

**UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA**

FACULDADE DE ENGENHARIA E ARQUITETURA E URBANISMO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS COM MISTURA NO ESTUDO DA  
VIDA ÚTIL DE BALAS DURAS**

**Flavio Edney Macuglia Spanemberg**

Orientador: Prof. Dr. Alvaro José Abakerli

Santa Bárbara D'Oeste, SP

2010

**UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA**

FACULDADE DE ENGENHARIA E ARQUITETURA E URBANISMO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS COM MISTURA NO ESTUDO DA  
VIDA ÚTIL DE BALAS DURAS**

**Flavio Edney Macuglia Spanemberg**

Orientador: Prof. Dr. Alvaro José Abakerli

Exemplar apresentado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção

Santa Bárbara D'Oeste, SP

2010

À minha esposa Jônia e aos meus pais Alberi e Claudete

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Alvaro José Abackerli pela atenção e o tempo dedicado a minha orientação.

Aos professores Fernando, Leila e Valmir que deram contribuições importantes para o trabalho.

À Arcor do Brasil que forneceu os equipamentos para elaboração dos testes e o apoio técnico das áreas de produção, qualidade, engenharia de processos e pesquisa e desenvolvimento.

Ao Gerente Industrial Martin, ao Engenheiro de processos Fábio, às Engenheiras de alimentos Sabrina e Larissa e à Química Adriane pelo apoio e ajuda nas discussões sobre balas duras.

Agradecimento especial à Cidinha que fez as análises de laboratório, à Lucineide e o Reginaldo que ajudaram no planejamento e acompanhamento dos testes.

Aos operadores Paulo, Juliano, Arildo, Vilson, Rodrigo, Luis, Jailton, Marcelo e outros que colaboraram com sua experiência para elaboração e coleta das amostras dos pirulitos.

À minha esposa, pela compreensão e pelos vários cafés e chimarrões preparados.

À toda minha família que me deu uma grande força sempre e principalmente nos momentos finais do trabalho.

À todos que não citei, mas que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil.

Quando os ventos de mudança sopram, umas pessoas levantam barreiras, outras constroem moinho de vento.

Érico Veríssimo

SPANEMBERG, Flavio Edney Macuglia Spanemberg. **Planejamento de Experimentos com Mistura no Estudo da Vida Útil de Balas Duras**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'oeste

## **RESUMO**

Neste trabalho é explorado um tipo especial de planejamento de experimentos, conhecido como projeto de experimentos com misturas, onde as únicas variáveis consideradas são as proporções dos componentes do produto investigado. Devido às suas características, ele é particularmente útil na indústria de alimentos para desenvolvimento de produtos e otimização da qualidade e custos, como no caso na fabricação de balas duras onde o principal problema é a vida útil que é limitada pela aderência do produto na embalagem. Este problema, chamado de “mela” nas indústrias, atinge a imagem comercial por representar perdas da qualidade e tem maior impacto no mercado quanto mais cedo ocorre em relação à vida útil. No caso de balas duras ou pirulitos, a vida útil pode ser maximizada pela formulação adequada de açúcares e pela escolha correta da embalagem, o que pode ser sistematizado com auxílio do planejamento de misturas. Este trabalho trata planejamento de experimentos com misturas para investigar a vida útil de balas duras em função de sua formulação de açúcares, usando experimentos em escala industrial. Para isso, foram eleitas variáveis de resposta incluindo a vida útil que é de maior interesse na investigação usando critérios pré-estabelecidos e ensaios acelerados. Adicionalmente, outras variáveis foram também investigadas para aprofundar a compreensão sobre o impacto da formulação de açúcares na resposta do produto em produção. Os resultados mostram uma vida útil otimizada de 34 meses e 7 dias com custos razoáveis, já que a formulação usa principalmente açúcar cristal que tem custos moderados no mercado brasileiro se comparado com o outros possíveis ingredientes.

**Palavras-chave:** Planejamento de experimentos, experimentos com misturas, melhoria da qualidade, balas duras

SPANEMBERG, Flavio Edney Macuglia Spanemberg. **Planejamento de Experimentos com Mistura no Estudo da Vida Útil de Balas Duras**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'oeste

## **Abstract**

In this work a special kind of design of experiment known as mixture design is explored, where the unique variables considered are the proportions of the mixture components of the investigated product. Due to its characteristics it is particularly useful in the food industry for product development and quality and cost optimization, as in the production of hard candies where the main issue is the shelf life which is characterized by the adherence of product in its packing. This problem, called “cold flow” in industry, hits the commercial image of the company for suggesting losses of quality and has a greater impact on the market as the sooner it happens when the shelf life is considered. In the case of hard candy production, the shelf life can be maximized by the appropriate formulation of sugars and the correct choice of packing, which can be organized with application of design of mixture experiments. This work deals with the design of a mixture experiment to investigate the shelf life of hard candies as a function of their sugar formulation, using an industrial scale experimental setup. To do so, response variables were chosen including the shelf life, which is of main interest in the investigation, using a pre-defined criteria and accelerated testing. Additional response variables were also investigated to deep the comprehension of the impact of sugar formulation in the product behavior in production. Results show an optimized shelf life of 34 months and 7 days under reasonable costs, since the chosen formulation mainly uses sucrose, which has a moderate cost in the Brazilian market when compared with other possible ingredients.

**Key words:** Design of experiments, mixture design, quality improvement and hard candy.

## Sumário

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Símbolos e Siglas .....	xi
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvi
1 Introdução .....	1
1.1 Estrutura do Trabalho.....	3
2 Balas Duras.....	5
2.1 Tecnologia de Fabricação de Balas Duras.....	6
2.2 Parâmetros de Processo e Fatores de Qualidade na Fabricação de Balas Duras .....	11
2.2.1 Parâmetros de Processo na Fabricação de Balas Duras .....	11
2.2.2 Fatores de Qualidade na Fabricação de Balas Duras .....	13
2.3 Vida Útil de Balas Duras.....	19
3 Experimentos Com Misturas .....	21
3.1 Aspectos Gerais dos Experimentos com Misturas .....	21
3.2 Projetos e Modelos para Exploração de Todo o Espaço <i>Simplex</i> .....	25
3.2.1 Projetos <i>Simplex-Lattice</i> .....	25
3.2.2 Projetos <i>Simplex-Centróide</i> .....	27
3.2.3 Projetos <i>Simplex</i> Aumentado com Pontos Axiais .....	28
3.3 Projetos em uma Sub-região do <i>Espaço Simplex</i> .....	28
3.3.1 Pseudocomponentes .....	30
3.3.2 Algoritmos de localização e escolha de pontos experimentais.....	32
3.4 Superfícies de Resposta para Experimentos com Misturas - Polinômios Canônicos de Sheffé .....	34
3.4.1 Regressão Linear Múltipla .....	36
3.5 Considerações Sobre Experimentos com Mistura.....	40
4 Planejamento e Execução dos Experimentos.....	41
4.1 Planejamento dos Experimentos.....	42

4.1.1	Definição dos Ingredientes da Mistura.....	42
4.1.2	Definição das Restrições da Mistura .....	42
4.1.3	Definição dos Pontos Experimentais .....	44
4.1.4	Definição dos Parâmetros de Processo Mantidos Constantes .....	45
4.1.5	Definição das Variáveis de Resposta .....	47
4.2	Preparação das Amostras .....	48
4.3	Determinação dos Parâmetros de Processo mantidos constante .....	49
4.3.1	Determinação da Umidade residual da massa .....	49
4.3.2	Determinação do Teor de sólidos solúveis da calda.....	50
4.3.3	Determinação da Acidez da Massa .....	50
4.3.4	Determinação do pH da calda. ....	51
4.4	Determinação das Variáveis de Resposta.....	51
4.4.1	Determinação da Vida Útil .....	51
4.4.2	Determinação da Temperatura de Transição Vítreas.....	53
4.4.3	Determinação da Porcentagem de Inversão da Sacarose .....	53
4.4.4	Determinação da Absorção de Água.....	53
4.4.5	Determinação da Camada de Cristalização .....	53
5	Resultados e Discussões .....	55
5.1	Resultados da Vida Útil (Vu) .....	55
5.1.1	Análise do Modelo de Resposta para Vida Útil.....	56
5.1.2	Otimização da vida útil.....	57
5.2	Resultados do Ganho de Peso (Gp) .....	59
5.2.1	Análise do modelo de resposta para o ganho de peso (Gp).....	61
5.2.2	Otimização do Ganho de Peso.....	61
5.3	Resultados da Temperatura de Transição Vítreas (Tg) .....	63
5.3.1	Análise do modelo de resposta para a Tg .....	64
5.3.2	Otimização da Tg.....	65
5.4	Resultados da Camada de Cristalização.....	67
5.4.1	Análise Do Modelo De Resposta Para a Camada Cristalizada .....	67
5.4.2	Otimização da Camada De Cristalização .....	69
5.5	Resultados da Porcentagem de Frutose Formada ou Inversão (I%)..	69

5.6	Resultados dos parâmetros de processo mantidos constantes .....	71
5.7	Resumo dos resultados.....	71
6	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros .....	73
	Referências Bibliográficas .....	76
	Anexos .....	81

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Ph	Potencial hidrogeniônico
Tg	Temperatura de transição vítrea
Q	Número de componentes na mistura
M	Grau do modelo polinomial
$\Delta$	Distância do ponto centróide até o ponto de um projeto axial
$L_i$	Mínima proporção assumida pelo componente i na mistura e
$L_s$	Máxima proporção assumida pelo componente i na mistura
$Z_i$	É a coordenada do pseudocomponente
Y	Vetor das respostas com dimensão $n$
X	Matriz das proporções dos componentes de dimensões $nxq$
B	Vetor dos coeficientes a determinar de dimensões $q$
E	Vetor dos erros aleatórios de dimensão $n$
N	Número de observações
$SQ_R$	Soma dos quadrados dos valores fornecidos pelo modelo de regressão
$SQ_r$	Soma dos quadrados dos resíduos
$SQ_T$	Soma dos quadrados dos valores observados (total)
P	Número de parâmetros estimados no modelo
$SQ_{ep}$	Somatória devido ao erro puro
$SQ_{faj}$	Somatória dos erros devido a falta de ajuste do modelo
$R^2$	Coeficiente de determinação múltipla
$R_A^2$	Coeficiente de determinação múltipla ajustado
PRESS	Soma dos quadrados dos resíduos previstos
$y_i$	Valor observado de resposta

$\hat{y}_i$	Valor previsto para o i-ésimo valor observado de resposta usando o modelo que foi ajustado com a i-ésima observação apagada
$R_p^2$	Medida da qualidade do modelo em prever um valor de resposta
I(%)	Porcentagem de inversão
<i>%fr calda</i>	Porcentagem de frutose na calda
<i>%fr massa</i>	Porcentagem de frutose na massa
DE	Dextrose equivalente
Vu	Vida Útil (20 °C e 50% UR)
Vu <sub>A</sub>	Vida Útil Acelerada (38 °C E 75 % UR)
Gp	Ganho de peso
Cc	Camada de cristalização

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Derretimento da camada externa de balas duras (mela).....	2
Figura 2 - Fluxograma de fabricação de balas duras estampadas .....	7
Figura 3 - Cozinhador tipo serpentina com extração descontínua .....	8
Figura 4 – Cozinhador tipo serpentina com extração contínua.....	8
Figura 5 - Conjunto formador para produção de balas duras .....	9
Figura 6 – Esquema da vista superior de uma bastonadeira.....	10
Figura 7 – Foto da trefila.....	10
Figura 8 – Estampadora rotativa para pirulitos .....	10
Figura 9 - Parâmetros de processo na fabricação de balas duras.....	12
Figura 10 – Faixa de temperatura de transição vítrea para uma solução de 80% de sacarose em peso.....	14
Figura 11 – Progressão da cristalização em balas duras estocadas a 35°C e 60% UR durante 28 dias .....	16
Figura 12 – Reação de inversão da sacarose .....	18
Figura 13 – Restrição do espaço fatorial para misturas (a) com $q=2$ componentes; (b) com $q=3$ componentes .....	23
Figura 14 – Coordenadas do sistema simplex ou coordenadas triangulares..	24
Figura 15 – Tetraedro de quatro componentes.....	24
Figura 16 – Projeto <i>simplex-lattice</i> (a) {3,2} e (b) {4,2} .....	26
Figura 17 – Projeto simplex-centróide para (a) três ingredientes e (b) quatro ingredientes.....	27
Figura 18 – Projeto axial com três componentes.....	28
Figura 19 – Exemplos de espaço experimental para misturas .....	30
Figura 20 – Fluxograma de planejamento e execução dos experimentos .....	41
Figura 21 – Limite da área experimental conforme restrições .....	43
Figura 22 – Definição dos pontos experimentais na área experimental .....	45

Figura 23 – Titulador Automático DL 31 – Mettler Toledo.....	50
Figura 24 – Refratômetro óptico RL-2, marca Quimis .....	50
Figura 25 – Foto bureta automática de 50 ml, Marca Brannnd.....	51
Figura 26 – Câmara climática modelo 345-MP, marca Fanem.....	52
Figura 27 - Definição do final da vida útil do pirulito .....	52
Figura 28 - Medida da camada de cristalização .....	54
Figura 29 – Gráfico da vida útil média das amostras.....	55
Figura 30 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico para a vida útil.....	57
Figura 31 - Otimização da resposta vida útil (a) Maximização da resposta (b) definição de um mínimo para a resposta. ....	58
Figura 32 – Gráfico do ganho de peso das amostras. A escala do eixo tempo deve ser multiplicada por 2 para determinação em horas.....	60
Figura 33 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico em função da variável transformada ganho de peso. ....	62
Figura 34- Otimização da resposta ganho de peso .....	62
Figura 35 – Gráfico da temperatura de transição vítrea média das amostras	64
Figura 36 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico para a Tg.....	65
Figura 37 - Otimização da resposta Tg (a) Maximização da resposta (b) Minimização da resposta.....	66
Figura 38 – Gráfico da camada de cristalização média das amostras.....	67
Figura 39 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo quadrático para a camada de cristalização.....	68
Figura 40 - Otimização da resposta camada de cristalização - Maximização da resposta .....	69
Figura 41 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo linear para a Inversão.....	70

Figura 42 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para a vida útil – primeira etapa .....	95
Figura 43 - Gráfico dos resíduos padronizados (x) versus pontos experimentais (y) para a vida útil – primeira etapa.....	96
Figura 44 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para o a vida útil – segunda etapa .....	97
Figura 45 - Gráfico dos resíduos padronizados (x) versus pontos experimentais (y) para a vida útil – segunda etapa.....	97
Figura 46 - Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico em função da variável original ganho de peso. A: Açúcar cristal ou sacarose, B: Xarope de alta maltose, C: Xarope de milho 40 DE.....	99
Figura 47 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para a Tg – Terceira etapa.....	101
Figura 48 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para a Tg – terceira etapa .....	101
Figura 49 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para o modelo da Tg– quarta etapa .....	102
Figura 50 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Tg– quarta etapa.....	102
Figura 51 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Cc– primeira etapa.....	103
Figura 52 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Cc– segunda etapa .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e pesos moleculares de alguns carboidratos puros .....	15
Tabela 2 – Número de pontos em um simplex-lattice $\{q,m\}$ .....	26
Tabela 3 - Tabela de análise de variância (ANOVA) .....	37
Tabela 4 – Definição dos pontos experimentais .....	45
Tabela 5 – Parâmetros de processo mantidos constantes .....	46
Tabela 6 - Variáveis de resposta para estudo da vida útil de balas duras .....	47
Tabela 7 – Formulações completas em kg dos lotes de caldas para produção de pirulitos .....	48
Tabela 8 – Dados da vida útil .....	56
Tabela 9 – Dados ganho de peso ( $G_p$ ) durante a estocagem .....	59
Tabela 10 – Dados da temperatura de transição vítrea após cozimento .....	63
Tabela 11 – Dados da camada cristalizada .....	68
Tabela 12– Dados da porcentagem de frutose formada após cozimento.....	70
Tabela 13 - Resultados dos parâmetros mantidos constantes .....	71
Tabela 14 - Resumo dos resultados .....	72

## INTRODUÇÃO

Segundo dados da ABICAB (2008), em 2007 o faturamento do setor de confeitos foi de R\$ 10,4 bilhões, divididos em R\$ 7,2 bilhões em Chocolates, R\$ 2,7 bilhões em balas, confeitos e gomas de mascar e R\$ 500 milhões para o setor de amendoins. As exportações geraram US\$ 300 milhões, com uma venda total de 158 mil toneladas para 142 países de todo o mundo. A indústria brasileira ocupa o 4º lugar na produção mundial, ficando logo após os EUA, China e Alemanha e detém 51% do mercado na América Latina. Em 2008, as exportações geraram US\$ 329 milhões e chegaram a 142 países de todos os continentes, tendo como principais clientes os EUA, Argentina, Paraguai, Uruguai e África do Sul (ABICAB, 2009).

