

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS  
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

KARINE CRISTINE KAUFMANN

**APLICAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO *SIMPLEX-CENTROID* PARA  
MODELAGEM DA TEMPERATURA DE FUSÃO DE MISTURAS  
LIPÍDICAS PARA INDICADORES DE TEMPO-TEMPERATURA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2014

KARINE CRISTINE KAUFMANN

**APLICAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO *SIMPLEX-CENTROID* PARA  
MODELAGEM DA TEMPERATURA DE FUSÃO DE MISTURAS  
LIPÍDICAS PARA INDICADORES DE TEMPO-TEMPERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento de Alimentos – DALIM– da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann

Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

CAMPO MOURÃO  
2014

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS  
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**TERMO DE APROVAÇÃO**

Karine Cristine Kaufmann

**APLICAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTROID PARA  
MODELAGEM DA TEMPERATURA DE FUSÃO DE MISTURAS  
LIPÍDICAS PARA INDICADOR DE TEMPO-TEMPERATURA**

Este trabalho foi apresentado no dia 15 de dezembro de 2014 como requisito para obtenção do título de graduação do curso superior de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi avaliado pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Professor Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo

---

Professor Dr. Odinei Hess Gonçalves

---

Professora Dra. Fernanda Vitória Leimann



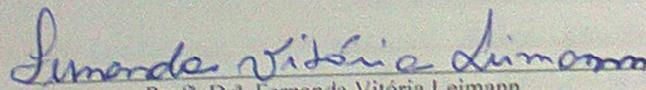
**TERMO DE APROVAÇÃO**

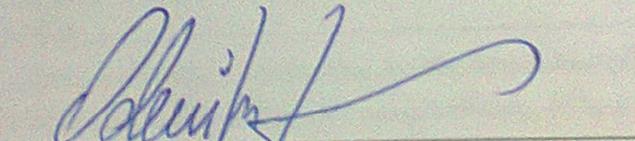
APLICAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO *SIMPLEX-CENTROID* PARA MODELAGEM DA  
TEMPERATURA DE FUSÃO DE MISTURAS LIPÍDICAS PARA INDICADORES DE TEMPO-  
TEMPERATURA

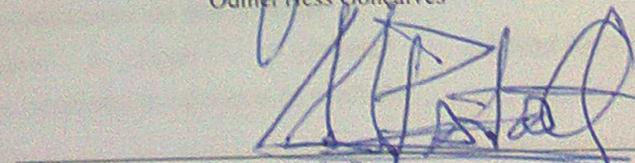
POR

KARINE CRISTINE KAUFMANN

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 15 DEZEMBRO DE 2014 às 09:00 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

  
Profª. Drª. Fernanda Vitória Leimann

  
Profª. Dr.  
Odinei Hess Gonçalves

  
Profª. Dr.  
Manuel Oviedo

**Nota:** O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

Dedico este trabalho aos meus pais Ricardo Domingos Kaufmann e Idalina Martins Kaufmann, pelo apoio e carinho incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida, força e fé. Através Dele busquei a perseverança que precisava para que esse trabalho pudesse ser concluído.

Agradeço ao meu pai Ricardo Domingos Kaufmann, pelo apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço. A minha mãe Idalina Martins Kaufmann que apesar todas as dificuldades me apoiou.

Aos meus irmãos Kleber Kaufmann e Vagner Kaufmann, que nos momentos de ausência compreenderam que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

Agradeço infinitamente ao Mateus Ferreira de Souza, que através do seu carinho, apoio e acima de tudo paciência, me ensinou (ou pelo menos tentou me ensinar) a ser uma pessoa mais serena e reflexiva.

Agradeço aos professores por todos esses anos de aprendizado. O conhecimento adquirido ao longo da graduação é consequência do trabalho comprometido e ético dos grandes mestres com quem tive a oportunidade e privilégio de conviver, a esses minha sincera gratidão.

A minha querida orientadora professora Dra. Fernanda Vitória Leimann, que com sua paciência e conhecimento proporcionou a idealização e materialização desse trabalho.

Agradeço também ao co-orientador professor Dr. Evandro Bona, por disponibilizar seu tempo, em prol deste trabalho.

Ao professor Dr. Odinei Hess Gonçalves, pela oportunidade de colaborar em suas pesquisas, sem essa experiência valorosa esse trabalho certamente não seria o mesmo.

Meus agradecimentos à meus amigos de graduação por todos os anos de convivência, em especial a Beatriz Bonfim, Valriane Reis, Jéssica Thaís pelo companheirismo nos trabalhos da graduação. Essas amizades que fizeram parte da minha formação irão continuar presentes em minha vida com toda certeza.

A banca examinadora, pelas sugestões e a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,  
mas lutamos para que o melhor fosse feito.

Não somos o que deveríamos ser,

não somos o que iremos ser,

mas, Graças à Deus,

não somos o que éramos antes.”

(Martin Luther King)

## RESUMO

KAUFMANN, Karine Cristine. **Aplicação de um planejamento *simplex-centroid* para a modelagem da temperatura de fusão de misturas lipídicas para indicadores tempo-temperatura.** 2014.39f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

O controle de temperatura de produtos de origem alimentícia demanda muito cuidado, pois em situações onde essa variável não é adequadamente controlada, pode haver a multiplicação de microrganismos patogênicos e deteriorantes, que depreciam as características físico-químicas sensoriais e microbiológica dos mesmos. Nesse sentido o estudo do desenvolvimento de sensores que controlem a temperatura de resfriamento é vista como importante. Óleos, gorduras, possuem uma complexa gama de ácidos graxos, devido a essa característica, o ponto de fusão desses materiais apresentam uma larga distribuição. Desta maneira torna-se viável o estudo de planejamento de mistura, trabalhando com a variável ponto de fusão. Um planejamento experimental do tipo *simplex-centroid* foi aplicado para determinar o ponto de fusão de misturas de ácido esteárico, banha de porco e óleo de amendoim. Os dados experimentais foram obtidos pelo método do tubo capilar fechado. Foi possível obter um modelo para prever o comportamento de fusão da mistura lipídica, utilizando os modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo, sendo que todos apresentaram-se significativos para descrever os resultados obtidos ( $p < 0,05$ ). O modelo cúbico completo foi o que apresentou melhores resultados, com coeficiente de regressão ( $R^2$ ) igual a 0,998343 e coeficiente de ajuste ( $R^2_{\text{ajustado}}$ ) a igual a 0,997515. Foi detectada falta de ajuste do modelo indicando que apesar de descrever de forma adequada os dados experimentais, pode haver influência dos componentes utilizados na mistura, que apresentam composição complexa.

