmo tempo, evitar



O ponto A representa o início da pré-solubilização do CO<sub>2</sub> no alimento (SGS). A taxa de solubilização é determinada pelo coeficiente de difusão efetivo do gás no alimento, pelo gradiente entre a pressão parcial de CO<sub>2</sub> durante o tratamento e a pressão de CO<sub>2</sub> de equilíbrio e pela área de transferência de massa.

O fim do processo SGS é o estado B, o qual não se encontra no equilíbrio termodinâmico do sistema. Atingir o equilíbrio durante o SGS não é necessário, nem viável, devido ao longo tempo de processo necessário. A concentração alcançada no estado B deve ser estabelecida levando-se em conta o efeito microbiológico e mudanças em propriedades físico-químicas e organolépticas como cor, exudação, pH, etc.

O estado C representa o momento em que o alimento é retirado do sistema SGS e submetido à atmosfera normal, na qual a pressão parcial de CO<sub>2</sub> pode ser considerada zero ( $P_{CO_2} = 0,0003$  atm). Nesse momento, o alimento está supersaturado e ocorre liberação do gás do alimento para a atmosfera. O grau de dessorção é, evidentemente, influenciado pelo tempo e temperatura de exposição à atmosfera normal (ROTABAKK et al., 2010; JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006).

Os estados D e F representam o produto antes de ser embalado definitivamente, sendo maior a dessorção no estado F. Quando o produto no estado D é embalado sob atmosfera modificada com determinada pressão parcial de CO<sub>2</sub> (estado E) ele continua supersaturado e, portanto, ainda irá liberar CO<sub>2</sub>. Nesse caso pode ocorrer um inchamento de embalagens flexíveis (JAKOBSEN e RISBO, 2009). O trajeto até o equilíbrio é influenciado pela razão g/p da embalagem. O trajeto vertical até o equilíbrio é observado quando o grau de enchimento da embalagem tende a 100% (g/p tende a zero) e o trajeto horizontal quando o grau de enchimento da embalagem tende a 0% (g/p tende a infinito).

O estado G representa o produto embalado em atmosfera modificada (mesma pressão parcial de CO<sub>2</sub> que o estado E) após maior dessorção em atmosfera normal. Observa-se na Figura 1 que o produto absorverá CO<sub>2</sub> até o equilíbrio, mesmo que esta quantidade seja muito pequena. É possível utilizar uma embalagem com alto grau de enchimento (baixo g/p) e altas concentrações de CO<sub>2</sub>. Aqui se pode aproveitar o colapso da embalagem para promover um aspecto de vácuo (SCHIRMER e LANGSRUD, 2010; JAKOBSEN e RISBO, 2009). Igualmente ao estado E, o trajeto até o equilíbrio é condicionado ao grau de enchimento da embalagem.

É importante reforçar a necessidade da utilização de embalagens com alta barreira a gases. O benefício de adicionar CO<sub>2</sub> ao alimento é pequeno se o gás é dissipado através da embalagem, sendo esta a principal medida para preservar a quantidade original de CO<sub>2</sub> no produto (HOTCHKISS et al., 2006).

Jakobsen e Risbo (2009) desenvolveram um modelo baseado na solubilidade do CO<sub>2</sub> no produto para prever o volume da fase gasosa no equilíbrio. O modelo foi aplicado em queijos semi-duros embalados em embalagem flexível e inclui a concentração de CO<sub>2</sub> inicial no produto na modelagem, que pode ser natural, no caso de queijos em que há produção de gases durante a maturação, ou artificial, quando o produto passa pelo pré-tratamento SGS. Como o modelo utiliza a solubilidade do CO<sub>2</sub> no alimento, esta deve ser determinada experimentalmente ou, em alguns casos, estimada pelo teor de água (ROTABAKK et al., 2010).

### 3.5 Equilíbrio CO<sub>2</sub> - alimento

A relação de equilíbrio termodinâmico do CO<sub>2</sub> entre um alimento (CO<sub>2</sub> em diluição infinita) e a fase gasosa na embalagem pode ser descrito por uma isoterma linear, do tipo Lei de Henry (JAKOBSEN e RISBO, 2009; SIVERTSVIK et al., 2004a, 2004b, 2005; DEVLIEGHIERE et al., 1998a, 1998b). A Lei de Henry pode ser aplicada para baixas concentrações, baixas temperaturas e baixas pressões. Introduzindo a constante de Henry ( $H$ ), essa relação é descrita pela Equação 3.11 (ATKINS, 2002):

$$P^\infty = HC^\infty \quad (3.11)$$

onde  $P^\infty$  é a pressão parcial do soluto no equilíbrio,  $H$  é a constante de Henry e  $C^\infty$  é a concentração do soluto no solvente no equilíbrio.

A solubilidade ( $S$ ) do par soluto-solvente pode ser obtida pelo inverso da constante de Henry para o mesmo sistema.

Segundo Jakobsen et al., (submetido para publicação, apud JAKOBSEN e RISBO, 2009) a solubilidade do CO<sub>2</sub> em queijos pode ser descrita por uma relação linear do tipo Lei de Henry.

Valores da constante de Henry para diversos gases e temperaturas em água são bem documentados (SIVERTSVIK et al, 2004a). A dependência da constante de Henry com a temperatura para os gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> pode ser dada pela Equação 3.12 (CARROLL et al., 1991).

$$\ln H = \sum_{i=0}^N A_i (1000/T)^i \quad (3.12)$$

onde  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $A_i$  ( $\text{Pa K}^i \text{ppm}^{-1}$ ) são parâmetros de ajuste aos dados experimentais.

As relações entre as constantes de Henry dos gases  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  em água,  $H_{\text{N}_2}/H_{\text{CO}_2} \cong 60$ , e dos gases  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  em água,  $H_{\text{O}_2}/H_{\text{CO}_2} \cong 30$ , corroboram a consideração da dissolução de  $\text{CO}_2$  como fenômeno predominante (ROTABAKK et al., 2008a).

A lei de Henry é válida para soluções ideais. Uma solução ideal é aquela na qual as interações entre as moléculas do soluto e solvente são desprezíveis (ATKINS, 2002). Obviamente, um alimento não é uma solução ideal, entretanto a relação entre a concentração de  $\text{CO}_2$  no alimento e a pressão parcial do gás na fase gasosa pode ser descrita linearmente, de maneira análoga à lei de Henry (JAKOBSEN e RISBO, 2009).

Rotabakk et al. (2010), em estudo com filés de frango, encontram uma boa estimativa da constante de Henry no alimento segundo a Equação 3.13. A estimativa considera que o  $\text{CO}_2$  dissolve exclusivamente na fase aquosa do alimento (78% de água), não podendo ser utilizada para alimentos gordurosos.

$$H_{\text{CO}_2,p} = \frac{H_{\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}}}{X_w} \quad (3.13)$$

onde  $X_w$  é fração de água no alimento,  $H_{\text{CO}_2,p}$  e  $H_{\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}}$  são as constantes de Henry do  $\text{CO}_2$  no produto (alimento) e na água, respectivamente.

### 3.6 Questões microbiológicas

Leite e produtos lácteos são excelentes meios de crescimento para microorganismos patogênicos e deteriorantes. Os principais mecanismos (não os únicos) que limitam a vida de prateleira destes produtos são, direta ou indiretamente, relacionados com o crescimento microbiano (MUIR 1996a, 1996b, 1996c, apud ROTCHKISS et al., 2006).

Os microorganismos considerados mais perigosos para a segurança alimentar em queijos são *Salmonella* spp., *Staphylococcus aureus*,

*Listeria monocytogenes* e *Escherichia coli* (DE BUYSER et al., 2001). Diversos trabalhos mostraram que o queijo Minas Frescal comercializado no Brasil apresentou contaminação por estes microrganismos acima dos padrões estabelecidos pela legislação para o produto (DIAS, 2009)

A extensão da vida de prateleira de produtos refrigerados gera preocupações a respeito de perigos microbiológicos, incluindo listeriose e botulismo (HOTCHKISS et al., 2006; DUFRESNE et al., 2000). Com o uso da atmosfera modificada existe a possibilidade do crescimento de microrganismos patogênicos antes da deterioração organoléptica do produto (OLAERTE et al., 2002; DUFRESNE et al., 2000; CHEN e HOTCHKISS, 1993). Em produtos refrigerados, incluindo atmosfera modificada tradicional e com pré-tratamento SGS, o maior risco do aumento da vida de prateleira é o crescimento lento de alguns microrganismos patogênicos que não se manifestam em produtos com curta vida de prateleira (HOTCHKISS et al., 2006).

Olaerte et al. (2002) estudaram o crescimento de *L. monocytogenes* em queijo fresco embalado sob atmosfera modificada (composição gasosa inicial 0%, 20%, 40% e 100% de CO<sub>2</sub>) a 4 °C, com e sem inoculação de *L. monocytogenes* (10<sup>3</sup> UFC/g de queijo). Os resultados revelam a maior eficiência bacteriostática em atmosfera contendo 100 % CO<sub>2</sub> nas contagens de mesófilos, psicrotróficos e anaeróbios (aumento de vida útil do produto). Entretanto, houve crescimento de *L. monocytogenes* nas amostras inoculadas e embaladas com 100% de CO<sub>2</sub>, detectado após 14 dias de armazenamento. O estudo demonstrou que *L. monocytogenes* é capaz de crescer em atmosferas com elevado nível de CO<sub>2</sub>, embora a concentração populacional desse microrganismo após 28 dias de estocagem seja de 0,3 a 1,3 unidades logarítmicas aquém das amostras embaladas em ar. Nesse estudo não é citada a relação g/p, nem a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no produto.

Chen e Hotchkiss (1993) avaliaram o risco de crescimento de *C. sporogenes* e *L. monocytogenes* em queijo cottage adicionado de CO<sub>2</sub> e armazenado a 4°C e 7°C. As amostras inoculadas não apresentaram crescimento de *C. sporogenes* em 63 dias de estocagem, em ambas as temperaturas, com ou sem adição de CO<sub>2</sub>. Não foi observado crescimento de *L. monocytogenes* nas amostras contendo CO<sub>2</sub> armazenadas a 4°C no período de 63 dias. Nas amostras com CO<sub>2</sub> mantidas a 7°C foi observado um pequeno crescimento a partir do 28º dia de estocagem, atingindo 1,7.10<sup>5</sup> UFC/g de queijo no 49º dia de estocagem. Em queijos embalados sem adição de CO<sub>2</sub> a 7°C a população de *L. monocytogenes* cresce rapidamente até 10<sup>7</sup> UFC/g nos



primeiros 16 dias de estocagem. Os autores concluem que o risco de botulismo em queijo cottage é pequeno para longos períodos de estocagem, enquanto que o risco de listeriose pode ser diminuído pela pré-adição de CO<sub>2</sub> no produto embalado em filmes de alta barreira.

Por mais de quatro décadas, pesquisas demonstram que a adição de CO<sub>2</sub> na atmosfera em torno do alimento reduz a taxa de crescimento de diversos microorganismos deteriorantes e patogênicos (ROTCHKISS et al., 2006; DEVLIEGHERE et al., 1998b; ELIOT et al., 1998). Geralmente o efeito inibidor do CO<sub>2</sub> é creditado ao aumento da fase lag e do tempo de geração na fase logarítmica do crescimento microbiano. O efeito antimicrobiano do CO<sub>2</sub> é bem documentado, mas a quantidade necessária de CO<sub>2</sub> dissolvido não é bem definida (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2006).

Para concentração inicial de 10% de CO<sub>2</sub> na composição gasosa, o efeito antimicrobiano do CO<sub>2</sub> começa a ser observado, aumentando em altas concentrações (FLOROS, 2005). Usando 20% de CO<sub>2</sub> pode-se controlar o crescimento de várias bactérias aeróbias, incluindo *Pseudomonas*, *Acenobacter* e *Moraxella*. Aumentando para uma faixa entre 20% e 40% obtêm-se melhores resultados. No entanto, concentrações muito altas podem estimular o crescimento de anaeróbios como o *Clostridium botulinum* (FLOROS, 2005).

O efeito bacteriostático do CO<sub>2</sub> em atmosfera modificada é determinado pela concentração desse gás dissolvido no alimento (DEVLIEGHERE et al., 1998a, 1998b; CHEN e HOTCHKISS, 1991). Sabe-se que, em altas concentrações de CO<sub>2</sub>, a respiração e a taxa de crescimento dos microorganismos são menores. Entretanto, o mecanismo bacteriostático do CO<sub>2</sub> não está totalmente elucidado (SIMPSON et al., 2009), as principais hipóteses são (NOVAK, SAPERS e JUNEJA, 2003; FARBER, 1991 apud PHILLIPS 1996):

- alteração nas funções da membrana celular incluindo efeitos na captação e absorção de nutrientes. Ao entrar em contato com a membrana celular, contendo grupos amino livres em sua superfície, o CO<sub>2</sub> promove mudanças nas cargas iônicas de positivo para negativo e vice-versa;

- inibição direta de sistemas enzimáticos ou diminuição das taxas de reações enzimáticas. No entanto, nem todas as enzimas são afetadas pelo CO<sub>2</sub>;

- penetração através da membrana celular, reagindo com a água do citoplasma para formar, principalmente, ácido carbônico, íons

bicarbonato e hidrogênio. Os íons de hidrogênio acidificam o meio intracelular e o microorganismo demanda energia para “bombear” os prótons  $H^+$  para fora da célula;

- mudanças diretas nas propriedades físico-químicas das proteínas.

Todos esses mecanismos sobre o efeito bacteriostático do  $CO_2$  variam entre os diferentes tipos de microorganismos, pois cada espécie possui características metabólicas específicas. No entanto, na maioria dos casos, as bactérias gram-negativas são mais sensíveis ao  $CO_2$  que as gram-positivas (CHEN e HOTCHKISS, 1991).

A composição dos produtos lácteos propicia a proliferação de uma ampla variedade de microorganismos deteriorantes, dentre os quais se destacam as bactérias psicrótróficas gram-negativas (*pseudomonas*, *Acinetobacter*, *flavobacterium*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Aerobacter*, *Escherichia*, *Serratia*, *Proteus*, *Aeromonas* e *alcaligenes*), mofo e leveduras (*Geotrichum*, *Scopulariopsis*, *Mucor*, *Alternaria*, e *Penicillium*), resultando em mudanças das propriedades de aroma, sabor, textura e aparência dos produtos (ROTCHKISS et al., 2006). Microorganismos gram-positivos, especialmente produtores de ácido láctico e ácido acético, também podem deteriorar produtos lácteos, mas a quantidade de microorganismos necessária é muito maior que a de microorganismos gram-negativos (ROTCHKISS et al., 2006).

Chen e Hotchkiss (1991), em estudo com queijo cottage, mostram que a porcentagem de bactérias gram-negativas no produto com  $CO_2$  dissolvido é menor que a quantidade de bactérias gram-positivas. Contudo, o mesmo não ocorre no produto sem adição de  $CO_2$ , no qual a microbiota predominante é formada por bactérias gram-negativas. Em amostras contendo  $CO_2$ , a quantidade de bactérias gram-negativas diminuiu durante o tempo de armazenamento (80 dias a  $4^\circ C$ ). A temperatura de  $7^\circ C$ , observou-se crescimento de bactérias gram-negativas a partir do 30º dia de estocagem.