Embora o custo individual de cada unidade produzida seja pequeno, nesse mercado os impactos diretos da não qualidade são amplificados pelos fatores de escala e pela suscetibilidade do produto aos ambientes de transporte e armazenamento, tornando a não qualidade um risco potencial aos negócios. Por exemplo, perdas diretas na ordem de 1% sobre as exportações poderiam chegar a 1.6 mil toneladas de produtos comprometidos ou US\$ 3 milhões em 2007, que para muitas empresas do setor pode significar riscos à sobrevivência. Obviamente, dado o público atendido neste mercado, a não qualidade gera ainda impactos indiretos nos negócios que facilmente comprometem a sobrevivência da empresa.

Além disso, com a evolução dos negócios e o aumento da concorrência, a necessidade de melhoria da qualidade, produtos mais confiáveis, com desenvolvimento mais rápido e eficiente são essenciais para o crescimento das empresas. Especialmente na produção de confeitos, a necessidade de testar novas tecnologias, novos processos para melhorar a qualidade de um produto, garantir características desejadas que atendam o mercado, visando a redução dos defeitos ou no desenvolvimento de novos produtos menos susceptíveis a contaminação e alterações indesejáveis durante a estocagem, as técnicas estatísticas de planejamento de experimentos são imprescindíveis não somente pelo enfoque da qualidade, mas também pelo impacto que este tipo de produto gera no mercado mundial.

Na indústria de confeitos é comum nos depararmos com situações onde há a necessidade de avaliar várias propriedades ao mesmo tempo. Nestes casos, as ferramentas estatísticas de planejamentos de experimentos são úteis por permitirem estudar os efeitos destes fatores em uma característica desejada, reduzindo as experimentações e os custos associados.

Como citado anteriormente, existe uma grande variedade de produtos sob a denominação de confeitos, mas os mais antigos e tradicionais são as balas duras. Um dos principais problemas de balas duras é a redução de sua vida útil, ocasionada pelo derretimento da camada externa de açúcares, comumente chamada de “mela”; (Figura 1). A absorção de umidade do ambiente pode também levar à formação de uma camada fina de xarope na superfície do produto que pode resultar na cristalização da sacarose presente nesta camada. Se o produto contiver proporção maior de xaropes de milho do que sacarose, a cristalização pode ainda não ocorrer (NOWAKOWKI E HARTEL, 2002).



Figura 1- Derretimento da camada externa de balas duras (mela)

Por estarem em estado vítreo, os açúcares presentes nas balas duras são muito higroscópicos e susceptíveis a absorção de água do ambiente. Os diferentes tipos de xaropes de milho podem influenciar diferentemente as propriedades físicas do produto, ou seja, dependendo da formulação de açúcares o produto final pode apresentar maior ou menor capacidade de absorver água do ambiente (PANCOAST E JUNK 1980).

Fadini (1999) estudou o uso de xarope com alto teor de maltose com o objetivo de aprimorar a formulação de balas duras. Os resultados comprovaram que as formulações que continham xarope com alto teor de maltose contribuíram para a melhor qualidade do produto. O autor relata ainda que, durante as 14 semanas de

testes, todas as amostras apresentavam sinais de “mela” e nenhuma apresentou sinais de cristalização. Em estudo semelhante aplicado a balas duras depositadas, Soares (2005) conclui que a presença dos xaropes de milho do tipo 40DE e do xarope de alta maltose, combinados, reduziu significativamente a adesividade de balas duras após armazenamento.

Fica claro que a utilização de xarope com alto teor de maltose melhora a qualidade de balas duras, mas estudando a influência das proporções dos ingredientes mais utilizados em balas duras (sacarose, xarope de milho 40DE e xarope de alta maltose), dentro das quantidades possíveis e conferindo a estas misturas variáveis de resposta, pode-se modelar e estudar o comportamento destas formulações, assim como estudar as interações entre os componentes.

Para possibilitar este estudo podem ser utilizadas técnicas de planejamentos de experimentos com misturas também chamados de modelagem de misturas. Segundo Sheffé (1958) em experimentos com mistura, as propriedades estudadas dependem somente da proporção dos componentes da mistura.

Considerando os significativos impactos da não qualidade de confeitos no setor, o conhecimento prévio de alguns efeitos dos seus ingredientes na “mela” de balas duras e a aplicabilidade do planejamento estatístico na otimização da formulação do produto, o objetivo deste trabalho é aplicar o planejamento de experimentos com mistura no estudo da vida útil de balas duras. Com este estudo busca-se analisar no processo a influência das diferentes combinações dos ingredientes na vida útil do produto.

## **1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO**

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, que serão brevemente detalhados a seguir.

Neste capítulo é apresentada uma visão geral e a importância do tema de pesquisa, assim como a definição do objetivo do trabalho, e a organização do trabalho.

No segundo capítulo são apresentados conceitos, definições, tecnologia de fabricação, fatores de qualidade e aspectos práticos relevantes na análise da vida útil de balas duras.

No terceiro capítulo são apresentados conceitos teóricos básicos de experimentos com misturas envolvendo o tratamento dos dados e a teoria sobre misturas com restrições. Esta será a principal ferramenta para desenvolvimento do trabalho.

O quarto capítulo descreve a produção e a coleta das amostras, bem como as análises realizadas e o planejamento dos experimentos de mistura, que para este trabalho essencialmente experimental constitui sua abordagem metodológica.

No quinto capítulo é feita a análise e discussão dos resultados. Nele é apresentado o estudo do comportamento das variáveis de resposta e suas relações com a vida do produto no contexto investigado.

No sexto capítulo são apresentadas as conclusões, incluindo outros aspectos relevantes que podem ser estudados em trabalhos futuros.

## BALAS DURAS

Segundo Kitt (1993), balas duras podem ser definidas como uma mistura líquida de sacarose e xarope de milho que é mantida em estado amorfo ou vítreo pelo cozimento em altas temperaturas onde toda a água é removida. Balas duras são cozidas em temperaturas de 149° C a 152° C para reduzir conteúdo de água para aproximadamente 2 a 3 %. Nestas altas temperaturas o xarope de açúcar concentrado ainda é suficientemente fluido para ser bombeado, depositado em moldes ou depositado em mesas para resfriamento (Hartel *et al.*, 2008). Estes líquidos com altas viscosidades inibem consideravelmente o processo de formação de cristais formando uma estrutura amorfa que é chamada de estado vítreo. A bala é geralmente transparente, mas pode se tornar opaca por estiramento e incorporação de ar, ou pelo uso de dispersantes ou dióxido de titânio (ANDERSON, 1995).

Vários açúcares podem ser utilizados para fabricação de balas duras, mas no Brasil os mais utilizados são a sacarose e o xarope de milho nas proporções de 45/55 a 70/30 em base seca, dependendo do tipo de processo e das características desejadas para o produto final. Além dos açúcares, são adicionados em proporções muito pequenas outros ingredientes como corantes, aromatizantes e ácidos, que têm propriedades para conferir cor e sabor ao produto.

Devido à grande variedade de processos, ingredientes, embalagens, formatos e sabores, as balas duras podem ser classificadas segundo Mothé (1997) em:

**Balas duras simples:** massa de açúcares fundida adicionada de aroma, corante e ácido, caracterizadas por serem transparentes ou translúcidas.

**Balas duras recheadas:** são balas duras simples caracterizadas por conter em seu interior recheios líquidos, pastosos ou sólidos.

**Pirulitos:** são balas duras simples com inserção de hastes de madeira ou plástico.

**Rocks:** são balas duras simples caracterizadas por apresentarem figuras ou dizeres em seu corpo e obtidas por montagem de várias balas duras de cores diferentes.

**Starlights Mints:** são balas duras caracterizadas por apresentarem filamentos coloridos em seu corpo obtidos em equipamentos específicos chamados *Ball Forming*.

Além da classificação de Mothé, podem se destacar ainda as balas duras *diet* e as balas duras de leite. Dentro da classificação de pirulitos existem os pirulitos recheados e os pirulitos planos.

## 1.2 TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE BALAS DURAS

Segundo o tipo de processo, as balas duras podem ser classificadas como depositadas ou estampadas. Esta diferenciação se dá devido à etapa de formação do produto após o cozimento, sendo que o processo de formação por estampo é o mais utilizado. O processo mais comum de fabricação de balas duras é composto de dissolução dos açúcares, cozimento, temperagem, moldagem, resfriamento e embalagem; (Figura 2). A dissolução de açúcares inicia com a pesagem dos ingredientes sob agitação constante e aquecimento suficiente para permitir a completa dissolução dos cristais de sacarose. Segundo Luccas (1999) a etapa de dissolução é fundamental na fabricação de balas duras, porque a presença de material cristalino pode causar a cristalização descontrolada nas demais fases do processo. A quantidade de água adicionada também deve ser controlada para permitir a dissolução dos ingredientes, mas o excesso pode causar cozimento prolongado (FADINI E QUEIROZ, 2005). Nesta etapa é importante também a proporção e o tipo de açúcares na formulação. Segundo Nowakowski e Hartel (2002) a estabilidade do produto final também depende de uma formulação adequada.

Após dissolução dos açúcares a calda formada passa pelo processo de cozimento. Nesta etapa, para produção em maior escala, são utilizados cozinhadores do tipo serpentina com extração de massa contínua e descontínua. Nos cozinhadores com extração descontínua; (Figura 3), o xarope a uma temperatura de 90 a 100 °C é alimentado continuamente por bomba, passando por uma serpentina localizada dentro de uma câmara de vapor onde é cozida a temperaturas de 149° C a 152° C.

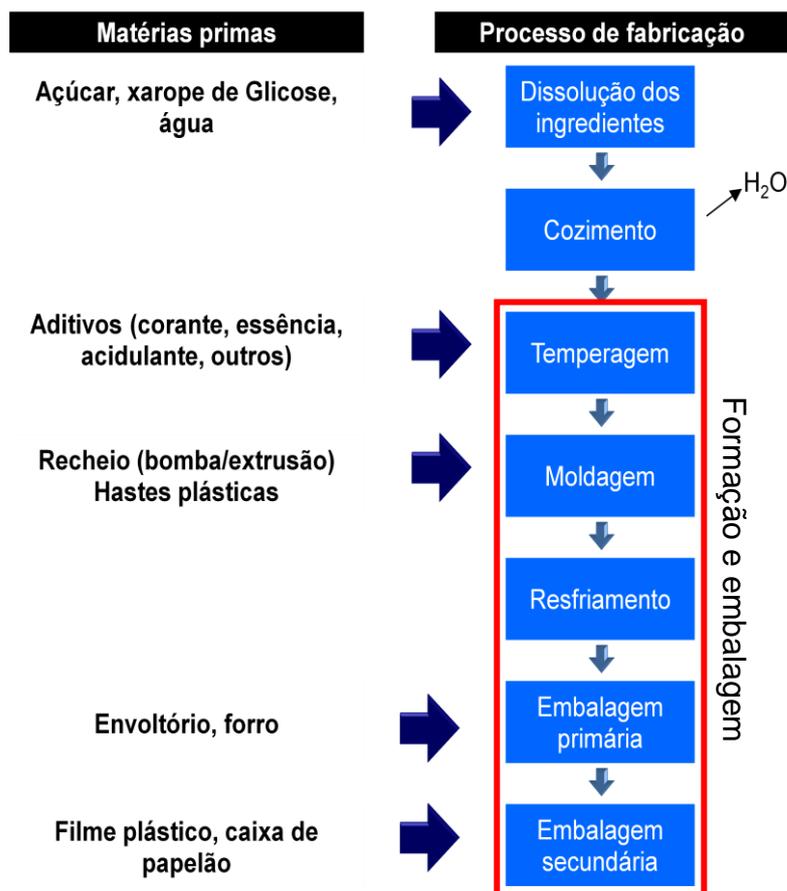


Figura 2 - Fluxograma de fabricação de balas duras estampadas

Após sair da serpentina, a massa entra em uma câmara de expansão para eliminação do vapor formado e segue para uma câmara de vácuo onde ocorre o resfriamento da massa, eliminação de bolhas e remoção de umidade. Depois disso a massa é retirada em um reservatório localizado abaixo da câmara de vácuo, seguindo para o processo de temperagem em mesas de resfriamento providas de camisa com circulação de água fria, onde também são adicionados o ácido, corantes e aromas. O processo por extração contínua se diferencia porque a extração da massa da câmara de vácuo é feita continuamente por meio de cilindros, os quais abastecem um misturador estático onde são misturados os corantes, ácidos e aromas. A etapa de temperagem é feita de maneira contínua por meio de esteiras de aço inoxidável resfriadas por jatos de água fria; (Figura 4). A vantagem dos cozinhadores com extração contínua é a maior capacidade de produção, além da redução da mão de obra e do baixo teor de umidade residual na bala. Em contrapartida, requerem alto investimento inicial e limitam a quantidade de sacarose na formulação devido a formação de cristais já no processo de fabricação. Ainda



**A Câmara de vapor**  
 1 Entrada de vapor  
 2 Saída de condensado  
 3 Entrada de calda  
 4 Serpentina  
 5 Bomba de calda

**B Câmara de expansão**  
 6 Entrada de calda na  
 câmara de expansão  
 7 Saída de vapor  
 8 Válvula de passagem

**C: Câmara de vácuo**  
 9 Tubulação até bomba  
 de vácuo  
 10 Bomba de vácuo

**D: Painela**  
 11 Dispositivo de  
 rotação das painelas

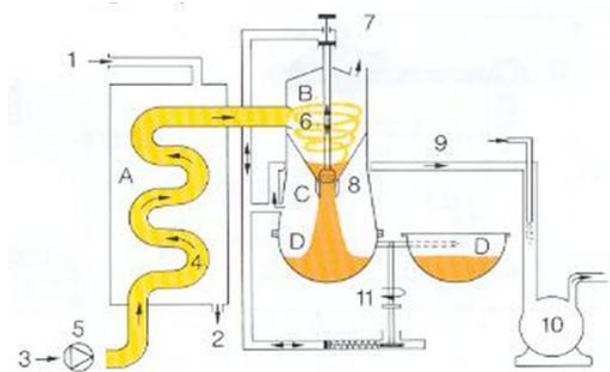
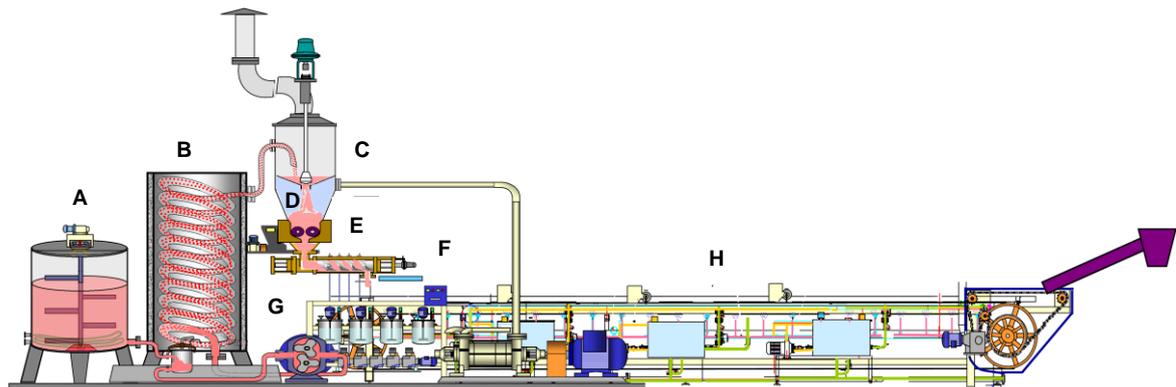


Figura 3 - Cozinhador tipo serpentina com extração descontínua

Fonte: Adaptado de Incal (2009) e Mothé (1998)



**A: TANQUE PULMÃO DE CALDA**  
**B: CÂMARA DE VAPOR**  
**C: CÂMARA DE EXPANSÃO**  
**D: CÂMARA DE VÁCUO**  
**E: EXTRATOR**  
**F: MISTURADOR ESTÁTICO**  
**G: DOSADORES DE AROMAS E CORANTES**  
**H: ESTEIRA DE TEMPERAGEM**

Figura 4 – Cozinhador tipo serpentina com extração contínua

Fonte: Adaptado de Arcor, 2009<sup>a</sup>

neste processo, a adição de ácidos orgânicos na massa em temperatura elevada no misturador estático causa maior inversão da sacarose, a qual pode ser minimizada pela adição de um sal tampão, como por exemplo, o lactato de sódio.