**Palavras chave:** Planejamento de misturas, ácidos graxos, sensor tempo-temperatura, determinação ponto de fusão.



## ABSTRACT

KAUFMANN, Karine Cristine. **Applying a simplex design for modeling the melting temperature of lipid mixtures for time-temperature indicators.** 2014.39f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

The temperature control of food source products demand very carefully, because in situations where this variable is not properly controlled, can be the multiplication of pathogenic and spoilage microorganisms, which depreciate the sensory and microbiological physical and chemical characteristics of the theirs. In that sensors during the study to monitor the cooling temperature is seen as important. Oils and fats have a complex array of fatty acids due to these characteristics, the melting point of these materials have a wide distribution. In this way it becomes feasible mix of planning study, working with the variable melting point. One type *simplex-centroid* experimental design was used to determine the fusion point of stearic acid mixtures, lard and peanut oil. The experimental data were obtained by the capillary tube method. Was possible to obtain a model for predicting the melting behavior of the lipid mixture, using linear, quadratic, models special cubic and cubic complete, all of which had to be significant to describe the results obtained ( $p < 0.05$ ). The full cubic model showed the best results, with regression coefficient ( $R^2$ ) equal to 0.998343 and adjustment coefficient ( $R^2_{ajustado}$ ) to 0.997515. Was detected lack of model fit indicating that despite describe adequately the experimental data there may be influence of components used in the mixture, which have complex composition.

**Keywords:** Experimental design, planning mixtures, fatty acids, sensor time-temperature fusion point determination.



## LISTADE FIGURAS

Figura 1 – Determinação do ponto de fusão da mistura lipídica.....	22
Figura 2 – Gráfico dos resíduos.....	28
Figura 3 – Diagrama de mistura para o modelo cúbico completo.....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Matriz experimental codificada do planejamento de mistura simplex-centroid.....	21
Tabela 2 –	Matriz experimental do planejamento com as variáveis de resposta	24
Tabela 3 –	ANOVA para o modelo linear.....	25
Tabela 4 –	ANOVA para o modelo quadrático.....	25
Tabela 5 –	ANOVA para o modelo especial.....	cúbico 26
Tabela 6 –	ANOVA para o modelo	cúbico 26
Tabela 7 –	$R^2$ e $R^2_{\text{Ajustado}}$ dos modelos.....	27
Tabela 8 –	Análise de falta de ajuste para o modelo completo.....	cúbico 27

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	14
2.1	OBJETIVO GERAL .....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
3	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
3.1	IMPORTÂNCIA DO CONTROLE DE TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO.....	15
3.2	SENSORES DE TEMPO-TEMPERATURA.....	15
3.3	ÓLEO DE AMENDOIM.....	16
3.4	BANHA DE PORCO.....	16
3.5	ÁCIDO ESTEÁRICO.....	17
3.6	PLANEJAMENTO DE MISTURA.....	18
4	<b>MATERIAL E MÉTODO</b> .....	20
4.1	MATERIAL .....	20
4.2	EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM.....	20
4.3	DELINEAMENTO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.4	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO.....	22
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	23
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	24
5.1	ANÁLE DA FALTA DE AJUSTE .....	27
5.2	MODELO DE RESPOSTA.....	29
5.3	RESPOSTA DA MISTURA.....	29
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	32
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	33
8	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	34

## 1.INTRODUÇÃO

A temperatura é o fator mais importante que afeta a qualidade e a segurança de alimentos durante a sua distribuição e armazenamento. Enquanto a embalagem pode facilmente controlar outros fatores como a composição gasosa e a umidade relativa do ar, a temperatura do alimento depende das condições durante a distribuição e armazenamento (SHIMONI; ANDERSON; LABUZA, 2006).

Para diminuição de casos de deterioração dos alimentos que afeta negativamente a aceitação do produto, se faz necessário controle de todos os seguimentos da cadeia de produção e distribuição dos alimentos, incluindo o transporte e armazenamento, até chegar à mesa do consumidor, essas etapas são consideradas as mais frágeis de toda cadeia produtiva (BAPTISTA; GASPAR; OLIVEIRA, 2011) & (PEREIRA et. al., 2010).

A cadeia de refrigeração deve ser executada com segurança, para preservar os alimentos de acordo com suas características físicas, químicas e microbiológicas. O descontrole da temperatura na cadeia de frio pode comprometer as propriedades organolépticas dos produtos, além de colocar em risco a saúde dos consumidores, caso o problema não seja devidamente identificado e corrigido (PEREIRA et. al., 2010).

Para controle das condições de armazenamento, transporte e estocagem de produtos refrigerados e congelados podem ser utilizados sensores ou indicadores. De acordo com Kim, Min e Lee (2013) os sensores são definidos como dispositivos utilizados para detectar, localizar, ou quantificar a energia ou matéria, dando um sinal para a detecção ou medição de uma propriedade física ou química a qual os dispositivos respondem. Ou seja, para que haja indicativo de controle de temperatura é necessário que o sensor identifique de forma visível, geralmente por mudança de cor, que houve exposição a temperaturas inadequadas. Em geral são utilizados como sensores enzimáticos, microbianos e poliméricos para este fim. De acordo com Taoukis (2001) sensores de temperatura crítica são versões mais simples destes, que indicam se houve exposição do alimento a uma determinada temperatura a ser evitada, porém não indicam o histórico da exposição.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeia de hidrocarbonetos contendo de 4 a 36 carbonos. Essas cadeias podem ser saturadas (apenas ligações simples) ou insaturadas (contendo dupla ligação). Os ácidos graxos de ocorrência mais comum apresentam número par de átomos de carbono, entre 12 a 24 carbonos, além de cadeias não ramificadas (NELSON; COX, 2011). A presença de ligações duplas em ácidos graxos influencia em seu ponto de fusão. As ligações duplas em configuração *cis* farão com que o ácido graxo se organize em uma configuração curvada, dificultando sua auto-orientação em configurações muito empacotadas. Devido ao impedimento espacial para o empacotamento, as interações de van der Waals em ácidos graxos insaturados são relativamente fracas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008).

A banha de suíno, subproduto da indústria frigorífica, e o ácido esteárico, amplamente utilizado para aplicações de materiais de mudança de fase, possuem baixo valor agregado (SILVA; GIOELE, 2006) e podem ser utilizados como componentes de um indicador tempo-temperatura para alimentos.

