



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **A importância do uso de indicadores tempo-temperatura (TTI) na indústria de alimentos e a sua aplicabilidade para o monitoramento da qualidade**

*Autor: Fabiano Trifilio Schujmann Zanella*

*Orientadoras: Isabel Cristina Tessaro*

*Cláudia Leites Luchese*

Porto Alegre, dezembro de 2021.

Autor: Fabiano Trifilio Schujmann Zanella

# A importância do uso de indicadores tempo-temperatura (TTI) na indústria de alimentos e a sua aplicabilidade para o monitoramento da qualidade

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química*

*Orientadoras: Isabel Cristina Tessaro*

*Cláudia Leites Luchese*

Banca Examinadora:

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Jordana Corralo Spada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Patrícia Benelli, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

## AGRADECIMENTOS

Inúmeras são as pessoas que têm consigo, uma parcela de responsabilidade sobre desse trabalho, tamanha é a importância de cada uma delas ao longo dessa trajetória. Espero conseguir expressar em palavras todo o meu agradecimento a vocês.

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Isabel e Cláudia, por terem compartilhado tanto conhecimento, dedicado tanto esforço e, também, por todo o apoio emocional ao longo desse processo, fez muita diferença. Obrigado pela confiança.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que fazem parte da minha família, àqueles que entendem qual o significado que essa palavra possui para mim e que sempre estiveram ao meu lado durante todas as etapas desse processo. Obrigado pelo carinho.

Gostaria de agradecer aos amigos que fiz na Engenharia Química, àqueles com os quais eu pude partilhar de todas as conquistas ao longo a graduação, com os quais pude dividir todas as alegrias, dores, frustrações e dificuldades encontradas ao longo do curso. Obrigado pela companhia.

Gostaria de agradecer aos amigos que ainda que não tenham dividido aulas, sempre se fizeram presentes em todos os momentos, que me apoiaram e me ajudaram mesmo nos momentos que eu achava que não precisava. Eu sei que vocês sabem quem são e qual a importância que cada um de vocês têm para mim. Obrigado pelo apoio.

Ainda, eu gostaria de agradecer a minha mãe, Daniele, porque eu tenho a certeza de que se não fosse por todo o esforço dela, ao longo de toda a minha vida, eu não teria chegado até aqui. A única palavra com a qual eu consigo te definir é: incansável. Apenas nós sabemos todos os obstáculos pelos quais tivemos que passar, todos os desafios que tivemos que vencer e só nós temos a dimensão da luta que travamos para chegar até aqui. Toda a tua força não apenas permitiu com que eu chegasse até aqui, como também foi minha fonte de inspiração ao longo de todo esse caminho. Obrigado por ter permitido com que eu aprendesse não só com os teus acertos, mas também com os teus erros. Obrigado por todas as vezes que disse que acreditava em mim, ainda que eu não conseguisse acreditar. Olha só, não é que a gente conseguiu?

## RESUMO

A cadeia de frio possui uma grande importância para as relações de consumo de alimentos da sociedade e, o transporte logístico de produtos refrigerados vem ganhando cada vez mais espaço em virtude da mudança dos hábitos dos consumidores. Entretanto, é bastante comum a ocorrência de falhas no suprimento de energia ao longo da cadeia, ocasionando perdas de alimentos ou, até mesmo, a destinação de alimentos impróprios para consumo, podendo incorrer em intoxicações alimentares. Como uma das possibilidades para melhorar o controle do processo e, também, para atuar como fonte de informação para o cliente final, o uso de indicadores tempo-temperatura (TTI) para o monitoramento da qualidade de alimentos vem sendo estudado. Este estudo objetivou reunir e analisar publicações científicas referentes à aplicabilidade de protótipos de TTI, a fim de identificar similaridades e tendências metodológicas, além de identificar os principais obstáculos encontrados nas linhas de pesquisa e desenvolvimento que impedem a popularização do uso de TTIs na indústria de alimentos. Para tal, foram selecionados artigos contendo testes de aplicação em diferentes tipos de alimentos a fim de expandir a abrangência sobre essa área de pesquisa e desenvolvimento de materiais. Esses estudos foram separados em grupos de acordo com similaridades bioquímicas ou funcionais e foram realizadas comparações entre os resultados obtidos considerando análises gerais e grupais. Como resultados dessas análises, foi possível observar que embora muitos estudos tenham encontrado compatibilidade de resposta entre a energia de ativação de diversos pares de alimento e TTI, apresentando, portanto, protótipos aplicáveis, a comunicação visual para o consumidor ainda é um grande desafio a ser solucionado. Além disso, foi evidenciada uma grande diferença nas metodologias empregadas pelos autores acerca das reações de deterioração do alimento que devem ser selecionadas para representar fidedignamente a qualidade dos alimentos nas análises, mesmo considerando a análise de alimentos iguais, da mesma classe ou similares.

**Palavras-chave:** indicador tempo-temperatura, embalagens inteligentes, mecanismo de resposta, modelagem cinética.

## ABSTRACT

Cold chain has a great importance for the society's food consumption relations as we know it, and the logistics transport in low temperatures has been gaining even more space due to changes on consumer habits. However, it is quite common the occurrence of failures in the energy supply along the cold chain management, causing food losses or even the destination of spoiled food to the consumer public, which can result in food poisoning. As one of the possibilities for improving process control, and also to serve as a source of information for the final customer, the use of time-temperature indicators (TTI) for monitoring food quality has been studied. The objective of this study is to gather scientific publications that analyzed the applicability of TTI prototypes in order to identify similarities and methodological trends, as well as to verify which are the main obstacles found in the groups of research and development that drive TTIs apart from a greater popularization by the food industry. For this purpose, articles containing studies on different types of foods were selected in order to compose an overview of the research area. These studies were separated into groups according to biochemical or functional similarities and comparisons were made between the results obtained in articles, considering general and group analysis. As results, it was possible to observe that although many studies have found mathematical compatibility for several pairs of food and TTI, therefore presenting applicable prototypes, visual communication to the consumer is still a major gap to be solved. Also, there was a large methodological difference among the articles in what concerns food spoilage reactions should be selected to represent overall food quality in the analyses, even when analyzing foods of the same class.

**Keywords:** *time-temperature indicator, intelligent packages, response mechanism, kinetic modelling*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Indicador Tempo-Temperatura do tipo CTTI (Integrador Tempo-Temperatura Crítico) disponível comercialmente, conhecido como MonitorMark™ (3M Co., Saint Paul, Minnesota, EUA). Fonte: 3M™ ..... 9
- Figura 2:** Representação do impacto cumulativo da exposição à temperatura demonstrado por alteração colorimétrica do TTI disponível no mercado como CheckPoint™ (VITSAB, Malmö, Suécia), indicando condições próprias para o consumo. Fonte: VITSAB™ ..... 11
- Figura 3:** Representação visual do indicador tempo-temperatura CheckPoint™ em coloração alaranjada ou avermelhada, indicando que o alimento está em condições impróprias para o consumo. Fonte: VITSAB™ ..... 11
- Figura 4:** Indicador tempo-temperatura TT Sensor Plus™ do tipo RFID (Radio-Frequency IDentification, ou identificação por radiofrequência), desenvolvido comercialmente pela empresa *Avery Dennison* e utilizado para o transporte de cargas de alto valor agregado (tais como frutos do mar), ou ainda para o controle de lotes inteiros de carga, que por possuírem um volume elevado, justificam o custo elevado da utilização deste tipo de TTI. (*Avery Dennison*, Glendale, Califórnia, EUA). Fonte: *Avery Dennison* ..... 14
- Figura 5:** Protótipo de indicador tempo-temperatura enzimático, cujo princípio de funcionamento está na ação da enzima amilase sobre o complexo formado pela reação do iodo com o amido (representado em azul escuro). Em (A) os indicadores foram submetidos à temperatura de armazenagem de 4 °C e em (B), de 25 °C. No eixo vertical estão representadas diferentes concentrações iniciais da enzima e no eixo horizontal os diferentes períodos que foram analisados para cada amostra, com tempos em dias e horas para (A) e (B) respectivamente. Adaptado de Brizio e Prentice (2015). ..... 18

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Seleção de Indicadores Tempo-Temperatura (TTI) disponíveis comercialmente....	12
<b>Tabela 2.</b> Classificação dos Indicadores Tempo-Temperatura (TTIs) comerciais de acordo com o mecanismo de funcionamento e o histórico de resposta fornecido. ....	13
<b>Tabela 3.</b> Número de resultados encontrados nas pesquisas realizadas entre os dias 20 de junho e 17 de agosto de 2021, de acordo com os termos buscados, na plataforma de publicações científicas <i>Science Direct</i> e no banco de dados <i>Scopus</i> . ....	20
<b>Tabela 4.</b> Publicações selecionadas que envolvem a aplicabilidade e performance de Indicadores Tempo-Temperatura para análise da degradação de alimentos selecionados, divididas em grupos (A, B, C e D).....	23
<b>Tabela 5.</b> Descrição dos modelos de indicadores avaliados, com classificação de acordo com o mecanismo de ação e do índice característico de qualidade selecionado para os alimentos testados pelos autores dos artigos.....	24
<b>Tabela 6.</b> Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo A (leite), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.....	25
<b>Tabela 7.</b> Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo B (peito de frango, tubarão azul, lula e carne bovina picada), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.....	28
<b>Tabela 8.</b> Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo C (abacaxi, romã, jaca e kiwi), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.....	31
<b>Tabela 9.</b> Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo B ( <i>muffins</i> e suco de grama de trigo), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.....	33

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica e Fundamentação Teórica	3
2.1	Cadeia Frigorífica: logística, controle de temperatura e importância para a conservação de alimentos	3
2.2	Embalagem	4
2.2.1	Embalagens Ativas e Inteligentes	5
2.3	Tempo de Vida de Prateleira	6
2.4	Indicadores Tempo-Temperatura (TTI)	8
2.5	Energia de Ativação e Modelagem Cinética	14
2.5.1	Uso de TTI's para indicação de tempo de vida de prateleira para o público consumidor	16
2.6	Considerações Finais	19
3	Materiais e Métodos	20
3.1	Coleta de Dados	20
4	Resultados e Discussão	22
4.1	Artigos selecionados	22
4.2	Grupo A: Leite	24
4.3	Grupo B: Proteína de origem animal	27
4.4	Grupo C: Frutas	30
4.5	Grupo D: Alimentos próprios para consumo	33
4.6	Considerações finais sobre a análise dos estudos selecionados	35
5	Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	37
	REFERÊNCIAS	38

## **1 Introdução**

A cadeia de frio refere-se a uma etapa processo produtivo, que engloba o armazenamento e transporte de produtos refrigerados ou congelados, sendo extremamente importante para preservar as propriedades iniciais dos produtos. Considerando a mudança nos hábitos de consumo da sociedade, o papel da cadeia de frio continua ganhando importância, visto que o seu principal objetivo é garantir a integridade e a qualidade dos produtos, além de promover um aumento do tempo de vida prateleira de itens como fármacos, sangue, flores, frutas, vegetais, frutos do mar, carne processada, produtos lácteos e até mesmo as vacinas que vêm sendo utilizadas para o combate a pandemia de Covid-19, tão comentadas atualmente.

Ao observarmos de forma isolada a cadeia de frio na indústria de alimentos, é possível entender sua relevância para a garantia de padrões de segurança e qualidade de consumo, já que, no mundo, aproximadamente 600 milhões de pessoas por ano são acometidas por DTHA (doença de transmissão hídrica e alimentar) e cerca de 420 mil delas vêm a óbito em virtude do consumo de alimentos contaminados (OMS, 2015). Como agravante dessa situação, pode-se somar o fato de que as práticas de controle previstas na legislação atualmente utilizadas possuem limitações, visto que a data de validade dos produtos nem sempre reproduz de maneira autêntica as variações reais de temperatura que ocorrem ao longo da cadeia de frio.

Levando em consideração os elementos supracitados, percebe-se a real necessidade de um controle ainda mais rígido de manutenção da segurança e da qualidade dos produtos ao longo da cadeia de frio, e os indicadores tempo-temperatura (TTI) podem ser considerados dispositivos promissores quando aliados a esse processo, visto que objetivam a transmissão de informações acerca do histórico de temperatura.