Após temperagem, seja pelo processo contínuo ou descontínuo, a massa é enviada ao sistema formador, composto de bastonadeira, trefila, estampadeira e esteira de resfriamento; (Figura 5). Na bastonadeira, cones giratórios inclinados dão a massa um formato de um tronco de cone; (Figura 6), na qual a extremidade menor é ajustada para passar na trefila. A trefila, por meio de vários conjuntos de discos perfilados girando em alta velocidade; (Figura 7), dá o acabamento final ao cordão de massa inicialmente formado na bastonadeira, ajustando desta maneira o cordão para posterior estampagem.



Figura 5 - Conjunto formador para produção de balas duras

Fonte: Adaptado de Chocotec (2009)

No caso de balas recheadas, a injeção de recheio na massa é feita na bastonadeira por meio de roscas para recheios em pó; extrusoras para recheios de chicle ou bombas para recheios líquidos e pastosos. Em todos os casos, o recheio é incorporado à massa por meio de um tubo colocado no centro da massa; (Figura 6). Segundo Mothé (1998) o diâmetro do cordão de massa deve se aproximar do diâmetro de entrada do primeiro par de trefilas. Se o diâmetro for maior, a massa não entra e o recheio pode voltar e vazar e se o diâmetro for menor pode acarretar balas com peso e dimensões inferiores ao especificado.

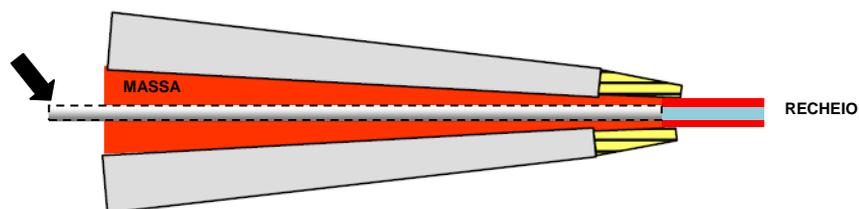


Figura 6 – Esquema da vista superior de uma bastonadeira

Na etapa de estampagem, os movimentos rotativos de facas móveis contra uma matriz dentada cortam o cordão de massa e modelam o produto. Na fabricação de pirulitos, simultaneamente a formação do produto, hastes plásticas de polipropileno são alimentadas e inseridas no produto por meio de hastes metálicas; (Figura 8). As balas estampadas são resfriadas em túnel com circulação de ar frio e destinadas a etapa de embalagem.

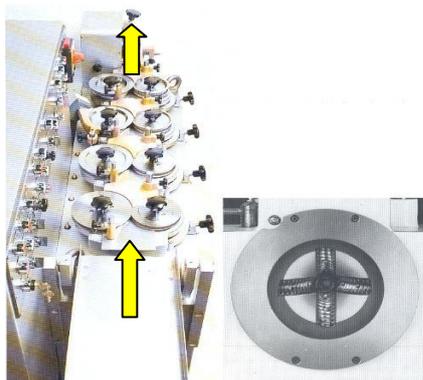


Figura 7 – Foto da trefila

Fonte: Adaptado de Bosch (2009)

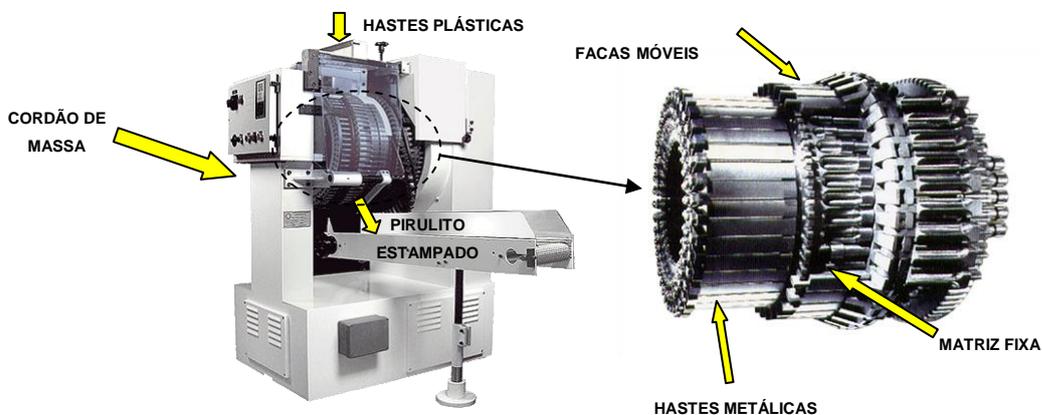


Figura 8 – Estampadora rotativa para pirulitos

Fonte: Adaptado de Tavares (2009) e IMD (2009)

### **1.3 PARÂMETROS DE PROCESSO E FATORES DE QUALIDADE NA FABRICAÇÃO DE BALAS DURAS**

No contexto deste trabalho, deseja-se estudar a vida útil de balas duras em função de sua formulação de açúcares. Para viabilizar este estudo é de fundamental importância o controle dos parâmetros de processo durante a fabricação. Estes devem ser estabelecidos e controlados de modo que somente as proporções de açúcares variem durante o estudo. Para comparação entre formulações com diferentes proporções de açúcares, a principal característica medida neste trabalho será a vida útil. Para complementar o estudo, visando também um maior conhecimento sobre as alterações durante e após a estocagem, além da influência de alguns fatores na vida útil de balas duras, outros parâmetros de qualidade citados na literatura como Tg, ganho de peso, cristalização e inversão da sacarose também serão discutidos e determinados.

#### **1.3.1 PARÂMETROS DE PROCESSO NA FABRICAÇÃO DE BALAS DURAS**

Entre os parâmetros controlados, os que estão diretamente relacionados às alterações durante a estocagem, são verificados nas etapas iniciais do processamento, ou seja, nas etapas de dissolução dos ingredientes e cozimento; (Figura 2). Estes parâmetros são a temperatura da calda, o teor de sólidos solúveis na calda (medidos em °Brix), o pH da calda, a temperatura de cozimento, a pressão de vácuo, a umidade residual da massa e a acidez da massa; (Figura 9). Além de garantir um processo de produção estável com ausência de produtos defeituosos, o controle destes parâmetros pode influenciar em alterações durante a estocagem como a cristalização e “mela” do produto. Parâmetros como temperatura e pressão podem ser lidos diretamente dos equipamentos durante a elaboração, enquanto que os demais necessitam análises feitas em laboratório. Os parâmetros resultantes de análise de laboratório são detalhados a seguir.

##### **1.3.1.1 UMIDADE RESIDUAL**

Entende-se como umidade residual a quantidade de água presente na massa após o cozimento e aplicação de vácuo (MOTHÉ, 1997). A estabilidade de uma bala ou caramelo está diretamente associada à quantidade de água no produto. Baixas umidades residuais implicam em um produto quebradiço e com dificuldades durante o processo de formação, conforme já apresentado pela Figura 2. Altas umidades

podem desencadear alterações durante a estocagem como a “mela” e a cristalização. Segundo Luccas (1999), o teor de umidade de balas duras pode variar de 2 a 3%. Existem dois métodos para a determinação da umidade residual em balas duras, a saber: estufa a vácuo e Karl Fisher, sendo que o método Karl Fisher é o mais utilizado devido a precisão e rapidez na determinação.

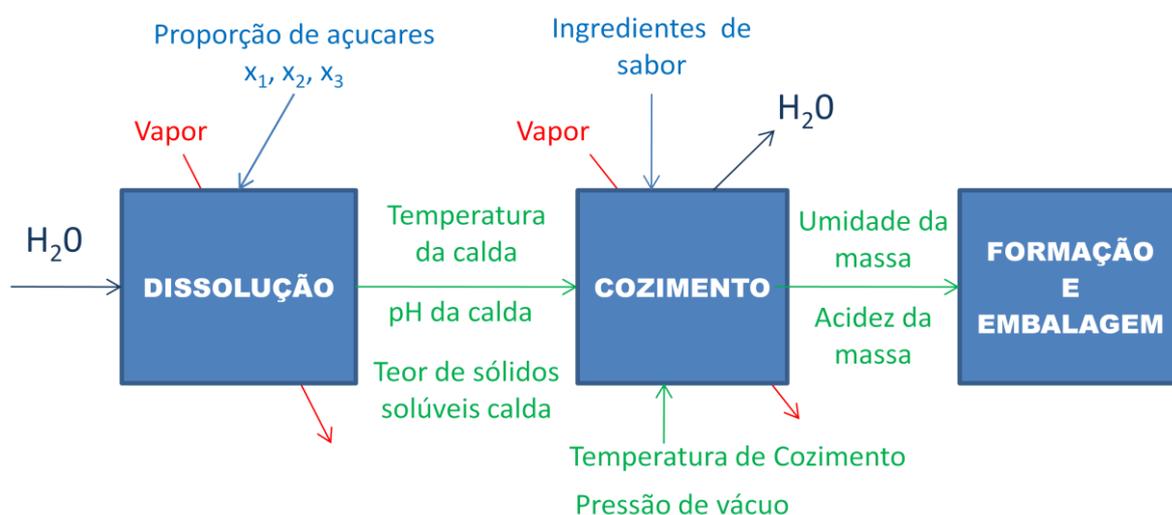


Figura 9 - Parâmetros de processo na fabricação de balas duras

### 1.3.1.2 ACIDEZ DA MASSA

No processo de fabricação de balas duras são adicionados ácidos orgânicos para realçar o sabor. A acidez está diretamente relacionada a estas quantidades dosadas de ácido. Baixa acidez implica em produtos com sabor alterado e alta acidez acelera o processo de hidrólise da sacarose, formando açúcares de baixo peso molecular como glicose e frutose. Quando isto acontece, a bala apresenta maior tendência em absorver água do ambiente, reduzindo assim a vida útil. A titulação é o método utilizado para determinação da acidez em balas duras.

### 1.3.1.3 PH DA CALDA

O pH da calda fornece informação semelhante à acidez. Como a calda possui maior quantidade de água a informação obtida por pHmetro é mais rápida. Como já foi discutido, o meio ácido proporciona maior inversão da sacarose durante o cozimento.

#### **1.3.1.4 SÓLIDOS SOLÚVEIS DA CALDA**

A concentração de sólidos em um determinado líquido é quantificada através dos graus Brix. Esta metodologia foi desenvolvida e usada em indústrias de açúcar. Atualmente é aplicada também na fabricação de xarope de glicose e confeitos (MOTHÉ, 1997). A importância deste parâmetro é que valores de Brix dentro da especificação garantem que os açúcares presentes na calda tenham sido bem dissolvidos e que a pesagem dos ingredientes foi de boa qualidade. Grande quantidade de água na formulação ou Brix baixo implicam em tempo prolongado de cozimento ou alta umidade no produto final. O método mais eficiente e prático para a determinação dos sólidos solúveis é conseguido usando um refratômetro.

#### **1.3.2 FATORES DE QUALIDADE NA FABRICAÇÃO DE BALAS DURAS**

Também, segundo Lees e Jackson (1999) e Kilcast e Subramaniam (2000), a “mela” é o principal problema que afeta a qualidade de balas duras, sendo limitante para o final da vida útil do produto. A cristalização da sacarose, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a hidrólise da sacarose constituem fatores importantes a serem levados em conta no estudo da vida útil de balas duras. O detalhamento e a sua importância no tema são descritos a seguir.

##### **1.3.2.1 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM BALAS DURAS**

Vários produtos alimentícios, como confeitos, cereais, bolachas, frutas desidratadas são freqüentemente formados por uma estrutura vítrea que pode se tornar plástica ou borrachosa com o aumento da temperatura ou do conteúdo de água. Sob o enfoque experimental, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ser definida como a temperatura na qual o alimento passa do estado vítreo, com alta viscosidade, para o estado borrachoso, menos viscoso, ou vice-versa. Como pode ser visto na Figura 10, a  $T_g$  ocorre através de uma faixa de temperatura que vai desde a  $T_g$  inicial ( $T_g^0$ ) até a  $T_g$  final ( $T_g^e$ ), embora seja, freqüentemente referida a uma única temperatura associada ao ponto médio (MARIA NETTO, 1999).

A transição vítrea pode ser detectada pelas modificações que ocorrem nas propriedades dielétricas (constante dielétrica), mecânica (viscosidade), termodinâmicas (entalpia, volume livre, calor específico, coeficiente de expansão térmica). Estas alterações nas propriedades permitem observar a transição vítrea por diversos métodos. O método mais comum para a determinação da  $T_g$  é a

calorimetria diferencial de varredura (DSC) que permite detectar a mudança do calor específico (ROOS *et al.*, 1996).