Tanto a banha de porco quanto o ácido esteárico apresentam-se em estado sólido à temperatura ambiente, como todas as gorduras e ceras, e a temperatura de fusão dependente da sua estrutura (DA SILVA; GIOIELLI, 2006). A adição de óleos, que são líquidos, a lipídeos sólidos promove a redução da temperatura de fusão da mistura (BUNJES, 2011). Então dependendo da combinação de vários componentes/ingredientes, obtém-se características diferentes das que possuem os compostos puros. O planejamento experimental visando modelar o comportamento de uma mistura, é viável e de aplicação direta no desenvolvimento de novos produtos, principalmente os que estão ligados a produção de alimentos (SPANEMBERG, 2010).

O óleo de amendoim possui alta quantidade de ácido graxos em sua composição e contém cadeias com grande número de insaturações, apresentando ponto de fusão em torno de 3 °C (PEREIRA, 2012). Dessa forma, o óleo de amendoim possui características que o torna interessante do ponto de vista físico-químico, ao ser combinado aos lipídeos sólidos pode possibilitar o desenvolvimento de indicadores de temperatura crítica.

A aplicação de um planejamento de mistura, para determinação de um modelo experimental, relacionando a temperatura de fusão com a mistura lipídica (ácido esteárico, banha de porco e óleo de amendoim) torna-se interessante para o desenvolvimento de sensores tempo-temperatura do tipo indicadores de temperatura crítica.

## 2.OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Obter uma mistura lipídica que confira temperatura de fusão adequada para viabilizar a utilização desta como indicador de temperatura crítica.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o óleo de amendoim.
- Delinear um planejamento de misturas ternário utilizando o *software* Statistica 7.0;
- Determinar o ponto de fusão das misturas e dos componentes puros de acordo com as composições indicadas pelo planejamento experimental pelo método do tubo capilar fechado;
- Obter um modelo de resposta de temperatura em função da composição da mistura lipídica;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 IMPORTÂNCIA DO CONTROLE DE TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO

Atualmente a conservação de produto para uso alimentar é feita através de sistemas refrigerados para uma variedade enorme de alimentos. Na maioria das situações é a principal operação utilizada como forma de combate aos microrganismos patogênicos e deteriorantes bem como a prevenção contra os desperdícios. Enquanto na conservação pelo calor trabalha-se com a morte de microrganismos e a inativação de enzimas, na refrigeração tem-se por objetivo o controle da reprodução dos microrganismos, controlando as reações químicas e enzimáticas, já que o metabolismo de reações de microrganismos é diretamente proporcional ao aumento de temperatura (BORZANI, 2001).

Os microrganismos conhecidos, que tem potencial efeito deteriorante em alimentos e são patogênicos à saúde humana, possuem temperaturas ótimas para desenvolvimento e reprodução, portanto a refrigeração eficiente é aquela que mantém as temperaturas de trabalho abaixo da faixa de proliferação dos microrganismos de interesse. Existem dois tipos de conservação pelo frio: a refrigeração e o congelamento. Cada tipo de conservação deve se adequar ao tipo de alimento e ao tempo de conservação que se deseja atingir (SILVA, 2014).

#### 3.2 INDICADORES DE TEMPERATURA CRÍTICA

Indicadores tempo-temperatura podem ser definidos como dispositivos simples de baixo custo que expõem uma mudança facilmente mensurável, dependente do tempo-temperatura, que descreve um perfil cronológico da temperatura total ou parcial de um alimento. O princípio de funcionamento dos indicadores tempo-temperatura podem ser mecânicos, químicos, eletroquímicos, mudanças irreversíveis enzimáticas ou microbiológicas geralmente expressas como uma resposta visível, na forma de uma deformação, no desenvolvimento de cor ou movimento mecânico de cor (TAOUKIS, 2001).

Mais especificamente, os indicadores de temperatura crítica (ITC) demonstram como resposta alterações em função da exposição acima (ou abaixo)

de uma temperatura de referência. Ainda de acordo com Taoukis (2001), há o envolvimento de um elemento de tempo (normalmente curto), porém sem a intenção de mostrar a história de exposição acima da temperatura crítica. Eles indicam meramente o fato de que o produto foi exposto a uma temperatura indesejável por um tempo suficiente para provocar uma mudança fundamental na segurança ou na qualidade do produto.

### 3.3 ÓLEO DE AMENDOIM

O amendoim (*Arachis hypogaea*) pertence à família das leguminosas e provavelmente se originou na América do sul, inclusive no Brasil. Seu cultivo é conhecido pelos povos nativos pré-colombianos, (BOCKISCH, 1998). No Brasil o cultivo do amendoim se estabeleceu como cultivo comercial nos anos 50, devido ao teor oleaginoso e por possuir um azeite com aroma suave e muito atrativo para o uso alimentar. Atualmente o consumo do grão de amendoim está concentrado em confeitarias, amendoim torrado e aperitivos (SANDERS, 2002).

O azeite de amendoim contém ácidos graxos de cadeia longa. Esse óleo, possui resistência as altas temperaturas aplicadas no processamento dos alimentos. Apresenta elevado ponto de ebulição (229,9 °C), o que o torna interessante para aplicação em frituras. Seu ponto de fusão está próximo aos 3°C (BLOCK; BARRERA-ARELLANO, 2009).

### 3.4 BANHA DE PORCO

A banha de porco historicamente era utilizada para a conservação dos alimentos, antes do surgimento de sistemas refrigerados, esse material chegou a fazer parte de ciclos econômicos importantes, entretanto perdeu sua importância com o surgimento de técnicas refinadas de conservação de alimentos e com a comprovação dos malefícios causados a saúde (MOHAUPT; LUDKE; LÓPEZ, 1999).

De acordo com a legislação brasileira estabelecida pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), banha de porco é a designação

genérica para o produto obtido pela fusão de tecidos adiposos frescos de suínos, (BRASIL, 1952).A gordura animal normalmente apresenta um número elevado de ácidos graxos livres, esses ácidos graxos possuem propriedade que podem ser aproveitado com o intuito de melhorar a qualidade tecnológica de produtos, esse aproveitamento torna-se viável já que atualmente a banha suína é considerada um resíduo da cadeia frigorífica. Além disso, o uso de gorduras animais colabora para a redução de impactos ambientais, evitando o destino impróprio dos resíduos que não são processados e descartados corretamente. São produzidas anualmente 355 mil toneladas de graxa suína, proveniente de abatedouros e destinada principalmente à produção de ração animal (BARROS; JARDINE, 2014).