É importante observar que o uso da atmosfera modificada gera um novo produto, com características microbiológicas diferentes do mesmo produto embalado em atmosfera normal (SCHIRMER e LANGSRUD, 2010). As relações de simbiose e competição entre os microorganismos são alteradas e os microorganismos tolerantes ao  $CO_2$  serão a flora dominante (SIVERTISVIK et al. 2003).

## **4 Material e métodos**

Os procedimentos descritos a seguir aplicam-se para os ensaios de determinação da solubilidade realizados com água destilada, com finalidade de validar o aparato experimental. Após a validação do equipamento, os procedimentos foram igualmente aplicados para o queijo tipo Minas Frescal.

### **4.1 Amostras**

Os ensaios com água destilada foram realizados em triplicata na temperatura de 2 °C.

Os queijos do tipo Minas Frescal foram adquiridos em mercado local, sempre da mesma marca (Holandês, Brasil) e com data de fabricação máxima de cinco dias antes da data da compra. Devido ao crescimento microbiano, com produção de gases, queijos produzidos há mais tempo poderiam influenciar os resultados. Os ensaios com queijo foram realizados em duplicata, a 4°C, 7 °C e 10°C.

A massa específica foi calculada pela razão entre a massa do queijo, determinada em balança analítica (Marte, AS2000C, Brasil), e o volume correspondente, determinado para amostras cilíndricas utilizando paquímetro (Mitutoyo, Calibre, Brasil.).

### **4.2 Composição centesimal**

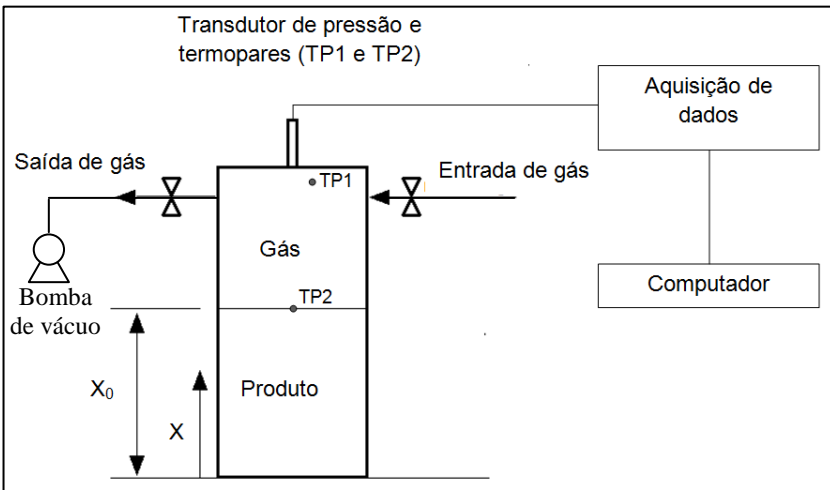
As análises de composição centesimal foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – LABCAL da UFSC. As análises de Lipídios, proteínas, umidade e cinzas utilizaram os métodos estabelecidos na Instrução Normativa nº 68 (BRASIL. MAPA, 2006). As análises de carboidrato e valor calórico seguiram a metodologia descrita na RDC nº 360 (BRASIL. ANVISA, 2003).

### **4.3 Aparato experimental**

A Figura 2 representa esquematicamente o aparato experimental desenvolvido para a obtenção da solubilidade, taxa de dissolução do CO<sub>2</sub> e do coeficiente efetivo de difusão do CO<sub>2</sub> em água e em produtos alimentícios que não respiram. O projeto do equipamento foi baseado no estudo de Sivertsvik et al. (2004a). O recipiente cilíndrico encamisado

foi confeccionado em aço inoxidável (316 L) e dimensões de 0,057 m de diâmetro e 0,205 m altura medidos internamente. A temperatura do sistema foi mantida constante pela passagem de água pela camisa conectada a um banho termostatizado (Quimis, 6214m2, Brasil).

Para registro da temperatura do gás e do produto, dois termopares tipo T (cobre-constantan, IOPE, Brasil), devidamente calibrados, foram instalados no interior da câmara. O orifício de entrada dos termopares foi selado por adesivo plástico característico para reparos automotivos (Iberê, massa adesiva plástica, Brasil). A pressão total do sistema foi medida por um transdutor de pressão relativa (Warme WTP-4010, 0-10V, Brasil). O transdutor de pressão e os termopares foram ligados a um sistema de aquisição de dados (Agilent, Data Acquisition 34970A, EUA), conectado ao computador com auxílio do *software* Benchlink Data Logger 3.0 (Agilent,2009). Foram coletados dados de pressão e temperatura a cada 30 segundos durante todo o tempo de experimento (90 horas).



**Figura 2** - Esquema representativo do aparato experimental desenvolvido.

O aparato foi equipado com uma válvula micrométrica (Hoke, 1315G48, Brasil) conectada a um cilindro de  $\text{CO}_2$  (Linde, 99,9% de pureza, Brasil) e outra válvula micrométrica (Hoke, 1315G48, Brasil) de saída do gás e alívio da pressão. Um septo de borracha adaptado ao

aparato permitiu a análise da composição gasosa com um analisador de gás (Checkmate II, PBI-Dansensor, Dinamarca).

Para verificar o fechamento hermético do aparato, foram realizados testes isotérmicos com CO<sub>2</sub> no recipiente vazio, com duração de aproximadamente 24 horas e pressão de 200 kPa.

O volume interno livre total do equipamento, incluindo volume livre das válvulas e conexões, foi de 524 cm<sup>3</sup>, determinado pelo volume de água destilada que pode ser contido pelo aparato.

A razão entre o volume de gás e volume de produto (g/p) foi determinada segundo a Equação 4.1.

$$g/p = \frac{V_g}{V_p} = \frac{V_t - V_p}{V_p} \quad (4.1)$$

sendo,

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (4.2)$$

Onde  $V_t$ ,  $V_p$  e  $V_g$  são os volumes (m<sup>3</sup>) total, do produto e do gás, respectivamente,  $\rho_p$  é a massa específica aparente do produto (kg m<sup>-3</sup>) e  $m_p$  é a massa do produto (kg).

#### 4.4 Balanço de massa

Considerando o sistema hermeticamente fechado, com volume e temperatura constantes, e que (SIVERTSVIK et al., 2004a; 2004b; 2005):

- a) O sistema segue a lei dos gases ideais (baixa temperatura e pressão);
- b) O fenômeno dominante é a dissolução de CO<sub>2</sub> (dissolução de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> são desprezadas, assim como consumo ou produção de gases por reações bioquímicas e microbiológicas);
- c) A pressão de vapor de água é baixa em temperaturas de refrigeração, e pode ser desprezada.

A variação temporal da massa de CO<sub>2</sub> na fase gasosa pode ser obtida pela variação da pressão total do sistema (SIVERTISVIK et al., 2004a, 2004b, 2005; ZHAO et al., 1995)

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{V_g}{RT} \frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{V_g}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (4.3)$$

onde  $n_{CO_2}$  é a o número de mols do  $CO_2$  (mol),  $t$  é o tempo (s),  $P$  é a pressão absoluta (Pa),  $P_{CO_2}$  é a pressão parcial de  $CO_2$  (Pa),  $V_g$  é o volume do gás ( $m^3$ ),  $n$  é o número de mols total de gás (mol),  $T$  é a temperatura absoluta do sistema (K) e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Assumindo que toda variação da pressão é devido à solubilização do  $CO_2$ , ou seja, toda massa que saiu da fase gasosa penetrou no produto, a concentração de  $CO_2$  dissolvido pode ser expressa por:

$$C_{CO_2}^{t=\infty} = \frac{1000(n^{t=0} - n^{t=\infty})M_{CO_2}}{m_p} \quad (4.4)$$

onde  $C_{CO_2}^{t=\infty}$  é a concentração de  $CO_2$  dissolvido no produto no equilíbrio expresso em ppm (mg  $CO_2$ /kg de produto),  $M_{CO_2}$  é a massa molecular do  $CO_2$  ( $44,01 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $m_p$  é massa de produto (kg),  $n^{t=0}$  é o número de mols de  $CO_2$  na fase gasosa inicial e  $n^{t=\infty}$  é o número de mols de  $CO_2$  na fase gasosa no equilíbrio.

A relação entre o volume livre (fase gasosa) e o volume de produto na embalagem pode ser descrita como (SIVERTISVIK et al., 2004a):

$$g/p = \frac{V_g}{V_p} = \frac{1000 V_g \rho_p}{m_p} \quad (4.5)$$

onde  $V_p$  é o volume do produto ( $m^3$ ),  $\rho_p$  é a massa específica do produto ( $\text{kg L}^{-1}$ ),  $g/p$  é a razão entre volume de gás e volume de produto.

Substituindo as Equações 4.3 e 4.5 na Equação 4.4, obtêm-se Equação 4.6 (SIVERTISVIK et al., 2004a).

$$C_{CO_2}^{t=\infty} = \frac{g/p(P_{CO_2}^{t=0} - P_{CO_2}^{t=\infty})M_{CO_2}}{RT\rho_p} \quad (4.6)$$

A Equação 4.6 apresenta a concentração de  $CO_2$  dissolvido no produto em função dos parâmetros: Pressão parcial de  $CO_2$  inicial e final, relação  $g/p$  e temperatura. Esses parâmetros são importantes em

projetos de um sistema de atmosfera modificada para alimentos que não respiram.

Substituindo a Equação 3.11 (Lei de Henry) na Equação 4.6, chega-se a Equação 4.7 (SIVERTSVIK et al. 2004a), que relaciona a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido com a pressão parcial inicial de CO<sub>2</sub>, a razão g/p e a constante de Henry.

$$C_{CO_2}^{pred} = \frac{g/p P_{CO_2}^{t=0} M_{CO_2}}{RT\rho_p + g/p H_{CO_2,p} M_{CO_2}} \quad (4.7)$$

#### 4.5 Validação do aparato experimental

A validação do aparato experimental foi efetuada pela comparação da constante de Henry experimental, determinada pela razão entre a  $P_{CO_2}^{t=\infty}$  e a  $C_{CO_2}^{t=\infty}$  (obtida pela Equação 4.6), e o valor da literatura fornecido pela Equação 3.12 (CARROLL et al., 1991), para o sistema CO<sub>2</sub>-água.

Os coeficientes da Equação 3.12 para o dióxido de carbono são dados na Tabela 1. Os coeficientes foram transformados por Sivertsvik et al. (2004a) para obter a constante de Henry em Pa ppm<sup>-1</sup>.

**Tabela 1** - Coeficientes (Pa K<sup>i</sup> ppm<sup>-1</sup>) para o cálculo da constante de Henry do CO<sub>2</sub> em água pela Equação 3.12 (CARROLL et al., 1991).

| Gás             | A <sub>0</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| CO <sub>2</sub> | -7,72781       | 12,817         | -3,7668        | 0,2997         |

#### 4.6 Determinação do coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub>

A quantidade de gás transferida para a fase líquida ou para o alimento depende da sua solubilidade, entretanto, a taxa de transferência é controlada pelo coeficiente de difusão. Medições quantitativas da taxa de difusão de um processo são expressas em termos do coeficiente de difusão, conforme descrito pela Lei de Fick (WELTY et al., 2007).

Pelo princípio da conservação da massa, considerando um sistema estagnado e o fluxo de CO<sub>2</sub> puramente difusivo, a concentração

mássica unidirecional de  $\text{CO}_2$ , em uma placa plana, pode ser descrita pela Equação 4.8:

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

onde  $C_{\text{CO}_2}$  é a concentração de  $\text{CO}_2$  no produto,  $t$  é o tempo,  $x$  é a direção difusional e  $D$  é o coeficiente efetivo de difusão.

A solução da Equação 4.8 necessita de três condições:

$$0 \leq x \leq x_0, \quad t = 0, \quad C_{\text{CO}_2} = 0 \quad (4.9a)$$

$$x = x_0, \quad t > 0, \quad C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^{t=\infty} \quad (4.9b)$$

$$x = 0, \quad t > 0, \quad \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial x} = 0 \quad (4.9c)$$

onde  $x_0$  é o comprimento difusional,  $C_{\text{CO}_2}$  é a concentração de  $\text{CO}_2$  no tempo  $t$  e  $C_{\text{CO}_2}^{t=\infty}$  é a concentração de  $\text{CO}_2$  no equilíbrio.

De acordo com condição inicial (Equação 4.9a), a concentração inicial de  $\text{CO}_2$  na amostra é zero. Para garantir experimentalmente a ausência de gases dissolvidos, submeteu-se a água destilada a um banho ultrassônico (Maxiclean, 1400A, Brasil) por 20 minutos antes do início dos ensaios. Amostras do queijo tipo Minas Frescal foram consideradas naturalmente ausentes de  $\text{CO}_2$  dissolvido.

As condições de contorno (Equações 4.9b e 4.9c) são referentes, respectivamente, à consideração de ausência de resistência à transferência de massa na interface entre gás e produto (a resistência à transferência de massa difusiva foi considerada muito maior que a resistência à transferência de massa entre as fases) e à descontinuidade do meio, impedindo o fluxo de massa na extremidade inferior do aparato experimental.

A concentração de equilíbrio ( $C_{\text{CO}_2}^{t=\infty}$ ) na superfície ( $x = x_0$ ) não é constante, pois é função da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , a qual diminui com o tempo devido à absorção do gás pela amostra. Conforme descrito anteriormente, a relação de equilíbrio é dada por uma função tipo Lei de Henry. Sendo assim, a condição de contorno da Equação 4.9b pode ser re-escrita como:



$$x = x_0, \quad t > 0, \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^{t=\infty}(t) = \frac{P_{CO_2}(t)}{H} \quad (4.9b)$$

O coeficiente de difusão efetivo do  $CO_2$  na amostra foi estimado por um algoritmo de ajuste dos valores calculados, obtidos pela solução numérica do sistema matemático formado pelas Equações 4.8 e 4.9, aos valores experimentais. Iniciando o processo iterativo de estimativa do coeficiente de difusão efetivo por um valor típico para esse coeficiente, existe um valor único que minimiza o erro entre os valores observados (experimentais) e preditos (simulados). Essa técnica implementada é análoga à estimativa do coeficiente de difusividade térmica a partir de dados experimentais proposta por Carciofi et al. (2002) e conhecida como método inverso.

A rotina computacional, desenvolvida no *software* Matlab (Mathworks, R2010a, EUA), foi estabelecida com os seguintes passos:

- Ajuste da Equação 4.10 aos dados experimentais de pressão pelo método de regressão não linear disponível na função *nlinfit* do *software* Matlab R2010a.

$$P_{aj}(t) = a \cdot (b + \exp(-c \cdot t^d)) \quad (4.10)$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  são parâmetros da equação de ajuste,  $P_{aj}(t)$  é a pressão ajustada em função do tempo e  $t$  é o tempo.