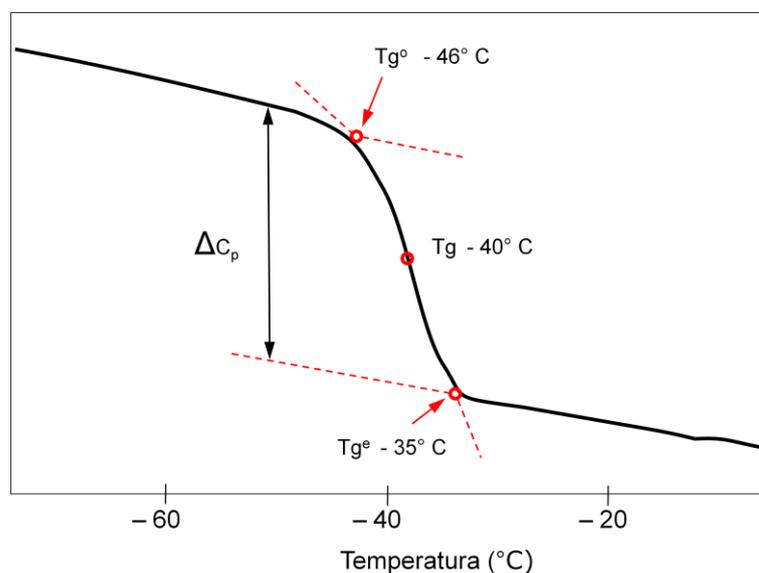


Figura 10 – Faixa de temperatura de transição vítrea para uma solução de 80% de sacarose em peso.

Fonte: Adaptado de Roos (1995<sup>a</sup>)

A transição vítrea tem grande importância para produtos alimentícios porque afeta as propriedades mecânicas e estruturais, relacionado-se diretamente com a qualidade e com a estabilidade dos produtos. Sob o enfoque da produção, alimentos com baixa umidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) acima da temperatura de estocagem podem ser considerados estáveis. Aderência, aglomeração e colapso estrutural são modificações das propriedades físicas ligadas à diminuição da viscosidade em temperaturas acima da  $T_g$  (MARIA NETTO, 1999).

A temperatura de transição vítrea é específica para cada material e é afetada por três principais fatores: o material plasticizante, a massa molecular e a composição. Segundo Levine e Slade (1992), o conceito de material plasticizante vem da tecnologia de polímeros. Quando incorporada em polímeros sintéticos, aumenta a flexibilidade e extensibilidade do material. A plasticização, no nível molecular, leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade e resultando em uma maior mobilidade molecular. Em alimentos vítreos, a plasticização se dá da mesma maneira. Assim, a redução da  $T_g$  é resultado do aumento do volume livre devido à presença do diluente. A água é o plasticizante com menor peso molecular e menor  $T_g$  sendo comum em alimentos.

Em balas duras, por exemplo, um aumento de 1% no conteúdo de água corresponde a uma redução de aproximadamente 7° a 8° C na Tg (HARTEL *et al.*, 2008).

Em geral, a Tg decresce com o peso molecular. Embora a correlação geral entre a massa molecular de uma série de carboidratos e a Tg tem se tornado bem estabelecida e amplamente aceita, a Tg pode variar substancialmente até mesmo com uma série de compostos da mesma massa molecular e com apenas diferenças sutis na estrutura molecular (SLADE *et al.*, 1993). Como exemplo disto, Collares e Kieckbusch (2002) citam a glicose e a frutose, que são dois monossacarídeos de mesma massa molecular, mas que apresentam valores de Tg bem distintos; o mesmo ocorre com sacarose e maltose; (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores da temperatura de transição vítrea (Tg) e pesos moleculares de alguns carboidratos puros

Carboidrato	Peso Molecular	Tg (°C)
Glicerol	92,1	-93
Xilose	150,1	9 a 14
Ribose	150,1	-10 a -13
Glicose	180,2	31 a 39
Frutose	180,2	7 a 17
Galactose	182,2	30 a 32
Sorbitol	182,2	-2 a -4
Sacarose	342,3	52 a 70
Maltose	342,3	43 a 95
Trealose	342,3	77 a 79
Lactose	342,3	101
Maltohexose	990,9	134 a 175

Fonte: Adaptado de FENNEMA (1996)

A remoção da água durante a manufatura de balas ou na forma de gelo na fabricação de sorvetes, por exemplo, também produzem estruturas vítreas. Frequentemente estes materiais amorfos são sólidos com estrutura vítrea (MARIA NETTO, 1999).

Sob o ponto de vista prático, a Tg é um parâmetro frequentemente utilizado para definir a estabilidade de balas duras. A bala se mantém em estado vítreo

quando a Tg está acima da temperatura ambiente. Quando a temperatura da bala dura aumenta acima da Tg ou a Tg cai abaixo da temperatura ambiente (por meio de absorção de umidade, por exemplo), a bala dura pode perder seu estado vítreo e aumentar a mobilidade molecular até o ponto que mudanças significativas possam ocorrer (pegajosidade, cristalização e perda de sabor) (HARTEL *et al.*, 2008).

Segundo Nowakowski e Hartel (2002), a absorção de água em açúcares vítreos leva a uma redução da Tg, embora o efeito seja dependente também da composição de açúcares. Em geral, para um mesmo conteúdo de água, altas concentrações de xarope de milho resultam em uma Tg ligeiramente mais alta, o que é válido também para adição de xaropes de milho de alta maltose.

### 1.3.2.2 CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM BALAS DURAS

A cristalização de açúcares amorfos é um fenômeno freqüentemente observado durante o processamento e a estocagem de alimentos, mas que não ocorre no estado vítreo devido à baixa mobilidade molecular. A cristalização de açúcares amorfos pode ocorrer devido ao aumento da temperatura do meio acima da Tg ou à redução da Tg como consequência da plasticização pela água, pois ambos causam aumento da mobilidade molecular (ROOS, 1995<sup>a, b</sup>).

Segundo Kitt (1993), um problema muito comum encontrado em balas duras durante a produção e estocagem é a cristalização. Balas com cristais durante a estocagem mudam de transparente para opaca na aparência e tendem a perder sabor. Cristalização durante a estocagem é geralmente acompanhada de pegajosidade e progride da superfície para o centro. A Figura 11 ilustra as modificações sucessivas de balas duras da menor para a maior cristalização.



Figura 11 – Progressão da cristalização em balas duras estocadas a 35°C e 60% UR durante 28 dias

Fonte: Adaptado de Shocair (2004)

A cristalização ocorre apenas em condições de temperatura de estocagem acima da Tg, quando a cristalização é favorecida termodinamicamente. Cineticamente, ela depende da diferença entre a temperatura de estocagem e da Tg. A velocidade de cristalização aumenta consideravelmente quando a temperatura de estocagem alcança cerca de 20° C acima da Tg (GABARRA E HARTEL, 1998).

A atividade de água em balas duras está em torno de 0,3 e a umidade residual, pode variar de 2 a 3%. Se a umidade relativa (UR) de estocagem for maior que 30% haverá um ganho de umidade. Sob condições de alta umidade relativa, o produto pode absorver água suficiente para redução da Tg em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Por esta razão, balas devem ser protegidas das condições ambientais para evitar o ganho de umidade. Segundo Nowakowski e Hartel (2002), se na formulação da bala houver predominância de xarope de milho, a cristalização não ocorre devido à heterogeneidade dos açúcares presentes, mas resulta em uma superfície pegajosa.

Smidova *et al.* (2003) conclui, por meio de microscópio de luz polarizada e calorimetria diferencial por varredura (DSC), que a Tg em balas duras se reduz com o aumento do conteúdo de umidade, ocasionando também um aumento proporcional do número de cristais.

As conseqüências da cristalização em balas duras podem variar de acordo com a formulação do produto, podendo ocasionar uma superfície pegajosa, opacidade e perda de sabor. Outra ocorrência que pode ser identificada em produtos cristalizados é a redução da absorção de umidade. Segundo Bell e Labuza (2000) produtos na forma cristalina tem menor tendência de absorver umidade do ambiente.

Com base no exposto, pode-se dizer que a cristalização em balas duras pode ser minimizada por meio do controle da umidade inicial do produto e da proteção do produto contra a absorção de água do ambiente. O mesmo efeito pode ser obtido com o aumento da Tg inicial da mistura, com adição de compostos com maior peso molecular ou Tg mais alta (MARIA NETTO, 1999).

### **1.3.2.3 REAÇÃO DE HIDRÓLISE DA SACAROSE EM BALAS DURAS**

A reação de hidrólise da sacarose, também conhecida como inversão da sacarose é a quebra da sacarose na presença de calor e em meio ácido em dois açúcares que formam a sua molécula: glicose e frutose; (Figura 12). O termo

inversão decorre de uma característica física da sacarose, que se altera durante o processo de hidrólise: originalmente, um raio de luz polarizada que incide sobre a sacarose é desviado para a direita. Após a hidrólise, a glicose e a frutose resultantes têm a propriedade conjunta de desviarem a luz para a esquerda (RUSSEL, 1981).

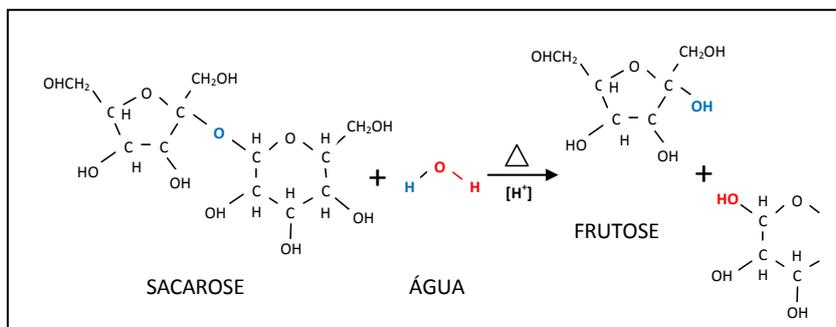


Figura 12 – Reação de inversão da sacarose

Quanto mais tempo o produto é mantido em altas temperaturas e na presença de ácidos, maior é o grau de inversão da sacarose e conseqüentemente maior é a higroscopicidade da mistura. Conforme já citado, ácidos orgânicos são acrescentados em balas duras com a função de realçar o sabor, os mais utilizados na produção de balas duras são os ácidos cítrico, málico, tartárico e láctico, sendo o cítrico o mais utilizado.

Como já foi discutido, a sacarose, na presença de calor, umidade e ácido será hidrolisada, ou seja, irá se decompor em partes iguais de glicose (dextrose) e de frutose (levulose). Quando isto acontece a bala apresenta maior tendência de absorver umidade do ambiente, uma vez que a frutose é bastante higroscópica. Além da maior higroscopicidade, a frutose e glicose formadas contribuem também para redução da Tg da mistura. Estes efeitos combinados contribuem para a perda de estabilidade do produto.

Segundo Hoek (1997) três fatores têm efeito na inversão da sacarose durante o processo de fabricação de balas duras: a temperatura, o tempo de contato e tipo de ácido utilizado. Como estes fatores não podem ser evitados na produção de balas duras, geralmente são adicionados sais tampões como o citrato de sódio e o lactato de sódio para minimizar a inversão (ANDERSON, 1995).

Em seus experimentos, Hoek (1997) obteve uma redução de 75% na inversão de sacarose após cozimento de balas duras com adição de lactato de sódio. Em testes de vida acelerados, balas duras desembulhadas estocadas com 70% UR e a

temperatura de 35°C, obtiveram vida útil de 12 dias sem adição de lactato de sódio e 55 dias com adição de lactato de sódio. Segundo o autor, o nível crítico para determinação do final da vida útil foi determinado de acordo com um ganho de peso de 4%. Apesar da inversão da sacarose ocorrer principalmente durante o cozimento, segundo experimentos de Schocair (2004) a inversão da sacarose ocorre também durante a armazenagem nas condições dadas, sendo minimizada pela adição de lactato de sódio.

#### **1.4 VIDA ÚTIL DE BALAS DURAS**

A vida útil de um alimento é o tempo em que ele pode ser conservado em determinadas condições de temperatura, umidade relativa, luz, etc., sofrendo pequenas e bem estabelecidas alterações que são, até certo ponto, consideradas aceitáveis pelo fabricante, pelo consumidor e pela legislação vigente (VITALI E QUAST, 2004).

Para Labuza e Schmidl (1985), a vida útil de um produto alimentício depende das possíveis condições ambientais a que o produto está submetido e da quantidade da sua qualidade inicial que poderá ser perdida devido a várias razões, incluindo perdas inaceitáveis de valor nutricional, mudanças indesejáveis de sabor ou cor ou desenvolvimento de textura indesejável.

Para estudar a vida útil de um produto é fundamental o conhecimento dos modos de deterioração que irão limitar a vida útil do alimento. Fontes de informação como literatura científica, informações internas da empresa, informações sobre matérias primas e serviços de atendimento ao consumidor são importantes nesta determinação (VITALI E TEIXEIRA NETO, 1996).

A perda de qualidade de produtos a base de açúcares durante a estocagem ocorre por meio de processos físicos e químicos, desencadeados principalmente devido a exposição à luz, a absorção ou perda de umidade pelo produto, ao crescimento de microorganismos, danos mecânicos, absorção de odores do ambiente ou embalagem e perda de aromas.

Por apresentarem baixa atividade de água as balas duras estão pouco susceptíveis ao crescimento microbiano, mas têm grande facilidade de absorver água do ambiente. Sendo assim, o principal limitante de sua vida útil são as alterações na textura como cristalização e “mela”.

Na literatura não são encontrados padrões sobre a limitação de vida útil de balas duras, porém na prática as principais reclamações de consumidores estão relacionadas a “mela”. Nestes tipos de reclamações o consumidor tem dificuldades em desembulhar o produto porque ele fica aderido à embalagem. Considerando este aspecto pode-se dizer que a partir do momento em que a bala fica aderida à embalagem sua vida útil chegou ao fim. Desta maneira um critério muito utilizado para determinar o final da vida útil é examinar o produto a cada período pré-determinado. A partir do momento em que o produto fica aderido a sua embalagem ao ser desembulhado, ele não está mais em condições de consumo.

Em muitos casos existe a necessidade de informações prévias sobre a vida útil de alimentos. Para produtos com baixa atividade de água como balas duras, há a necessidade de se esperar por 24 ou mais meses para obtenção de uma resposta. Neste caso, testes acelerados são fundamentais não somente para desenvolvimento de novos produtos, mas também para melhoria nas formulações e dos processos de fabricação.

Nos testes acelerados de vida útil trabalha-se, geralmente, com variações de temperatura e/ou umidade, que são então elevadas em relação ao padrão normal, acelerando as alterações no produto. O fim da vida útil é alcançado com maior rapidez e os dados podem ser extrapolados para prover uma estimativa da vida útil em condições normais de estocagem (STEELE, 2000).

Sabe-se pela literatura que o aumento de temperatura e umidade relativa são fatores que aceleram a degradação de balas duras, mas talvez por falta de conhecimento suficiente das alterações que elas sofrem na estocagem não exista um padrão ou um consenso para condições de estocagem aceleradas. Testes acelerados com balas duras foram conduzidos por diversos autores como Fadini (1999), Schocair (2004), Soares (2005), Nowakowski e Hartel (2002), Hoek (1997) e Romão *et al.* (2006), visando somente comparar as diversas amostras mas sem criar alguma relação da vida útil em condições aceleradas com a vida útil em condições normais ou aconselhadas para estocagem. Normalmente as empresas possuem padrões definidos de testes acelerados de acordo com dados históricos de seus produtos, o que permite fazer conclusões por meio da comparação entre os resultados encontrados para novos produtos e tecnologias e os resultados já obtidos com produtos de linha.

## EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Neste capítulo são discutidos alguns conhecimentos fundamentais sobre experimentos com misturas, compreendendo essencialmente os aspectos gerais destes experimentos. Em seguida são apresentados os projetos e modelos para exploração de todo o espaço *simplex*. Estes modelos, apesar de serem utilizados, em geral para explorações iniciais, são importantes porque ilustram a lógica dos experimentos com misturas e mostram uma base teórica importante para trabalhos futuros. São apresentados também projetos para exploração de sub-regiões do espaço *simplex*, sendo estes essenciais no contexto do presente estudo no qual são conhecidas informações suficientes para definição de restrições dos componentes de mistura, entre elas a utilização de pseudocomponentes e os algoritmos de localização e escolha de vértices. A teoria sobre sub-regiões é aplicada neste trabalho para definição dos pontos experimentais. Finalizando, a teoria sobre superfícies de resposta é igualmente discutida no estudo, fornecendo as bases importantes para modelagem das respostas relevantes para este trabalho.