### 3.5 ÁCIDO ESTEÁRICO

O ácido graxo usualmente denominado ácido esteárico é saturado e sua constituição possui uma cadeia de 18 carbonos, seu nome oficial de acordo com as normas da IUPAC é ácido octadecanóico (BLOCK,2009 ).

Ácidos graxos, ácido esteárico e materiais parafínicos têm sido utilizados como materiais de mudança de fase (Phase Change Materials, PCM), que apresentam a propriedade de reter calor, (LIU; HANG; WANG, 2014). A adição de óleos à matrizes lipídicas causa a redução da temperatura de fusão das mesmas, (BUNJES, 2011). Dessa forma as misturas lipídicas tornam-se interessantes para modular a temperatura de fusão de indicadores tempo-temperatura.

Segundo estudos de Sari e Kaygusuz (2001), o ácido esteárico, é um material apropriado para empregar em situações aplicações em que existe variação de temperatura. Foi observado que os tempos de fusão e de solidificação não são alterados com o aumento da taxa da transferência de calor, seu ponto de fusão é 69 °C.

### 3.6 PLANEJAMENTO DE MISTURA

Planejamento estatístico envolvendo mistura é uma técnica pouco utilizada, quando se observa a quantidade de publicação científica que trata sobre o assunto. A grande maioria dos conteúdos técnicos e metodologias desenvolvidas na área de planejamento de misturas emergiu durante as últimas cinco décadas. A primeira vez que se observou trabalhos e publicações a respeito do assunto foi em 1953, no livro de Quenouilles, no contexto, o experimento foi utilizado para administração de doses conjuntas de hormônios em um ensaio com ratos. O artigo pioneiro que consolidou a aplicação em planejamento *simplex* foi publicado por Scheffé em 1958 (CORNELL, 2011).

Experimentos com mistura são utilizados para o desenvolvimento, otimização e melhoria de muitos produtos. O princípio de um experimento envolvendo mistura, consiste na mistura de dois ou mais ingredientes em proporções variáveis visando um produto final de interesse. As características e qualidade do produto final são registrados para cada mistura para observar se as alterações realizadas para cada amostra preparada, interferem na qualidade do produto, conforme a formulação proposta (MONTGOMERY; PACK, 2012).

Modelo de misturas de três componentes (ou misturas ternárias) podem ser obtidas através da ampliação do modelo para misturas binárias. Esse modelo é denominado linear e está representado na Eq. (1).

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 \quad \text{Eq.(1)}$$

Caso o modelo linear não seja satisfatório deve ser observado o modelo quadrático.

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad \text{Eq. (2)}$$

Entretanto, se existir efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes, e se esses efeitos forem importantes para descrever a resposta de determinadas misturas ternárias (os produtos no interior do triângulo), então o modelo quadrático pode não ser suficiente, desta forma se faz necessário acrescentar-lhe termos cúbicos (BARROS-NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + d_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) + d_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + d_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + b_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Eq. (3)

Onde:

$y$  = temperatura de fusão (°C);

$b_i$  são os efeitos lineares de cada componente;

$b_{ij}$  são os efeitos de interação binário;

$b_{ijk}$  é o efeito de interação ternária;

$d_{ijk}$  é o efeito das interações;

$X_i$  é a proporção do  $i$ -ésimo componente da mistura.

## 4. MATERIAL E MÉTODO

### 4.1. MATERIAL

Grãos de amendoim, utilizados para extração do óleo, e a banha de porco foram adquiridos em um mercado local de Campo Mourão em maio de 2014. Ácido esteárico (Sigma Aldrich) foi utilizado para compor as misturas lipídicas e o éter de petróleo (Vetec) foi utilizado como solvente de extração do óleo de amendoim.

### 4.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM

O óleo de amendoim foi obtido através de extração com éter de petróleo. Inicialmente o amendoim foi triturado em liquidificador doméstico. Em seguida pesou-se 50 g em um béquer. Pesou-se O éter de petróleo (150 g) misturando-o ao amendoim. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente. Após este período a mistura passou pelo processo de filtragem à vácuo, para eliminar a massa de amendoim. A eliminação do solvente que ficou misturada ao óleo foi realizada por rota-evaporação (-400 mmHg e 70°C). O óleo obtido foi armazenado sob refrigeração.

### 4.3. DELINEAMENTO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental do tipo *Simplex* foi obtido considerando a mistura ternária dos lipídeos: ácido esteárico, banha de porco e óleo de amendoim. A matriz experimental utilizada está representada na Tabela 1.

As misturas foram preparadas com massa total igual a 1 g mantendo-se a proporção indicada pelo planejamento. Os componentes foram pesados em um béquer e levados a uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A temperatura foi elevada até que a mistura pudesse se fundir e em seguida, homogeneizou a mistura. Por fim a temperatura foi reduzida para que se atingisse a solidificação do mistura.

Foram realizados 16 formulações, cada experimento foi feito em duplicata contabilizando um total de 34 experimentos, os pontos centrais também foram

obtidos em duplicata, essas repetições são necessárias para aumentar o grau de liberdade do experimento estudado, viabilizando maior número de testes estatísticos

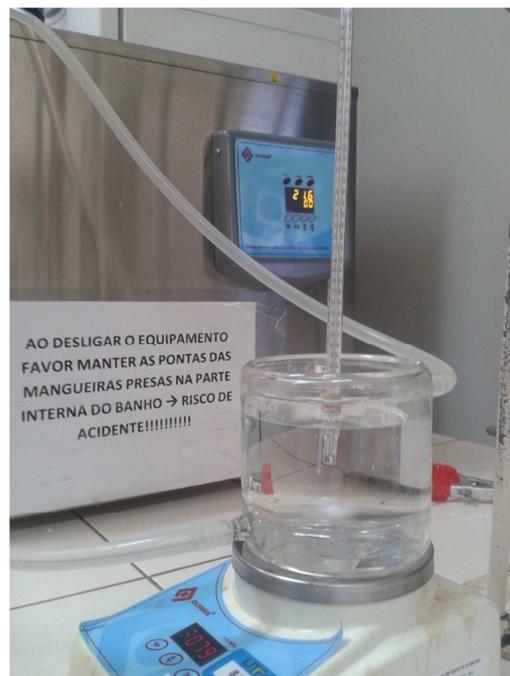
**Tabela 1.** Matriz experimental codificada do planejamento de mistura.