- Cálculo da concentração de equilíbrio na superfície da amostra ( $C_{CO_2}^{\infty} \text{superfície}$ ) em função do tempo pela razão entre o valor da pressão ajustada ( $P_{aj}(t)$ ) e a constante de Henry ( $H$ ).

$$C_{CO_2}^{\infty} \text{superfície} = \frac{P_{aj}(t)}{H} \quad (4.11)$$

- Resolução numérica do sistema da equação diferencial parcial (Equação 4.8) pelo método de diferenças finitas totalmente implícito, para um valor do coeficiente de difusão efetivo arbitrado.

- Cálculo da concentração média de  $CO_2$  em função do tempo utilizando o perfil de concentração obtido pela solução do sistema formado pelas Equações 4.8 e 4.9.

- Estimativa do erro ( $e(\%)$ ) entre os valores experimentais e os valores preditos pela solução numérica utilizando a Equação 4.12.

$$e(\%) = 100 \left| \frac{C_{CO_2}(\text{experimental}) - C_{CO_2}(\text{simulado})}{C_{CO_2}(\text{experimental})} \right| \quad (4.12)$$

onde  $e(\%)$  é o erro percentual,  $C_{CO_2}(\text{experimental})$  é a concentração de  $CO_2$  experimental, obtida pela Equação 4.6, e  $C_{CO_2}(\text{simulada})$  é a concentração de  $CO_2$  dada pela solução numérica.

- Minimização do erro ( $e(\%)$ ) pela solução numérica do sistema variando o valor do coeficiente de difusão.

## 4.7 Composição da fase gasosa

### 4.7.1 Composição gasosa inicial

Os ensaios foram idealizados para atmosfera modificada contendo 100% de  $CO_2$  na composição inicial. No entanto, utilizando um cilindro de  $CO_2$  com 99,9% de pureza (Linde, Brasil) obteve-se uma atmosfera inicial com 97% de  $CO_2$ . A composição gasosa no aparato experimental foi determinada com o analisador de gás.

Como o analisador de gás utiliza uma quantidade considerável de gás, o que implicaria em perda de pressão e superestimação da solubilidade, optou-se por padronizar a composição gasosa do início dos experimentos, eliminando a necessidade de medições no início dos ensaios.

As seguintes etapas foram criteriosamente seguidas para a padronização da composição gasosa inicial:

- a) Abertura da válvula do cilindro de  $CO_2$  por 30 segundos, a fim de “lavar” a mangueira de conexão do cilindro com o aparato;
- b) Fechamento da válvula de entrada de gás e aplicação de vácuo pela válvula de saída até aproximadamente 2 kPa, seguido do fechamento dessa válvula.
- c) Abertura da válvula de entrada de gás até a pressão desejada.
- d) Realização das medidas de determinação da composição da atmosfera com uso do analisador de gás.

### 4.7.2 Composição gasosa final

A fração molar final de  $CO_2$  foi calculada considerando o comportamento de gás ideal. Considerou-se a dissolução apenas do  $CO_2$ , portanto, o número de mols de ar residual é constante na fase gasosa do

aparato em todo o período de experimento. O número de mols  $\text{CO}_2$  na fase gasosa foi calculado, a cada 30 segundos de experimento, pela Equação 4.13.

$$n_{\text{CO}_2}(t) = n_{\text{total}}(t) - n_{\text{ar}} = \frac{P(t)V_g}{RT} - n_{\text{ar}} \quad (4.13)$$

onde  $n_{\text{CO}_2}$  é o número de mols de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa em função do tempo,  $n_{\text{total}}$  é número de mols total na fase gasosa do aparato em função do tempo,  $n_{\text{ar}}$  é o número de mols de ar (constante),  $P$  é a pressão do sistema determinada experimentalmente em função do tempo,  $V_g$  é o volume do aparato experimental ocupado pelo gás,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura do sistema.

Para determinação da evolução temporal da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , utilizou-se a Equação 4.14.

$$P_{\text{CO}_2}(t) = P(t) - \frac{n_{\text{ar}}V_g}{RT} \quad (4.14)$$

A composição gasosa final calculada pela razão entre o número de mols de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa em equilíbrio e o número de mols total do sistema foi validada pela determinação da composição pelo analisador de gás.

#### 4.8 Correção da pressão

Quando o  $\text{CO}_2$  é injetado no aparato experimental ocorre um aumento da temperatura do meio gasoso como consequência do aumento da pressão. A temperatura do meio gasoso diminui até a temperatura do experimento em alguns minutos, fazendo com que uma parcela da diminuição da pressão seja causada por esse resfriamento, o que leva a uma superestimação da dissolução do  $\text{CO}_2$ , pois parte da diminuição da pressão é causada pela solubilização do gás e outra parte pela diminuição da temperatura. Sendo assim faz-se necessário uma correção da pressão.

Sendo:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

pode-se escrever:

$$P_{\text{corrigida}} = \frac{T_p}{T_g} \times P_{\text{medida}} \quad (4.20)$$

onde  $P_{\text{corrigida}}$  e  $P_{\text{medida}}$  são as pressões corrigida e medida, respectivamente,  $T_g$  é a temperatura da fase gasosa e  $T_p$  é a temperatura do produto.

Assim foi possível calcular a pressão que o sistema teria caso a temperatura não aumentasse durante a injeção de gás e, conseqüentemente, não incorporar a queda de pressão devido ao resfriamento do gás no cálculo da quantidade de gás absorvido. Nota-se que quando a temperatura do meio gasoso for igual à temperatura do produto as pressões, corrigida e medida, são iguais.

#### **4.9 Modelo matemático para determinação das condições de equilíbrio em embalagens**

Um alimento submetido ao tratamento SGS está sujeito às etapas de dessorção na atmosfera normal e na embalagem definitiva. Essa seqüência foi modelada e simulada para o queijo tipo Minas Frescal com objetivo de determinar a concentração de  $\text{CO}_2$  no produto embalado, bem como a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e o volume na fase gasosa da embalagem.

##### ***4.9.1 Dessorção em atmosfera normal***

A dessorção em atmosfera normal ocorre a partir do momento em que o produto é retirado do sistema SGS e exposto ao ambiente, cuja pressão parcial de  $\text{CO}_2$  é de 0,03 kPa.

A simulação da dessorção nesta etapa utilizou o coeficiente de difusão efetivo calculado com os dados experimentais de absorção de  $\text{CO}_2$  e, portanto, consideram que ambos os processos ocorrem na mesma temperatura. O modelo matemático correspondente à dessorção bidimensional (radial e axial) é apresentado pelas Equações 4.15 e 4.16. O modelo considera ausência de resistência à transferência de massa entre o queijo e o ar em contato com o mesmo, simetria na direção radial e isolamento do meio em  $x = 0$ . Observa-se que a área correspondente ao fundo do queijo não apresenta troca mássica com a atmosfera normal.

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \partial C_{CO_2} / \partial r)}{\partial r} \right] \quad (4.15)$$

$$0 \leq x \leq x_0, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad t = 0, \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^{SGS} \quad (4.16a)$$

$$x = 0, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad t > 0, \quad \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} = 0 \quad (4.16b)$$

$$0 \leq x \leq x_0, \quad r = 0, \quad t > 0, \quad \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad (4.16c)$$

$$x = x_0, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad t > 0, \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^{atm} \quad (4.16d)$$

$$0 \leq x \leq x_0, \quad r = r_0, \quad t > 0, \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^{atm} \quad (4.16e)$$

onde  $C_{CO_2}^{atm}$  é a concentração de  $CO_2$  na superfície do queijo (calculada pela razão entre a pressão parcial de  $CO_2$  no ar atmosférico e a constante de Henry experimental),  $C_{CO_2}^{SGS}$  é a concentração média de  $CO_2$  dissolvido no queijo após o tratamento SGS,  $x_0$  é a altura da peça cilíndrica de queijo e  $r_0$  é o raio da peça cilíndrica de queijo.

A concentração média de  $CO_2$  no queijo Minas Frescal (cilindro finito) foi obtida pelo princípio da superposição das soluções analíticas de difusão em regime transiente sem resistência externa à transferência de massa ( $Bi \rightarrow \infty$ ) para placa plana infinita e para cilindro infinito, conforme descrito por Crank (1975).

A Equação 4.17 apresenta a solução analítica para a concentração média, resultante do produto das soluções para a placa plana infinita e o cilindro infinito (CRANK, 1975).

$$\frac{(\bar{C}_{CO_2} - \bar{C}_{CO_2}^{atm})}{(\bar{C}_{CO_2}^{SGS} - \bar{C}_{CO_2}^{atm})} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\delta_n^2} \exp(-\delta_n^2 Fo_x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} \exp(-\gamma_n^2 Fo_r) \quad (4.17)$$

onde  $\bar{C}_{CO_2}$  é a concentração média de  $CO_2$  em função do tempo,  $\bar{C}_{CO_2}^{atm}$  e  $\bar{C}_{CO_2}^{SGS}$  são as concentrações médias de  $CO_2$  na superfície do queijo e inicial (após tratamento SGS), respectivamente,  $\delta_n = \pi(2n + 1)/2$ ,  $\gamma_n$

é a  $n$ -ésima raiz da equação transcendental  $\gamma_n J_1(\gamma_n)/J_0(\gamma_n) = Bi$ ,  $For_x = D_{eff}t/x_0^2$  e  $For_r = D_{eff}t/r_0^2$ .

#### 4.9.2 Equilíbrio na embalagem final

Após o tratamento SGS e exposição à atmosfera normal, o produto é embalado em filmes de alta barreira. Serão analisados três casos:

1º) O produto é embalado em atmosfera normal (pressão parcial do  $CO_2$  abaixo do equilíbrio), ocorrendo dessorção do  $CO_2$  do queijo até o equilíbrio.

2º) O produto é embalado em atmosfera modificada cuja pressão parcial do  $CO_2$  está abaixo do valor de equilíbrio, ocorrendo dessorção do  $CO_2$  do queijo até o equilíbrio.

3º) O produto é embalado sob atmosfera modificada cuja pressão parcial do  $CO_2$  está acima do valor de equilíbrio, ocorrendo absorção do  $CO_2$  pelo queijo até o equilíbrio.

Ainda serão analisados os volumes finais da fase gasosa na embalagem, assim como a influência do grau de enchimento da embalagem no equilíbrio.

O modelo matemático a seguir considera que: A fase gasosa é descrita pelo comportamento de gás ideal; a embalagem é de alta barreira e, portanto, não há permeação de gases através do filme; a embalagem é totalmente flexível, logo a pressão interna é constante e igual à pressão atmosférica; não há produção ou consumo de gases por reações químicas ou bioquímicas.

Pelo balanço de massa de  $CO_2$  entre o alimento e a fase gasosa tem-se:

$$\Delta m_{CO_2}^p = -\Delta m_{CO_2}^g \quad (4.18)$$

Sendo:

$$m_{CO_2}^p = C_{CO_2} m_p \quad (4.19)$$

$$m_{CO_2}^g = \frac{P_{CO_2} V_g}{RT} M_{CO_2} \quad (4.20)$$

onde,  $m_{CO_2}^p$  e  $m_{CO_2}^g$  são as massas de  $CO_2$  (mg) dissolvido no produto e na fase gasosa da embalagem, respectivamente,  $C_{CO_2}$  é a concentração de  $CO_2$  dissolvido no produto (ppm),  $m_p$  é a massa de produto (kg),  $P_{CO_2}$  é a pressão parcial de  $CO_2$  na embalagem (Pa),  $V_g$  é o volume livre da embalagem ( $m^3$ ) e  $M_{CO_2}$  é a massa molecular do  $CO_2$  ( $mg\ mol^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura do sistema (K).

Combinando as Equações 4.18 a 4.20 obtêm-se a Equação 4.21.

$$P_{CO_2} = -C_{CO_2} \frac{m_p RT}{V_f M_{CO_2}} + C_{CO_2}^i \frac{m_p RT}{V_f M_{CO_2}} + \frac{p_{CO_2}^i V_i}{V_f} \quad (4.21)$$

onde  $C_{CO_2}$  é a concentração final de  $CO_2$  dissolvido no produto,  $V_f$  é o volume final da fase gasosa na embalagem ( $m^3$ ),  $C_{CO_2}^i$  é a concentração média inicial de  $CO_2$  (ppm) (tempo zero na embalagem),  $P_{CO_2}^i$  é a pressão parcial (Pa) de  $CO_2$  inicial (tempo zero na embalagem),  $V_i$  é o volume inicial da fase gasosa,  $M_{CO_2}$  é a massa molecular de  $CO_2$  ( $44010\ mg\ mol^{-1}$ ).

A Equação 4.30 possui três variáveis desconhecidas:  $P_{CO_2}$ ,  $C_{CO_2}$  e  $V_f$ . A variação de volume na fase gasosa, assumindo comportamento ideal, é dada pelas Equações 4.22 a 4.24.

$$V_f = V_i + \Delta V \quad (4.22)$$

$$\Delta V = \frac{\Delta n RT}{P_t} \quad (4.23)$$

$$\Delta n = (C_{CO_2}^i - C_{CO_2}) \frac{m_p}{M_{CO_2}} \quad (4.24)$$

onde  $P_t$  é a pressão total do sistema, os demais seguem a nomenclatura da Equação 4.21.

A Equação 4.24 fornece a variação de mols de  $CO_2$  na fase gasosa nos casos em que há dessorção ou absorção na embalagem. O volume final da fase gasosa na embalagem em função da concentração de  $CO_2$  é obtido pela Equação 4.25, originada da combinação das Equações 4.22 a 4.24.

$$V_f = V_i + (C_{CO_2}^i - C_{CO_2}) \frac{m_p RT}{P_t M_{CO_2}} \quad (4.25)$$

A relação entre concentração de  $CO_2$  no produto e a pressão parcial de  $CO_2$  no gás pode ser descrita por uma relação de equilíbrio tipo Lei de Henry (Equação 3.11).

$$P_{CO_2} = HC_{CO_2} \quad (3.11)$$

Assim, chega-se a um sistema de equações (Equações 4.21, 4.25 e 3.11) que permite a determinação das condições de equilíbrio (concentração no produto, pressão parcial de  $CO_2$  e volume da fase gasosa) em embalagens com atmosfera modificada, com absorção ou desorção de  $CO_2$  pelo produto. Os parâmetros do modelo são: pressão parcial inicial de  $CO_2$ , concentração inicial de  $CO_2$  no produto, solubilidade do  $CO_2$  no produto (função da temperatura), grau de enchimento da embalagem, temperatura e pressão total do sistema.

A solução do sistema formado pelas Equações 4.21, 4.25 e 3.11 fornece dois valores de  $P_{CO_2}$ . A escolha de qual valor é a solução física real para fenômeno estudado depende do domínio no qual se encontra a pressão parcial de  $CO_2$ . Como a pressão total na embalagem é considerada constante e igual a uma atmosfera, o valor da pressão parcial de  $CO_2$  não pode ultrapassar esse valor, além de não poder ser negativo.

Essa solução fornece as condições de equilíbrio, entretanto, para obter o trajeto até o equilíbrio é preciso retirar a consideração de equilíbrio (Equação 3.11). Assim, obtém-se uma equação que relaciona a pressão parcial de  $CO_2$  e a concentração de  $CO_2$  no queijo ( $p_{CO_2} = f(C_{CO_2})$ ). Variando a  $C_{CO_2}$  do valor inicial até o equilíbrio, obtém-se a variação de  $P_{CO_2}$ .