Os TTIs são rótulos inteligentes que possuem a capacidade de apresentar uma resposta visual facilmente mensurável decorrente de mudanças dependentes do binômio tempo-temperatura de maneira a descrever o histórico de temperatura do produto.

Enquanto para produtos de alto valor agregado existe um maior interesse na utilização de indicadores tempo-temperatura (TTI) para o controle da exposição à temperatura ao longo de toda a cadeia, para o uso em produtos alimentícios, o seu potencial ainda é pouco explorado. Entre as principais razões que podem ser elencadas para a ocorrência desse fenômeno, são passíveis de destaque o custo, a confiança, a aplicabilidade dos sistemas para

representar a qualidade do alimento e a usabilidade pelo consumidor, isto é, uma demonstração de clareza na transmissão da resposta que permita a correta interpretação da informação.

Um maior volume de pesquisas na área para o avanço no desenvolvimento de novas tecnologias e componentes é fundamental para melhorar a eficiência e a confiabilidade dos indicadores tempo-temperatura. Essa exigência deve-se especialmente à necessidade de viabilizar o fornecimento de informações seguras para o consumidor acerca das condições de consumo dos alimentos, indicando quando os requisitos mínimos de qualidade e segurança para consumo não estão mais sendo cumpridos.

Sendo assim, este trabalho objetivou reunir estudos específicos realizados na área de desenvolvimento de indicadores tempo-temperatura, de modo a compreender, com maior nível de detalhamento, os atuais desafios enfrentados na área de desenvolvimento de TTIs, bem como sugerir iniciativas que permitam uma maior aceleração da utilização desses indicadores na indústria.

Para determinação da aplicabilidade dos indicadores, foram conduzidas análises qualitativas das principais metodologias de monitoramento da qualidade empregadas nos estudos selecionados. Tais análises levaram em conta diferentes grupos de alimentos de maneira a examinar possíveis pontos de confluência nos avanços alcançados e nos desafios enfrentados pelos pesquisadores.

## **2 Revisão Bibliográfica e Fundamentação Teórica**

Neste capítulo, estão reunidos fundamentos, informações e conceitos necessários para o estabelecimento de conhecimento teórico embasado na literatura disponível com o objetivo de justificar e contextualizar o trabalho realizado. Tal exposição será realizada por meio da abordagem de temas como a cadeia de transporte refrigerado, embalagens para alimentos, embalagens ativas e inteligentes, indicadores tempo-temperatura, energia de ativação e modelagem matemática para a aplicação de TTIs.

### **2.1 Cadeia Frigorífica: logística, controle de temperatura e importância para a conservação de alimentos**

O transporte de alimentos em veículos refrigerados, tanto urbano como interurbano, constitui um ponto crítico quando a ocorrência de reações de depreciação da qualidade de produtos perecíveis ao longo de toda a cadeia logística é passível de ocorrer (HEIDMANN, 2013). Tendo em vista as variações de temperatura decorrentes das operações de carregamento e descarga, ou mesmo as interrupções no fornecimento de energia que podem acontecer durante o processo de transporte, a qualidade de alimentos refrigerados e congelados sofre um impacto direto da maneira como foi conduzido o processo de transporte.

A quantidade de alimentos que é descartada pode representar um terço do total, principalmente em virtude das condições inadequadas de conservação ao longo de todas as etapas de distribuição (FAO, 2011).

Quando observados os dados da América Latina acerca das perdas de alimentos na cadeia de distribuição, a representatividade pode chegar a até 50% das perdas totais de acordo com o alimento (FAO, 2011).

Apesar de ser indesejado, não é incomum que, ao longo da cadeia frigorífica, ocorram interrupções do fornecimento de energia para o sistema de refrigeração. No estudo de White (2007) foram analisadas as principais características de monitoramento do transporte de alimentos perecíveis na cadeia frigorífica. Os resultados demonstraram que aumentos de temperatura média acima da especificação requerida ocorrem em 30% das viagens entre o produtor e o centro de distribuição e, também, em 15% das viagens entre os centros de distribuição e as principais unidades varejistas de comercialização. Portanto, é possível inferir que aproximadamente 40% das viagens de transporte de alimentos perecíveis transcorrem com desvios de temperatura além das condições ideais de armazenamento.

O setor de logística no Brasil possui como principal característica o uso intensivo do modal rodoviário. Em 2020, o transporte por meio de caminhões respondeu por cerca de 60,5% da carga transportada no país, segundo dados do Instituto de Logística e *Supply Chain* (ILOS, 2021). Considerando o transporte de alimentos, é possível observar que essa participação é ainda mais elevada, visto que as principais cargas transportadas pelos modais ferroviário e hidroviário são compostas por grãos ou minérios. De acordo com estudo divulgado pela Associação Nacional dos Transportadores Ferroviários (ANTF), em 2021, o minério de ferro respondeu por mais de 70% do uso do modal ferroviário no Brasil.

Ademais, o setor de transporte rodoviário no Brasil é altamente pulverizado e aproximadamente 40% da frota de caminhões é conduzida por motoristas autônomos (ILOS, 2021), contando, inclusive, com um número maior de veículos do que de condutores. Essa característica descentralizada adiciona complexidade à questão logística no país, uma vez que os serviços prestados por trabalhadores autônomos carecem de padronização e controles de qualidade apropriados, questões essenciais para o transporte adequado de alimentos perecíveis.

## 2.2 Embalagem

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da norma brasileira ABNT NBR 9198 de dezembro de 1985, define o termo embalagem como sendo um elemento ou conjunto de elementos destinados a envolver, conter e proteger produtos durante sua movimentação, transporte, armazenagem, comercialização e consumo. No caso de embalagens para produtos alimentícios, tem-se uma definição específica da Agência nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que por meio da Resolução de Diretoria Colegiada (RDC 91 de maio de 2001) estabeleceu que a embalagem para alimento é o artigo que está em contato direto com produtos alimentícios, destinada a contê-los, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agente externos, alterações e contaminações, assim como de adulterações.

As embalagens para alimentos podem ser classificadas de acordo com o seu funcionamento em quatro categorias distintas: tradicionais, ativas, inteligentes e embalagens ativas e inteligentes (mais conhecidas como *smart*) (AKELAH, 2013).

Robertson (2013) traz quatro funções principais para as embalagens tradicionais para alimentos, sendo elas contenção, proteção, conveniência e comunicação. Pelo histórico de desenvolvimento de tecnologia de embalagens, as duas primeiras características podem ser consideradas funções intrínsecas ou primitivas, já que esse foi o principal propósito para o desenvolvimento das primeiras embalagens comerciais. As duas últimas funções foram sendo constituídas ao longo do tempo por questões de necessidade, especialmente em virtude da criação de novos hábitos de consumo.

No passado as expectativas sobre as embalagens eram as de possibilitar ou facilitar o transporte e proteger o alimento das características do ambiente, tais como umidade, luz, gases, processos oxidativos e choques mecânicos. No entanto, com a mudança no perfil dos consumidores são esperadas alterações das características iniciais, de forma a refletir as novas necessidades do público-alvo. A conveniência resume essas novas funcionalidades que atualmente são expectativas sobre o setor de embalagens, função que vai desde adaptações mais simples como bicos dosadores e encaixes para armazenamento até aplicações mais específicas como o uso de embalagens que possibilitam o aquecimento uniforme ou que mantenham a temperatura no caso de alimentos congelados (ROBERTSON, 2013).

Por fim, a capacidade de comunicação é o que permite à embalagem transmitir para o consumidor todos os dados que ela carrega, como as informações nutricionais, a composição do produto, a data de validade, fornecendo um maior nível conhecimento acerca do produto.

### *2.2.1 Embalagens Ativas e Inteligentes*

Segundo Wilson (2007) é de entendimento comum que a definição de embalagens ativas passa necessariamente por uma embalagem que, ao apresentar circunstâncias insuficientes do ponto de vista fisiológico ou do meio, responde de modo a melhorar as condições às quais o produto está submetido. Isto é, alterando as propriedades originais do alimento – seja pela adição, seja pela remoção de componentes –, as embalagens ativas são capazes de prolongar o tempo de vida de prateleira do produto e garantir o consumo seguro do alimento.

Por outro lado, as embalagens inteligentes são definidas como aquelas que possuem características que permitem analisar as condições as quais o alimento está sendo submetido e comunicá-las a outrem, seja para o próprio consumidor, seja para um dispositivo. Destaca-se, porém, que as embalagens inteligentes não são capazes de alterar o meio e, portanto,

qualquer necessidade de ação sobre o produto é de responsabilidade do dispositivo ou do ser humano para o qual a informação foi transmitida (WILSON, 2007).

Sendo assim, as embalagens ativas e inteligentes são as que reúnem as duas funcionalidades descritas, possibilitando não apenas a transmissão de informação acerca da qualidade do produto em tempo real, como também uma ação direta sobre os agentes causadores da deterioração do produto, sempre levando em conta as limitações impostas pela arquitetura da embalagem em questão (WILSON, 2007).

### **2.3 Tempo de Vida de Prateleira**

Não existe apenas uma definição genérica aceita na literatura para o termo vida de prateleira e alguns autores apresentam visões complementares sobre o assunto. Para Hine (1987), por exemplo, o tempo de vida de prateleira pode ser definido como sendo “o período de duração entre o empacotamento de um produto e o consumo do mesmo, para o qual a qualidade do produto permanece aceitável para o consumidor”. Labuza e Taoukis (1990) estabeleceram o mesmo termo como sendo o período durante o qual o alimento “manterá um nível aceitável de qualidade de consumo do ponto de vista sensorial e de segurança alimentar”.

No Brasil, a definição da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) envolve o conceito de prazo de validade, com a seguinte definição: “o prazo de validade é o intervalo de tempo no qual o alimento permanece seguro e adequado para consumo, desde que armazenado de acordo com as condições estabelecidas pelo fabricante” (ANVISA, 2018).

Ademais, se faz necessário considerar o fato de que o consumidor segue constantemente aumentando as suas exigências para a manutenção da qualidade dos produtos durante o período entre a aquisição e o consumo. Tendo em vista essa nova necessidade, Kilcast e Subramaniam (2000) estabeleceram que o tempo de prateleira – e, por consequência, a sua indicação nas embalagens – não poderia contemplar apenas questões de segurança do produto, mas também deveria levar em consideração todas as mudanças sensoriais indesejadas que pudessem provocar desvios nas características originais esperadas pelo consumidor.

Os fatores que influenciam o tempo de vida de prateleira dos alimentos podem ser divididos em intrínsecos e extrínsecos (KILCAST & SUBRAMANIAM, 2000). Enquanto os fatores

extrínsecos são as condições sob as quais o alimento é submetido ao longo da cadeia de produção e distribuição, os fatores intrínsecos são as propriedades do produto em si. Kilcast e Subramaniam (2000) definiram que os principais fatores intrínsecos que exercem influência no tempo de prateleira são:

- atividade de água ( $a_w$ );
- pH, acidez total, tipo de ácido encontrado;
- potencial de redução ( $E^0$ );
- oxigênio disponível;
- microflora natural e número de micro-organismos sobreviventes;
- composição bioquímica dos alimentos (enzimas e outros componentes químicos);
- uso de aditivos.

De acordo com Kilcast e Subramaniam (2000), a conjunção dos fatores intrínsecos com os fatores extrínsecos permite que haja grande possibilidade de interações entre eles, seja na estimulação ou na inibição de processos que limitam o tempo de vida de prateleira. Esses autores também classificaram estes processos como sendo: microbiológicos, químicos, físicos e, por conveniência, separaram os processos relacionados com a temperatura.

Além disso, Kilcast e Subramaniam (2000) elencaram que o crescimento de micro-organismos pode ser influenciado por diversos parâmetros tais como a atividade de água, a umidade relativa do ar, o pH, a composição do gás da embalagem, a presença de conservantes e a quantidade de micro-organismos presentes inicialmente no alimento. Entre as principais mudanças químicas podem ser destacadas a hidrólise, as reações de escurecimento não enzimático e a oxidação, que ocorre de diversas formas de acordo com o alimento em questão, tal como a rancificação lipídica ou o amadurecimento de frutas. Entretanto, a principal causa de deterioração por meio físico acontece pela migração da umidade, que pode acontecer tanto no sentido do ambiente para o alimento quanto de forma inversa. Por exemplo, produtos frescos podem perder umidade, tornando-se secos e não atrativos enquanto produtos secos como cereais e biscoitos podem absorver a umidade do ambiente, perdendo a característica crocante. Ainda, segundo Labuza e Taoukis (1990), em muitos dos casos o tempo de vida de prateleira de alimentos acaba sendo determinado por deterioração bioquímica ou microbiológica.