Corrida	Banha de porco	Ácido esteárico	Óleo de amendoim
1	1,000000	0,000000	0,000000
2	0,000000	1,000000	0,000000
3	0,000000	0,000000	1,000000
4	0,333333	0,666667	0,000000
5	0,333333	0,000000	0,666667
6	0,000000	0,333333	0,666667
7	0,666667	0,333333	0,000000
8	0,666667	0,000000	0,333333
9	0,000000	0,666667	0,333333
10	0,333333	0,333333	0,333333
11	0,666667	0,166667	0,166667
12	0,166667	0,666667	0,166667
13	0,166667	0,166667	0,666667
14	0,500000	0,500000	0,000000
15	0,500000	0,000000	0,500000
16	0,000000	0,500000	0,500000
17	1,000000	0,000000	0,000000
18	0,000000	1,000000	0,000000
19	0,000000	0,000000	1,000000
20	0,333333	0,666667	0,000000
21	0,333333	0,000000	0,666667
22	0,000000	0,333333	0,666667
23	0,666667	0,333333	0,000000
24	0,666667	0,000000	0,333333
25	0,000000	0,666667	0,333333
26	0,333333	0,333333	0,333333
27	0,666667	0,166667	0,166667
28	0,166667	0,666667	0,166667
29	0,166667	0,166667	0,666667
30	0,500000	0,500000	0,000000
31	0,500000	0,000000	0,500000
32	0,000000	0,500000	0,500000
33	0,333333	0,333333	0,333333
34	0,333333	0,333333	0,333333

#### 4.4. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

A determinação do ponto de fusão das misturas, bem como dos componentes puros, foi realizada de acordo com o método CC1-25 da *American Oil Chemists' Society* (1990) utilizando tubo capilar fechado. Para tanto um banho termostático foi acoplado a um reator encamisado de borosilicato. No interior do recipiente foi

adicionada água para que a transferência de calor para o tubo capilar (previamente preparado) contendo a mistura lipídica se dê de forma homogênea. O medidor utilizado para a determinação dos pontos de fusão foi um termômetro, que foi mantido suspenso (Figura 1). A temperatura foi elevada lentamente com o controle do banho termostático e o ponto de fusão da mistura foi determinado visualmente a partir do momento em que a mistura apresentasse mudança de fase no interior do capilar.



**Figura 1.** Determinação do ponto de fusão da mistura lipídica.

#### 4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para modelar o ponto de fusão foi determinado um modelo empírico de regressão múltipla, do tipo cúbico, representado pela Equação (2), onde:  $y$  = temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ );  $b_i$  são os efeitos lineares de cada componente;  $b_{ij}$  são os efeitos de interação binário;  $b_{ijk}$  é o efeito de interação ternária;  $X_i$  é a proporção do *iésimo* componente da mistura. Utilizou-se o software Statística 7.0, essa ferramenta permitiu a obtenção dos coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + d_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) + d_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + d_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + b_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Eq. (4)

## 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das misturas composta pelas proporções obtidas através do planejamento experimental, o ponto de fusão foi medido, e os resultados podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Tabela com as proporções de misturas e seus respectivos pontos de fusão.

Corrida	Ácido esteárico	Banha de porco	Óleo de Amendoim	Ponto de Fusão
1	1,000000	0,000000	0,000000	69,10
2	0,000000	1,000000	0,000000	40,60
3	0,000000	0,000000	1,000000	3,10
4	0,333333	0,666667	0,000000	62,10
5	0,333333	0,000000	0,666667	61,80
6	0,000000	0,333333	0,666667	8,50
7	0,666667	0,333333	0,000000	66,90
8	0,666667	0,000000	0,333333	66,10
9	0,000000	0,666667	0,333333	12,50
10	0,333333	0,333333	0,333333	61,80
11	0,666667	0,166667	0,166667	66,40
12	0,166667	0,666667	0,166667	56,40
13	0,166667	0,166667	0,666667	56,60
14	0,500000	0,500000	0,000000	64,50
15	0,500000	0,000000	0,500000	64,60
16	0,000000	0,500000	0,500000	5,30
17	1,000000	0,000000	0,000000	69,00
18	0,000000	1,000000	0,000000	40,90
19	0,000000	0,000000	1,000000	3,60
20	0,333333	0,666667	0,000000	62,40
21	0,333333	0,000000	0,666667	62,60
22	0,000000	0,333333	0,666667	7,90
23	0,666667	0,333333	0,000000	66,50
24	0,666667	0,000000	0,333333	66,20
25	0,000000	0,666667	0,333333	12,10
26	0,333333	0,333333	0,333333	61,90
27	0,666667	0,166667	0,166667	66,20
28	0,166667	0,666667	0,166667	56,10
29	0,166667	0,166667	0,666667	56,00
30	0,500000	0,500000	0,000000	64,30
31	0,500000	0,000000	0,500000	64,80
32	0,000000	0,500000	0,500000	4,90
33	0,333333	0,333333	0,333333	61,50
34	0,333333	0,333333	0,333333	61,30

Para a estimativa de um bom modelo é necessário realizar análise de regressão. Nessa análise estimam-se os parâmetros desconhecidos do modelo de regressão; e a verificação da adequação do modelo e a qualidade do ajuste obtido.

Se a verificação do modelo indicar que esse não é adequado, ele deve ser modificado e seus parâmetros devem ser re-estimados. Para esse experimento foram estudados os modelos: linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo (MONTGOMERY; PECK, 2012).

A estimação dos parâmetros do modelo foi realizada pelo método dos mínimos quadrados com teste de hipóteses, essa metodologia é simplificada através

de uma tabela de análise variância (ANOVA) com um nível de significância de 5%, as análises de variância para os modelos: linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo estão descritas nas tabelas 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

**Tabela 3.** ANOVA, para modelo linear.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	$F_{\text{Tabelado}}$	$F_{\text{calculado}}$
Regressão linear	12399,6400	2	6199,8200	3,31	27,0819
Resíduos	6912,9760	31	222,9992		
Total	19312,616	33			

**Tabela 4.** ANOVA, para modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	$F_{\text{Tabelado}}$	$F_{\text{calculado}}$
Regressão quadrática	4864,6400	3	1621,5330	2,95	22,1653
Resíduos	2048,3780	28	73,1563		
Total	6913,018	31			

**Tabela 5.** ANOVA, para modelo cúbico especial.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	$F_{\text{Tabelado}}$	$F_{\text{calculado}}$
Regressão cúbica especial	698,6200	1	698,6160	4,21	13,9748
Resíduos	1349,7610	27	49,9120		
Total	2048,381	28			

**Tabela 6.** ANOVA, para modelo cúbico completo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	$F_{\text{Tabelado}}$	$F_{\text{calculado}}$
Regressão cúbica completa	1006,1300	3	335,3780	3,01	23,4239
Resíduos	343,6270	24	14,3178		
Total	1349,7570	27			

Analisando as Tabelas 3, 4, 5 e 6 de análise de variância, observa-se que para todos os modelos de regressão, o  $F_{\text{calculado}}$  é maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , isso demonstra que todos os modelos apresentam-se estatisticamente significativos.