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da amostra

A Tabela 2 mostra a composição centesimal do queijo Minas Frescal utilizado. O perfil dos ácidos graxos é mostrado na Tabela 3. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC. O pH inicial médio para todas as amostras de queijo foi de  $6,3 \pm 0,2$ .

**Tabela 2** - Composição centesimal do queijo Minas Frescal.

| <b>Composição centesimal (g / 100 g de queijo)</b> |      |
|--|------|
| Carboidratos                                       | 2,5  |
| Gordura  | 22,2 |
| Saturada   | 14,9 |
| Monoinsaturada                                     | 7,0  |
| Poliinsaturada                                     | 0,4  |
| Proteína   | 17,7 |
| RMF  | 2,7  |
| Umidade  | 54,1 |

**Tabela 3** - Principais ácidos graxos encontrados no queijo tipo Minas Frescal

| <b>Ácido graxo</b>                      | <b>% do conteúdo total de ácidos graxos</b> | <b>Ponto de fusão* (°C)</b> |
|---|---|-----------------------------|
| Ácido butírico(C4:0)                    | 2,7   | -7,9                        |
| Ácido caproíco(C6:0)                    | 1,5   | -1,5                        |
| Ácido caprílico(C8:0)                   | 0,98  | 16,5                        |
| Ácido cáprico(C10:0)                    | 2,2   | 31,4                        |
| Ácido láurico(C12:0)                    | 2,6   | 43,6                        |
| Ácido<br>merístico(C14:0)               | 10,2  | 53,8                        |
| Ácido<br>palmítico(C16:0)               | 30,1  | 62,9                        |
| Ácido esteárico<br>(C18:0)              | 13,9  | 69,3                        |
| Ácido<br>oléico(C18:1n- 9c)             | 27,8  | 14                          |
| Ácido Linoléico<br>(C18:2n 6c)- ômega 6 | 1,2   | -5                          |
| Ácido Linolênico<br>(C18:3n3c)- ômega 3 | 0,44  | -5                          |

\* Fonte: Alfa Laval/Tetra Pak (1995)

## 5.2 Validação do aparato experimental

Para validação do equipamento foram realizados três ensaios com água a aproximadamente 2 °C. Como as temperaturas de cada ensaio são diferentes entre si, o erro na determinação experimental da constante de Henry foi analisado individualmente para cada ensaio. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

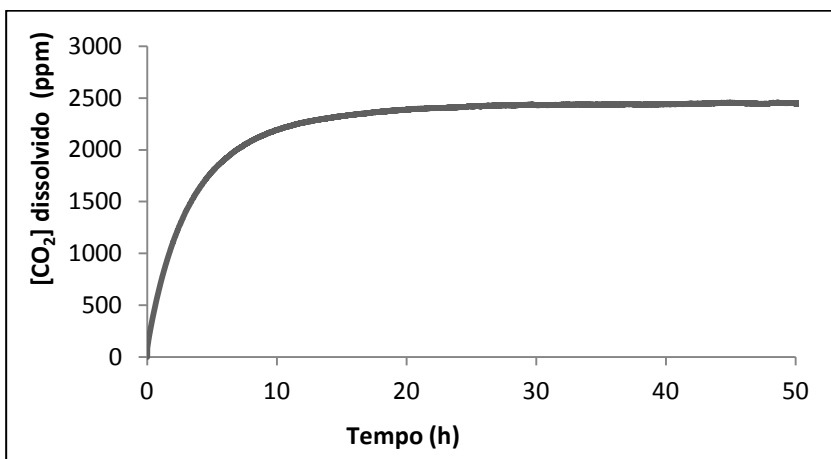
Pode ser observado na Tabela 4 que houve grande exatidão na determinação experimental da constante de Henry para o CO<sub>2</sub> dissolvido em água, com erro médio de 0,52%. Os resultados foram satisfatórios e validam o aparato experimental para ensaios com alimentos.

**Tabela 4** - Comparação entre os valores da constante de Henry obtidas experimentalmente e pela Equação 3.12 para a dissolução de CO<sub>2</sub> em água destilada.

| Temperatura (°C) | H calculado* (Pa ppm <sup>-1</sup> ) | H experimental (Pa ppm <sup>-1</sup> ) | Erro (%) |
|------------------|--------------------------------------|--|----------|
| 2,0±0,1          | 32,68                                | 32,96                                  | 0,87     |
| 2,2±0,1          | 32,93                                | 33,01                                  | 0,24     |
| 2,2±0,1          | 32,88                                | 32,74                                  | 0,44     |

\* Calculado pela Equação 3.12

A Figura 3 ilustra a evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido em água destilada a 2,2 °C, com a relação volumétrica g/p = 1,0 e pressões parciais inicial e final de 201,7 kPa e 78,9 kPa, respectivamente. O equilíbrio foi considerado alcançado após 48 horas de experimento. O tempo para alcançar 50% da concentração de equilíbrio foi de 2,33 ± 0,04 horas (média ± desvio padrão, para os três ensaios). Sivertsvik et al. (2004a) encontraram 2,9 ± 0,2 horas para alcançar 50% da concentração de equilíbrio para ensaios com água em atmosferas entre 50% e 100% de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3** - Evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido em água destilada a 2,18 °C; g/p = 1,0;  $P_{CO_2}^{t=0} = 201,7$  kPa.

Os resultados da concentração de equilíbrio, preditos pela Equação 4.7, podem ser visualizados na Tabela 5. Nesse cálculo, utilizou-se o valor constante de Henry teórica do CO<sub>2</sub> dissolvido em água. Os resultados corroboram com os encontrados por Sivertsvik et al. (2004a), em que houve bastante proximidade entre os valores encontrados experimentalmente (Equação 4.6) e os preditos pela Equação 4.7.

**Tabela 5** - Concentração de CO<sub>2</sub> de equilíbrio experimentais e preditas.

| Experimentos | [CO <sub>2</sub> ]* (ppm) | [CO <sub>2</sub> ]** pred. (ppm) | erro (%) |
|--------------|---------------------------|----------------------------------|----------|
| 1            | 2308                      | 2310                             | 0,09     |
| 2            | 2408                      | 2404                             | 0,17     |
| 3            | 2339                      | 2346                             | 0,30     |

\* Calculado pela Equação 4.6

\*\* Calculado pela Equação 4.7

### 5.3 Coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em água

Utilizando a metodologia e o algoritmo computacional apresentados no item 4.5 para solução das Equações 4.8 e 4.9, estimou-se o coeficiente de difusão efetivo para difusão do CO<sub>2</sub> em água destilada como  $1,6 \pm 0,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , determinado experimentalmente a 2°C. O coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> na água pode ser correlacionado com a temperatura em uma equação tipo Arrhenius  $D = 5,019 \times 10^{-6} e^{(-19510/RT)}$  (JAHNE et al., 1987 apud SIVETSVIK et al., 2004a). A 275,15 K, o valor do coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> na água predito por essa equação é  $9,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

O modelo proposto por Sivertsvik et al. (2004a) para a estimativa do coeficiente de difusão efetivo considera a concentração na superfície do produto (condição de contorno) constante, entretanto, a pressão parcial do gás no experimento realizado pelos autores está diminuindo. O valor encontrado, nesse mesmo trabalho, para o coeficiente de difusão do CO<sub>2</sub> na água determinado experimentalmente, é da ordem de  $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Sivertsvik et al. (2004a) justificam a diferença entre os valores da literatura e o experimental pela participação dos fenômenos de

hidratação do CO<sub>2</sub> e ionização do ácido carbônico no cálculo do coeficiente de difusão, aumentando o valor determinado experimentalmente. Além disso, a ocorrência de fluxos convectivos na água pode influenciar o valor experimental do coeficiente de difusão efetivo, esses fluxos podem, por exemplo, ser originados por gradientes de temperatura no interior do aparato ou pela convecção induzida pelo movimento do gás dissolvido no líquido.

#### 5.4 Constante de Henry do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal

A Tabela 6 apresenta os valores da constante de Henry do CO<sub>2</sub> em queijo Minas Frescal determinada pela razão entre a pressão parcial de CO<sub>2</sub> no equilíbrio, obtida experimentalmente, e a concentração de CO<sub>2</sub> nas amostras, calculada pela Equação 4.6. Observa-se a maior solubilidade (inverso da constante de Henry) do CO<sub>2</sub> nas amostras a 7 °C. Esse comportamento pode ser justificado pela composição lipídica do produto, com complexas mudanças de fase dos ácidos graxos em função da temperatura (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004).

**Tabela 6**– Constantes de Henry (*H*) do CO<sub>2</sub> dissolvido em queijo tipo Minas Frescal

| Temperatura (°C) | <i>H</i> * (Pa ppm <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------------------------------------|
| 4                | 53,4 ± 0,2                         |
| 7                | 48,7 ± 4,9                         |
| 10               | 58,6 ± 3,2                         |

\*Valores: média ± desvio padrão

A solubilidade na gordura é dependente da fração da fase lipídica do alimento que encontra-se líquida em determinada temperatura, quanto maior essa fração maior a solubilidade do CO<sub>2</sub> (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004; SIVERTSVIK et al., 2004b; DEVLIEGHERE et al., 1998a; GILL, 1988). Simultaneamente, o aumento da temperatura diminui a solubilidade do gás no queijo devido à maior agitação térmica das moléculas de gás e também pode aumentar a solubilidade devido ao incremento na fração líquida da fase lipídica. A superposição desses

dois efeitos do aumento da temperatura sobre a solubilidade pode justificar os resultados da solubilidade aumentar de 4 °C para 7 °C e diminuir de 7 °C para 10 °C.

Jakobsen e Bertelsen (2006) comprovam que a solubilidade de CO<sub>2</sub> em tecido adiposo suíno é influenciada pelo perfil de ácidos graxos. Amostras com maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados tendem a diminuir a solubilidade ao CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura (comportamento semelhante ao da água) enquanto que em amostras com maior teor de gordura saturada observou-se a manutenção da solubilidade para o incremento de temperatura de -2°C para 3°C (amostras com 28 % de gordura) e um aumento da solubilidade para o mesmo aumento de temperatura em amostras com maior teor de gordura (65 % de gordura). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos no presente estudo.

O teor de gordura do queijo determinado experimentalmente foi de 22,2 %, dos quais 66,9% é saturada, 31,5% é mono-insaturada e 1,7% é poli-insaturada. Pela composição lipídica do produto, espera-se um ponto de fusão médio da gordura acima dos 30°C. A elevada composição de ácidos graxos saturados sugere uma baixa solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase lipídica do queijo em temperaturas de refrigeração, como observado para gordura suína (JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004; 2006). Dentre os ácidos graxos com menores pontos de fusão destaca-se o oléico (temperatura de fusão de 14°C), responsável por aproximadamente 28 % da composição lipídica do produto.

Sivertsvik et al. (2004b) reportam valores da constante de Henry a 4°C para bacalhau ( $54,3 \pm 1,4$  Pa ppm<sup>-1</sup>) e salmão ( $57,9 \pm 4,5$  Pa ppm<sup>-1</sup>). Já Sivertsvik et al. (2005) reportam maiores valores da constante de Henry a 4 °C para produtos cárneos cozidos,  $64,9 \pm 6,5$  Pa ppm<sup>-1</sup>,  $87,5 \pm 4,9$  Pa ppm<sup>-1</sup> e  $82,4 \pm 6,5$  Pa ppm<sup>-1</sup>, para presunto cozido, salsicha tipo I e tipo II, respectivamente. Rotabakk et al. (2010) reportam a constante de Henry para filés de frango com 78% de umidade, a 2 °C, igual a  $42,8 \pm 3,7$  Pa ppm<sup>-1</sup>. Esses e outros valores são mostrados na Tabela 7.

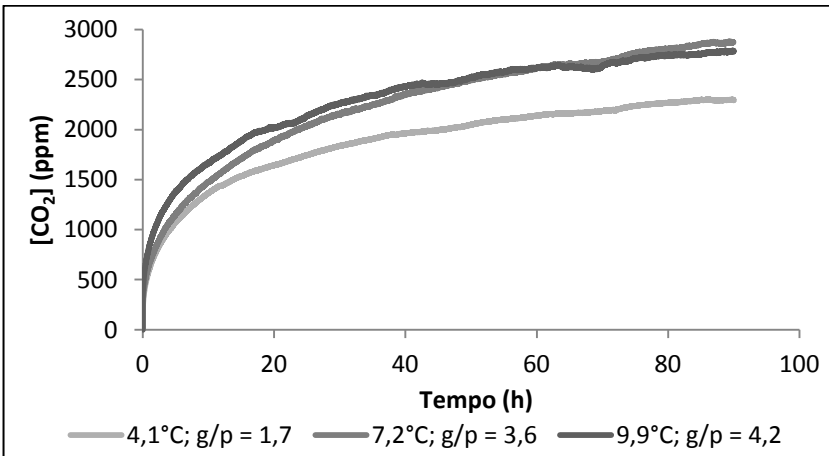
**Tabela 7** - Constantes de Henry do CO<sub>2</sub> em alimentos que não respiram

| <b>Produto</b>          | <b>H<br/>(Pa ppm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> | <b>Umidade<br/>(%)</b> | <b>Gordura<br/>(%)</b> | <b>Referência</b>           |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>Filé de frango</b>   | 42,8 ± 3,7                         | 2                           | 78                     | -                      | Rotabakk et al. (2010)      |
| <b>Presunto</b>         | 64,9 ± 6,5                         | 4                           | 72,3                   | 5,7                    | Sivertsvik et al. (2005)    |
| <b>Salsicha</b>         | 87,5 ± 4,9                         | 4                           | 53,3                   | 30,4                   | Sivertsvik et al. (2005)    |
| <b>Atum</b>             | 46,3 ± 2,7                         | 0                           | 74                     | 0,2                    | Sivertsvik et al. (2004b)   |
| <b>Peixe Lobo</b>       | 48,9 ± 4,3                         | 0                           | 77,6                   | 2,5                    | Sivertsvik et al. (2004b)   |
| <b>Pescada</b>          | 29,0                               | 0                           | -                      | -                      | Simpson et al. (2001)       |
| <b>Queijo semi-duro</b> | 67,9                               | 0                           | 49,5                   | 10,7                   | Jakobsen e Risbo (2009)     |
|                         | 79,4                               | 5                           | 49,5                   | 10,7                   |                             |
|                         | 83,2                               | 10                          | 49,5                   | 10,7                   |                             |
| <b>Carne suína</b>      | ≈64                                | 4                           | -                      | 24                     | Jakobsen e Bertelsen (2004) |
| <b>Carne ovina</b>      | 44,5                               | 2                           | -                      | -                      | Gill(1988)                  |

Jakobsen e Risbo (2009) mostram valores da solubilidade do CO<sub>2</sub> em queijos semi-duros a 0°C, 5°C, 10°C, 15°C e 20°C. Nesse trabalho, observa-se o aumento da solubilidade com a diminuição da temperatura. Como mostrado na Tabela 7, o queijo estudado por Jakobsen e Risbo (2009) apresenta menor teor de gordura (aproximadamente 50% menos) e umidade (aproximadamente 10% menos), o que pode justificar a diferença de comportamento da solubilidade com a temperatura entre o queijo tipo Minas Frescal e o queijo semi-duro utilizado no estudo citado. Além disso, o método utilizado para calcular a solubilidade também é diferente, sendo a concentração de CO<sub>2</sub> no alimento determinada por titulação.