### 1.5 ASPECTOS GERAIS DOS EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Segundo Cornell (1990), os experimentos com misturas são utilizados em indústrias de cereais e sabão desde o início do século XX, mas a pesquisa estatística com experimentos com misturas iniciou-se apenas em 1953 com uma discussão sobre misturas no livro de Quenouille. Claringbold (1955) utilizou pela primeira vez um projeto *simplex* de três componentes no estudo da administração de doses combinadas de hormônios em ratos. Sheffé, em 1958, introduziu os projetos tipo *simplex-lattice* e seus modelos de polinômios. Em 1963, este mesmo autor introduziu o projeto *simplex-centróide*. O primeiro artigo sobre pseudocomponentes foi elaborado por Kurotary (1966).

Os métodos de experimentos com misturas representam uma importante área da estatística aplicada. Estes métodos são de vital importância na ciência dos alimentos e na indústria já que todos os alimentos são misturas de um número diferente de ingredientes (BJERKE *et al.*, 2000).

A utilidade dos experimentos com misturas está no fato deles permitirem reduções significativas no tempo e nos custos de desenvolvimento de formulações,

possibilitando a obtenção de resultados robustos e confiáveis. Isso, muitas vezes, significa a diferença entre a viabilidade ou não do desenvolvimento de um produto ou até mesmo da sobrevivência de uma empresa no mercado (PASA, 1996).

São considerados experimentos com misturas aqueles em que as propriedades estudadas dependem da proporção dos componentes da mistura, mas não da quantidade de cada componente da mistura (SHEFFE, 1958). Para exemplificar, se dobrarmos as quantidades de ingredientes de um pão, obteremos um pão com o dobro do tamanho, porém com o mesmo sabor, cor e textura, ou seja, as quantidades duplicaram, mas a proporção dos ingredientes se manteve inalterada. Tomando comparativamente o planejamento de experimentos clássico, como em experimentos fatoriais, as variáveis estudadas são assumidas independentes (BARROS NETO *et al.*, 1996). Assim, no planejamento de experimentos clássico o nível de uma variável (ou seu valor) pode ser alterado sem mudanças no nível de qualquer outra variável. Desta maneira se houver duas variáveis  $x_1$  e  $x_2$ , o espaço fatorial é o plano  $(x_1, x_2)$  com eixos  $x_1$  e  $x_2$  independentes.

Porém, nos experimentos com misturas as variáveis não são independentes. Deste modo, mudando o nível de uma variável muda-se o nível de pelo menos uma das outras variáveis, já que a proporção entre elas é a característica de interesse e o total de ingredientes da mistura corresponde sempre a 100%. Assim, uma vez que a soma dos ingredientes da mistura ou variáveis deve ser sempre igual a 1 (100%), a experimentação fica sujeita as seguintes restrições (HARE, 1974):

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad i=1,2, \dots, q \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (2)$$

Onde:

$x_i$  é a proporção dos componentes na mistura

$q$  é o número de componentes ou ingredientes da mistura

Estas restrições são ilustradas graficamente nas Figuras 13 (a) e (b). Percebe-se pelas restrições acima que as variáveis de mistura são linearmente dependentes (NUNES, 1998). Para dois componentes o espaço fatorial inclui todos os valores que permanecem no segmento de linha  $x_1 + x_2 = 1$ , com cada

componente variando entre 0 e 1. Com três componentes o espaço da mistura é um triângulo, onde os vértices correspondem à composição dos componentes puros (misturas que apresentam 100 % de um componente simples) (MONTGOMERY, 1991).

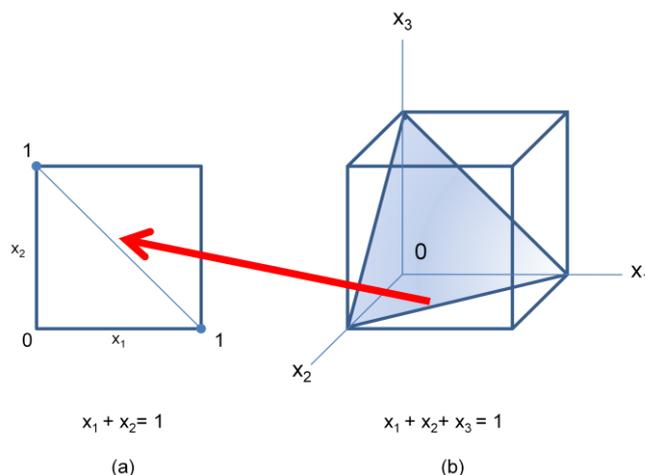


Figura 13 – Restrição do espaço fatorial para misturas (a) com  $q=2$  componentes; (b) com  $q=3$  componentes

Fonte: Adaptado de Montgomery (1991) e Khuri e Cornell (1987)

Quando há três componentes de mistura ( $q=3$ ), o espaço *simplex* é um triângulo equilátero. O sistema de coordenadas usado para os valores de  $x_i, i=1, 2, \dots, q$ , é chamado sistema de coordenada *simplex*. Com três componentes, por exemplo, as coordenadas podem ser mostradas em um gráfico triangular que tem linhas paralelas aos três lados de um triângulo equilátero, como pode ser observado na Figura 14. Percebe-se que os vértices do modelo *simplex*  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$  e  $(0,0,1)$  representam os componentes puros, enquanto os pontos  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$  representam misturas binárias localizadas no meio das arestas. Os pontos interiores do triângulo representam misturas nas quais todos os componentes estão presentes, ou seja,  $x_1 > 0$ ,  $x_2 > 0$  e  $x_3 > 0$ . O centro do triângulo corresponde à mistura dos componentes com proporções iguais  $(1/3, 1/3, 1/3)$ .

O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido na Figura 15, em que se mostra a representação de um tetraedro para as proporções de quatro componentes:  $x_1, x_2, x_3$  e  $x_4$ .

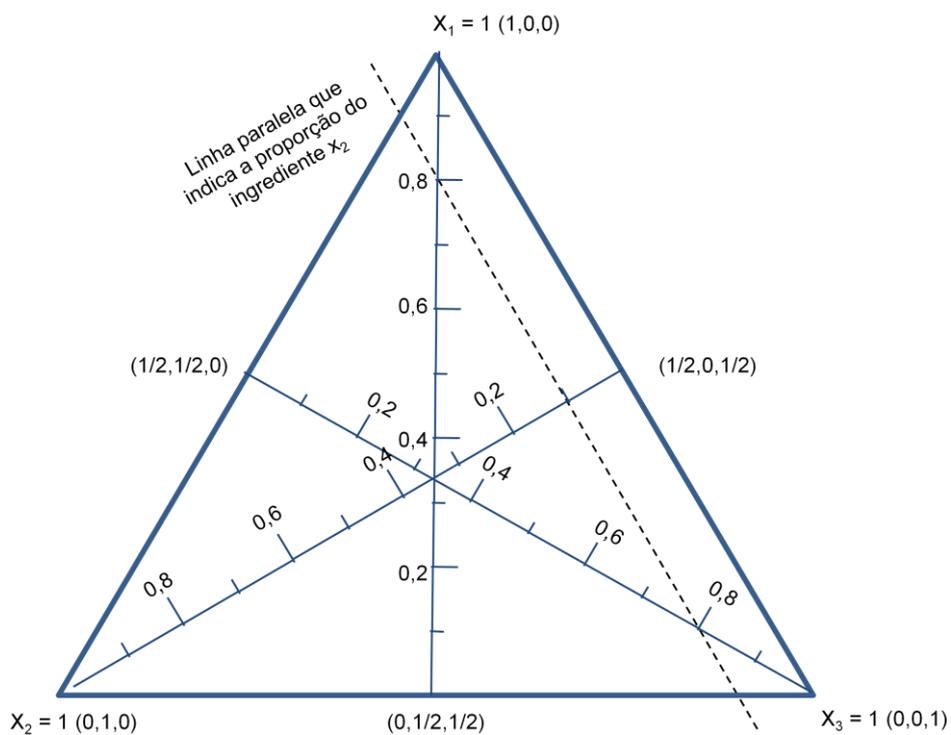


Figura 14 – Coordenadas do sistema *simplex* ou coordenadas triangulares

Fonte: adaptado de Montgomery e Peck (1984)

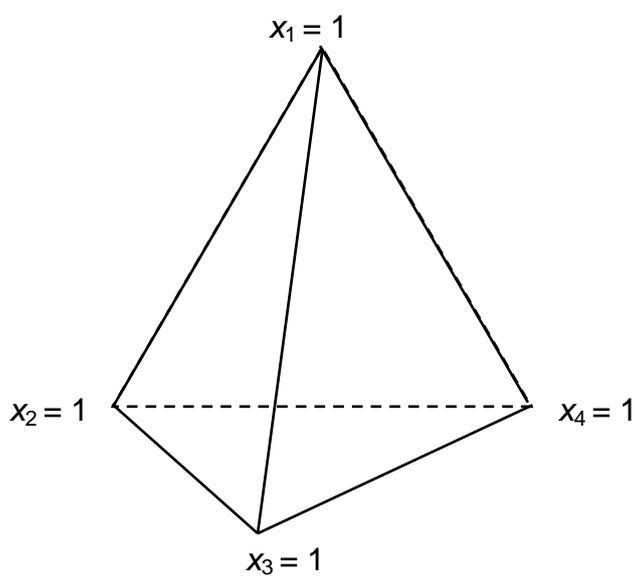


Figura 15 – Tetraedro de quatro componentes

Fonte: (HARE, 1974)

## 1.6 PROJETOS E MODELOS PARA EXPLORAÇÃO DE TODO O ESPAÇO *SIMPLEX*

Segundo Martins (2002), os projetos *para exploração de todo o espaço simplex* são utilizados quando se deseja realizar uma investigação inicial abrangendo todo o espaço *simplex*. Na prática estes projetos são bastante utilizados quando não se conhecem restrições para os componentes da mistura ou quando se conhece pouco sobre os efeitos das proporções dos componentes nas características desejadas, ou ainda na escolha e relação entre componentes de mistura.

### 1.6.1 PROJETOS *SIMPLEX-LATTICE*

O projeto *simplex-lattice* foi apresentado pela primeira vez por Sheffé em 1958. Muitos pesquisadores consideram o *simplex-lattice* como o marco inicial de desenvolvimento da teoria sobre experimentos com misturas. O projeto *simplex-lattice* é um arranjo ordenado de pontos distribuídos uniformemente sobre a região, formando um reticulado que indica as diversas proporções dos ingredientes. Arranjos *lattice* podem apresentar correspondências com equações polinomiais específicas (CORNELL, 1990).

Para suportar um modelo polinomial de grau  $m$ , com  $q$  ingredientes na formulação, o arranjo reticulado deverá ter como pontos experimentais todas as possíveis combinações envolvendo as proporções dos ingredientes da expressão (3) e o número de pontos é dado pela expressão (4):

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i=1, 2, 3, \dots, q \quad (3)$$

$$N^\circ \text{ Pontos } \{q, m\} = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)} \quad (4)$$

Onde:

$m!$  = fatorial do grau polinomial.

Assim, para um experimento com  $q=3$  ingredientes e um modelo de grau  $m=2$  (segundo grau), de acordo com a expressão (3) as proporções assumidas são combinações de  $x_i = 0, 1/2, 1$ , resultando nas seguintes combinações possíveis:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)$$

Aplicando-se a expressão (4), tem-se o número de pontos experimentais do projeto:

$$N^{\circ} \text{ Pontos } \{3,2\} = \frac{(3+2-1)!}{2!(3-1)} = 6$$

Conforme já discutido, os três vértices  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$  representam componentes puros, enquanto os pontos  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$  representam misturas binárias, localizadas nos meios dos lados do triângulo. Dentro desta lógica, a Figura 16 (a) e (b) traz exemplos de projetos *simplex-lattice* para os casos de um *simplex-lattice*  $\{3,2\}$  e *simplex-lattice*  $\{4,2\}$  respectivamente. A Tabela 2 lista o número de pontos em função do grau do modelo ( $m$ ) e do número de componentes ( $q$ ). Outros exemplos de projetos *simplex-lattice* podem ser encontrados em Khuri e Cornell (1987)

Tabela 2 – Número de pontos em um *simplex-lattice*  $\{q,m\}$

Grau do modelo ( $m$ )	Número de componentes ( $q$ )							
	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3	4	5	6	7	8	9	10
2	6	10	15	21	28	36	45	55
3	10	20	35	56	84	120	165	220
4	15	35	70	126	210	330	495	715

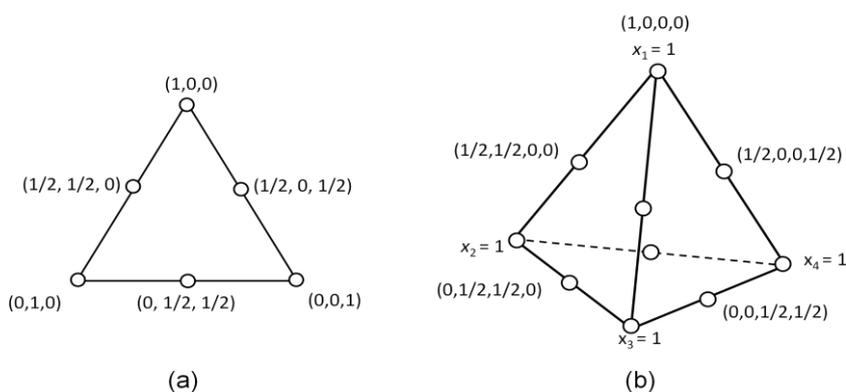


Figura 16 – Projeto *simplex-lattice* (a)  $\{3,2\}$  e (b)  $\{4,2\}$

Fonte: (KHURI E CORNELL, 1987)

### 1.6.2 PROJETOS *SIMPLEX-CENTRÓIDE*

Os projetos *simplex-centróide* foram introduzidos por Sheffé (1963) e se constituem num arranjo alternativo ao arranjo *simplex-lattice*  $\{q,m\}$ . Eles também são adequados às situações em que se deseja explorar toda a região *simplex*. A principal diferença dos projetos *simplex-centróide* em relação ao *simplex-lattice* reside no ponto adicional central, o que permite maior conhecimento do comportamento das respostas na região central do *simplex*, ou seja, o resultado do experimento obtido usando proporções iguais dos seus ingredientes.

Segundo Cornell (1990), o número de pontos distintos em um projeto *simplex-centróide* com  $q$  ingredientes é dado pela expressão (5).

$$N^{\circ} \text{Pontos} = 2^q - 1 \quad (5)$$

Os pontos no arranjo *simplex-centróide* para um experimento com  $q$  ingredientes são os seguintes:

“ $q$ ” permutações de  $(1,0,0,\dots,0)$  ou as  $q$  formulações puras.

$\binom{q}{2}$  permutações de  $(1/2, 1/2, 0, \dots, 0)$  ou todas as formulações binárias

$\binom{q}{3}$  permutações de  $(1/3, 1/3, 1/3, 0, \dots, 0)$  ou todas as formulações ternárias, até

finalmente o ponto centróide geral  $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$  ou formulação  $q$ -nária.