Ao analisar o modelo, deve-se observar o  $R^2_{\text{Ajustado}}$ , pois nessa análise, é possível observar se o modelo é apropriado considerando as variáveis significativas estudadas, nesse parâmetro quando uma variável não significativa é considerada, diminui o grau de ajuste do modelo, o que não ocorre com o  $R^2$ . A Tabela 7 apresenta o  $R^2$  e  $R^2_{\text{Ajustado}}$  para cada modelo (BARROS-NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

**Tabela 7.**  $R^2$  e  $R^2_{\text{Ajustado}}$  dos modelos

Modelo	$R^2$	$R^2_{\text{Ajustado}}$
Linear	0,642049	0,618955
Quadrático	0,893936	0,874996
Cúbico especial	0,930110	0,914579
Cúbico completo	0,982207	0,975535

Analisando o  $R^2_{\text{Ajustado}}$  dos modelos observa-se que o modelo cúbico completo apresenta o melhor resultado, então esse modelo de regressão é o que melhor representa o experimento estudado.

### 5.1 ANÁLISE DE FALTA DE AJUSTE

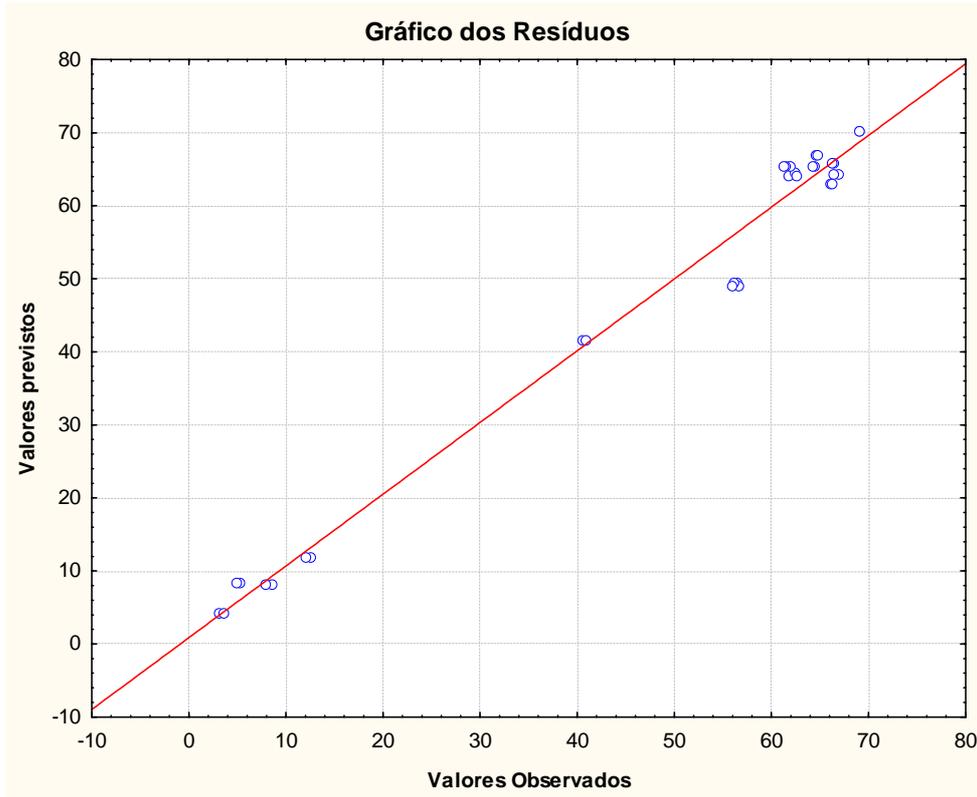
Como os dados experimentais foram coletados em duplicata, com repetições verdadeiras, o experimento possui a quantidade de graus de liberdade necessário para a obtenção da análise de falta de ajuste do modelo escolhido.

**Tabela 8.** Análise de falta de ajuste para o modelo cúbico completo.

Ajuste global do modelo					
Dados	SS	GL	MS	F	P
<b>Modelo</b>	18968,99	9	2107,6667	147,2061	$< 10^{-5}$
<b>Erro Total</b>	343,63	24	14,3180		
<b>Falta de ajuste</b>	342,15	6	57,0250	694,7196	$< 10^{-5}$
<b>Erro Puro</b>	1,48	18	0.0820		
<b>Total ajustado</b>	19312,62	33	585,2310		

Analisado a Tabela 8, observa-se que modelo escolhido apresenta falta de ajuste significativa, pois de acordo com a análise de falta de ajuste para o modelo cúbico completo, o  $p < 0.05$  e o teste F apresenta significância estatística, o  $F_{\text{calculado}}$  é maior que o  $F_{\text{Tabelado}}$ , para essa análise, os resultados são estatisticamente significativos, esse fator demonstra que os desvios experimentais, aqueles apresentados durante o desenvolvimento de experimento, podem comprometer a confiabilidade da análise e predição de um modelo representativo. Portanto a metodologia escolhida não é a mais adequada para o trabalho proposto.

O gráfico de resíduos exposto na Figura 2 representa o significado da falta de ajuste.



**Figura 2.** Gráfico dos Resíduos

No gráfico exposto pela Figura 2, os pontos não apresentam-se distribuídos de forma homogênea ao longo da reta, portanto o resíduo demonstra tendência a se agrupar, fazendo com que não exista um comportamento aleatório dos mesmos.

A falta de ajuste pode aparecer quando existe um desenvolvimento de uma metodologia insatisfatória, comprometendo a forma como os dados foram obtidos. No caso estudado, possui ligação com a metodologia escolhida para a determinação da variável ponto de fusão e com o comportamento físico-químico dos compostos escolhidos para o preparo da mistura. As gorduras são misturas complexas de diversos tipos de cadeia de moléculas, cada uma dessas cadeias apresentam ponto de fusão diferentes e portanto podem fundir-se dentro de um amplo intervalo de temperatura, e não apenas em uma temperatura definida (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008).