Como exemplos de processos específicos dependentes da temperatura, é possível citar a desnaturação de proteínas (um parâmetro de qualidade muito utilizado em produtos cárneos), a desestabilização de emulsões, a mudança de fase de óleos ou produtos congelados

e a mudança no padrão de cristalização de alimentos sólidos, como o chocolate. Ainda, é de suma importância destacar que a temperatura é a principal influência nas taxas de reação química, de crescimento microbiano, e possui influência sobre os processos de migração. Sendo assim, a variação de temperatura é decisiva para o tempo de vida de prateleira da maioria dos alimentos (HINE, 1987).

## 2.4 Indicadores Tempo-Temperatura (TTI)

Na literatura científica, é possível encontrar diversas formas de categorização de indicadores tempo-temperatura. Dentre essas maneiras, são destacáveis as classificações de acordo com o mecanismo de resposta, o mecanismo de funcionamento do indicador e a forma como a resposta é fornecida.

Uma das maneiras de classificação de TTIs foi descrita por Selman (1995), e é baseada no mecanismo de resposta do indicador de acordo com as condições de armazenamento dos produtos, sendo divididos em indicadores de histórico parcial ou total.

Os indicadores de histórico parcial apenas respondem caso seja excedida uma faixa de temperatura pré-determinada, sendo utilizados principalmente para a identificação de circunstâncias abusivas de temperatura de armazenamento. Já os indicadores de histórico total, uma vez que ativados, respondem a todas as condições de abuso de temperatura, registrando um perfil completo da temperatura ao longo da cadeia de distribuição de alimentos. Dessa forma, esse modelo de indicador permite a transmissão de uma maior quantidade de informações acerca das condições de exposição do ambiente ao qual o alimento foi submetido. (SELMAN, 1995)

Essas definições foram aperfeiçoadas por Taoukis e Labuza (2003), que dividiram a classificação dos indicadores tempo-temperatura a partir do mecanismo de resposta em 3 categorias, conforme indicado a seguir.

- Indicadores de Temperatura Crítica (CTI): esse modelo de TTI indica a exposição do produto a uma temperatura acima ou abaixo de uma dada temperatura de referência. Embora o CTI não permita uma análise completa do histórico de perfil de temperatura ao qual o produto foi submetido, trata-se de um indicador muito útil quando a intenção é verificar a ocorrência de reações de desnaturação proteica indesejáveis para o alimento, ou ainda para apontar se o produto passou por um processo de descongelamento durante o seu percurso na cadeia de frio.

- Integradores Tempo-Temperatura Críticos (CTTI): essa outra categoria de TTI possui uma resposta mais completa do que o CTI, sendo capaz de refletir o efeito cumulativo da exposição de tempo acima de uma temperatura de referência, traduzindo essa resposta em um tempo equivalente de exposição na temperatura de referência. Os CTTIs são utilizados principalmente para a determinação de quebras de fornecimento de energia na cadeia de frio ou, ainda, para produtos cujas reações de degradação ocorrem em taxas mensuráveis acima de uma temperatura específica – por exemplo, crescimento microbiano e atividade enzimática apresentam pontos ótimos em temperatura mais elevadas.

- Indicadores/Integradores Tempo-Temperatura (TTI): os indicadores tempo-temperatura (TTI's) são aqueles que promovem uma resposta contínua ao longo de todo o histórico de temperatura do produto, integrando em uma única medida todas as temperaturas às quais o objeto de análise foi submetido, possibilitando a obtenção de uma média de temperatura a qual o produto foi submetido.

Na Figura 1, é apresentado um indicador tempo-temperatura comercial do tipo Integrador Tempo-Temperatura Crítico (CTTI) que funciona por meio de um sistema de oxidação controlado por permeação (dependente da temperatura) através de um filme, tendo o seu resultado expresso por meio da difusão que vai preenchendo as faixas do TTI com coloração azul.

**Figura 1:** Indicador Tempo-Temperatura do tipo CTTI (Integrador Tempo-Temperatura Crítico) disponível comercialmente, conhecido como MonitorMark™ (3M Co., Saint Paul, Minnesota, EUA). Fonte: 3M™



Os principais mecanismos de funcionamento dos TTIs usualmente retratados na literatura científica consistem em mudanças que podem ser químicas, microbiológicas, enzimáticas ou eletroquímicas, que são capazes de fornecer respostas visíveis ou mensuráveis aos consumidores ou aos dispositivos (TAOUKIS, 2001).

As definições acerca dos mecanismos de funcionamento dos indicadores tempo-temperatura foram aperfeiçoadas por Gao (2020), em um estudo que avaliou os TTIs não apenas de acordo com a reação de funcionamento, mas também pela forma com a qual a resposta é transmitida ao consumidor ou dispositivo. As respostas podem ser expressas de diversas formas e, de acordo com o estudo conduzido, foram encontradas na literatura o fornecimento de respostas aparentes na forma de deformação mecânica, difusão de massa, na forma de cor – pigmentação, descoloração, mudança de coloração, movimentação da coloração, ou ainda por variação de pH (analisada eletronicamente).

A partir do mecanismo de funcionamento responsável por alteração no indicador, que é posteriormente refletido em uma resposta visível, será possível determinar a extensão dos impactos cumulativos de todo o histórico de perfil de temperatura ao qual o alimento foi submetido e o tempo de vida de prateleira restante (GIANNOGLOU, et al. 2014; TSIRONI et al. 2017).

Na Figura 2 e na Figura 3 estão retratadas as diferentes respostas colorimétricas de um indicador tempo-temperatura comercial, ordenadas conforme a exposição a maiores binômios tempo-temperatura.

**Figura 2:** Representação do impacto cumulativo da exposição à temperatura demonstrado por alteração colorimétrica do TTI disponível no mercado como CheckPoint™ (VITSAB, Malmö, Suécia), indicando condições próprias para o consumo. Fonte: VITSAB™



**Figura 3:** Representação visual do indicador tempo-temperatura CheckPoint™ em coloração alaranjada ou avermelhada, indicando que o alimento está em condições impróprias para o consumo. Fonte: VITSAB™



Os primeiros estudos relevantes na área de embalagens ativas e inteligentes que contemplam o estudo de indicadores tempo-temperatura foram realizados há mais de 30 anos e o primeiro estudo que definiu um modelo de abordagem sistemática para relacionar a resposta do TTI com o tempo de vida de prateleira data de 1989 (TAOUKIS & LABUZA, 1989). Ainda assim, o mercado de TTIs é bastante incipiente quanto à difusão do uso na cadeia de alimentos e a indústria conta com poucas opções de escolha para indicadores tempo-temperatura.

Na Tabela 1 estão apresentadas as principais características e aplicações de alguns Indicadores Tempo-Temperatura (TTI) disponíveis no mercado para comercialização.

12 A importância do uso de indicadores tempo-temperatura (TTI) na indústria de alimentos e a sua aplicabilidade para o monitoramento da qualidade

**Tabela 1.** Seleção de Indicadores Tempo-Temperatura (TTI) disponíveis comercialmente.

Nº	Nome	Fabricante	Descrição do princípio de funcionamento do indicador	Possíveis aplicações
1	3M MonitorMark	3M (Minnesota, EUA)	Sistema de oxidação controlado por permeação (dependente da temperatura) através de um filme.	Pode ser utilizado com diversos tipos de alimento, como cárneos ou lácteos, pois possui modelos com diferentes binômios de tempo-temperatura.
2	Fresh-Check	Temptime Corp. (Nova Jérsei, EUA)	Reação de polimerização em estado sólido, que possui como produto um polímero altamente pigmentado.	Foi utilizado em bolos de frutas, alface, leite e refeições prontas refrigeradas em geral.
3	CheckPoint	VITSAB (Malmo, Suécia)	Mudança de cor causada pela redução do pH, resultante da hidrólise enzimática de um substrato lipídico, influenciada pela temperatura.	Permite aplicação direta em carne bovina e carne de aves.
4	OnVu	Ciba Specialty Chemicals & Freshpoint (Basel, Suíça)	À base de componentes fotossensíveis e pigmentos orgânicos que mudam de cor com o tempo em taxas influenciadas pela temperatura.	Carne bovina, peixes, laticínios e produtos refrigerados em geral que possuam tempo de vida de prateleira entre 5 e 6 dias a 5 °C.
5	TopCryo	CRYOLOG (Gentilly, França)	Reação de mudança de pH em virtude do crescimento microbiano, que é dependente da temperatura.	Carne bovina moída e pedaços de frango temperados armazenados sob atmosfera modificada.
6	TEMPTIME	Temptime Corp. (Nova Jérsei, EUA)	Reação cujo produto é um polímero de cadeia conjugada, no qual os elétrons sofrem o fenômeno de deslocalização eletrônica.	Fabricado para a cadeia de frio, visto que a resposta somente pode ser interpretada com programas computacionais específicos.
7	TT Sensor Plus	Avery Dennison (Califórnia, EUA)	Esse indicador mantém um <i>backlog</i> em um chip, fazendo aferições e registrando todo o histórico de temperatura ao qual o produto foi submetido.	Qualquer tipo, visto que é um modo computadorizado de armazenamento de temperatura.

Como indicado pelos dados da Tabela 1, a grande maioria dos indicadores tempo-temperatura que estão disponíveis atualmente no mercado é fabricada e comercializada por empresas estrangeiras ou transnacionais. Sendo assim, a sua entrada no Brasil está diretamente condicionada aos preços das moedas estrangeiras (principalmente dólar), a um regime tributário específico e burocracias próprias da atividade de importação de produtos. Inclusive os indicadores fabricados por companhias transnacionais com presença no Brasil,

não são comercializados por suas representantes no país, como é o caso das empresas 3M™ e Avery Denisson, de acordo com informações disponibilizadas pelo site das companhias.

Tratando-se de produtos que são negociados em grandes quantidades e diretamente com representantes autorizados das empresas, os parâmetros de preço disponíveis para pesquisa sofrem grande variação ou até mesmo defasagem de atualização. A faixa de preço é bastante ampla e foram encontrados valores desde US\$ 0,15 por unidade (no caso do CheckPoint™), passando por US\$ 4 (para o MonitorMark™) e chegando até a US\$ 120 para o TT Sensor Plus™, por se tratar de um TTI eletrônico com geração de *backlog* de temperatura, de acordo com o site das companhias.

Na Tabela 2, estão classificados os indicadores comerciais selecionados de acordo com o seu mecanismo de funcionamento e o tipo de resposta transmitido.

**Tabela 2.** Classificação dos Indicadores Tempo-Temperatura (TTIs) comerciais de acordo com o mecanismo de funcionamento e o histórico de resposta fornecido.

Nº	Nome	Mecanismo de Funcionamento	Histórico de Resposta (Selman)	Histórico de Resposta (Taoukis & Labuza)
1	3M MonitorMark	Reação de Oxidação	Indicador de Histórico Parcial	Integrador Tempo Temperatura Crítico (CTTI)
2	Fresh-Check	Reação de Polimerização	Indicador de Histórico Parcial	Integrador Tempo Temperatura Crítico (CTTI)
3	CheckPoint	Reação Enzimática	Indicador de Histórico Total	Indicador Tempo Temperatura (TTI)
4	OnVu	Reação em Estado Sólido	Indicador de Histórico Parcial	Integrador Tempo Temperatura Crítico (CTTI)
5	TopCryo	Microbiano	Indicador de Histórico Parcial	Integrador Tempo Temperatura Crítico (CTTI)
6	TEMPTIME	Reação de Polimerização	Indicador de Histórico Total	Indicador Tempo Temperatura (TTI)
7	TT Sensor Plus	Eletrônico	Indicador de Histórico Total	Indicador Tempo Temperatura (TTI)

Na Figura 4 é apresentado um TTI comercial do tipo RFID (do inglês para identificação por radiofrequência), um método de identificação automática que permite o armazenamento e a recuperação de dados de forma remota. Trata-se de uma das tecnologias mais avançadas empregadas atualmente na cadeia logística.