O projeto *simplex-centróide* para três e quatro ingredientes são ilustrados na Figura 17 (a) e (b)

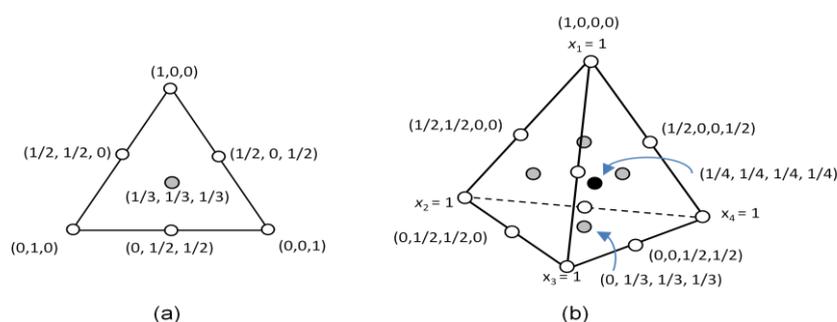


Figura 17 – Projeto *simplex-centróide* para (a) três ingredientes e (b) quatro ingredientes

Fonte: (CORNELL, 1990)

### 1.6.3 PROJETOS *SIMPLEX* AUMENTADO COM PONTOS AXIAIS

Os projetos *simplex-lattice*  $\{q,m\}$  e *simplex-centróide* são projetos de fronteiras nos quais, com exceção do ponto *centróide* geral, tem pontos apenas nas fronteiras (vértices, lados, faces, etc.) do espaço fatorial *simplex*, fornecendo pouca informação a respeito das interações entre os componentes da mistura. Projetos com pontos axiais são constituídos usando formulações completas, onde a maior parte dos pontos está localizada no interior do *simplex*. São recomendados para fornecer informações sobre interações entre todos os componentes em experimentos exploratórios iniciais, permitindo também identificar os componentes mais importantes.

Em um projeto *axial*, os pontos são posicionados somente sobre os eixos dos componentes. A forma mais simples de projeto *axial* é aquela na qual os pontos são posicionados equidistantes do centróide geral  $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$  na direção dos vértices. A distância do *centróide*, medida em unidade de  $x_i$ , é denotada por  $\Delta$ , e o máximo valor de  $\Delta$  é  $(q-1)/q$ . Na Figura 18, é mostrado um projeto axial para três componentes, cuja distância do centro do *simplex* aos pontos do projeto é  $\Delta$ .

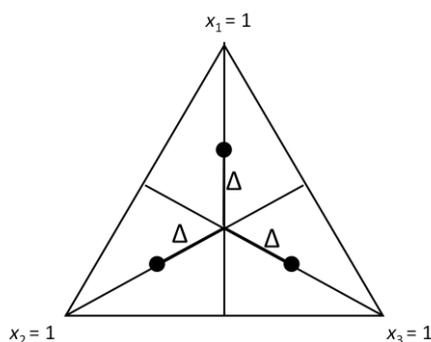


Figura 18 – Projeto axial com três componentes

Fonte: (CORNELL, 1990)

### 1.7 PROJETOS EM UMA SUB-REGIÃO DO *ESPAÇO SIMPLEX*

Há situações nas quais não se tem por objetivo investigar toda a região *simplex* da mistura pela impossibilidade de combinar todas as proporções possíveis dos componentes ou ingredientes. Ao invés disso, deseja-se investigar uma região de interesse bem definida que caracteriza uma sub-região do espaço *simplex* da mistura.

A razão para limitar o experimento a uma sub-região pode ser a existência de restrições de natureza físicas, econômicas ou experimentais. Segundo Pasa (1996), as limitações são impostas porque se conhece suficientemente o espaço *simplex* a ponto de ser possível localizar dentro dele o subespaço de real interesse prático, que deve ser o foco do experimento. Isto ocorre, por exemplo, quando se conhece o ponto operacional de um processo, mas deseja-se explorar as cercanias para verificar se há outros possíveis pontos capazes de gerarem vantagens em relação ao atual, quer do ponto de vista da qualidade do produto, quer do ponto de vista do custo de produção.

A redução da região a ser estudada aumenta a precisão dos modelos e, algumas vezes, permite reduzir os custos e o tempo de experimentação. Em contrapartida, a escolha dos pontos experimentais é dificultada pela formação de superfícies irregulares.

A delimitação de uma sub-região de interesse do *simplex* é feita por meio de restrições às proporções dos componentes da mistura. Então,  $x_i$  que é a proporção do componente  $i$  na mistura, tem sua faixa de variação definida segundo Cornell (1990) na forma:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq L_s \leq 1 \quad (6)$$

Onde:

$L_i$  é a mínima proporção assumida pelo componente  $i$  na mistura

$L_s$  é a máxima proporção assumida pelo componente  $i$  na mistura

Uma restrição inferior  $L_i$  garante que cada mistura conterá um mínimo na proporção do ingrediente  $i$ , enquanto a restrição superior  $L_s$  garante que cada mistura conterá não mais que a proporção máxima do ingrediente  $i$  (HEINSMAN E MONTGOMERY, 1995). Na prática, as restrições nos componentes de mistura reduzem os pontos experimentais e conseqüentemente o tempo e os custos associados. Em contrapartida, aumentam a dificuldade na escolha dos pontos amostrais porque deixa de ser uma escolha livre no intervalo de 0 a 100%. Tais restrições formuladas segundo Khuri e Cornell (1987) criam três casos de misturas:

- Misturas com restrições no limite inferior para a proporção de um ou mais componentes. O espaço dessa mistura possui o mesmo formato do *simplex*

original, porém em menor escala, uma vez que se constitui em uma sub-região do mesmo; (Figura 19 (a)).

- Misturas com restrições no limite superior, ou inferior e superior para a proporção de algum componente. A região de misturas viáveis torna-se irregular, não mais respeitando a forma do *simplex* original; (Figura 19 (b)).

- Misturas dentro de uma sub-região de interesse do *simplex*: ocorrem geralmente quando se desejam testar formulações nos arredores das condições operacionais atuais, ou quando as misturas fora dessa região não são viáveis ou desejáveis; (Figura 19 (c)).

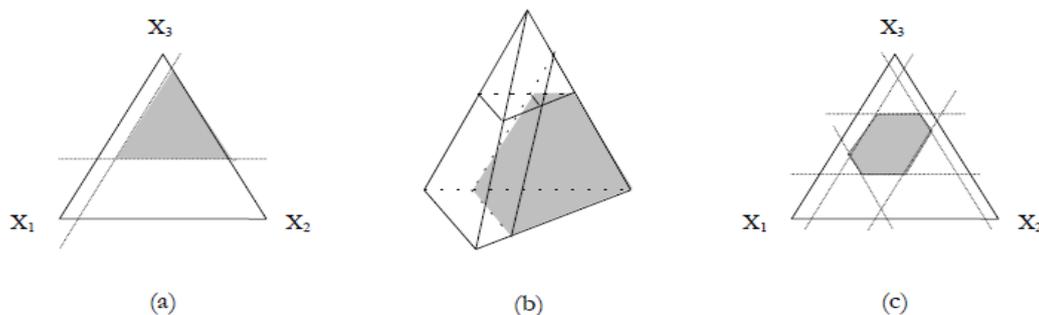


Figura 19 – Exemplos de espaço experimental para misturas

Fonte: (NUNES, 1998)

### 1.7.1 PSEUDOCOMPONENTES

Em projetos com espaços experimentais nos quais as restrições impostas alteraram o tamanho e forma originais do espaço *simplex*, alguns autores sugerem que se faça uso de pseudocomponentes para reduzir o eventual mau condicionamento da região irregular que resultou das restrições e, algumas vezes, para permitir a adaptação de projetos padrão à região irregular (PASA, 1996).

Os pseudocomponentes são variáveis novas que resultam de alguma transformação aplicada sobre os componentes originais. Crosier (1984) faz as seguintes considerações sobre o uso dos pseudocomponentes: “Algumas vezes as restrições das equações (1), (2) e (6) formam um espaço *simplex* interno ao *simplex* definido pela equação (1). Os projetos experimentais padrão podem, então, ser usados simplesmente aplicando-se uma transformação linear aos pontos do projeto”.

Embora as restrições da equação (6) nem sempre resultem em uma região experimental *simplex*, elas sempre restringem as faixas nas quais os componentes podem variar. Devido às restrições nas faixas de variação dos componentes, muitos experimentadores transformam os componentes originais ( $X$ ) num novo conjunto de variáveis ( $Z$ ) chamadas de pseudocomponentes, sempre que as restrições da equação (6) são usadas. A transformação convencional para pseudocomponentes é usada para adaptar projetos padrão ao espaço *simplex* que foi reduzido pelas restrições (6); e também é usada para reduzir problemas de mau condicionamento quando se estão ajustando os modelos polinomiais de Scheffé, mesmo quando a região não é um *simplex* (PASA, 1996).

$$Z_i = \frac{(X_i - L_i)}{1 - \sum_{j=1}^q L_j} \quad (7)$$

Onde:

$Z_i$  é a coordenada do pseudocomponente,

$X_i$  é a coordenada do componente original,

$L_i$  é o limite inferior da faixa de variação do componente  $i$ , e

$L_j$  é o limite inferior da faixa de variação do componente  $j$ .

Crosier (1984) diz ainda que “a transformação da equação (7) algumas vezes é ineficiente para corrigir problemas de mau condicionamento, e nem sempre é correta para adaptar projeto *simplex* à região experimental. A falha ocasional da equação (7) deve-se ao fato desta transformação não levar em conta os efeitos dos limites superiores impostos às faixas de variação dos componentes, tampouco a forma da região experimental.

Cornell (1990) apresenta os pseudocomponentes como uma forma de simplificar tanto o projeto do experimento quanto o ajuste de modelos ao espaço experimental, sendo aplicáveis nos casos onde há limites inferiores impostos às proporções de algum ou todos os componentes da mistura. Porém, ressalta que se deve ter em mente que os pseudocomponentes são pseudo, isto é, falsos. Por isso, se alguém deseja fazer inferências sobre os componentes originais do sistema, deve-se, antes, fazer a transformação inversa, ou seja, dos pseudocomponentes para os componentes originais.

Heinsman e Montgomery (1995) usaram pseudocomponentes no processo de otimização de uma formulação de produto de limpeza e disseram que “toda a análise de dados e ajuste de modelos foi feita em termos de pseudocomponentes, pois isto minimiza problemas potenciais com multicolinearidade ou mau condicionamento na solução dos mínimos quadrados para a obtenção dos coeficientes de regressão dos modelos”. Maiores detalhes sobre o assunto podem ser encontradas em Montgomery e Voth (1994) e em St. John (1984).

### **1.7.2 ALGORITMOS DE LOCALIZAÇÃO E ESCOLHA DE PONTOS EXPERIMENTAIS**

As primeiras abordagens sobre localização e a escolha de pontos experimentais são atribuídas a McLean e Anderson (1966). Diamond (1967) apoia-se no trabalho de McLean e Anderson e apresenta uma discussão sobre os projetos de vértices extremos para misturas com quatro componentes. Outros algoritmos de localização e escolha de pontos experimentais são apresentados por Snee e Marquardt (1974) e por Crosier (1986). Cornell (1990) também discute o assunto.

Conforme já comentado, a imposição de restrições às proporções dos componentes de uma mistura faz com que o espaço experimental tome a forma de um poliedro irregular, cuja determinação pode ser um pouco trabalhosa. A escolha de pontos experimentais de forma manual torna a sua realização demorada e suscetível a erros, devido à grande quantidade de restrições, considerações e cálculos envolvidos. Além disto, a crescente disponibilidade de *softwares* no mercado justifica a sua utilização.

A abordagem dos algoritmos de localização e escolha de vértices baseia-se na identificação da região poliédrica irregular a partir de seus vértices, os quais são consequência direta das restrições impostas às proporções dos componentes da mistura estudada. O planejamento dos experimentos também toma os vértices como ponto de partida. Então, vê-se que a cada mistura estudada corresponderá um projeto de experimentos com misturas específicas e adequado somente a ela (PASA, 1996).

Os algoritmos de localização e escolha de vértices tomam as restrições como ponto de partida para identificar todos os vértices desse poliedro irregular. Identificados os vértices, são planejados os pontos experimentais, muitos dos quais consistem dos próprios vértices ou de pontos centrais de lados (caso bidimensional),

faces (caso tridimensional), e assim por diante (caso n-dimensional). Alguns cuidados são tomados quando a forma do poliedro implica em regiões com um acúmulo de vértices, em detrimento de outras com poucos vértices (PASA, 1996).

Há uma variedade de estratégias para a construção destes tipos de planejamento, dentre as quais uma estratégia muito utilizada é selecionar os pontos experimentais usando critérios ótimos de planejamento.

Segundo Vinning *et al.* (1993), todo algoritmo de localização e escolha de vértices é dependente do modelo de mistura. Uma forma particular de modelo de mistura é escolhida e uma lista de pontos candidatos é especificada. Da lista dos pontos candidatos, os que satisfazem critérios particulares são então selecionados. Como exemplo se o objetivo é estimar os elementos dos parâmetros do vetor  $\beta$  no modelo de mistura:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (8)$$

Onde:

$Y$  é o vetor das respostas com dimensão  $n$

$X$  é a matriz das proporções dos componentes de dimensões  $n \times q$

$\beta$  é o vetor dos coeficientes a determinar de dimensões  $q$

$\varepsilon$  é o vetor dos erros aleatórios de dimensão  $n$

$n$  é o número de observações

$q$  é o número de componentes da mistura

A estimativa dos mínimos quadrados para os elementos de  $\beta$ :  $b = (X'X)^{-1}X'y$ , com  $\text{var}(b) = (X'X)^{-1}\sigma^2$ . Ou seja, os elementos da matriz  $(X'X)^{-1}$  são proporcionais a variância dos elementos de  $b$ .

A idéia associada a escolha do projeto experimental é centrada na seleção de coordenadas de pontos experimentais que minimizem a matriz  $(X'X)^{-1}$ . Cornel (1990) descreve quatro critérios de otimização (A-otimização, D-otimização, G-otimização e V-otimização) para seleção dos pontos experimentais, critérios estes que consideram a minimização de várias funções de  $(X'X)^{-1}$ .

Devido a popularidade e por ser facilmente encontrado em softwares comerciais, foi utilizado neste estudo o critério D-otimização, que define o projeto experimental que maximiza o determinante de  $(X'X)$  ou equivalentemente minimiza o

determinante de  $(X'X)^{-1}$ . A consequência prática da utilização do critério D-otimização é a redução da variância associada à determinação dos coeficientes da equação.

### 1.8 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA EXPERIMENTOS COM MISTURAS - POLINÔMIOS CANÔNICOS DE SHEFFÉ

A metodologia da superfície de resposta é composta de técnicas matemáticas e estatísticas, as quais são úteis na modelagem e análise de problemas nos quais a resposta de interesse é função de diversas variáveis. O objetivo final é determinar o ajuste das condições operacionais (no caso de misturas, a proporção dos componentes) que otimiza a resposta do sistema, ou ao menos, a região do espaço fatorial dentro da qual as especificações são satisfeitas (Box e Draper, 1987). Os polinômios canônicos de Sheffé são utilizados especificamente para experimentos com misturas, aplicando aos polinômios de ordem  $m$  a restrição fundamental de mistura dada pela equação (2). Esta aplicação permite correlacionar a composição de uma mistura com as suas propriedades (variáveis de resposta). No presente estudo os polinômios canônicos são utilizados no capítulo 5 para analisar a vida útil de balas duras em função de sua formulação, maximizando ou minimizando as respostas de interesse, ou ainda para selecionar respostas em regiões de interesse.