## 5.2 PREDIÇÃO DE UM MODELO

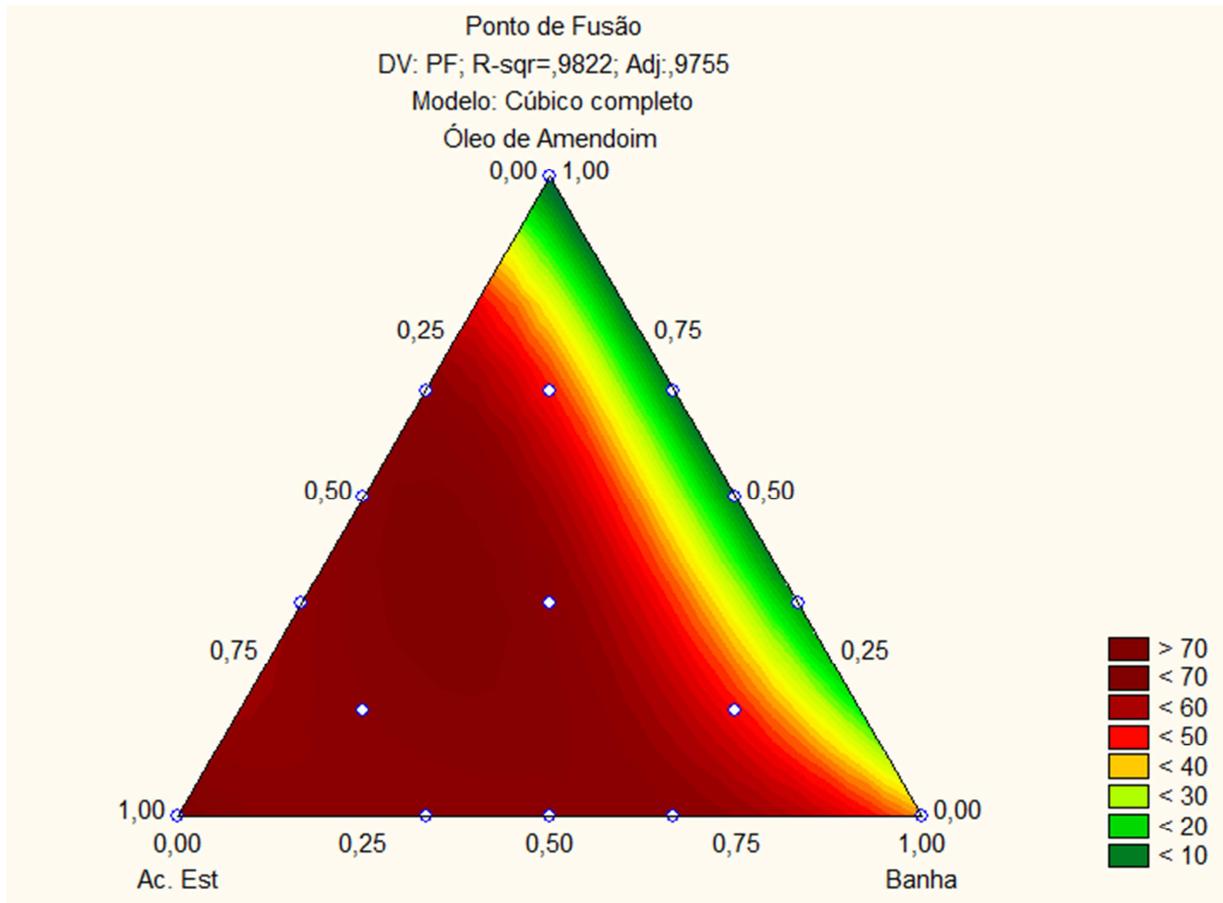
Através das análises realizadas foi possível prever um modelo para representar o perfil de ponto de fusão das misturas estudadas. Esse modelo pode ser observado através da Eq. (5)

$$\begin{aligned}
 y = & 2,6617 + 70,1297 \cdot X_1 + 41,5181 \cdot X_2 + 4,1562 \cdot X_3 - 69,6028 \cdot X_1 \cdot X_2 \\
 & + 343,0798 \cdot X_1 \cdot X_3 - 304,4226 \cdot X_2 \cdot X_3 - 65,8865 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) \\
 & - 155,8329 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 58,8959 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) \\
 & + 8921,1724 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3
 \end{aligned}$$

Eq. (5)

## 5.3 RESPOSTA DE MISTURA

Para a obtenção da mistura com o perfil de ponto de fusão esperado para a aplicação em sensores de tempo-temperatura de produtos refrigerados é esperado que essa mistura apresente ponto de 10 °C, pois segundo Silva (2007), nessa temperatura produtos resfriados podem apresentar deterioração das propriedades sensoriais e desenvolvimento de microrganismos patogênicos. A mistura com a temperatura de fusão esperada pode ser extraído da Figura 3.



**Figura 3.** Diagrama da mistura para o modelo cúbico completo

De acordo com a Figura 3 as misturas que apresentam perfil de fusão em  $10^{\circ}\text{C}$  são aquelas que apresentam maiores proporções de óleo de amendoim e banha de porco em detrimento do ácido esteárico. Observa-se ainda que a utilização de pequenas quantidades de ácido esteárico, elevam consideravelmente o ponto de fusão das misturas.

Óleos e gorduras naturais são misturas altamente complexas contendo um grande número de ácidos graxos diferentes. Esses ácidos graxo apresentam características distintas, fazendo com que as propriedades desses materiais se apresentem de forma complexa. A composição de ácidos graxos presente na banha suína é muito ampla porque a composição de lipídios é variável, depende das espécies animais e vegetais envolvidas, bem como a dieta ou fatores climáticos. A banha de porco do animal que foi alimentado com dieta de milho é mais saturada do

que a banha de porco no qual o animal foi alimentado com dieta de canola ou girassol (MOHAUPT; LUDKE; LÓPEZ, 1999).

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho elaborado foi possível observar que o desenvolvimento de um sensor de tempo-temperatura a partir de um mecanismo simplificado de funcionamento e fabricação é relevante, pois a ramo alimentício de produtos congelados e resfriados ainda é carente em técnica para o controle da temperatura de descongelamento dos produtos. A técnica apresentada nesse trabalho é robusta entretanto apresentou baixo ajuste dos dados experimentais, esse resultado pode estar relacionado a complexidade da composição das amostras estudadas.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para o aperfeiçoamento do trabalho desenvolvido podem ser sugeridas algumas considerações:

- Padronização da composição das matérias-primas;
- Uso de Calorimetria diferencial exploratória (DSC) para caracterização das temperaturas de fusão;
- Aplicação de sistemas de otimização para a validação do modelo.