**Figura 4:** Indicador tempo-temperatura TT Sensor Plus™ do tipo RFID (Radio-Frequency IDentification, ou identificação por radiofrequência), desenvolvido comercialmente pela empresa *Avery Dennison* e utilizado para o transporte de cargas de alto valor agregado (tais como frutos do mar), ou ainda para o controle de lotes inteiros de carga, que por possuírem um volume elevado, justificam o custo elevado da utilização deste tipo de TTI. (*Avery Dennison*, Glendale, Califórnia, EUA). Fonte: *Avery Dennison*



## 2.5 Energia de Ativação e Modelagem Cinética

Os princípios básicos para a aplicação de TTI's para o monitoramento da qualidade de alimentos foram desenvolvidos por Taoukis e Labuza (1989). A redução do tempo de vida de prateleira de um alimento é usualmente avaliada pela medida da variação no tempo de um índice de qualidade característico daquele alimento, conforme descrito pela Equação 1.

$$f(A) = k(T)t \quad \text{Equação (1)}$$

sendo que A representa o índice característico de qualidade,  $k$  é a constante de velocidade da reação, T é a temperatura de análise (em Kelvin) e t representa o tempo (s). A constante de velocidade  $k$  é uma função exponencial inversa da temperatura (em Kelvin) e pode ser calculada a partir da equação de Arrhenius, descrita na Equação 2.

$$k = k_a \exp\left(-\frac{E_{aA}}{RT}\right) \quad \text{Equação (2)}$$

sendo  $k_a$  uma constante,  $E_{aA}$  a energia de ativação da reação que controla a perda de qualidade e R a constante universal dos gases. O formato da reação de controle de qualidade do alimento depende da ordem de reação do fenômeno que é responsável pela degradação do alimento.

A partir dos valores medidos do índice de qualidade A (por exemplo, a contagem total de bactérias), em diferentes tempos e sob uma mesma temperatura, é possível descobrir o valor da constante cinética  $k$  para a temperatura de interesse. A partir de valores medidos em

diversas temperaturas para a constante cinética, é possível obter o valor da energia de ativação da reação por meio da linearização da equação de Arrhenius.

No caso de temperaturas variáveis ao longo do tempo, a mudança na resposta da função do índice de qualidade durante a exposição a um ambiente com variação de temperatura pode ser obtida por meio da integração da Equação 1 em função do tempo, com a utilização de métodos numéricos. Desta forma, foi definido o conceito de temperatura efetiva,  $T_{eff}$ , como sendo a temperatura constante que resulta na mesma mudança de qualidade ao longo do mesmo tempo mensurado, durante o intervalo de distribuição variável de temperatura (TAOUKIS & LABUZA, 1989).

Essa abordagem cinética foi empregada paralelamente à modelagem da variação de alguma característica de resposta mensurável dos indicadores tempo-temperatura. Por exemplo, para TTIs cuja resposta é baseada em mudança de coloração, podem ser utilizadas medidas de absorvância exemplo, podem ser utilizadas medidas de absorvância ou dos parâmetros colorimétricos  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (verde/vermelho) e  $b^*$  (azul/amarelo).

Assim, partiu-se do princípio de que a função resposta do indicador  $F(X)$  pode ser definida tal qual a Equação 1, ou seja, sendo uma função de Arrhenius que varia com  $T$ , na qual  $X$  é a medida da resposta do TTI. Então, o conceito de temperatura efetiva ( $T_{eff}$ ) também pode ser aplicado para o mecanismo de funcionamento do TTI. Para um indicador que foi exposto ao mesmo perfil de temperatura  $T(t)$  ao qual foi exposto o alimento, a função de resposta do indicador pode ser expressa pela Equação 3 (TAOUKIS & LABUZA, 1989).

$$F(X)_t = k_I \exp\left(-\frac{Ea_I}{RT_{eff}}\right) t \quad \text{Equação (3)}$$

na qual,  $k_I$  e  $Ea_I$  são os parâmetros de Arrhenius da equação. Sendo assim, é possível resolver a Equação 3 de forma análoga ao método utilizado para determinação da energia de ativação do alimento. Ou seja, determinando a constante cinética  $k$  a partir da realização de aferições do parâmetro  $X$  sob uma mesma temperatura (em diferentes tempos) e replicando as medidas em outras temperaturas para o cálculo da energia de ativação.

Contudo, para que tal modelo possa ser considerado aplicável, a seguir são elencadas 4 condições principais (TAOUKIS & LABUZA, 1989) que precisam ser satisfeitas:

- 1) As medidas do índice característico de qualidade devem ser realizadas em condições isotérmicas abrangendo todas as faixas de tempo e de temperatura de interesse.

- 2) Os modelos concebidos a partir de análises isotérmicas devem ser validados em condições não-isotérmicas e flutuantes, de modo a representar condições equivalentes àquelas que são encontradas na cadeia frigorífica.
- 3) O tempo máximo no qual ainda há variação na medida da resposta X do TTI, definido como sendo o tempo total de resposta do indicador, precisa ser, no mínimo, idêntico ao do alimento para a temperatura de referência escolhida.
- 4) A diferença (em módulo) entre a energia de ativação da reação de controle de qualidade do alimento e a reação de resposta do TTI com a temperatura precisa ser menor do que 25 kJ/mol.

Essa diferença entre as energias de ativação do alimento e do TTI é necessária para que o erro máximo da diferença entre as temperaturas efetivas do alimento e do TTI seja menor do que 1 °C, que, por sua vez, resultará em percentuais de erro variando entre 10 e 15 % na qualidade do alimento, sendo esse um parâmetro considerado aceitável.

#### *2.5.1 Uso de TTI's para indicação de tempo de vida de prateleira para o público consumidor*

A utilização de indicadores tempo-temperatura para transmissão de informações relacionadas com o tempo de vida de prateleira para os consumidores foi avaliada por Sherlock em 1991. O estudo foi realizado por meio de testes com medições eletrônicas registradas continuamente em condições isotérmicas e não-isotérmicas para determinação dos tempos de término das reações, considerando dois tipos distintos de indicadores tempo-temperatura, que posteriormente foram submetidos à análise sensorial por grupos de 12 a 15 painelistas não treinados. Para os testes com os painelistas, os indicadores eram retirados do freezer, posicionados em incubadoras isotérmicas a 25 °C e então submetidos a sucessivas avaliações com intervalos de 1 h, nas quais o consumidor tinha como incumbência indicar se a cor observada era a mesma, mais clara ou mais escura que a cor usada como referência.

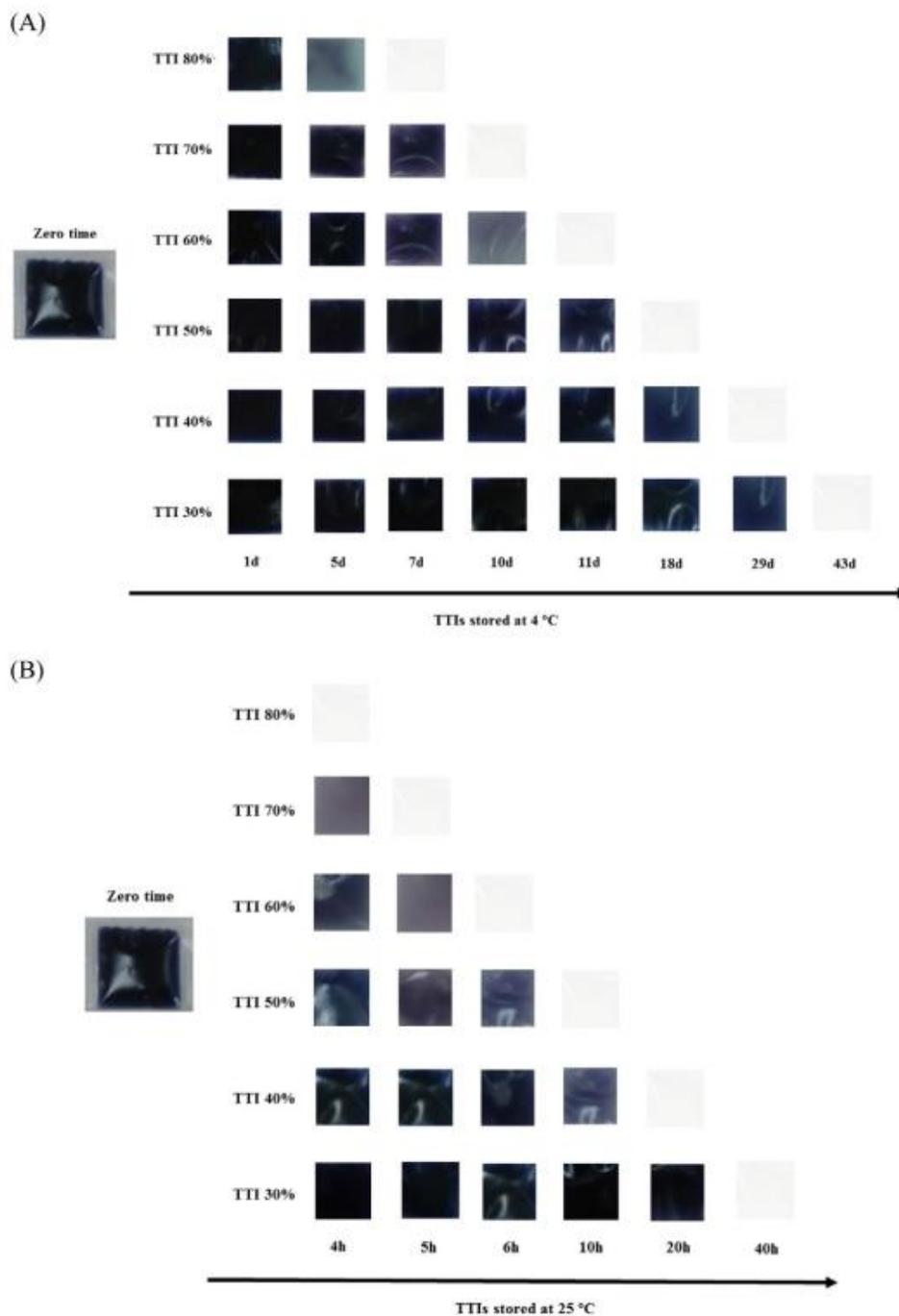
Diferentemente do modelo matemático proposto por Taoukis e Labuza (1989), que prevê como sendo aceitável uma diferença de até 25 kJ/mol entre a energia de ativação do alimento e do TTI, as exigências para os testes com consumidores não treinados revelaram-se ainda mais rígidas. Para que os painelistas conseguissem ser capazes de identificar corretamente a cor informada pelo TTI, o resultado encontrado foi que a diferença máxima entre a energia de ativação do indicador e do alimento precisaria ser de 10 kJ/mol (SHERLOCK, 1991).

A correta interpretação dos resultados pelo consumidor é um grande desafio na concepção de novos indicadores tempo-temperatura, visto que de modo a garantir que o TTI seja utilizado como um padrão de qualidade e segurança, as respostas fornecidas pelos dispositivos precisam ser claras e objetivas (SHERLOCK, 1991).

Tomando como exemplo o indicador CheckPoint™ (VITSAB) apresentado nas Figuras 2 e 3, a coloração alaranjada do indicador na condição reacional de 85 % (representada pela imagem mais à direita da 2) pode causar dificuldade para a identificação do consumidor acerca da real situação do produto, visto que a indicação do TTI é *“do not use when dot is orange/red”* (em tradução livre, não consumir quando a coloração do círculo for laranja/vermelho).

Na Figura 5, é apresentado um protótipo de TTI cujo princípio de funcionamento é baseado na ação da enzima amilase sobre o complexo formado pela reação do iodo com o amido.

**Figura 5:** Protótipo de indicador tempo-temperatura enzimático, cujo princípio de funcionamento está na ação da enzima amilase sobre o complexo formado pela reação do iodo com o amido (representado em azul escuro). Em (A) os indicadores foram submetidos à temperatura de armazenagem de 4 °C e em (B), de 25 °C. No eixo vertical estão representadas diferentes concentrações iniciais da enzima e no eixo horizontal os diferentes períodos que foram analisados para cada amostra, com tempos em dias e horas para (A) e (B) respectivamente. Adaptado de Brizio e Prentice (2015).