## 5.5 Absorção de CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal

A evolução temporal experimental da concentração de CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal, em aproximadamente 4 °C, 7 °C e 10 °C, estão apresentadas na Figura 4. As concentrações de equilíbrio após 90 horas de experimento foram  $2344 \pm 33$  ppm,  $3076 \pm 254$  ppm e  $2691 \pm 172$  ppm para as três temperaturas, respectivamente. Os tempos para alcançar 50% da concentração de equilíbrio foram  $6,8 \pm 1,2$  horas;  $6,8 \pm 3,1$  horas,  $7,7 \pm 3,9$  horas, para as três temperaturas, respectivamente. Os elevados desvios padrões observados podem ser resultado da variação na estrutura do queijo durante a produção, influenciadas pela matéria-prima e condições de processamento.



**Figura 4** - Curvas de absorção de CO<sub>2</sub> em queijo Minas Frescal

Rotabakk et al. (2007) encontram o tempo para alcançar 50% da concentração de equilíbrio em bacalhau proveniente de cultivo (*Gadus morhua*) de 3,7 horas, utilizando método volumétrico para determinar a concentração de CO<sub>2</sub>. Sivertsvik et al. (2004b) reportam o tempo de alcançar 50% da concentração de equilíbrio para várias espécies de peixe sendo  $4,6 \pm 0,4$  horas, utilizando o método manométrico para determinar a concentração de CO<sub>2</sub>.

Jakobsen e Bertelsen (2004) reportam o equilíbrio em 12 horas para carne suína. O equilíbrio é alcançado em torno de 69 horas em filés de peixe (SIVERTSVIK et al., 2004b), 69 horas em presunto cozido, 76



horas em salsicha (SIVERTSVIK et al., 2005), e 48 horas para a água (SIVERTSVIK et al., 2004a). Rotabakk et al. (2007) consideram o equilíbrio em apenas 8 horas (para a água), com forte agitação da embalagem por 30 segundos após o envase, com finalidade de aumentar a velocidade de transferência de massa. O tempo para atingir o equilíbrio é influenciado pela área de exposição à atmosfera modificada e pela distância difusional, o que pode justificar as diferenças entre os trabalhos.

### 5.6 Coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal

O coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo Minas Frescal foi determinado em três temperaturas (4 °C, 7 °C e 10 °C). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Coeficientes de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> (*D*) em queijo tipo Minas Frescal

| Temperatura (°C) | <i>D</i> * (10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|
| 4                | 2,13±0,63   |
| 7                | 0,75±0,23   |
| 10               | 1,30±0,46   |

\*Valores: média±desvio padrão

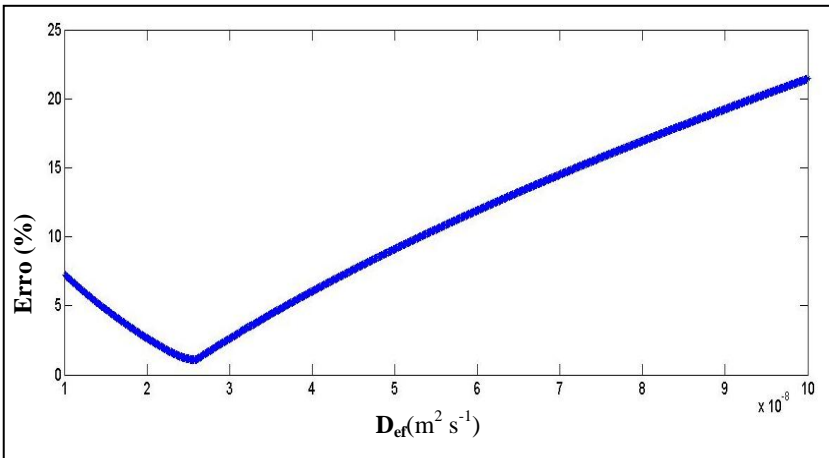
É possível observar na Tabela 8 que o menor valor do coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal foi a 7°C, a mesma temperatura na qual foi observada a maior solubilidade do CO<sub>2</sub> no queijo. Esse comportamento pode ser explicado pela maior afinidade do CO<sub>2</sub> no queijo nessa temperatura (maior solubilidade), dificultando o fluxo difusivo (menor coeficiente de difusão efetivo) devido à maior afinidade físico-química entre o soluto e a matriz.

Além das interações intermoleculares entre o gás e a matriz alimentícia, podem ocorrer reações que envolvem produção e consumo de CO<sub>2</sub>, catalisadas por enzimas presentes nos alimentos (SIMPSON et al., 2009). Todos esses mecanismos, os quais não são explicitamente contemplados no modelo matemático, estão implicitamente englobados

pelo coeficiente de difusão efetivo. Portanto, alterações nesses mecanismos influenciam diretamente o valor do coeficiente de difusão efetivo obtido experimentalmente.

Sivertsvik et al. (2004b, 2005) reportam o coeficiente de difusão efetivo a 4°C para bacalhau ( $1,72 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), salmão ( $1,62 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), presunto ( $3,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e salsicha ( $1,04 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Nota-se que o coeficiente de difusão efetivo para queijo tipo Minas Frescal é semelhante ao encontrado para a salsicha, sendo os valores observados para peixes aproximadamente 10 vezes menores.

A Figura 5 ilustra os valores do erro médio relativo entre os valores experimentais e os valores simulados pelo modelo matemático apresentado para a difusão do  $\text{CO}_2$  no queijo tipo Minas Frescal (Equações 4.8 e 4.9). Observa-se na Figura 5 que existe um valor do coeficiente de difusão efetivo do  $\text{CO}_2$  no queijo que minimiza o erro médio relativo, o qual foi assumido, nesse trabalho, como sendo o valor do coeficiente.



**Figura 5** - Erro médio relativo entre os valores experimentais e os valores simulados para a concentração de  $\text{CO}_2$  no queijo tipo Minas Frescal. Valor mínimo do erro indica o coeficiente de difusão efetivo ótimo.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros experimentais dos ensaios realizados com queijo tipo Minas Frescal e os principais resultados obtidos.

**Tabela 9** - Parâmetros experimentais e principais resultados dos ensaios realizados com queijo tipo Minas Frescal

| <b>Temperatura (°C)</b>   | <b>4,1±0,1</b> | <b>7,3±0,1</b> | <b>10,1±0,2</b> |
|---|----------------|----------------|-----------------|
| <b>g/p</b>  | 1,8±0,1        | 3,7±0,1        | 4,0±0,3         |
| <b>m<sub>p</sub> (g)</b>  | 193,3±7,5      | 114,0±2,8      | 107,6±6,4       |
| <b>P<sub>total</sub><sup>t=0</sup> (kPa)</b>                        | 202±2          | 200±2          | 200±1           |
| <b>P<sub>total</sub><sup>t=∞</sup> (kPa)</b>                        | 132±1          | 156±3          | 164±1           |
| <b>C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>t=∞</sup> (ppm)</b>               | 2344±33        | 3076±254       | 2692±172        |
| <b>H (Pa ppm<sup>-1</sup>)</b>                                      | 53,4±0,2       | 48,7±4,9       | 58,6±3,2        |
| <b>D<sub>ef</sub>(10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b> | 2,13±0,63      | 0,75±0,23      | 1,30±0,46       |
| <b>t 50% (h)</b>  | 6,8±1,3        | 6,8±3,1        | 7,7±3,9         |

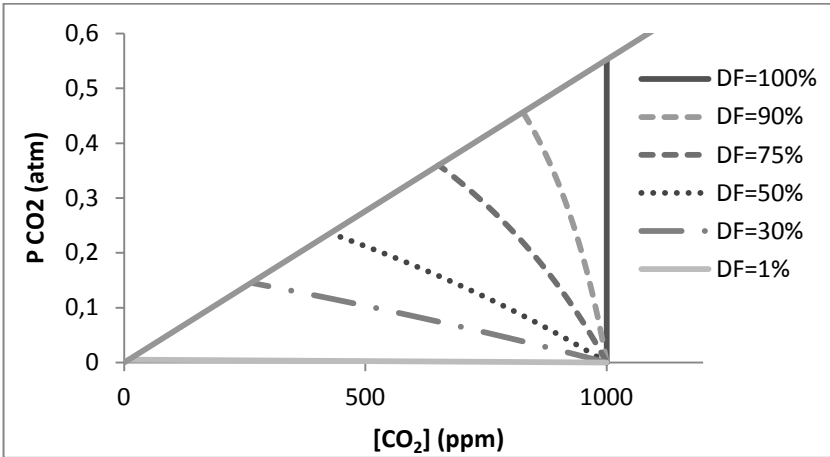
onde g/p é a relação entre o volume de gás e volume de produto, m<sub>p</sub> é a massa de produto, P<sub>total</sub><sup>t=0</sup> e P<sub>total</sub><sup>t=∞</sup> são as pressões totais inicial e final, respectivamente, C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>t=∞</sup> é a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no produto no equilíbrio, H é a constante de Henry do CO<sub>2</sub> dissolvido no queijo, D é o coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> no queijo, e t 50% é o tempo para alcançar 50% da concentração de equilíbrio.

### 5.7 Concentração de CO<sub>2</sub> no queijo após embalagem

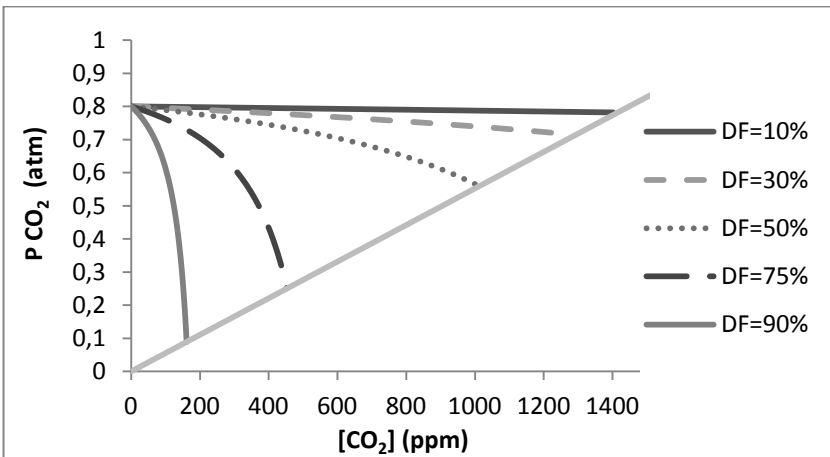
A partir do modelo matemático desenvolvido para calcular as condições de equilíbrio em sistemas com atmosfera modificada, com ou sem tratamento SGS, foi possível avaliar a influência do grau de enchimento da embalagem (DF) no equilíbrio.

A Figura 6 apresenta condições para o produto contendo gás dissolvido inicialmente e embalado em atmosfera normal (C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>i</sup>= 1000 ppm e p<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>i</sup>= 0,0003 atm), promovendo a dessorção do CO<sub>2</sub> do queijo na embalagem. A Figura 7 simula um produto inicialmente sem CO<sub>2</sub>

dissolvido e embalado em atmosfera modificada com 80% de  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{CO}_2}^i = 0$  ppm e  $p_{\text{CO}_2}^i = 0,8$  atm)



**Figura 6** – Influência do grau de enchimento da embalagem (DF) no equilíbrio. Embalagem com atmosfera normal e produto inicialmente contendo  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{CO}_2}^i = 1000$  ppm e  $p_{\text{CO}_2}^i = 0,0003$  atm).



**Figura 7** – Influência do grau de enchimento da embalagem (DF) no equilíbrio. Embalagem com atmosfera modificada 80%  $\text{CO}_2$  e produto inicialmente livre de  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{CO}_2}^i = 0$  ppm e  $p_{\text{CO}_2}^i = 0,8$  atm).

Em ambas as configurações de embalagem das Figuras 6 e 7, pode-se observar a influência do grau de enchimento da embalagem (DF) na condição de equilíbrio do sistema.

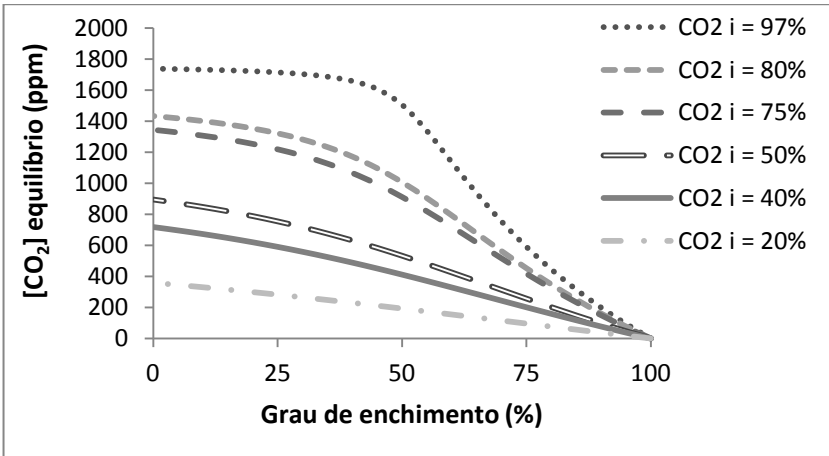
Na Figura 6, quando DF tende a 100%, ou seja, o volume da fase gasosa tende a zero, o equilíbrio é alcançado com a concentração de gás inicialmente dissolvida no produto. Nesse caso, a quantidade de gás liberado do alimento não é suficiente para mudar a concentração no mesmo, entretanto, é suficiente para aumentar fortemente a pressão parcial do gás. Nos casos em que há dessorção de CO<sub>2</sub> do produto, quanto maior o grau de enchimento (menor g/p), maior é a quantidade de CO<sub>2</sub> retida no alimento.

O oposto é observado nos casos em que há absorção de CO<sub>2</sub> pelo produto na embalagem (Figura 7). Quando o grau de enchimento (DF) tende a 100%, não há gás suficiente e a concentração no produto não é alterada. Nesses casos, quanto maior for o grau de enchimento da embalagem menor será a concentração de CO<sub>2</sub> em equilíbrio no produto, desejando-se maiores razões g/p para obter-se maiores concentrações de gás dissolvido e alcançar o efeito bacteriostático.

As variações volumétricas da fase gasosa (contração) para os sistemas simulados na figura 7 foram de 78%, 73%, 54%, 30% e 8% para os graus de enchimento de 90%, 75%, 50%, 30% e 10%, respectivamente. Fica evidente que há o colapso da embalagem nos casos de elevados graus de enchimento (baixa relação g/p) devido à absorção de CO<sub>2</sub> pelo produto. Para a relação g/p recomendada entre 2 e 3 (DF entre 33% e 25%) (SIVERTSVIK et al., 2004a, 2004b, 2005; JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004) observa-se a retração volumétrica em torno de 30%.