## **8. REFERÊNCIAS**

BAPTISTA, Paulo; GASPAR, Pedro Dinis; OLIVEIRA, João. **Higiene e segurança no transporte de produtos limitantes**. Editora Forvisão - Consultoria em Formação Integrada, S.A. 3 ed. ,Largo Navarros de Andrade, n.1, p. 4800-160, 2006.

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agência EMBRAPA de informação Tecnológica. **Gordura Animal**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

BARROS-NETO, Benicio de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos**. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ed. Porto Alegre, RS: Bookman, p.413, 2010

BLOCK; BARRERA-ARELLANO, 2009. Temas **Selectos en aceites y grasas**. São Paulo, SP: E. Blucher, 475 p. 2009.

BOCKISCH, M. **Vegetable fats and oils**. In: **Fats an oils handbooks**. Champaign, IL.:AOCS Press, p. 174-344, 1998.

BORZANI, Walter. **Biotecnologia industrial**. São Paulo, SP: E. Blücher,. 4 ed., v. 1, 2001.

BRASIL. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. RIISPOA – **Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal**. Ministério da Agricultura, Brasília, DF, p.109-110, 1952. Disponível em:<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAt oPDFetipo=DECenuneroAto=00030691eseqAto=000evalorAno=1952eorgao=Nleco dTipo=edesItem=edesItemFim=>>>. Acesso em: 12 nov. 2014.

BUNJES, Heike. **Structural properties of solid lipid based colloidal drug delivery systems**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 16, n. 5, p. 405–411, 2011.

CALDER, P. C. **Fatty acids and inflammation: The cutting edge between food and pharma.** Institute of Human Nutrition, Faculty of Medi European Journal of Pharmacology, v.668, p.50–58, 2011.

CHAMBERLIN, K. D. et al.. **A comparison of methods used to determine the oleic/linoleic acid ratio in cultivated peanut (*Arachis hypogaea* L.).** Agricultural Sciences, v.5, n.3, p.227-237, 2014.

CORNELL, John A. **A primer on experiments with mixtures.** Wiley series in probability and statistics. 6 ed., New Jersey, EUA: Wiley, p.351, 2011.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema.** 4 ed., Porto Alegre: ARTMED, 2008.

DAVE, D.; GHALY, A.E. **Meat Spoilage Mechanisms and Preservation Techniques: A Critical Review.** American Journal of Agricultural and Biological Sciences, p. 486-510, 2011.

KIM, M. et al..**Virtual Simulation of Temperature Distribution throughout Beef Packages with Time-temperature Indicator (TTI) Labels.** J. Food Sci. An. v. 33, n.1, p. 31-38, 2013.

LIU Chen-zhen; HANG Guo-qing; WANG Zi-yuan. **Preparation of Expanded Graphite/Paraffin Composite Materials and Their Heat Dissipation Characteristics in Power Battery Thermal Management System** .Advances in N&R Energy, v. 2, n.3, p. 233-238, 2014.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; PECK,G. **Introduction to Linear Regression Analysis.**5 ed.jhonwiley& Sons, Inc., New york, 2012.

MOHAUPT, M.C de; LUDKE, M.; LÓPEZ, J. **Colesterol e composição dos ácidos graxos nas dietas para humanos na carcaça suína.**Ciência Rural, Santa Maria, v. 29, n. 1, p.181-187, 1999.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** 5 ed., Porto Alegre: ARTMED, 2011.

O'BRIEN, Richard D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed.: CRC Press, United States of America,. xviii, p. 744, 2009.

PEREIRA, Daniela. **Importância da Cadeia de Frio na Segurança Alimentar de Produtos Congelados e Refrigerados**. 2011. Escola Superior Agrária de Coimbra. Mestrado Engenharia Alimentar. Disponível em: <[http://www.esac.pt/noronha/MEAL\\_Seg\\_Alimentem/10\\_11/Trabalho%20Daniela\\_Exame.pdf](http://www.esac.pt/noronha/MEAL_Seg_Alimentem/10_11/Trabalho%20Daniela_Exame.pdf)>. Acesso em: 15 de jun. 2014.

PEREIRA, V.; DORIA, E.; JUNIOR, B.; SILVEIRA, V.; FILHO, L. **Avaliação da temperatura em câmaras frigoríficas de transporte urbano de alimentos refrigerados e congelados**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.30, n.1, p. 158-165, 2010.

PEREIRA, Wesley de Assis. **Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio**. Mestrado em Ciências Agrárias, Centro de Ciências Humanas e Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

SANDERS, T.H. Groundnut oil. In: GUSTOME, FD. **Vegetable oils in food technology- coposition, proprieties and uses**. London: Blackwell Publishing: CRC Press. p. 231-243, 2002.

SARI, Ahmet; KAYGUSUZ, Kamil. **Thermal energy storage system using stearic acid as a phase change material**. Solar Energy , v. 71, n. 6, p. 365–376, 2001.

SHIMONI, E. ; ANDERSON, E.M.; LABUZA, T.P. **Reliability of Time Temperature Indicators Under Temperature**.JFS: Food Engineering and Physical Properties, v. 66, n. 9, 2006.

SILVA, J.P L. Agência EMBRAPA de informação. **Microbiologia**. Disponível em :<[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia\\_de\\_alimentos/arvore/CONT000fid3s5b702wyiv80z4s473eq236p2.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000fid3s5b702wyiv80z4s473eq236p2.html)>. Acesso em : 03 out. 2014.

SILVA, Roberta Claro da; GIOELLI, Luiz Antonio. **Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja**. Revista Brasileira de

Ciências Farmacêuticas." Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences". v. 42, n. 2, 2006.

SPANEMBERG, Flavio Edney Macuglia. **Planejamento de experimentos com mistura no estudo de vida útil de balas duras**. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção:"Maturidade e desafios da Engenharia de Produção: competitividade das empresas, condições de trabalho, meio ambiente". São Carlos, 2010.

TAOUKIS, P.S. **Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation**. Food process modeling. CRC Press, Washington, DC, p. 402-432,2001.

VANDERROOST, M. et al.. **Intelligent food packaging: The next generation**. Trends in Food Science & Technology v. 39, p.47-62, 2014.

WANIHSUKSOMBAT, C.; HONGTRAKUL, V. SUPPAKUL, P. **Development and characterization of a prototype of a lactic acid-based time-temperature indicator for monitoring food product quality**. Journal of Food Engineering v.100, p.427-434, 2010.

YAN, S. et al.. **Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator**. Food Control, v. 19, p. 315-319, 2008.