Neste protótipo é possível identificar claramente que ao término da metabolização do amido pela enzima, o complexo de coloração azul-escuro formado anteriormente deixa de existir, dando lugar a um indicador incolor visto que o complexo azul-escuro formado pelo amido e pelo iodo foi desfeito (BRIZIO & PRENTICE, 2015).

É possível identificar que um aumento da concentração inicial da enzima, proporciona uma redução do tempo do término da resposta do TTI, já que o complexo é metabolizado mais rapidamente. Ainda, a reação de metabolização possui influência direta da temperatura, visto que em 25 °C a diferença de tempo entre o final da reação pode chegar a mais de 41 dias (quando consideramos o protótipo desenvolvido com concentração inicial de enzima de 30 %, com término em 40h sob a temperatura de 25 °C ou em 43 dias sob a temperatura de 5 °C (BRIZIO & PRENTICE, 2015).

## **2.6 Considerações Finais**

Não obstante os avanços obtidos na pesquisa de indicadores tempo-temperatura e a quantidade de TTIs atualmente disponíveis no mercado, ainda assim não é possível observar a sua ampla disseminação na indústria de alimentos e, mesmo com décadas de pesquisa reunindo conhecimento, o horizonte para a popularização dos TTIs entre os consumidores segue parecendo distante.

Sendo assim, se faz necessário um maior entendimento de quais são os obstáculos ainda enfrentados neste setor para que o uso desses indicadores seja popularizado, bem como indicar os avanços que vêm sendo obtidos tanto no campo da teoria envolvida no funcionamento de indicadores tempo-temperatura quanto no desenvolvimento tecnológico de novos protótipos. De tal modo, será possível ter uma maior compreensão dos fatores que podem viabilizar a sua utilização e, também, catalisar a propagação do uso dos TTIs pela indústria produtora e por seus entes consumidores.

### 3 Materiais e Métodos

O presente estudo corresponde a uma pesquisa bibliográfica qualitativa, visto que os dados são referentes a diferentes tipos de alimentos, que por sua vez também sofrem reações de degradação distintas com energias de ativação específicas.

Neste capítulo, será descrita a metodologia de busca e seleção dos artigos, bem como a metodologia de classificação dos estudos selecionados em grupos, de modo a tornar exequível a análise qualitativa que foi adotada.

#### 3.1 Coleta de Dados

Para a seleção dos artigos científicos avaliados foram conduzidas buscas na plataforma de publicações científicas *Science Direct* ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)) e no banco de dados *Scopus* ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), utilizando as expressões “*time-temperature indicator*”, “*food time-temperature indicator*”, “*fruit time-temperature indicator*”, “*time-temperature indicator for intelligent packages*”, restringindo as publicações entre os anos de 2015 e 2021.

As pesquisas foram realizadas entre os dias 20 de junho e 17 de agosto de 2021 e os resultados encontrados na busca de cada um dos termos supracitados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Número de resultados encontrados nas pesquisas realizadas entre os dias 20 de junho e 17 de agosto de 2021, de acordo com os termos buscados, na plataforma de publicações científicas *Science Direct* e no banco de dados *Scopus*.

Termo	Resultados	
	Science Direct	Scopus
<i>Time Temperature indicator</i>	164	189
<i>Food Time Temperature Indicator</i>	162	79
<i>Fruit Time-Temperature Indicator</i>	65	11
<i>Time-Temperature indicator for intelligent packages</i>	106	2

Como principais parâmetros usados para a escolha dos artigos a serem analisados, foram elencadas a necessidade de aferição da energia de ativação do alimento (com base na reação de degradação a ser analisada em cada tipo de alimento) e a aferição da energia de ativação do indicador tempo temperatura (com base na reação do mecanismo de funcionamento).

Ademais, foram buscados os estudos que estabeleciam comparações e correlações entre os resultados de energia de ativação encontrados de forma a comprovar ou não a aplicabilidade do TTI para o alimento selecionado.

De modo a avaliar as metodologias, os procedimentos experimentais empregados e, também, examinar as diferentes reações de degradação de alimentos que são usualmente selecionadas para a análise de qualidade do produto, foram selecionados artigos que analisaram diferentes classes de produtos alimentícios.

Ao total, foram selecionados 10 artigos, que foram divididos em 4 grupos de acordo com a classe do alimento analisado.

- **Grupo A:** 3 artigos científicos sobre leite.
- **Grupo B:** 3 artigos científicos sobre carnes e pescado, diferenciados em carne suína, de frango e frutos do mar.
- **Grupo C:** 2 artigos científicos sobre frutas (abacaxi, jaca, kiwi e romã).
- **Grupo D:** 2 artigos científicos sobre alimentos prontos para o consumo, sendo um sólido (muffins de padaria ou supermercado) e um líquido (suco de grama de trigo).

Para cada grupo, foram comparadas as energias de ativação do indicador tempo-temperatura e do índice de qualidade selecionado pelos autores, com o objetivo de analisar a aplicabilidade do indicador por meio da observação do limite máximo de diferença entre a energia de ativação do TTI e do alimento ( $\Delta E_a$ ) estabelecido na literatura de 25 kJ/mol.

Foram realizadas análises qualitativas acerca das reações de degradação que foram escolhidas para representar o índice de qualidade e da metodologia empregada pelos autores, indicando os testes realizados e as principais diferenças entre os estudos.

Por fim, foi realizada uma análise crítica dos resultados reportados pelos autores de modo a compreender a atual situação das pesquisas nesta área, os estágios de avanço, destacando os próximos desafios a serem superados para a popularização dos indicadores.

## 4 Resultados e Discussão

Os resultados apresentados nessa seção foram obtidos a partir da comparação dos índices de qualidade, que foram analisados para os diversos alimentos investigados nos artigos selecionados, assim como pela interpretação dos resultados de performance dos indicadores tempo-temperatura em relação às energias de ativação das reações de mudança no índice de qualidade.

Tendo em vista que um mesmo alimento pode experimentar a ação de diversas reações, cada uma responsável por um processo de deterioração distinto e que estes processos possuem diferentes energias de ativação, é possível concluir que cada alimento passa por um processo de degradação único em função da temperatura.

Esses atributos elevam a complexidade da análise quando o objetivo é realizar uma comparação da ação e da aplicabilidade de indicadores tempo-temperatura em diferentes alimentos. Portanto, na tentativa de contribuir com a construção da análise dos resultados, possibilitando uma comparação mais exequível dos dados, os estudos selecionados serão discutidos a seguir para cada um dos 4 grupos, divididos pela similaridade de características entre os alimentos analisados.

### 4.1 Artigos selecionados

Na Tabela 4 estão apresentados os trabalhos selecionados para a análise e comparação dos experimentos conduzidos por cada um dos autores.

Sendo assim, o Grupo A é composto por três artigos sobre o leite, por ser um alimento extremamente estudado para aplicação de TTI, tendo em vista a sua elevada perecibilidade e influência da temperatura na sua deterioração. O Grupo B reúne carnes e pescado, que possuem parâmetros similares de controle de qualidade entre as agências de saúde de diversos países (seguindo protocolos definidos no Codex Alimentarius). O Grupo C abarca a análise de frutas, uma classe de alimentos que possui curto tempo de vida de prateleira, sendo composto por dois estudos com 4 tipos de frutas diferentes. O Grupo D engloba dois produtos que não possuem relação entre si, mas compartilham o fato de serem alimentos prontos para o consumo (*ready to eat* ou *ready to go*), além de possuírem grande aceitação nos países de origem do estudo.

**Tabela 4.** Publicações selecionadas que envolvem a aplicabilidade e performance de Indicadores Tempo-Temperatura para análise da degradação de alimentos selecionados, divididas em grupos (A, B, C e D).

Código	Revista	Alimento testado	Temperatura(s) de análise	Tempo de análise	Referência
A1	<i>Food Hydrocolloids</i>	Leite	25 °C	4 dias	Pereira, Arruda, Stefani (2015)
A2	<i>Food Science and Biotechnology</i>	Leite	15 °C e 24 °C	80 h	Kim, Park, Lee (2016)
A3	<i>Journal of Food Engineering</i>	Leite	4 °C; 15 °C; 25 °C e 35 °C	168 h	Zhang et al. (2021)
B1	<i>Innovative Food Science and Emerging Technologies</i>	Peito de Frango sem osso	4 °C; 7 °C; 10 °C; 15 °C e 25 °C	1, 4, 7 e 10 dias	Brizio & Prentice (2015)
B2	<i>Food Packaging and Shelf Life</i>	Lula e Tubarão-Azul	Análise real na cadeia de distribuição. Testes finais: - 18 °C e - 10 °C	350 dias	Tsirori et al. (2016)
B3	<i>Innovative Food Science and Emerging Technologies</i>	Carne bovina (picada)	0 °C; 5 °C; 10 °C e 15 °C	264 h; 164 h; 91 h e 42 h	Mataragas et al. (2019)
C1	<i>Journal of Food Engineering</i>	Abacaxi, jaca e romã	10 °C; 20 °C e 37 °C	24h	Adiani, Gupta, Variyar (2021)
C2	<i>Journal of Food Science</i>	Kiwi	15 °C; 20 °C e 25 °C	237 h	Oh, Jo, Lee (2021)
D1	<i>Journal of Food Engineering</i>	Suco de grama de Trigo	5 °C; 10 °C; 15 °C e 25 °C	120 h; 80 h; 40 h e 16 h	Suppakul et al. (2018)
D2	<i>Journal of Food Science</i>	Muffins	15 °C; 20 °C e 25 °C	450 h	Gao et al. (2021)

Na Tabela 5 estão relacionados os mecanismos de ação dos indicadores tempo-temperatura testados, bem como os índices de qualidade que foram escolhidos para a análise da deterioração dos alimentos selecionados pelos autores dos artigos.

**Tabela 5.** Descrição dos modelos de indicadores avaliados, com classificação de acordo com o mecanismo de ação e do índice característico de qualidade selecionado para os alimentos testados pelos autores dos artigos.

<b>Código</b>	<b>Descrição do Indicador</b>	<b>Mecanismo de Funcionamento do Indicador</b>	<b>Índice Característico de Qualidade</b>
A1	Filmes de PVA e Quitosana dopados com antocianinas	Reacional	Determinação de pH
A2	Cultura da bactéria gram-positiva <i>Weissella cibaria</i> CIFP 009	Microbiano	Determinação de pH % de Ácido Lático Contagem de bactérias aeromesofílicas Contagem de bactérias do ácido lático
A3	Nanobarras com núcleo de ouro e revestidas externamente com prata	Reacional	Acidez titulável Determinação de pH Contagem total de bactérias
B1	Complexo enzima-substrato com a enzima lipase, em substrato de reação iodo/amido	Enzimático	Contagem total de bactérias psicotróficas Contagem total de <i>Staphylococcus</i> spp. Determinação de Coliformes Fecais a 45 °C
B2	M Check Point Onvu (indicadores comerciais)	Enzimático Fotocrômico	Substâncias reativas ao ácido barbitúrico Nitrogênio das bases voláteis totais Análise sensorial quantitativa
B3	Cultura da bactéria gram negativa <i>Janthinobacterium</i> sp	Microbiano	Contagem de bactérias <i>Pseudomonas</i> sp.
C1	Reação de oxidação fenólica de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e persulfato de amônio (APS)	Reacional	Contagem Total Viável de Bactérias Aeróbicas (TVC) Contagem Total de Bolores e Leveduras
C2	Complexos enzima-substrato com as enzimas alfa-amilase, lipase e lacase em substratos compatíveis	Enzimático	Produção de Etileno Medidas de Firmeza
D1	Nanocompósito de sílica/polidiacetileno	Difusivo	Contagem total de bactérias aeróbicas
D2	Átomos de ouro em meio gelatinoso	Reacional	Índice de Peróxido

#### 4.2 Grupo A: Leite

O leite é um produto com elevado potencial para o uso de TTIs, por se tratar de um alimento amplamente consumido no mundo, bastante perecível e que necessita ser armazenado em ambientes refrigerados.