Para os casos de dessorção ilustrados na Figura 6, as expansões volumétricas da fase gasosa são 85%, 57%, 31%, 17% e 0,5% para os graus de enchimento de 90%, 75%, 50%, 30% e 1%, respectivamente.

Estudos demonstram que há uma relação não linear entre a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento e o grau de enchimento, sugerindo maior influência em elevados graus de enchimento, ou seja, menores razões g/p (SIMPSON et al., 2009; JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004; SIVERTSVIK et al., 2004a; ZHAO et al., 1995, apud JAKOBSEN e BERTELSEN, 2004). A Figura 8 apresenta os resultados da simulação de um sistema de embalagem flexível com atmosfera modificada tradicional, ou seja, o queijo é inicialmente isento de CO<sub>2</sub> dissolvido, e acondicionado com diferentes composições gasosas.



**Figura 8** – Simulação da influência do grau de enchimento na concentração de equilíbrio em queijo a 4°C,  $C_{CO_2}^i = 0$  ppm.

Pode-se notar na Figura 8 que a influência do grau de enchimento é mais acentuada para concentrações iniciais de CO<sub>2</sub> na fase gasosa acima de 40%. Nota-se um aumento da inclinação dessas curvas a partir de 50% de preenchimento das embalagens ( $g/p = 1$ ). Para a concentração inicial de CO<sub>2</sub> na fase gasosa de 20% a influência do grau de enchimento na concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido pode ser aproximada pelo comportamento linear.

No trabalho de Sivertsvik et al. (2004b), a Equação 4.7 é utilizada para predição da concentração de CO<sub>2</sub> no equilíbrio em filés de peixe embalados com  $g/p = 2$  (33% de enchimento da embalagem), concentração inicial de CO<sub>2</sub> da fase gasosa de 50% e pressão total de 1 atm. A concentração de CO<sub>2</sub> no equilíbrio em filés de peixe predito pela Equação 4.7 foi de 715 ppm. Utilizando o modelo proposto no presente trabalho, aplicado ao mesmo produto ( $H_{CO_2,peixe} = 45,1 \text{ Pa ppm}^{-1}$  a 0°C), sob as mesmas condições, o valor encontrado para a concentração de equilíbrio de CO<sub>2</sub> no produto foi de 802 ppm.

A diferença encontrada deve-se às considerações de cada modelo matemático utilizado. No presente trabalho, os sistemas simulados foram modelados considerando a pressão constante (embalagem flexível) ao passo que a Equação 4.7, proposta por Sivertsvik et al. (2004a, 2004b, 2005), é originada considerando o volume da embalagem constante. As demais considerações são as mesmas para ambos os modelos.

Rotabakk et al. (2008a) descrevem brevemente a respeito da redução de pressão no interior de embalagens com atmosfera modificada. Segundo os autores, foram observadas ligeiras quedas de pressão em embalagens de polietileno de alta densidade. Apesar das evidências, o modelo matemático desenvolvido por Rotabakk et al. (2008a) não leva em consideração mudanças na pressão total do sistema, sugerindo serem desprezíveis tais variações no interior da embalagem.

O modelo matemático desenvolvido por Rotabakk et al. (2008a), para o cálculo da composição gasosa em equilíbrio, leva em consideração a solubilização não somente do  $\text{CO}_2$ , mas também do  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Os autores sugerem o uso do modelo simplificado (desprezando solubilização de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ) apenas para pequenos graus de enchimento da embalagem. Segundo os autores, na medida em que se aumenta o grau de enchimento da embalagem os fenômenos paralelos de solubilização de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  tornam-se importantes e devem ser considerados.

A Tabela 10 apresenta os valores da porcentagem de  $\text{CO}_2$  na atmosfera em equilíbrio, determinada pelo modelo proposto no presente trabalho e pelo modelo apresentado por Rotabakk et al. (2008a), para água embalada a 4 °C. Os valores medidos foram determinados por analisador de gás similar ao utilizado no presente trabalho (seção 4.1).

**Tabela 10** - Fração volumétrica percentual de CO<sub>2</sub> na atmosfera em equilíbrio com o produto embalado, calculadas pelo modelo proposto no presente trabalho e pelo modelo proposto por Rotabakk et al. (2008a).

| Composição/condição inicial<br>(Rotabakk et al. (2008)) |   | % CO <sub>2</sub> no equilíbrio |                       |                                      |                                |
|---|---|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Grau de<br>Enchimento<br>DF (%)                         | CO <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> | % CO <sub>2</sub><br>medida     | Valor<br>experimental | Modelo<br>Rotabakk et<br>al. (2008a) | Modelo<br>presente<br>trabalho |
| <b>24,1</b>   | 25:0:75   | 25,9                            | 19,0                  | 18,6                                 | 18,4                           |
|   | 50:0:50   | 48,7                            | 37,7                  | 37,4                                 | 37,1                           |
|   | 75:0:25   | 75,4                            | 63,2                  | 64,1                                 | 63,9                           |
|   | 25:75:0   | 23,8                            | 17,6                  | 17,1                                 | 16,8                           |
|   | 50:50:0   | 46,0                            | 33,1                  | 35,2                                 | 34,7                           |
|   | 75:25:0   | 70,0                            | 58,9                  | 58,2                                 | 57,8                           |
| <b>36,1</b>   | 33:33:33  | 31,6                            | 19,4                  | 18,7                                 | 18,3                           |
| <b>48,2</b>   | 25:0:75   | 25,9                            | 12,4                  | 11,6                                 | 11,3                           |
|   | 50:0:50   | 48,7                            | 24,7                  | 23,5                                 | 22,9                           |
|   | 75:0:25   | 75,4                            | 41,5                  | 41,2                                 | 40,2                           |
|   | 25:75:0   | 23,8                            | 11,4                  | 10,7                                 | 10,3                           |
|   | 50:50:0   | 46,0                            | 23,2                  | 22,1                                 | 21,4                           |
|   | 75:25:0   | 70,0                            | 37,8                  | 37,4                                 | 36,2                           |

A análise da Tabela 10 mostra que os valores determinados pelo modelo proposto no presente trabalho aproximam-se satisfatoriamente aos valores medidos experimentalmente e aos determinados pelo modelo desenvolvido por Rotabakk et al. (2008a). Observa-se um aumento do erro na determinação da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa no equilíbrio para os maiores graus de enchimento, como prevê Rotabakk et al. (2008a).

Além disso, o erro é maior com o aumento do teor de O<sub>2</sub>, possivelmente pela maior solubilidade desse gás na água em relação ao N<sub>2</sub>. Em atmosferas ricas em N<sub>2</sub> a consideração da solubilização do CO<sub>2</sub> como fenômeno predominante é mais realístico que em atmosferas ricas em O<sub>2</sub>.

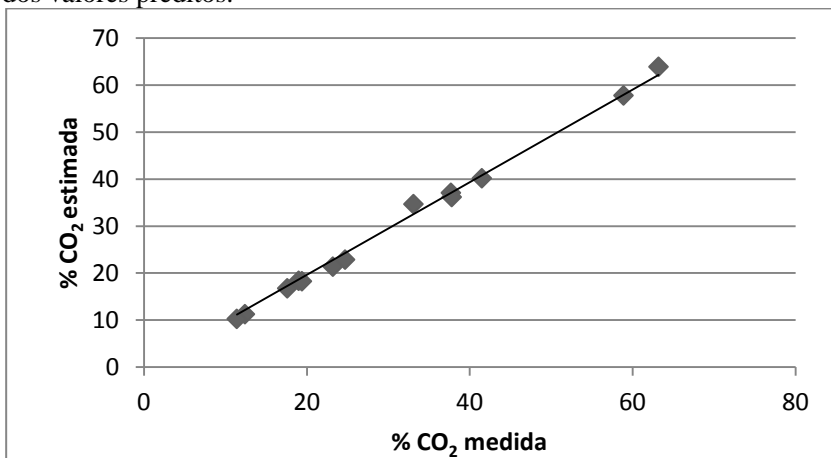
A consideração da solubilização do CO<sub>2</sub> como fenômeno predominante se mostrou válida para a determinação da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa no equilíbrio. Mesmo para elevados teores de O<sub>2</sub> na



embalagem houve boa concordância entre o valor medido experimentalmente e obtido pelo modelo. Entretanto, a determinação da concentração de  $O_2$  supondo que a massa desse gás é constante na fase gasosa da embalagem não é válida.

É possível observar na Tabela 10 que as estimativas do teor de  $CO_2$  em equilíbrio foram em sua maioria inferiores ao valor medido, tanto para o modelo de Rotabakk et al. (2008a) quanto para o modelo proposto no presente trabalho. As medições foram realizadas oito horas após o envase e o equilíbrio pode não ter sido alcançado, refletindo na subestimação da concentração de  $CO_2$  na fase gasosa por ambos os modelos.

A Figura 9 mostra os valores preditos *versus* medidos da concentração de  $CO_2$  na fase gasosa em equilíbrio, encontrados na Tabela 10, com coeficiente de regressão ( $R^2$ ) de 0,996 e inclinação de 0,983. O coeficiente angular menor que a unidade indica a subestimação dos valores preditos.



**Figura 9** - Fração volumétrica percentual de  $CO_2$  estimada pelo modelo do presente trabalho *vs.* Fração volumétrica percentual de  $CO_2$  medida por Rotabakk et al. (2008a) para água a 4 °C.

Rotabakk et al. (2010) determinam a concentração de  $CO_2$  dissolvido em filés de frango utilizando método volumétrico, no qual a concentração de gás dissolvido é proporcional à variação de volume da fase gasosa da embalagem. Os valores calculados por esse método, os estimados pelo modelo de Rotabakk et al. (2008a) e os estimados pelo modelo proposto no presente trabalho são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido em filés de frango estimada pelo modelo proposto no presente trabalho, estimada pelo modelo proposto por Rotabakk et al. (2008a) e determinada experimentalmente pelo método volumétrico proposto por Rotabakk et al. (2007)

| <b>%CO<sub>2</sub> inicial</b> | <b>DF(%)</b> | <b>C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>∞</sup>(ppm)<sup>a</sup></b> | <b>C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>∞</sup>(ppm)<sup>b</sup></b> | <b>C<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>∞</sup>(ppm)<sup>c</sup></b> |
|--------------------------------|--------------|--|--|--|
| 32,2                           | 37,2         | 444  | 451  | 473  |
| 49,5                           | 35,5         | 778  | 763  | 772  |
| 60,7                           | 37,5         | 911  | 964  | 994  |

Fonte: Rotabakk et al. (2010)

<sup>a</sup> Calculado por método volumétrico proposto por Rotabakk et al., 2007

<sup>b</sup> Estimado por modelo proposto por Rotabakk et al., 2008a

<sup>c</sup> Estimado pelo modelo proposto no presente trabalho.

Observa-se na Tabela 11 que houve boa concordância entre os valores de concentração de CO<sub>2</sub> preditos pelo presente trabalho e os valores calculados e determinados experimentalmente por Rotabakk et al. (2010).

## 5.8 Estudo de casos

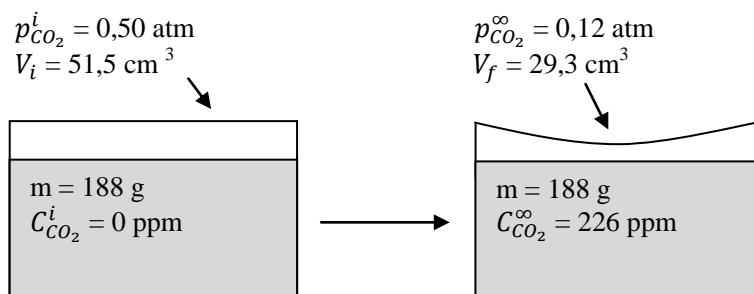
Para ilustrar possíveis aplicações do estudo apresentado neste trabalho, foram analisadas três sistemas hipotéticos contendo queijo tipo Minas Frescal embalado a 4 °C sob diferentes condições: Atmosfera modificada tradicional; atmosfera normal após tratamento SGS e atmosfera modificada após tratamento SGS.

### 5.8.1 Atmosfera modificada tradicional

Na embalagem em atmosfera modificada aplicada a queijos, o volume da fase gasosa é frequentemente pequeno em comparação ao volume de produto na embalagem (JAKOBSEN e RISBO, 2009). Na análise desse caso hipotético, as condições escolhidas foram: Atmosfera inicial com 50% de CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}^i = 0,5$  atm), 188 g de queijo em

embalagem com volume total de  $234 \text{ cm}^3$  (DF = 78% ou g/p = 0,3),  $C_{CO_2}^i = 0 \text{ ppm}$  e temperatura de estocagem de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

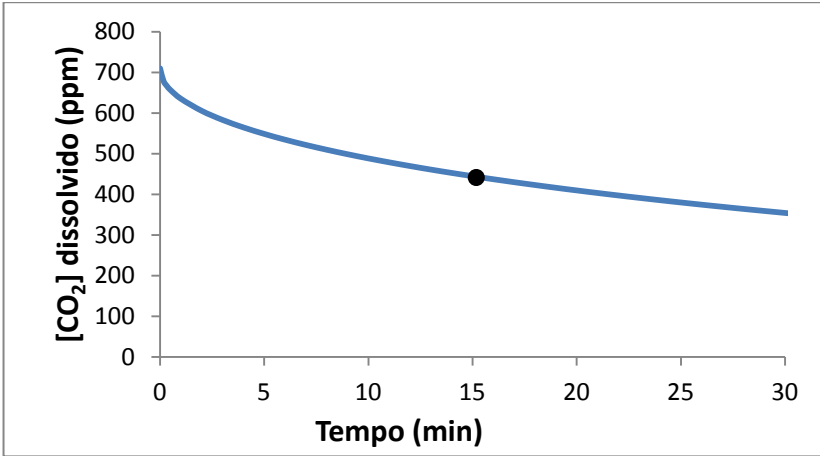
A Figura 10 representa a embalagem com o queijo sob atmosfera modificada no estado inicial e após o equilíbrio calculado pelo modelo proposto no presente trabalho. Houve contração volumétrica de aproximadamente 43 % na fase gasosa da embalagem. A baixa concentração de  $CO_2$  solubilizado no produto deve-se, principalmente, à pequena razão g/p.



**Figura 10** – Estado inicial e final da embalagem sob atmosfera modificada tradicional (DF = 78%) a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Condição inicial:  $p_{CO_2}^i = 0,50 \text{ atm}$ ,  $C_{CO_2}^i = 0 \text{ ppm}$ ,  $V_i = 51,5 \text{ cm}^3$ .