Segundo Cornell (1990), os polinômios de mistura na forma canônica são obtidos aplicando-se as restrições dadas pela equação (2) aos termos do polinômio padrão. Por exemplo, com dois componentes,  $x_1$  e  $x_2$ , o polinômio padrão de primeiro grau é escrito na forma:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (9)$$

Assumindo  $x_1 + x_2 = 1$ , pode-se substituir  $\beta_0$  por  $\beta_0 (x_1 + x_2 = 1)$  em  $\eta$  e obter:

$$\eta = (\beta_0 + \beta_1) x_1 + (\beta_0 + \beta_2) x_2 \quad (10)$$

ou

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (11)$$

Desse modo o termo constante  $\beta_0$  é removido do modelo. Para o polinômio de segundo grau, os termos quadráticos  $\beta_{11}x_1^2$  e  $\beta_{22}x_2^2$  também são removidos do modelo, juntamente com o termo constante  $\beta_0$ . Então, os modelos de misturas têm menos termos do que os polinômios padrão.

Em geral, as formas canônicas dos modelos de misturas são (CORNELL, 1990):

Linear:

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (12)$$

Quadrático:

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (13)$$

Cúbico completo

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i < j < k}^q \sum_{j}^q \sum_{k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (14)$$

Cúbico especial

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^q \sum_{j}^q \sum_{k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (15)$$

Com  $q=3$  componentes, por exemplo, os modelos quadrático e cúbico especial, respectivamente são:

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (16)$$

e

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (17)$$

Os modelos linear (12), quadrático (13) e cúbico completo (14) geralmente são associados com os projetos *simplex-lattice*  $\{q,1\}$ ,  $\{q,2\}$  e  $\{q,3\}$ , respectivamente. O polinômio cúbico especial (15) é uma forma reduzida do polinômio de terceiro grau (14) que contém informações sobre as misturas de todos os componentes.

Os termos nos modelos polinomiais canônicos têm interpretações simples. Por exemplo, na equação (13), se  $x_i=1$  e  $x_j=0$  para  $j \neq i$ , então  $\eta=\beta_1$ , isto é, com uma formulação composta de 100% do componente 1, a resposta esperada é  $\beta_1$ . Com um modelo quadrático, os termos de segundo grau descrevem uma superfície de resposta que apresenta afastamentos quadráticos de um plano.

Quando os dados são coletados nos pontos de um projeto *simplex-lattice*, as expressões para as estimativas dos coeficientes nos polinômios canônicos são expressas como funções simples dos valores observados de resposta. Por exemplo, suponha-se que foram feitas  $n_i$  observações do componente puro  $i$  ( $x_i=1$ ,  $x_j=0$ ,  $j \neq i$ ) e que a média das  $n_i$  observações seja  $\bar{y}_i$ . Suponha-se também que tenham sido feitas  $n_{ij}$  observações de misturas binárias dos componentes  $i$  e  $j$  ( $x_i=1/2$ ,  $x_j=1/2$ ,  $x_k=0$ , para todo  $i < j < k$ ), cuja média é  $\bar{y}_{ij}$ . Então as expressões do método dos mínimos quadrados para o cálculo das estimativas dos coeficientes  $b_i$  e  $b_{ij}$  no modelo de segundo grau (13) são:

$$b_i = \bar{y}_i, \quad \text{com } i=1,2,\dots,q \quad (18)$$

$$b_{ij} = 4\bar{y}_{ij} - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j) \quad \text{com } i,j=1,2,\dots,q \text{ e } i < j \quad (19)$$

As equações exemplificadas em (18) e (19) ocorrem somente quando os polinômios canônicos são ajustados aos seus respectivos projetos *simplex*. Em casos onde pontos adicionais são incluídos no projeto ou no caso de restrições para os componentes de mistura, os coeficientes são determinados por rotinas de regressão linear múltipla.

### 1.8.1 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A análise de regressão consiste em estimar os parâmetros desconhecidos do modelo de regressão, ou seja, ajustar o modelo aos dados, além de verificar a adequação do modelo escolhido para representar a resposta de interesse. A análise de regressão linear é um processo iterativo. Se a verificação de um modelo mostrar que ele é inadequado ele deve ser modificado, seus parâmetros recalculados, e assim sucessivamente até obtenção de um modelo considerado satisfatório e que será adotado.

### 1.8.1.1 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS E ADEQUAÇÃO DO MODELO

A estimativa dos parâmetros é realizada por meio da aplicação do método dos mínimos quadrados. Uma descrição detalhada e com exemplo numérico pode ser encontrada em Cornell (1990).

Existem inúmeras técnicas e estimativas utilizadas para testar a adequação e ajustes de modelos, dentre as quais são apresentadas as principais, utilizadas em aplicações práticas por Cornell (1990), Heinsman e Montgomery (1995) e Barros Neto *et al.* (1996).

**Teste de hipóteses para significância da regressão:** é utilizado para determinar se há uma relação linear entre a resposta e qualquer das variáveis regressoras. Na prática, por meio do teste de hipóteses é possível determinar quais modelos se ajustam aos dados. As hipóteses são:

$$\left\{ \begin{array}{ll} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 & \text{A resposta não depende dos componentes da mistura} \\ H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para pelo menos um } j & \text{A resposta depende do componentes da mistura} \end{array} \right.$$

O procedimento do teste é usualmente resumido em uma tabela de ANOVA (*analysis of variance*), conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela de análise de variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F <sub>0</sub>
Regressão	SQ <sub>R</sub>	p	MQ <sub>R</sub> = SQ <sub>R</sub> /p	MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>
Resíduos	SQ <sub>r</sub>	n-p-1	MQ <sub>r</sub> = SQ <sub>r</sub> /(n-p-1)	
Total	SQ <sub>T</sub>	n-1		

Onde:

SQ<sub>R</sub> é a soma dos quadrados dos valores fornecidos pelo modelo de regressão

SQ<sub>r</sub> é a soma dos quadrados dos resíduos

SQ<sub>T</sub> é a soma dos quadrados dos valores observados (total)

n: número de observações

p: número de parâmetros estimados no modelo

**Teste da falta de ajuste:** Quando existirem observações repetidas pode-se usá-las para obter uma estimativa do erro aleatório. Com estas estimativas pode-se julgar, de uma maneira quantitativa, se o modelo representa satisfatoriamente as observações, ou se há a necessidade de acrescentar mais termos ao modelo. Neste caso as hipóteses testadas são (MONTGOMERY E PECK, 1984):

$$\begin{cases} H_0: O \text{ modelo é adequado para ajustar os dados} \\ H_1: O \text{ modelo não ajusta os dados} \end{cases}$$

Segundo Barros Neto *et al.* (1996), o teste consiste em separar a soma quadrática dos resíduos ( $SQ_r$ ) para um particular modelo em componentes relativos a somatória devido ao erro puro ( $SQ_{ep}$ ), que utiliza os valores de replicatas ao redor de suas médias em cada nível e a somatória dos erros devido a falta de ajuste do modelo ( $SQ_{faj}$ ):

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Quando divididas pelos seus respectivos graus de liberdade as somas quadráticas convertem-se em médias quadráticas. Comparando os valores das médias quadráticas é possível avaliar a falta de ajuste do modelo.

**Estimativas  $R^2$  e  $R_A^2$  ( $R^2$  ajustado):** o coeficiente de determinação múltipla, mais conhecido como  $R^2$ , pode ser interpretado como uma medida da redução na variabilidade da resposta obtida pelo uso das variáveis regressoras. Para exemplificar, um valor de  $R^2=0,98$  significa que 98 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 2 % com os resíduos.  $R^2$  é definido pela equação (19), uma vez que  $SQ_T = SQ_R + SQ_r$ ,  $R^2$  varia entre 0 e 1.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (19)$$

No entanto, um grande valor  $R^2$  não implica necessariamente que o modelo é bom, pois a adição de um termo ao modelo sempre aumenta o  $R^2$  mesmo que o termo não seja estatisticamente significativo. Deste modo, corre-se o risco de “super-ajustar” o modelo adicionando-se termos desnecessários. Por esse motivo, é de grande utilidade o uso paralelo da estatística  $R^2$  ajustado, dado por:

$$R_A^2 = 1 - \frac{SQ_r/(n-p)}{SQ_T/(n-1)} \quad (20)$$

Essa estatística pode diminuir ao se acrescentarem termos não significativos ao modelo, penalizando o “super-ajuste” do mesmo. Um modelo com valor alto de  $R_A^2$  é geralmente preferível (BARROS NETO *et al.*, 1996).

**Estimativas PRESS (*Predicted Residual Error Sum of Squares*) e  $R_P^2$  ( $R^2$  previsto):** Segundo Heinsman e Montgomery (1995), PRESS é a medida de como o modelo ajusta cada ponto no projeto, definida como:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (21)$$

Onde:

$y_i$  é o valor observado de resposta

$\hat{y}_i$  é o valor previsto para o  $i$ -ésimo valor observado de resposta usando o modelo que foi ajustado com a  $i$ -ésima observação apagada.

Quando se comparam dois ou mais modelos, geralmente o modelo com menor valor da estatística PRESS é preferível.

O valor de  $R^2$  previsto ( $R_P^2$ ) é a medida da quantidade de variação em novos dados explicados pelo modelo ou a medida da qualidade do modelo em prever um valor de resposta.  $R^2$  previsto é definido por:

$$R_P^2 = 1 - \left( \frac{PRESS}{SQ_r + SQ_R} \right) \quad (22)$$

Grandes diferenças entre  $R^2$  previsto e  $R^2$  ajustado indicam problemas com os dados ou com o modelo. Nestes casos identificar pontos fora da tendência, considerar transformações da variável de resposta ou diferentes ordens de polinômios podem ser soluções adequadas.

**Gráficos de resíduos:** Os resíduos  $r_i$  do modelo de regressão múltipla são dados por  $r_i = y_i - \hat{y}_i$ , representando o suposto erro experimental, dado o modelo ajustado. A representação dos resíduos padronizados em gráficos de probabilidade normal, versus o valor ajustado ou versus cada variável regressora desempenham

um importante papel no julgamento da adequação do modelo (MONTGOMERY E PECK, 1984). Esses gráficos são utilizados para detectar desvios da consideração de normalidade do erro experimental e pontos fora da tendência, constituindo assim informações para possíveis transformações de variáveis de resposta ou adição de termos aos polinômios.

Um problema muito comum verificado em gráficos de resíduos, são resíduos bem maiores comparados com os demais. Tais resíduos são chamados pontos fora da tendência (*outliers*). A presença de um ou mais pontos fora da tendência pode distorcer a análise de variância (MONTGOMERY E PECK, 1984). Há diversos procedimentos formais para detecção de pontos fora da tendência que podem ser encontrados em Barnett e Lewis (1978).

### **1.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE EXPERIMENTOS COM MISTURA**

A falta de um planejamento experimental adequado implica em vários meses de trabalho de pesquisadores e técnicos, a um custo alto em termos de salários, reagentes, análises químicas e testes físicos. As técnicas de planejamento de experimentos com mistura são fundamentais neste aspecto por permitir a variação de todas as variáveis de mistura ao mesmo tempo. Esta variação permite descobrir efeitos de interação entre estas variáveis, os quais são freqüentes em inúmeros processos.

Em indústrias químicas ou de alimentos o processo limita-se a uma mistura de diversos ingredientes nas proporções adequadas para dar um produto final com as características desejadas. É comum nestes tipos de processos aparecerem problemas em que é preciso investigar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas pelas diversas combinações de ingredientes. Os experimentos com mistura permitem a construção de modelos ou superfícies de resposta para cada propriedade estudada em função dos ingredientes e suas proporções.

Nas indústrias há um vasto número de situações onde os experimentos com mistura podem ser utilizados, mas devido a complexidade da teoria estatística estas técnicas ainda são pouco utilizadas. Os investimentos em treinamentos e softwares estatísticos que simplificam as análises podem ser justificados com a melhoria da qualidade, agilidade no desenvolvimento de novos produtos e redução de perdas.

## PLANEJAMENTO E EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Com base nas discussões precedentes, nesse capítulo são apresentados os procedimentos utilizados para experimentação do presente estudo, constituindo assim na própria abordagem metodológica do trabalho conforme ilustra a Figura 20. O planejamento dos experimentos foi determinado com o apoio da literatura sobre balas duras e técnicas de planejamento de experimentos com misturas. De posse do planejamento, foram definidos os parâmetros de processo mantidos constante e as variáveis de resposta que permitirão avaliar a vida útil em função das diversas formulações, assim como o detalhamento da fabricação e coleta das amostras e os procedimentos para determinação dos parâmetros e variáveis de resposta.

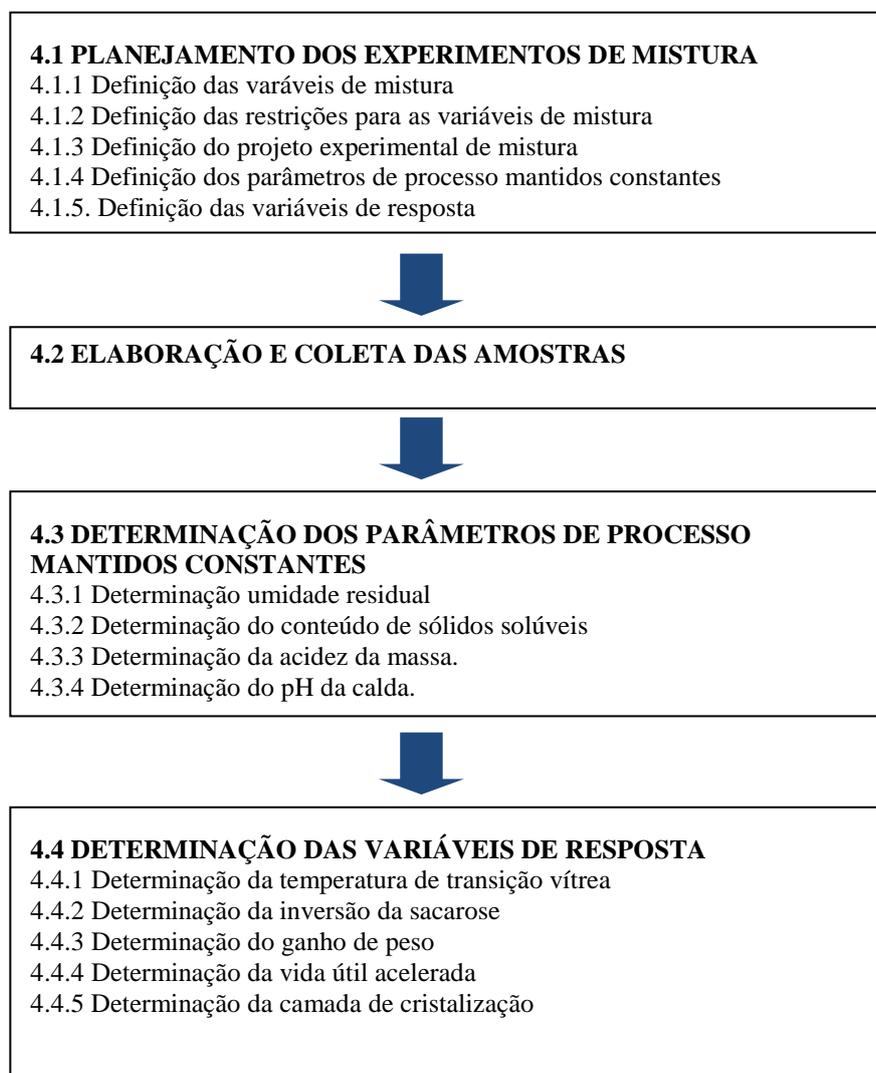


Figura 20 – Fluxograma de planejamento e execução dos experimentos

## **1.10 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS**

A análise da literatura de balas duras permitiu a escolha dos ingredientes pertinentes ao estudo e as restrições da mistura. A escolha do projeto dos experimentos foi determinada com a aplicação das técnicas de planejamento de experimentos com mistura estudadas no capítulo 3.