No Artigo A1 os autores utilizaram um TTI cujo mecanismo de funcionamento era reacional (a mudança de pH do meio promovia alteração na coloração dos filmes) e mantiveram pequenas amostras de leite armazenadas em condições abusivas de temperatura por cerca de 4 dias e realizaram medidas de pH ao longo do tempo decorrido de análise. As variações de pH foram relacionadas com a temperatura. Contudo, não foi realizada uma modelagem completa da energia de ativação do TTI em questão e do alimento.

Embora nos Artigos A2 e A3 também tenham sido realizadas análises do pH das amostras, os autores selecionaram outros índices de qualidade para o estudo, de modo a tornar a análise mais completa e representativa. Ainda, nessas duas pesquisas é discutido o fato de o leite possuir características de solução tampão em decorrência da presença de diversos componentes, dentre eles: dióxido de carbono, proteínas, citratos, lactatos e fosfatos. Na Tabela 6 estão apresentados os principais resultados encontrados pelos autores dos estudos que analisaram o leite.

**Tabela 6.** Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo A (leite), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.

Código	Alimento de Análise	$E_a$ do TTI (kJ/mol)	$E_a$ do Índice de Qualidade (kJ/mol)	$\Delta E_a$ (kJ/mol)
A1	Leite Pasteurizado	N/A	N/A	N/A
A2	Leite Pasteurizado (Long Time Low Temperature)	106	Determinação de pH: 145	39
			% de Ácido Lático: 122	16
			Contagem de bactérias aeromesofílicas: 101	-5
			Contagem de bactérias do ácido lático: 107	1
A3	Leite Pasteurizado	70,36	Contagem Total de Bactérias: 52,33	-18,03
			Determinação de pH: 127,87	57,51
			Ácido Titulável: 65,67	-4,69

N/A: Não se aplica, pois o estudo não realizou determinação da energia de ativação do TTI ou do Índice de Qualidade do alimento.

No lugar de um TTI com mecanismo reacional, tal qual utilizado pelos pesquisadores dos Estudos A1 e A3, os pesquisadores responsáveis pelo Estudo A2 utilizaram um TTI de mecanismo microbiano, baseado na cultura da bactéria *Weissella cibaria*. Ainda, eles realizaram análises adicionais para a determinação dos parâmetros de qualidade, tais como a contagem de bactérias aeromesofílicas (mesófilas com características aeróbicas), além da

porcentagem de ácido láctico e a contagem de bactérias do ácido láctico. Os autores do Artigo A3 analisaram a contagem total de bactérias presentes no leite e a acidez titulável, sendo esse último parâmetro muito comum (EMBRAPA, 2014) para a determinação da qualidade do leite, visto que, embora o leite fresco não contenha compostos ácidos, sua acidez é detectável pela técnica de titulação.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, é possível observar que a energia de ativação relacionada com a mudança de pH do leite evidencia valores maiores do que as energias de ativação aferidas na análise de todos os outros índices de qualidade contemplados pelos Estudos A2 e A3. Tal condição indica que a reação de mudança do pH do leite realmente acontece de forma mais lenta do que as outras reações estudadas e, sendo assim, a sua escolha como função de controle de qualidade pode estar equivocada, levando a uma superestimação da qualidade do leite.

Um ponto foi levantado nas conclusões dos autores do Artigo A2 no que tange à energia de ativação e à metodologia de testes de aplicabilidade dos indicadores tempo-temperatura para alimentos, e que requer uma atenção especial em função da relevância para as análises de todos os estudos da área. Originalmente foi proposto que o valor de  $\Delta E_a$  (diferença entre a energia de ativação do TTI e a energia de ativação do índice de qualidade) precisa ser menor do que 25 kJ/mol (em módulo), para que a resposta do TTI seja considerada apropriada para indicar a deterioração do alimento com um erro máximo de 15%. No entanto, no referido estudo, os autores discutem a respeito da necessidade de avaliar se o valor de  $\Delta E_a$  possui sinal positivo ou negativo, visto que valores negativos indicam maior  $E_a$  do TTI e que, portanto, a sua resposta seria mais lenta do que a resposta do índice de qualidade selecionado.

A obtenção de valores de  $\Delta E_a$ , tanto negativos quanto positivos, indica intrinsecamente a ocorrência de falhas na detecção da qualidade do produto a partir da combinação de cálculo entre a  $E_a$  do alimento e do TTI. Porém, de fato, os valores negativos acabam por ser mais preocupantes uma vez que a subestimação da qualidade do alimento (ou seja, a estimação de uma qualidade inferior a real) é sempre mais desejável do que a superestimação.

No caso da subestimação, o principal impacto está relacionado com o descarte de produtos que ainda estão próprios para o consumo, resultando em um aumento desnecessário do desperdício de alimentos. No caso da superestimação do parâmetro de qualidade, a principal consequência está relacionada ao envio de alimentos impróprios para o consumidor final. A ingestão desses produtos pode acarretar problemas de saúde

decorrentes de DTHA e, dependendo das condições do alimento e da causa, pode incorrer em consequências severas. Tais observações tornam-se ainda mais relevantes no caso de produtos consideravelmente sensíveis às variações de temperatura, como carnes e pescado.

### **4.3 Grupo B: Carnes e pescado**

O segmento de carnes e pescado também é amplamente estudado na área de indicadores tempo-temperatura por se tratarem de alimentos altamente perecíveis e que necessitam um controle intensivo da cadeia de frio.

Diferentemente do leite *in natura*, que sofre mais influência de consumo e distribuição locais, os produtos cárneos em geral se caracterizam por serem largamente comercializados para exportação e, portanto, muitas vezes percorrem longas distâncias desde o produtor até o seu destino. O destaque desse aspecto é de suma importância já que ele expõe a dimensão da necessidade do uso de TTIs pela indústria alimentícia, uma vez que a cadeia de frio pode apresentar falhas e está sujeita a interrupções no fornecimento de energia. Sendo assim, quanto mais longo for o tempo de transporte do alimento, maior a probabilidade da ocorrência de variações de temperatura.

De modo a garantir uma maior abrangência nessa análise, foram selecionados artigos com três tipos diferentes de proteína animal: carne de frango, carne bovina e frutos do mar.

Na Tabela 7 estão apresentadas as medidas de energia de ativação dos estudos selecionados para representar a classe de alimentos de proteína de origem animal, bem como o  $\Delta E_a$  calculado pela diferença entre as energias de ativação do mecanismo de reação do TTI e do índice de qualidade do produto alimentício.

**Tabela 7.** Principais resultados das medidas de energia de ativação (Ea) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo B (peito de frango, tubarão azul, lula e carne bovina picada), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.

Código	Alimento de Análise	Ea do TTI (kJ/mol)	Ea do Índice de Qualidade (kJ/mol)	$\Delta E_a$ (kJ/mol)	
B1	Peito de Frango	22,29	22,01	-0,28	
			Substâncias Reativas ao Ácido Barbitúrico: 112,4	0,8	
	Tubarão Azul	MCheckPoint: 111,6	Nitrogênio das Bases Voláteis Totais: 117,0	5,4	
			Análise Sensorial Quantitativa: 114,2	2,6	
			Substâncias Reativas ao Ácido Barbitúrico: 112,4	-10,6	
			OnVu: 123,0	Nitrogênio das Bases Voláteis Totais: 117,0	-6,0
			Análise Sensorial Quantitativa: 114,2	-8,8	
			Substâncias Reativas ao Ácido Barbitúrico: 73,0	-38,6	
B2	Lula	M CheckPoint: 111,6	Bases Voláteis Totais de Nitrogênio: 80,5	-31,1	
			Análise Sensorial Quantitativa: 80,3	-31,3	
			Substâncias Reativas ao Ácido Barbitúrico: 73,0	-50	
			OnVu: 123,0	Nitrogênio Básico Volátil Total: 80,5	-42,5
			Análise Sensorial Quantitativa: 80,3	-42,2	
			Carne Bovina Picada	81,8	82,88

Os autores do Artigo B1 realizaram uma avaliação da efetividade do TTI usando peito de frango desossado para os testes, tomando como índices de qualidade a contagem total de bactérias psicotróficas, a contagem total de bactérias da espécie *Staphylococcus spp.* e a determinação de coliformes fecais a 45 °C e apresentaram apenas o resultado médio dos valores. Para a avaliação da aplicabilidade foi desenvolvido um indicador tempo-temperatura do tipo enzimático, cujo mecanismo consistia na ação da enzima amilase sobre o produto da reação de iodo com amido. O complexo formado pela reação possui uma forte cor azul-petróleo e sofre descoloração conforme vai sofrendo com a ação metabólica da enzima, perdendo a sua cor característica até se tornar completamente transparente. Como o mecanismo do TTI está diretamente ligado à ação enzimática, foi aprofundada ao longo do artigo a discussão relacionada com a variação da energia de ativação medida de acordo com

a concentração de amilase no indicador, com níveis entre 20 e 80 % e variação de 10 pontos percentuais por faixa. Dessa forma, os resultados da determinação da energia de ativação do TTI ficaram dentro de uma faixa que variou de 14,96 kJ/mol a 24,35 kJ/mol, respectivamente. O indicador escolhido como mais aplicável para monitorar a qualidade da carne de peito de frango continha uma concentração de amilase no substrato de 60 % e a sua energia de ativação era de 22,23 kJ/mol. Os resultados encontrados pelos autores do estudo são capazes de indicar não apenas a versatilidade do indicador para aplicação em outros produtos alimentícios como também a possibilidade de realizar ajustes finos nos parâmetros do TTI a fim de minimizar os erros de predição. A tecnologia de fabricação do indicador é relativamente simples em função das matérias-primas e dos métodos utilizados, apresentando potenciais de escalabilidade. Ademais, conforme informado pelos autores, o custo de produção por unidade corresponde a cerca de 3 centavos de dólar (valores de 2015), tornando esse TTI muito mais acessível do que os indicadores comerciais disponíveis no mercado atualmente, ainda que tenha sido fabricado somente em escala de bancada. Ademais, conforme é possível observar na Figura 5, o indicador possui facilidade de identificação devido à diferença colorimétrica entre os pontos inicial e final – o indicador varia da cor azul-escuro para incolor.

Dentre os artigos pesquisados, a metodologia de análise apresentada no Artigo B2 foi a que se apresentou mais completa. O estudo não somente objetivou realizar uma análise de longo prazo (350 dias) com medidas contínuas de temperatura por meio eletrônico (utilizando RFID) para comparação dos resultados, como também propôs avaliar um índice de qualidade com base em uma análise sensorial dos alimentos. Foram realizados testes em 35 embalagens comerciais para cada um dos produtos alimentícios (tubarão azul e lula), com medições em 4 períodos: ao final da produção, no armazenamento em centro de distribuição, no armazenamento em supermercado (condições dinâmicas de temperatura) e, também, no armazenamento doméstico em duas temperaturas de armazenagem diferentes (-18 °C e -10 °C, sendo a última considerada como parâmetro de abuso de temperatura). Foram conduzidas análises sensoriais que contaram com a participação de 10 painelistas treinados cuja responsabilidade era a avaliação de amostras cruas e cozidas dos dois produtos de acordo com critérios específicos. Para as amostras cruas, as características avaliadas foram a aparência e o odor, enquanto para as amostras cozidas foram incluídos também os critérios de sabor e textura das porções. Todos esses resultados foram matematicamente compilados em um único índice de qualidade, que passou pela mesma metodologia de determinação de

energia de ativação que os outros parâmetros escolhidos – Nitrogênio das Bases Voláteis Totais (NVBT) e Substâncias Reativas ao Ácido Barbitúrico (SRABs). Os indicadores testados foram dois modelos comerciais: o CheckPoint (enzimático) e o Onvu (fotocrômico). Os resultados foram satisfatórios para a aplicação desses TTIs na determinação do tempo de vida de prateleira do tubarão-azul, no entanto apresentaram desvios superiores ao valor-limite de 25 kJ/mol para a lula, indicando que não são aplicáveis para aquele alimento.