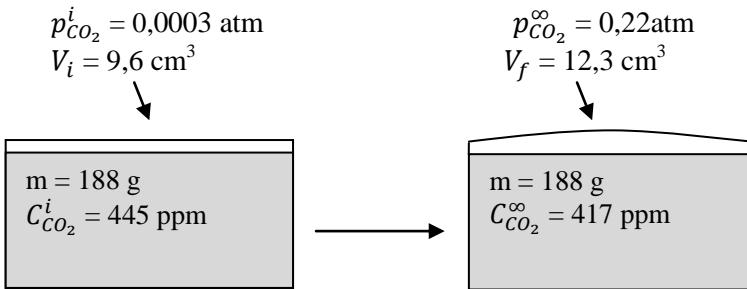
### 5.8.2 Atmosfera normal após tratamento SGS

Um dos principais objetivos do tratamento SGS é possibilitar o aumento do grau de enchimento da embalagem, sem prejuízo na efetividade bacteriostática do sistema. A análise hipotética a seguir foi realizada para um grau de enchimento de 95 % (188 g de queijo e volume total da embalagem  $192 \text{ cm}^3$ ). Após duas horas de tratamento SGS ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , g/p = 1,9 e  $p_{CO_2}^i = 200 \text{ kPa}$ ) a concentração de  $CO_2$  no produto foi de 710 ppm. Supondo que o produto seja exposto à atmosfera normal por 15 minutos antes de ser embalado, a concentração inicial de  $CO_2$  no produto na embalagem é de 445 ppm. A Figura 11 mostra a simulação bidimensional da dessorção de  $CO_2$  em uma peça cilíndrica de queijo de 188 g (5,70 cm de diâmetro e 7,15 cm de altura), utilizando o coeficiente de difusão efetivo do  $CO_2$  no queijo tipo Minas frescal determinado experimentalmente neste trabalho.



**Figura 11** - Simulação de dessorção na peça cilíndrica de queijo a 4°C.  $C_{CO_2}^i = 710$  ppm e  $C_{CO_2}^{15\ min} = 445$  ppm.

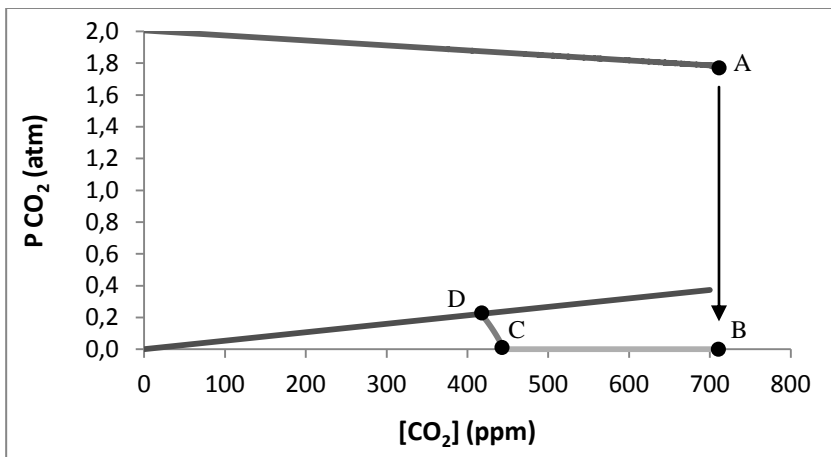
Embalando o produto após a dessorção em atmosfera normal por 15 minutos, têm-se a condição de equilíbrio na embalagem, calculada pelo modelo, ilustrada na Figura 12. A expansão volumétrica foi de aproximadamente 30%. Pode-se observar uma pequena diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> no produto, aproximadamente 6 % do valor inicial.



**Figura 12** - Embalagem com atmosfera normal com alto grau de enchimento (DF = 95%) a 4°C. Condição inicial:  $p_{CO_2}^i = 0,0003$  atm,  $C_{CO_2}^i = 445$  ppm,

O processo global, que inclui o tratamento SGS, dessorção em atmosfera normal e dessorção dentro da embalagem, pode ser visualizado na Figura 13. Os cálculos do processo SGS e do equilíbrio

foram realizados a partir de dados experimentais. Os cálculos de dessorção em atmosfera normal e na embalagem foram simulados pelos modelos matemáticos propostos.



**Figura 13**—Processo global a 4°C: SGS, dessorção em atmosfera normal e equilíbrio na embalagem. A - Fim do processo SGS; B – Produto retirado do equipamento e submetido à atmosfera normal ( $C_{CO_2} = 710$  ppm); C – Produto embalado após dessorção em atmosfera normal por 15 minutos (DF = 95%,  $C_{CO_2}^i = 445$  ppm,  $p_{CO_2}^i = 0,0003$  atm); D – Equilíbrio do sistema ( $C_{CO_2}^\infty = 417$  ppm,  $p_{CO_2}^\infty = 0,22$  atm).

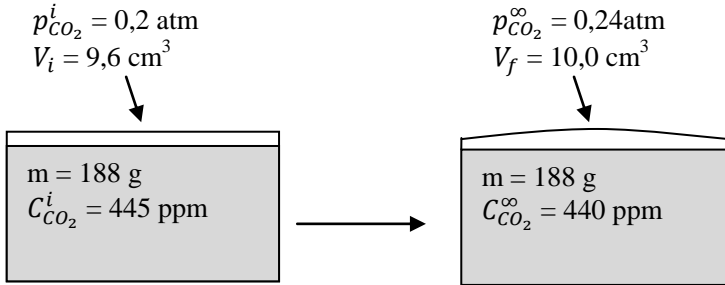
### 5.8.3 Atmosfera modificada após tratamento SGS

Nessa análise hipotética, o produto é embalado em atmosfera modificada com diferentes concentrações iniciais de CO<sub>2</sub> na fase gasosa (acima ou abaixo da curva de equilíbrio), ocorrendo absorção ou dessorção do CO<sub>2</sub> na embalagem.

#### 5.8.3.1 Embalagem em atmosfera modificada com dessorção de CO<sub>2</sub> do produto

As condições de tratamento SGS foram de 2 horas e  $C_{CO_2} = 710$  ppm. A dessorção em atmosfera normal foi durante 15 minutos até

$C_{CO_2} = 445$  ppm. As condições da embalagem selecionadas foram: DF= 95%,  $C_{CO_2}^i = 445$  ppm e  $p_{CO_2}^i = 0,2$ atm (20%  $CO_2$ ). A Figura 14 ilustra os estados inicial e de equilíbrio. Houve ligeira expansão volumétrica, aproximadamente  $0,4$   $cm^3$  (4,2 %).



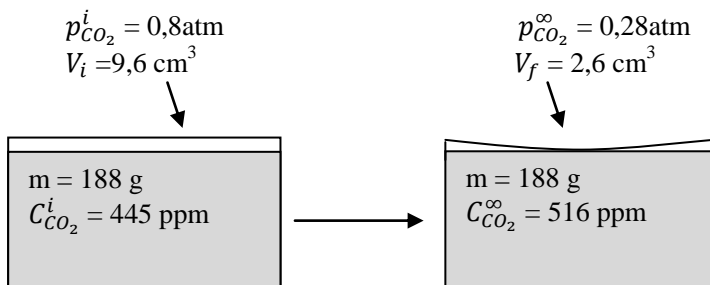
**Figura 14** - Embalagem sob atmosfera modificada a  $4^{\circ}C$  com alto grau de enchimento (DF = 95%). Condição inicial:  $p_{CO_2}^i = 0,2$  atm,  $C_{CO_2}^i = 445$  ppm,  $V_i = 9,6$   $cm^3$ .

A redução da concentração no alimento foi pequena (1,1%). É um caso cujas condições em que o produto foi embalado estão muito próximas do equilíbrio e as mudanças das variáveis são pequenas em relação à condição inicial.

### 5.8.3.2 Embalagem em atmosfera modificada com absorção de $CO_2$ pelo produto

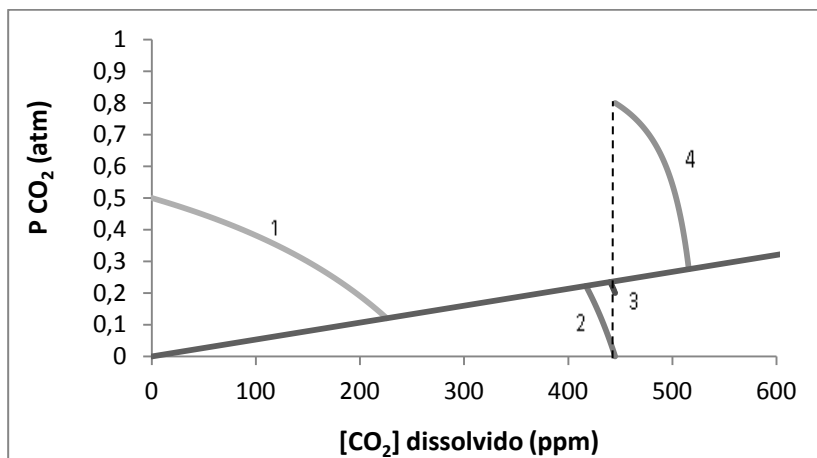
As condições de tratamento SGS foram de 2 horas e  $C_{CO_2} = 710$  ppm. A dessorção em atmosfera normal foi durante 15 minutos até  $C_{CO_2} = 445$  ppm. A atmosfera inicial foi de 80% de  $CO_2$  com grau de enchimento de 95%. O caso é ilustrado pela Figura 15. Houve contração volumétrica de aproximadamente 73%, o que pode promover uma aparência de vácuo na embalagem.

Pode-se observar que a pressão parcial de  $CO_2$  é reduzida em 65%, enquanto que a concentração de  $CO_2$  no alimento aumenta em 16%. Esse fenômeno é observado por Devlieghere et al., 1998b em elevados graus de enchimento da embalagem. Se, para as mesmas condições, o grau de enchimento fosse de 50 %, a pressão parcial de  $CO_2$  no equilíbrio seria 0,65 atm (-19%) e a concentração de  $CO_2$  dissolvido no queijo seria 1226 ppm (+175%).



**Figura 15** - Embalagem com atmosfera modificada (80 %  $\text{CO}_2$ ) e alto grau de enchimento ( $\text{DF} = 95\%$ ) a  $4^\circ\text{C}$ . Condição inicial  $p_{\text{CO}_2}^i = 0,8 \text{ atm}$ ,  $C_{\text{CO}_2}^i = 445 \text{ ppm}$ ,  $V_i = 9,6 \text{ cm}^3$ .

A Figura 16 mostra os trajetos até o equilíbrio para as quatro condições de embalagem estudadas: 1 - atmosfera modificada tradicional; 2 - atmosfera normal após SGS; 3 - atmosfera modificada após SGS (dessorção na embalagem) e 4 - atmosfera modificada após SGS (absorção na embalagem).



**Figura 16** – 1 - atmosfera modificada tradicional; 2 - atmosfera normal após SGS; 3 - atmosfera modificada após SGS (dessorção na embalagem) e 4 - atmosfera modificada após SGS (absorção na embalagem).

O presente estudo de casos permite avaliar o modelo proposto como uma ferramenta útil na otimização de sistemas de atmosfera modificada. Evidentemente, são necessárias informações a respeito do comportamento microbiológico e sensorial do produto para a efetiva otimização do sistema.

Nos casos analisados com tratamento SGS a maior e a menor concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido no alimento foram 516 ppm (SGS seguido de atmosfera modificada inicialmente com 80% de CO<sub>2</sub>) e 417 ppm (SGS seguido de atmosfera normal), respectivamente. Apesar da maior concentração de CO<sub>2</sub> ser obtida com tratamento SGS seguido de embalagem sob atmosfera modificada, o mesmo tratamento SGS seguido de embalagem em atmosfera normal pode reduzir custos operacionais, pois, embalar em atmosfera normal não exige equipamentos especiais e possui menores custos operacionais.

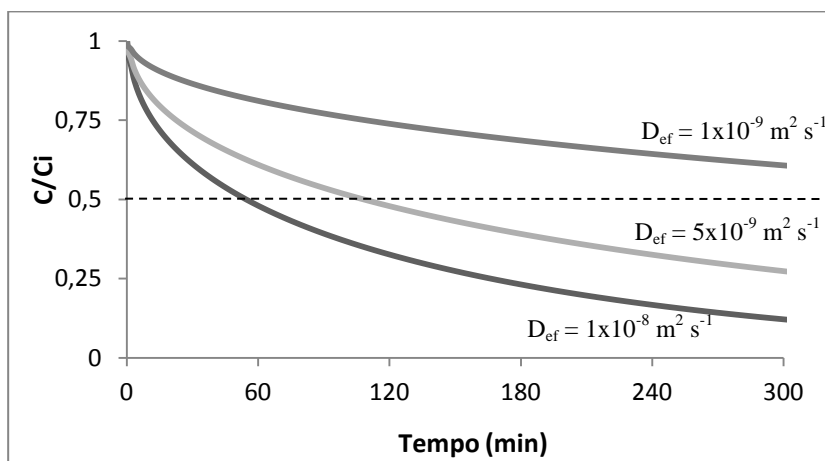
Para o queijo atingir os mesmos 516 ppm embalado em atmosfera normal a 4°C, o produto precisaria permanecer 3,5 horas no mesmo tratamento SGS e exposto ao ar atmosférico igualmente por 15 minutos.

Os experimentos realizados com queijo para a determinação da solubilidade e do coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> foram considerados um tratamento SGS devido à maior pressão parcial inicial de CO<sub>2</sub> utilizada (aproximadamente 200 kPa). Entretanto os experimentos não são um tratamento SGS otimizado. O tempo para alcançar determinada concentração pode variar amplamente em função do equipamento utilizado, área do alimento exposto à transferência de massa, pressão parcial empregada e temperatura. Portanto, os dados mostrados no estudo de casos devem ser analisados com cautela, tendo como principal objetivo ilustrar uma nova abordagem em atmosfera modificada, assim como a aplicação do modelo matemático desenvolvido para determinação das condições de equilíbrio.

Em relação à dessorção em ar atmosférico, Rotabakk et al. (2010) demonstram que mais de dois terços do CO<sub>2</sub> dissolvido em filés de frango durante o tratamento SGS são retidos no produto após uma hora de dessorção a 2 °C. Já Jakobsen e Bertelsen (2006) observaram que a dessorção de CO<sub>2</sub> em tecido muscular suíno é um processo rápido e mais da metade da concentração de CO<sub>2</sub> no alimento é liberada em meia hora de exposição ao ar atmosférico a 23 °C. As diferenças entre os trabalhos citados são reflexos da influência da temperatura e da área de exposição à transferência de massa e da distância difusional. Jakobsen e Bertelsen (2006) utilizam amostras de carne de 2 g, enquanto que Rotabakk et al. (2010) utilizam amostras de aproximadamente 150 g.



Nas simulações realizadas para a dessorção de queijo Minas Frescal foram observadas que 50 % da concentração inicial eram liberadas em 30 min, 73 min e 41 min a 4°C, 7°C e 10 °C, respectivamente. Esses valores calculados são altamente influenciados pelo coeficiente de difusão. Supondo que o erro envolvido na determinação do coeficiente de difusão no queijo foi da mesma magnitude que o erro observado para a água, o coeficiente de difusão estaria no intervalo entre  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$   $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . A Figura 17 mostra a influência do valor do coeficiente de difusão, na faixa de incerteza, na dessorção de  $\text{CO}_2$  em atmosfera normal.



**Figura 17** – Influência do coeficiente de difusão na dessorção de  $\text{CO}_2$  em queijo Minas Frescal.

Fica evidente a importância da precisão do cálculo do coeficiente de difusão efetivo para aplicações práticas em engenharia de alimentos. Uma maneira de averiguar a confiabilidade dos valores obtidos para o coeficiente de difusão é a determinação da concentração de  $\text{CO}_2$  no alimento utilizando o método proposto por Gill (1988). A principal vantagem desse método é a possibilidade de determinar experimentalmente a concentração de  $\text{CO}_2$  durante a dessorção em ar atmosférico, o que não é possível pelos métodos manométrico e volumétrico.