No Artigo B3, os autores realizaram com sucesso o emparelhamento da energia de ativação do alimento e do TTI. Ainda, os valores encontrados indicam o potencial de aplicação para avaliação do tempo de vida de prateleira de carne cozida e carne embalada a vácuo, de acordo com uma análise comparativa apresentada pelos autores utilizando dados de outros estudos realizados com esses mesmos alimentos. Assim como o indicador tempo-temperatura utilizado para avaliação da carne de frango (Artigo B1), o TTI avaliado ao longo do Estudo B3 também apresentou uma facilidade para calibração em outras faixas de energia de ativação, por meio da variação da quantidade de substrato disponível no início da cultura microbiana utilizada como mecanismo de reação, ainda que não tenha sido um ponto mais explorado no estudo. Porém, os autores ressaltaram que a variação dos parâmetros colorimétricos  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (verde/vermelho) e  $b^*$  (azul/amarelo) somente pode ser distinguida claramente por meio de equipamentos eletrônicos. Neste contexto, os autores destacam a possibilidade de criação de um aplicativo de celular para tornar essa validação acessível ao consumidor final no supermercado, por exemplo.

#### **4.4 Grupo C: Frutas**

O uso de indicadores tempo-temperatura também é bastante avaliado no segmento de frutas, visto que além das reações mais comuns na degradação de alimentos serem favorecidas pelo aumento da temperatura, o amadurecimento das frutas também é favorecido e, portanto, suas principais características sensoriais podem sofrer alterações.

Ainda, no caso das frutas, o aspecto visual está diretamente ligado à sua aceitação pelo público consumidor, visto que muitas vezes pequenas mudanças visuais ocasionam na rejeição do produto, um fator que aumenta o desperdício.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados das medidas de energia de ativação conduzidas nos dois artigos selecionados para representar a classe de frutas, bem como o  $\Delta E_a$

calculado pela diferença entre as energias de ativação do mecanismo de reação do TTI e do índice de qualidade.

**Tabela 8.** Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo C (abacaxi, romã, jaca e kiwi), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.

Código	Alimento de análise	$E_a$ do TTI (kJ/mol)	$E_a$ do Índice de qualidade (kJ/mol)	$\Delta E_a$ (kJ/mol)
C1	Abacaxi	59,77	TVC: 46,28	13,49
			Contagem total de bolores e leveduras: 41,70	18,07
	Romã	59,77	TVC: 52,41	-1,75
			Contagem total de bolores e leveduras: 61,52	7,36
	Jaca	66,67	TVC: 71,66	-4,99
			Contagem total de bolores e leveduras: 69,83	-3,16
C2	Kiwi	42,76	Produção de etileno: 41,60	-1,16
			Medidas de firmeza: 39,66	-3,1

TVC: Total Viable Count, ou, em tradução livre, contagem total de células ou micro-organismos viáveis.

Os autores do Artigo C1 realizaram o estudo para 3 diferentes tipos de frutas – jaca, romã e abacaxi. Para esse estudo, escolheram dois índices de qualidade: o crescimento de bolores e leveduras e a contagem total de bactérias aeróbicas viáveis (TVC). Foram confeccionados 12 modelos de TTI com diferentes combinações de concentrações entre os 2 reagentes principais ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e persulfato de amônio, APS) para futura análise da viabilidade dos indicadores para estimar o tempo de vida de prateleira de cada uma das frutas. Ao final da análise, o indicador de número 5 foi escolhido para utilização com o abacaxi e a romã (32 mmol/L de APS e 35 mmol/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o indicador de número 10 foi selecionado para o monitoramento da jaca (21 mmol/L de APS e 59 mmol/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Nos resultados reportados pelos autores do Estudo C1, foi possível perceber que na análise da jaca, os dois índices de qualidade escolhidos apresentaram energias de ativação maiores do que na análise da romã ou do abacaxi. Tais diferenças foram encontradas, especialmente, em virtude do pH de cada uma das frutas, visto que o abacaxi apresenta o menor pH (3,2) entre as 3 frutas escolhidas, enquanto a jaca apresenta o maior valor de pH (5,2), o que promove a inibição do crescimento de fungos. Para a análise dos resultados, as cores foram medidas em termos de densidade ótica e por meio de uma câmera fotográfica DSLR (*Digital Single Lens Reflex*, ou, câmera reflex monobjetiva digital). Tal escolha foi motivada pela

impossibilidade de o olho humano distinguir as mudanças visuais do TTI, por apresentarem baixa variação nos parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , tal como observado no Artigo B3 (carne de boi picada). Porém, de forma distinta ao apresentado no estudo do Artigo B3, que propôs a criação de um aplicativo para identificação do rótulo pelo celular para possibilitar uma maior acessibilidade e popularização, neste estudo o modelo de câmera usada (similar às câmeras profissionais ou semiprofissionais) não possibilitaria essa forma de abordagem. Isso porque esse modelo de câmera além de possuir um elevado custo de aquisição, o que restringe o acesso para uma pequena parcela da população, visto que não é um objeto que faz parte do cotidiano das pessoas e necessitaria de treinamento de manuseio.

No Artigo C2, a fruta escolhida pelos autores para o estudo foi o kiwi. A justificativa fornecida foi não apenas em função da sua elevada sensibilidade à temperatura, como também por se tratar de um produto que possui uma cadeia logística mais longa. Isso porque o cultivo do kiwi é concentrado em países com clima temperado (SAQUET, 1995), mas, atualmente, o consumo possui boa aceitação em diversos países, que dependem da importação da fruta. Assim como no Artigo B2, nesse estudo também foram realizados testes sensoriais com o alimento estudado. Para essa análise, um grupo de 15 pessoas avaliou algumas características da fruta, tais como: cor, sabor, doçura, acidez, maciez, mastigação e palatabilidade em geral. Porém, os autores não informaram se os painelistas escolhidos foram treinados para a realização de análises sensoriais. Além disso, não foi construído um índice matemático em relação aos resultados, tal como apresentado no Artigo B2, visto que o objetivo da realização das análises foi apenas a validação sensorial das características esperadas em função da produção de etileno e dos testes mecânicos de firmeza. Foram analisados 3 indicadores tempo-temperatura distintos, todos de mecanismo enzimático – amilase, lacase e lipase – preparados em uma cubeta de laboratório. O TTI elaborado a partir da enzima lipase apresentou resultados mais compatíveis ao ter sua energia de ativação comparada com o mesmo parâmetro da análise da firmeza e da produção de etileno. Ainda que os autores não tenham desenvolvido um modelo de protótipo com *design* projetado para direta introdução no mercado, foi apresentado um modelo comercial de TTI (desenvolvido pela empresa sul-coreana *Korea Smart Packaging Industry Co*) que possui um mecanismo de funcionamento que atende às necessidades apontadas pelos autores do estudo. Esse dispositivo consiste em um *pouche* com 2 cavidades: uma para o substrato e uma para a enzima. Ele possui uma membrana interna que ao ser destruída dá início à reação e poderia

ser adaptado para o modelo de indicador proposto pelos pesquisadores. Foram realizados testes de temperatura tanto em condições estáticas quanto dinâmicas. Os testes sensoriais indicaram forte correlação entre os tempos de deterioração previstos tanto pelo TTI, quanto pelas estimativas do índice de qualidade medido a partir da firmeza das frutas. Como resultados da análise sensorial, foi destacado que quando os painelistas apontaram inconsistências nas características originais das frutas, tanto o TTI quanto as medidas dos índices de qualidade indicaram a necessidade de descarte das frutas.

#### 4.5 Grupo D: Alimentos prontos para consumo

O mercado de alimentos prontos para consumo, mais conhecidos pela versão em inglês *'ready-to-go'*, é um dos que mais desafia a indústria de indicadores tempo-temperatura na busca por TTIs que possuam confiabilidade. Além do fato de grande parte desses produtos serem constituídos por mais de uma classe de alimentos, como é o caso de iogurtes com pedaços de fruta (misturando produtos lácteos e frutas) ou de *wraps* (que podem incluir componentes cárneos, lácteos e vegetais), o modo como esses produtos são preparados pelos fabricantes são únicos e, portanto, resultam em energias de ativação diferentes quando da análise da degradação desses alimentos.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados das medidas de energia de ativação conduzidas nos dois artigos selecionados para representar a o grupo de alimentos prontos para o consumo, bem como o  $\Delta E_a$  calculado pela diferença entre as energias de ativação do mecanismo de reação do TTI e do índice de qualidade.

**Tabela 9.** Principais resultados das medidas de energia de ativação ( $E_a$ ) do indicador tempo-temperatura (TTI) e do índice de qualidade do produto alimentício para avaliação dos estudos do Grupo B (*muffins* e suco de grama de trigo), assim como os resultados do cálculo da diferença ( $\Delta E_a$ ) entre os valores de ativação do TTI e do alimento.

Código	Alimento de Análise	$E_a$ do TTI (kJ/mol)	$E_a$ do Índice de Qualidade (kJ/mol)	$\Delta E_a$ (kJ/mol)
D1	Suco de Grama de Trigo	39,4	68,1	28,7
D2	<i>Muffins</i>	83,1	92,6	9,5

No Artigo D1, os autores realizaram a análise do suco de grama de trigo (*wheatgrass juice*), uma bebida cujo consumo vem crescendo rapidamente na América do Norte e Ásia por ser rica em antioxidantes e possuir um forte apelo de consumo saudável.

O indicador tempo-temperatura escolhido pelos autores para realização do estudo foi um indicador com mecanismo de resposta do tipo difusivo. Esse tipo de TTI possui como característica intrínseca uma baixa dependência das variações de temperatura, visto que as faixas de exposição à temperatura que os alimentos podem ser submetidos (ainda que em condições extremas) não são suficientes para influenciar os processos de difusão de massa. Foram confeccionados quatro modelos de indicadores, calibrados nas temperaturas de 5, 10, 15 e 25 °C de acordo com o limite da contagem de bactérias aeróbicas totais do suco de grama de trigo. Quando o limite estipulado foi alcançado, linhas-alvo foram demarcadas no indicador para a indicação do final do processo.

Os testes foram considerados aplicáveis para exposição a temperaturas acima de 25 °C, com boa previsão do tempo de vida de prateleira final do produto para temperaturas acima desse ponto. Porém, em função da baixa dependência do TTI com a temperatura, os testes indicaram elevada subestimativa da qualidade para temperaturas abaixo das temperaturas de calibração do indicador. Por exemplo, utilizando o indicador calibrado em 25 °C (que é o possui o menor tempo para atingir a linha-alvo) para o controle de uma bebida na temperatura de 5 °C (temperatura indicada para o consumo), o final do processo seria atingido em apenas 55 h, enquanto o tempo de vida de prateleira real do produto nessa temperatura seria de 120 h.

Por outro lado, se fossem empregados os indicadores calibrados em baixas temperaturas e a bebida fosse submetida a temperaturas mais elevadas, haveria uma superestimativa da qualidade e a ingestão do produto poderia representar riscos à saúde do consumidor. Uma possibilidade seria empregar mais de um TTI, com diferentes temperaturas de calibração, no mesmo produto, porém isso implicaria necessariamente no aumento dos custos.

No Artigo D2 os autores realizaram o estudo utilizando *muffins*, um produto pronto para o consumo bastante comum em supermercados e padarias de diversas localidades. Por se tratar de um alimento bastante rico em lipídeos, o índice de qualidade utilizado para a estimação da degradação foi o índice de peróxido, um indicador da oxidação lipídica.

O indicador de mecanismo reacional utilizado foi baseado no emprego de átomos de ouro isolados em meio gelatinoso. Observou-se relativa similaridade com o mecanismo de resposta

do TTI utilizado no estudo do Artigo A3, porém, a principal diferença é que o indicador proposto nesse estudo foi desenvolvido em meio gelatinoso. Essa metodologia permite maior aplicabilidade comercial, ao mesmo tempo que avalia a influência do meio nas propriedades de resposta do TTI.

Ainda, uma mudança na metodologia tradicional de comparação da energia de ativação do TTI e do índice de qualidade foi proposta pelos autores do Artigo D2, para um método com base nos desvios de tempo do indicador e do tempo de vida de prateleira do *muffin*.