Além disso, a determinação da concentração de  $\text{CO}_2$  no alimento utilizando o método proposto por Gill (1988) pode facilitar os estudos da dessorção em ar atmosférico de alimentos com geometria complexa

como, por exemplo, o mexilhão. Nesses casos a simulação da dessorção de  $\text{CO}_2$  em ar atmosférico necessita de abordagens matemáticas complexas e a determinação experimental pode ser uma alternativa interessante.

O conhecimento do fenômeno de dessorção em atmosfera normal é fundamental para o estabelecimento do tratamento SGS como uma prática industrial. Enquanto novos equipamentos que possam unificar o tratamento SGS e a embalagem em uma única etapa automatizada não são desenvolvidos, o conhecimento da quantidade de gás que é liberado do produto quando exposto à atmosfera normal pode ser decisivo em utilizar ou não o tratamento SGS.

## 6 CONCLUSÕES

A exatidão e a reprodutibilidade da constante de Henry do CO<sub>2</sub> solubilizado em água determinada experimentalmente validaram o aparato experimental apresentado neste trabalho, bem como a metodologia utilizada. O coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> em água determinado experimentalmente foi superestimado em comparação aos dados disponíveis na literatura. Entretanto, o coeficiente experimental é efetivo, incorporando outros fenômenos e não apenas o transporte puramente difusivo.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> em queijo tipo Minas Frescal foi influenciada pela temperatura. Entretanto, a relação entre esses parâmetros não apresenta um comportamento explícito, com o valor máximo da solubilidade na temperatura intermediária de 7°C. O coeficiente de difusão efetivo do CO<sub>2</sub> nesse queijo apresentou uma relação explícita com a solubilidade, sendo que, um aumento no valor da solubilidade correspondeu à diminuição do valor do coeficiente de difusão. Esse comportamento sugere que quanto maior a afinidade do CO<sub>2</sub> com o produto (maior solubilidade) menor é a mobilidade do mesmo.

O modelo matemático proposto para obtenção das condições de equilíbrio em sistemas de alimentos que não respiram embalados sob atmosfera modificada é uma ferramenta importante para a otimização de processos e do sistema produto-embalagem. Esse modelo pode ser empregado para a determinação das condições de equilíbrio e para estimar as condições após mudanças na temperatura de estocagem, desde que seja conhecido o comportamento da solubilidade do CO<sub>2</sub> no produto em função da temperatura. O método manométrico apresentado neste trabalho mostrou-se uma forma simples e eficaz para determinar experimentalmente a relação entre a solubilidade de gases em alimentos que não respiram e a temperatura.

O tratamento SGS possui enorme potencial, elevando a atmosfera modificada a um novo patamar de eficiência na prolongação da vida útil de alimentos que não respiram. Apesar disso, e por ser um processo relativamente novo, o tratamento SGS não é estabelecido como uma prática industrial, principalmente, devido às poucas informações disponíveis na literatura e pela falta de equipamentos específicos que permitam a otimização do processo e do sistema produto-embalagem.

O presente estudo contribuiu para a compreensão dos fenômenos envolvidos em processos e embalagens com atmosfera modificada, bem como na determinação de parâmetros físico-químicos essenciais aos

mesmos. Aliado ao conhecimento do comportamento microbiológico e bioquímico dos produtos, o presente estudo subsidia o estabelecimento do tratamento SGS como prática na indústria de alimentos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, R. R.; OLIVEIRA, J. C.; MONTANEZ, J. C.; MAHAJAN, P. V. Gas Exchange dynamics in modified atmosphere packaging of soft cheese. **Journal of food engineering**, v. 95, p. 438-445 2009.

ALFA LAVAL/TETRA PAK. **Dairy Processing Handbook, Tetra Pak Processing Systems**, S-221 86, Lund, Sweden, 1995.

ARAÚJO, V.S.; PAGLIARES, V.A.; QUEIROZ M.L.P.; FREITAS-ALMEIDA A.C. Occurrence of Staphylococcus and enteropathogens in soft cheese commercialized in the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Applied Microbiology**, v. 92, p. 1172–1177, 2002.

ATIKINS, P.; PAULA, J. D. **Atkins Físico-Química**. 7ª edição, volume 1, 2002.

BENNIK, M. H. J.; SMID, E. J.; ROMBOUTS, F. M.; GORRIS, L. G. M. Growth of psychrotrophic foodborne pathogens in a solid surface model system under the influence of carbon dioxide and oxygen. **Food Microbiology**, v. 12, p. 509-519, 1995.

CARCIOFI B. A. M.; FAISTEL J.; ARAGÃO G. M. F.; LAURINDO J. B. Determination of thermal diffusivity of mortadella using actual cooking process data. **Journal of Food Engineering**, v.55, p. 89–94, 2002.

CARROLL, J.; SLUPSKY, J.; MATHER, A. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 20(6), p. 1201-1209, 1991.

CHEN, J. H.; HOTCHKISS, J. H. Effect of dissolved carbon dioxide on the growth of psychrotrophic organisms in cottage cheese. **Journal of Dairy Science**. v. 74 (9), p. 2941-2945, 1991.

CHEN, J. H.; HOTCHKISS, J. H. Growth of *Listeria monocytogenes* and *Clostridium sporogenes* in cottage cheese in modified atmosphere packaging. **Journal of Dairy Science**. v. 76 (4), p. 972-977, 1993.

CONTE, A.; GAMMARIELLO, D.; DI GIULIO, S.; ATTANASIO, M.; DEL NOBILE, M. A. Active coating and modified-atmosphere packaging to extend the shelf life of Fior di Latte cheese. **Journal of Dairy Science**. v. 92, p. 887-894, 2009.

DE BUYSER, M. L.; DUFOUR, B.; MAIRE, M.; LAFARGE (2001). Implication of milk and milk products in food-borne diseases in France and different industrialized countries. **Internacional Journal of Food Microbiology**. v. 67, p. 1-17, 2001.

DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J.; IMPE, J. V. Concentration of carbon dioxide in the water-phase as a parameter to model the effect of a modified atmosphere on microorganisms. **Internantional Journal of Food Microbiology**. v. 43, p. 105-113, 1998a.

DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J.; IMPE, J. V. Effect of dissolved carbon dioxide and temperature on the growth of *Lactobacillus sake* in modified atmospheres. **Internantional Journal of Food Microbiology**. v. 41, p. 231-238, 1998b.

DIAS, B. M. **Influência da adição de CO<sub>2</sub> ao leite sobre as características físico-químicas e microbiológicas do queijo Minas Frescal**. Campinas, SP, 2009. Dissertação de mestrado. Universidade estadual de Campinas – Unicamp.

DUFOUR, E.; MAZEROLLES, G.; DEVAUX M.F.; DUBOZ G.; DUPLOYER M.H.; RIOU N. M. Phase transition of triglycerides during semi-hard cheese ripening. **International Dairy Journal**. v. 10, p. 81-93, 2000.

DUFRESNE, I.; SMITH, J. P.; LIU, J. N.; TARTE, I. Effect of headspace oxygen and films of different oxygen transmission rate on toxin production by *Clortridium botulinum* type E in rainbow trout fillets stored under modified atmospheres. **Journal of Food Safety**. v. 20, p. 157-175, 2000.

ELIOT, S. C.; VUILLEMARD, J. C.; EMOND, J. P. Stability of shredded Mozzarella cheese under modified atmospheres. **Journal of Food Science**, v. 63(6), p. 1075-1080, 1998.

FLOROS, J. D.; MATSOS, K. I. Introduction to modified atmosphere packaging. **Inovations in Food Packaging**. 159-171, 2005.

FURTADO, M. M. **Principais problemas dos queijos: causas e prevenção**. São Paulo, SP, 2005. 200 p.

GAMMARIELLO, D.; CONTE, A.; DI GIULIO, S.; ATTANASIO, M.; DEL NOBILE, M. A. Shelf life of Stracciatella cheese under modified-atmosphere packaging. **Journal of Dairy Science**, v. 92 (2), p. 483-490, 2009.

GARCIA-GONZALEZ, L.; GEERAERD, A. H.; SPILIMBERGO, S.; ELST, K.; VAN GINNEKEN, L.; DEBEVERE, J.; VAN IMPE, J. F.; DEVLIEGHIERE, F. High pressure carbon dioxide inactivation of microorganisms in food: The past, the present and the future. **International Journal of Food Microbiology**. v. 11 (7), p. 1-28, 2007.

GILL, C. O. Abstract. The solubility of carbon dioxide in meat. **Meat Science**. v. 22, p. 65-71, 1988.

HOTCHKISS, J. H.; WERNER B. G.; LEE E. Y. C. Addition of carbon dioxide to dairy products to improve quality: A comprehensive review. **Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 158-168, 2006

HOTCHKISS, J. H.; CHEN J. H.; LAWLESS, H. T. Combined effects of carbon dioxide addition and barrier films on microbial and sensory changes in pasteurized milk. **Journal of Dairy Science**. v.82, p. 690-695, 1999.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T.L.; LAVINE, A.S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. LTC, Brasil, 6ª Ed., 2006.

JAKOBSEN, M.; BERTELSEN, G. Predicting the amount of carbon dioxide absorbed in meat. **Meat Science**. V. 68, p. 603-610. 2004.

JAKOBSEN, M.; BERTELSEN, G. Solubility of carbon dioxide in fat and muscle tissue. **Journal of Muscle Foods**. v. 17, p. 9-19, 2006.

JAKOBSEN, M.; BERTELSEN, G. The use of CO<sub>2</sub> in packaging of fresh red meats and its effect on chemical quality changes in the meat: A review. **Journal of Muscle Foods**. V. 13, p. 143-168, 2002.

JAKOBSEN, M.; RISBO, J. Carbon dioxide equilibrium between product and gas phase of modified atmosphere packaging systems: Exemplified by semihard cheese. **Journal of Food Engineering**. v. 92, p 285-290, 2009.

LENCKI, R, W. Modified atmosphere packaging for minimally processed foods. **Emerging Technologies for Food Processing**, p. 733-756, 2005.

MCMILLIN, K. W. Where is MAP going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat. **Meat Science**. v. 80, p. 43-65, 2008.

MOIR, C. J.; EYLES, M. J.; DAVEY, J. A. Inhibition of pseudomonads in cottage cheese by packaging in atmospheres containing carbon dioxide. **Food Microbiology**. v. 10, p. 345-351, 1993.

NOVAK J. S.; SAPERS G. M.; JUNEJA V. K. **Microbial Safety of Minimally Processed Foods**, CRC PRESS, p. 206-217, 2003.

OLARTE, C.; GONZÁLEZ-FANDOS, M.; IMÉNEZ, M.; SANZ, S.; PORTU, J. The growth of *Listeria monocytogenes* in fresh goat cheese (Cameron cheese) packaged under modified atmospheres. **Food Microbiology**, v. 19, n. 1, p. 75-82, 2002.

PAPAIOANNOU, G.; CHOULIARA, I.; KARATAPANIS, A. E.; KONTOMINAS, M. G.; SAVVAIDIS, I. N. Shelf-life of a Greek whey cheese under modified atmosphere packaging. **International Dairy Journal**. v. 17, p. 358-364, 2007.

PHILLIPS C. A. Review: Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 31, p. 463-479, 1996.

ROTABAKK, B. T.; BIRKELAND, S.; JEKSRUD, W.; SIVERTSVIK, M. Effect of modified atmosphere packaging and soluble gas



stabilization on the shelf life of skinless chicken breast fillets. **Journal of Food Science**, v. 71(2), p. 124-131, 2006.

ROTABAKK, B.T; LEKANG, O. I; SIVERTSVIK, M. Volumetric method to determine carbon dioxide solubility and absorption rate in foods packaged in flexible or semi rigid package. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 43-50, 2007.

ROTABAKK, B.T; WYLLER, J.; LEKANG, O.I; SIVERTSVIK, M.A mathematical method for determining equilibrium gas composition in modified atmosphere packaging and soluble gas stabilization systems for non-respiring foods.**Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 479-490, 2008a.

ROTABAKK, B. T.; BIRKELAND, S.; LEKANG, O. I.; SIVERTSVIK, M. Enhancement of modified atmosphere packaged farmed Atlantic Halibut (*HippoglossusHippoglossus*) fillet quality by soluble gas stabilization. **Food Science and Technology International**, v. 14(2), p. 179-186, 2008b.

ROTABAKK, B.T.; LEKANG, O. I.; SIVERTSVIK, M. Solubility, absorption and desorption of carbon dioxide in chicken breast fillets. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 442-446, 2010.

SCHIRMER, B. C.; HEIBERG, R.; EIE, T.; MORETO, T.; MAUGESTEN, T.; CARLEHOG, M.; LANGSRUD, S. A novel packaging method with a dissolving CO<sub>2</sub> headspace combined with organic acids prolongs the shelf life of fresh salmon. **International Journal of Food Microbiology**.v. 133, p.154-160, 2009.

SCHIRMER, B. C.; LANGSRUD, S. A dissolving CO<sub>2</sub>headspace combined with organic acids prolongs the shelf-life of fresh pork. **Meat Science**. 85, 280-284. 2010.

SIMPSON, R.; ACEVEDO, C.; ALMONACID, S.Mass transfer of CO<sub>2</sub> in MAP systems: Advances for non-respiring foods. **Journal of food Engineering**.v. 92, p. 233-239, 2009.

SIVERTSVIK, M.; BIKERLAND, S. Effects of soluble gas stabilization, modified atmosphere, gas to product volume ratio and

storage on the microbiological and sensory characteristics of ready-to-eat shrimp. **Food Science Tech Int.** v. 12(5), p. 445-454, 2006.

SIVERTSVIK, M.; JEKSRUD, W. K.; VAGANE, A.; ROSNES, J. T. Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 1: Development and validation of experimental apparatus using a manometric method. **Journal of Food Engineering**, v. 61(3), p. 449-458, 2004a.

SIVERTSVIK, M.; ROSNES, J. T.; JEKSRUD, W. K. Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 2: Raw fish fillets. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 451-458, 2004b.

SIVERTSVIK, M.; JENSEN, J. S. Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. Part 3: Cooked meat products. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 499-505, 2005.

SIVERTSVIK, M.; ROSNES, J. T.; KLEIBERG, G. H. Effect of modified atmosphere packaging and superchilled stored on the microbial and sensory quality of atlantic salmon (*Salmosalar*) fillets. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 1467-1472, 2003.

SUBRAMANIAM, P. J. Dairy foods, multi-component products, dried foods and beverages. In: **Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Food**, B. A. Blackstone, ed, p. 158-193, 1998.

TANIWAKI, M. H., HOCKING, A. D., PITT, J. I., FLEET, G. H. Growth of fungi and mycotoxin production on cheese under modified atmospheres. **International Journal of Food Microbiology**. 68, 125-133, 2001.

WELTY, J.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E.; RORRER, G.L. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**, Wiley, 5<sup>a</sup> ed., 2007.