Os autores realizaram uma comparação dos resultados obtidos com essa metodologia alternativa em relação aos resultados do método tradicional. Para tal, foram executadas análises em temperaturas diferentes com medidas periódicas dos valores de peróxido do alimento e da absorbância do TTI. O tempo de resposta do TTI e o tempo de vida de prateleira do *muffin* foram calculados a partir desses resultados. O parâmetro a ser analisado pelo estudo foi convencionado como 'Desvio' e a sua definição é a soma dos erros em cada uma das medições, divididos pelo número de medições. Tal como no método tradicional, no qual o limite de 25 kJ/mol entre as diferenças de energia de ativação do TTI e do alimento impede que o erro seja maior do que 15%, foi estabelecido que o valor do parâmetro 'Desvio' deveria ser menor do que 15%.

Os resultados do estudo foram considerados satisfatórios tanto do ponto de vista do par TTI-alimento, visto que o indicador apresentou boa aplicabilidade tanto para o monitoramento da qualidade dos *muffins*, quanto em relação à efetividade do novo método, que foi considerado aplicável para a validação de TTI. Por fim, foi realizado um teste de correlação entre o parâmetro 'Desvio' e a variação de energia de ativação, e o resultado obtido foi um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,994, indicando boa correlação entre os dois parâmetros.

#### **4.6 Considerações finais sobre a análise dos estudos selecionados**

A partir da análise comparativa dos estudos, foi possível observar que diversos indicadores tempo-temperatura demonstraram resultados acurados dentro do limite de 25 kJ/mol de diferença de energia de ativação entre o TTI e o alimento, valor previamente estabelecido na literatura e, portanto, possuem elevado potencial de aplicabilidade para o monitoramento da qualidade dos alimentos avaliados.

Ainda que o número de estudos selecionados seja uma parte do universo de estudos publicados em relação ao uso de indicadores tempo-temperatura, observa-se que existem diversos indicadores que demonstraram aplicabilidade sob a ótica da modelagem matemática das energias de ativação para o monitoramento da qualidade de alimentos.

Não foram encontradas informações suficientes a respeito de possíveis vantagens na utilização de indicadores tempo-temperatura de acordo com o seu mecanismo de funcionamento. Inclusive, no Estudo B2 foram utilizados dois indicadores com mecanismos completamente diferentes (um deles enzimático e o outro fotocromico) que exibiram resultados positivos e que poderiam ser aplicados em sistemas reais.

Sendo assim, a escolha pela classificação dos estudos em função do tipo de alimento mostrou-se mais apropriada por permitir a análise das reações de degradação que são avaliadas para cada um dos tipos de alimentos estudados.

É importante destacar que as questões relacionadas com a facilidade de identificação visual da resposta do indicador tempo-temperatura, preferencialmente ao olho humano, são frequentemente retomadas ao longo dos artigos selecionados, tendo em vista que essa característica é imperativa para a popularização do uso de TTIs em embalagens alimentícias.

Os pesquisadores dos Artigos B3 e C1 precisaram recorrer à utilização de câmeras para a correta identificação das respostas fornecidas pelos indicadores. Os primeiros utilizaram uma câmera de celular e os autores do Artigo C1 utilizaram uma câmera semiprofissional. Ainda que os autores do Artigo B3 tenham proposto uma solução relativamente democrática, o acesso a aparelhos celulares do tipo *smartphone* ainda é restrito às classes sociais com maior poder aquisitivo, sendo necessário que o indicador tempo-temperatura tenha a capacidade individual de transmitir a resposta para o consumidor de forma clara e precisa.

## **5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros**

O objetivo desse trabalho foi reunir estudos realizados na área de indicadores tempo-temperatura e realizar análises acerca da metodologia empregada, dos resultados obtidos além de observar os avanços conquistados na área e mapear alguns dos desafios para a expansão da utilização dos TTIs na indústria alimentícia.

Foi possível verificar estudos com análises relevantes no que tange ao emparelhamento da energia de ativação e que promoveram uma calibração mais sensível dos seus indicadores a partir de variações na composição de materiais.

Considerando a dificuldade imposta por conta da diferença entre os grupos de alimentos selecionados, não foi possível tecer análises comparativas quantitativas dos estudos, mas foi possível constatar que alguns desafios foram mais recorrentemente mencionados. Independentemente do tipo de alimento, a questão mais importante comentada pelos autores refere-se à dificuldade de interpretação da informação disponível no TTI. Nesses estudos, para a aferição da resposta do TTI foi necessária a utilização de meios eletrônicos de medição uma vez que o olho humano não foi capaz de distinguir entre diferentes faixas de resposta.

Sendo assim, sugere-se a realização de estudos acerca possíveis influências ou do tipo de resposta ou do mecanismo de funcionamento do indicador na interpretação dos dados pelo consumidor final. Desta forma, será possível investigar com maior profundidade se existem vantagens que favoreçam a opção preferencial por alguns indicadores sobre os demais.

Por meio das análises intragrupo, considerando classes de alimentos com características em comum, não foi possível observar uma escolha comum de índices de qualidade para descrever a deterioração dos alimentos, com exceção das medidas de pH do leite – que acabaram se mostrando ineficientes. Nesse sentido, um maior aprofundamento das pesquisas acerca das reações de deterioração de alimentos é necessário de modo a compreender quais os índices de qualidade que permitem avaliar a situação do alimento como um todo de forma satisfatória.

Ainda, tendo em vista que vários autores já expressam visões de que o tempo de vida de prateleira deve levar em consideração não apenas a segurança para o consumo, mas, também, a capacidade de preservação das características originais, é interessante incluir análises sensoriais nos estudos, possibilitando a obtenção de resultados que sejam compatíveis com a percepção dos consumidores sobre os produtos.

## REFERÊNCIAS

- ADIANI, V.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S. A simple time temperature indicator for real time microbial assessment in minimally processed fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 311, 1 dez. 2021.
- AKELAH, A. Polymers in Food Packaging and Protection. In: **Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry**. [s.l.] Springer US, 2013. p. 293–347.
- BAGDE, P. Biodegradable Polymers for Food Packaging and Active Food Packaging. In: [s.l.: s.n.]. p. 113–127.
- ANVISA. **GUIA PARA DETERMINAÇÃO DE PRAZOS DE VALIDADE DE ALIMENTOS**. Guia nº16/2018. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Outubro, 2018
- BRIZIO, A. P. D. R.; PRENTICE, C. Use of smart photochromic indicator for dynamic monitoring of the shelf life of chilled chicken based products. **Meat Science**, v. 96, n. 3, mar. 2014.
- BRIZIO, A. P. D. R.; PRENTICE, C. Development of an intelligent enzyme indicator for dynamic monitoring of the shelf-life of food products. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 30, p. 208–217, 2015.
- CHARLES L. WILSON. **Intelligent and Active Packaging for Fruits and Vegetables**. [s.l.] CRC Press, 2007.
- DAVID KILCAST; PERSIS SUBRAMANIAM. **The Stability and Shelf-life of Food**. [s.l.] CRC Press, 2000.
- DIAS, J. A. & ANTS, F.G. Qualidade físico-química, higiênico-sanitária e composicional do leite cru: Indicadores e aplicações práticas da Instrução Normativa 62. 1ª ed. Porto Velho, RO: **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Rondônia Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. ISSN 0103-9865 Outubro, 2014.
- FU, B.; LABUZA, T. P. Shelf-Life Testing: Procedures and Prediction Methods. In: **Quality in Frozen Foods**. Boston, MA: Springer US, 1997.
- GAO, T. et al. Modelling, responses and applications of time-temperature indicators (TTIs) in monitoring fresh food quality. **Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, 1 maio 2020.
- GAO, T. et al. Gold–silver core-shell nanorods based time-temperature indicator for quality monitoring of pasteurized milk in the cold chain. **Journal of Food Engineering**, v. 306, 1 out. 2021.

GIANNOGLOU, M. et al. Predictive modeling and selection of TTI smart labels for monitoring the quality and shelf-life of frozen seafood. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 26, dez. 2014.

ILOS: 'Painel de Fretes'. Disponível em: "<https://www.ilos.com.br/web/analise-de-mercado/painel-de-fretes>" (acessado em 20 de Outubro de 2021).

JOSHI, R.; BANWET, D. K.; SHANKAR, R. A Delphi-AHP-TOPSIS based benchmarking framework for performance improvement of a cold chain. **Expert Systems with Applications**, v. 38, n. 8, ago. 2011.

KIM, M. J.; PARK, H. R.; LEE, S. J. Guideline for proper usage of time temperature integrator (TTI) avoiding underestimation of food deterioration in terms of temperature dependency: A case with a microbial TTI and milk. **Food Science and Biotechnology**, v. 25, n. 3, p. 713–719, 1 jun. 2016.

MATARAGAS, M. et al. Development of a microbial Time Temperature Indicator for monitoring the shelf life of meat. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 52, p. 89–99, 1 mar. 2019.

NEWSOME, R. et al. Applications and Perceptions of Date Labeling of Food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 4, jul. 2014.

OH, T. G.; JO, J. A.; LEE, S. J. Evaluation of time–temperature integrator for indicating the ripeness of kiwifruit in plastic container at home. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 7, p. 2872–2885, 1 jul. 2021.

PEREIRA, V. A.; DE ARRUDA, I. N. Q.; STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 180–188, 1 jan. 2015.

ROBERTSON, G. Food packaging. Tradução. Boca Raton: Taylor and Francis, 2013.

SAQUET, A. A.; BRACKMANN, A. A cultura do kiwi. **Ciência Rural**, v. 25, n. 1, 1995.

SELMAN, J. D. Time—temperature indicators. In: **Active Food Packaging**. Boston, MA: Springer US, 1995.

SHABANI, A.; TORABIPOURV, S. M. R.; SAEN, R. F. A new super-efficiency dual-role FDH procedure: an application in dairy cold chain for vehicle selection. **International Journal of Shipping and Transport Logistics**, v. 7, n. 4, 2015.

SHASHI et al. **Food cold chain management: From a structured literature review to a conceptual framework and research agenda**. **International Journal of Logistics Management**. Emerald Group Holdings Ltd., , 17 ago. 2018.

SHERLOCK, M. et al. A Systematic Evaluation of Time-Temperature Indicators for Use as Consumer Tags. **Journal of Food Protection**, v. 54, n. 11, 1 nov. 1991.

SUPPAKUL, P. et al. Practical design of a diffusion-type time-temperature indicator with intrinsic low temperature dependency. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p. 22–31, 1 abr. 2018.

TAOUKIS, P. S. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: **Food Process Modelling**. [s.l.] Elsevier, 2001.

TAOUKIS, P. S. Commercialization of time-temperature integrators for foods. In: **Case Studies in Novel Food Processing Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 351–366.

TAOUKIS, P. S. et al. Food Cold Chain Management and Optimization. In: **Food Engineering Series**. [s.l.] Springer, 2016. p. 285–309.

TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P. Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products. **Journal of Food Science**, v. 54, n. 4, jul. 1989.

TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P. Time-temperature indicators (TTIs). In: **Novel Food Packaging Techniques**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 103–126.

TSIRONI, T. et al. Evaluation of Time Temperature Integrators for shelf-life monitoring of frozen seafood under real cold chain conditions. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 46–53, 1 dez. 2016.

TSIRONI, T. et al. Developing suitable smart TTI labels to match specific monitoring requirements: The case of *Vibrio* spp. growth during transportation of oysters. **Food Control**, v. 73, mar. 2017.

Verdade, P. S. (2010). Estudo de um TTI fotocromico para aplicação em alimentos refrigerados. (Dissertação, Mestrado em Bioquímica e Química de Alimentos), Masters in Biochemistry and Food Chemistry) Portugal: Universidade do Aveiro.

WANG, X.; LI, D. A dynamic product quality evaluation based pricing model for perishable food supply chains. **Omega**, v. 40, n. 6, dez. 2012.

OMS (2015), “Food safety”, disponível em: [www.who.int/campaigns/world-health-day/2015/fact-sheet.pdf](http://www.who.int/campaigns/world-health-day/2015/fact-sheet.pdf) (acessado em 20 de Outubro de 2021).

ZHANG, L. et al. A new method for matching gold nanoparticle-based time–temperature indicators with muffins without obtaining activation energy. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 8, p. 2589–2595, 1 ago. 2020.

ZHANG, X. et al. **Application of microbial TTIs as smart label for food quality: Response mechanism, application and research trends**. **Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, 1 maio 2016.