### **1.10.1 DEFINIÇÃO DOS INGREDIENTES DA MISTURA**

Conforme discutido, já existem estudos como de Fadini (2000) e Soares (2005) sobre utilização de xarope de alta maltose na fabricação de balas duras. Além da influência do xarope de alta maltose, deseja-se ainda estudar a interação com o xarope de milho de 40 DE e a influência da proporção de sacarose em balas duras. O estudo foi realizado com pirulitos, os quais são uma classificação de balas duras conforme também já mencionado no capítulo 2.

Visando também identificar efeitos combinados entre ingredientes, as formulações utilizadas foram compostas de sacarose, xarope de milho de alta maltose e xarope de milho 40 DE. Os xaropes de milho utilizados nos experimentos foram fornecidos pela Corn Products (Mogi-Guaçu, São Paulo), anexos A e B, respectivamente e a sacarose pela empresa Dedini Açúcar e Álcool (São João da Boa Vista São Paulo), anexo C. Para fabricação dos pirulitos foram utilizados também, em quantidades iguais: a água, indispensável para dissolução dos açúcares, essência de framboesa, corante roxo e solução tampão de ácido cítrico e lactato de sódio.

### **1.10.2 DEFINIÇÃO DAS RESTRIÇÕES DA MISTURA**

Um conhecimento mais profundo do processo permite identificar restrições nos componentes de mistura, reduzindo a área experimental e as vantagens disto são reduções significativas nos tempos e custos dos experimentos. O objetivo aqui é justamente este, utilizar o conhecimento prático e técnico para definir estas restrições.

A composição típica de balas duras nos EUA é de 50% de sacarose e 50% de xarope de milho (base seca). No Brasil, onde o açúcar cristal é mais barato, a composição mais utilizada é de 60% de sacarose e 40% xarope de milho (FADINI, 1999). Em cozinhadores contínuos tipo serpentina com extração contínua, como já discutido no capítulo 3; (Figura 4), a proporção máxima de sacarose indicada é de

60%. Considerando também que a adição de uma quantidade maior que 50% de xarope de milho pode ocasionar aparecimento indesejável de cor, tem-se formulações com o máximo de 60% de sacarose e o máximo de 50% de xarope de milho. Considerando que a quantidade máxima de xarope de milho é de 50%, restringe-se a quantidade de sacarose ao mínimo de 50% e assim as restrições para a sacarose ficam:

$$0,500 \leq X_{\text{sacarose}} \leq 0,600$$

Como serão utilizados dois tipos de xarope de glicose as restrições para os componentes xarope de milho 40 DE e alta maltose são:

$$0,000 \leq X_{40\text{DE}} \leq 0,500$$

$$0,000 \leq X_{\text{alta maltose}} \leq 0,500$$

Com:

$$X_{\text{sacarose}} + X_{40\text{DE}} + X_{\text{alta maltose}} = 1,000$$

Como discutido no capítulo 3, restrições nos ingredientes conduz a formas irregulares da área experimental. A região experimental pode ser observada pela área hachurada em azul na Figura 21.

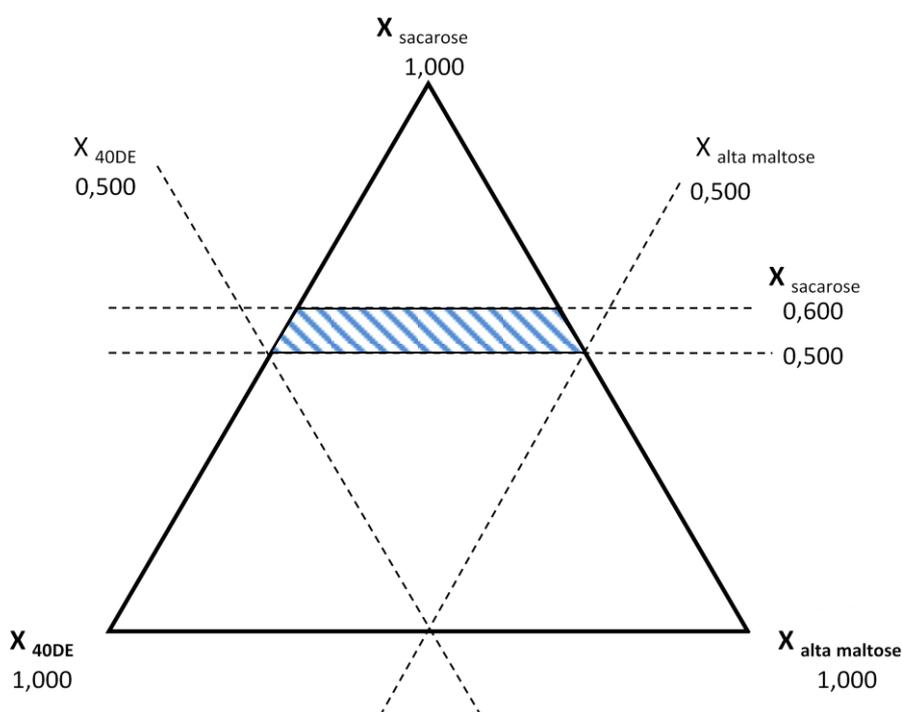


Figura 21 – Limite da área experimental conforme restrições

### 1.10.3 DEFINIÇÃO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS

Para definir o planejamento dos pontos experimentais, é necessário considerar quais modelos poderiam ser apropriados para descrever as respostas de interesse. Normalmente, em planejamento de experimentos isto não pode ser determinado antes da obtenção dos resultados dos experimentos. Além disto, é comum que diferentes respostas sigam diferentes modelos.

O modelo quadrático (13) contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes. Por isto, geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores de resposta. Em alguns casos pode acontecer que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes na descrição da resposta de determinadas misturas; isto implica na necessidade de acrescentar termos cúbicos (14 e 15) para um melhor ajuste dos pontos.

Segundo Barros Neto *et al.* (1996), uma maneira segura de testar a qualidade de modelos é fazer ensaios com misturas que não foram utilizadas na modelagem e comparar os resultados experimentais com os valores previstos para cada modelo.

No presente estudo foi escolhido o modelo quadrático com seis pontos experimentais (1-6), acrescidos de mais seis pontos que permitem testar a falta de ajuste (7-12). Estes pontos adicionais permitem também a utilização eventual de modelos cúbicos para determinação das respostas. Além disso, os erros nas estimativas dos coeficientes dos modelos são em geral menores quando os pontos experimentais se distribuem uniformemente pela região de estudo. Por estes motivos costumam ser usados os vértices, as posições de meia aresta e outros pontos centrais. Aqui foi utilizado o critério d-otimização já discutido na seção 3.3.2 para definição dos pontos experimentais, que no conjunto são mostradas na Tabela 4 e ilustradas na Figura 22.

Para facilitar a escolha dos pontos experimentais, foi utilizado o software Design-expert 7.1.6.® cedido pela empresa Stat-Ease para elaboração do trabalho.

---

® Design-Expert é marca registrada da empresa americana Stat-Ease

Tabela 4 – Definição dos pontos experimentais

n	Tipo de ponto	A*	B*	C*	Repetições
1	Vértice	0,500	0,000	0,500	3
2	Vértice	0,600	0,400	0,000	3
3	Vértice	0,600	0,000	0,400	3
4	Vértice	0,500	0,500	0,000	3
5	Meia- aresta	0,550	0,450	0,000	3
6	Meia- aresta	0,500	0,250	0,250	2
7	Meia-aresta	0,600	0,200	0,200	1
8	Axial	0,525	0,362	0,113	1
9	Axial	0,525	0,113	0,362	1
10	Terço de aresta	0,600	0,133	0,267	1
11	Terço de aresta	0,600	0,267	0,133	1
12	Meia-aresta	0,550	0,000	0,450	1

\*Nota: A: açúcar cristal ou sacarose; B: xarope de alta maltose; C: xarope de milho 40 DE.

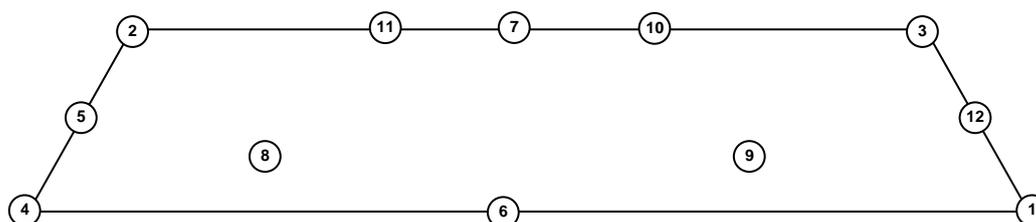


Figura 22 – Definição dos pontos experimentais na área experimental

#### 1.10.4 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO MANTIDOS CONSTANTES

Segundo Martins (2002), é necessário conhecimento técnico sobre o processo para a identificação dos parâmetros que influenciam as variáveis de

resposta. Estes podem ser classificados em parâmetros controláveis e parâmetros mantidos constantes.

Os parâmetros controláveis são aqueles que podem ter influência sobre as variáveis de resposta e que serão estudados no experimento. No caso deste estudo, são somente as variáveis de mistura já discutidas anteriormente no item 4.1.1. Os parâmetros de importância aqui são parâmetros que o experimentador deseja manter fixo no experimento. São parâmetros que podem ser controlados, mas que possuem efeitos já conhecidos ou estão fora do interesse de estudo, sendo primordial que se mantenham constantes ou dentro de uma especificação definida.

No processo de fabricação de balas duras e pirulitos há vários fatores que contribuem para a qualidade do produto em todas as etapas do processo de fabricação, conforme já foi evidenciado no item 2.2.1. Portanto cabe aqui salientar o controle a ser usado sobre os parâmetros de processo que estão relacionados à vida útil do produto e que estão concentrados nas etapas de dissolução da calda e cozimento. Com eles são relacionados variáveis como umidade residual da massa, temperatura da calda, temperatura de cozimento, pressão de vácuo, sólidos solúveis da calda, acidez da massa e pH da calda; Tabela 5. Para propósito deste trabalho, estas variáveis não devem sofrer mudanças significativas uma vez que o objetivo é estudar as formulações (variáveis de mistura). Assim, os parâmetros de processo mantidos constantes para efeito deste estudo foram determinados considerando as especificações geralmente utilizadas na fabricação de balas duras e pirulitos, permitindo assim a reaplicação dos resultados desse estudo em processos convencionais de produção.

Tabela 5 – Parâmetros de processo mantidos constantes

<b>Variável</b>	<b>Unidade</b>	<b>Especificação</b>
Umidade residual da massa	%	2,7 – 3,0
Temperatura da calda	°C	90
Temperatura de cozimento	°C	145
Pressão de vácuo	mmHg	600
Teor de Sólidos solúveis da calda	°Brix	79,5 – 80,5
Acidez da massa	%	0,90 – 1,10
pH da calda	-	5,00 – 5,50

### 1.10.5 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA

Ainda segundo Martins (2002), deve-se associar a qualidade requerida pelo consumidor com as características de qualidade do produto. Para quantificar as características da qualidade, elegem-se variáveis de resposta que permitem mensurar quantidade e qualidade de interesse no estudo experimental. Outras variáveis de resposta podem ser selecionadas para incorporar características de qualidade que não são identificadas pelo consumidor, mas de interesse para o estudo. Assim, variáveis de resposta devem refletir, com máxima fidedignidade, a qualidade de interesse para o experimento, devem ser mensuráveis e associadas a um valor alvo que permita fazer medidas de desempenho, deve ser contínua e de preferência de fácil obtenção (ECHEVEST, 1997).

Baseando-se no exposto e na definição da vida útil (item 2.3.4), a variável de resposta de interesse para este estudo será a própria vida útil do pirulito (bala dura) limitada pela “mela”, pois representa diretamente a característica de qualidade desejada.

Além disso, para estudar alguns fatores que podem influenciar na vida útil e investigar as modificações que ocorrem durante o processo e estocagem, elegeu-se (item 2.3) as variáveis de resposta relacionadas à Tg, cristalização, inversão e absorção de água para acompanhamento dos resultados. Assim, na Tabela 6 são apresentadas as variáveis de resposta eleitas para o estudo proposto.

Tabela 6 - Variáveis de resposta para estudo da vida útil de balas duras

<b>Variável de resposta</b>	<b>Unidade</b>
Vida útil*	meses
Temperatura de transição vítrea após cozimento	°C
Inversão após cozimento	%
Absorção de água após cozimento e durante a estocagem	%
Camada de cristalização após período de estocagem	mm

\* Nota: Variável de resposta principal para o estudo

### 1.11 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Arcor do Brasil, divisão de guloseimas, localizada em Rio das Pedras/SP, Brasil, forneceu os equipamentos para fabricação dos produtos. Os experimentos foram realizados considerando o processo de fabricação de pirulitos/balas duras estampados; (Figura 2).

A calda foi preparada em coolmix marca Ter Braak com sistema automático de abastecimento e pesagem. Os ingredientes da calda foram pesados conforme Tabela 7, misturados e aquecidos a 90° C para completa diluição dos açúcares. Após preparação da calda, foi retirada uma amostra de aproximadamente 350 g para leituras em triplicata do teor de sólidos solúveis e pH, Para análise do perfil de açúcares foram retiradas três amostras de 200 g das formulações de 1 a 5, duas amostras da formulação 6 e uma amostra das formulações de 7 a 12, conforme definição dos pontos experimentais da Tabela 4.

Tabela 7 – Formulações completas em kg dos lotes de caldas para produção de pirulitos

Formulação	Ingredientes da calda (kg)			
	A*	B*	C*	Água
1	151,05	-	179,82	49,13
2	181,26	146,65	-	52,09
3	181,26	-	143,86	54,88
4	151,05	183,31	-	45,64
5	166,16	164,98	-	48,86
6	151,05	91,66	89,91	47,38
7	181,26	73,33	71,93	53,49
8	158,60	132,72	40,64	48,04
9	158,60	41,43	130,19	49,78
10	181,26	48,76	96,02	53,95
11	181,26	97,89	47,83	53,02
12	166,16	-	161,84	52,01

Nota\*: A: açúcar cristal ou sacarose; B: xarope de alta maltose (82° Brix); C: xarope de milho 40 DE (84° Brix)

Após estabelecimento dos parâmetros de processo da calda, conforme Tabela 5, esta foi cozida em equipamento contínuo de serpentina com extração contínua; (Figura 4), com temperatura constante de 145°C, pressão de vácuo de 600 mmHg; (Tabela 5). Após cozimento o corante, a essência e a solução tamponada de ácido cítrico foram incorporados a massa, que foi temperada em cinta de aço inoxidável com água a 50°C. Após esta etapa, amostras da massa de aproximadamente 10 g foram retiradas e leituras em triplicata do teor de umidade residual e acidez foram realizadas.

Estabelecidos os parâmetros de massa conforme Tabela 5, amostras de massa cozida de aproximadamente 200 g foram retiradas para posterior análise de temperatura de transição vítrea e perfil de açúcares, também conforme definição da Tabela 4. Os pirulitos foram estampados com inserção de hastes plásticas de polipropileno, resfriados a 30°C, embrulhados em envoltório de polipropileno e empacotados em embalagens de polietileno. Pacotes de pirulito de cada formulação foram reservados para posterior análise de vida útil, absorção de água e camada de cristalização.

## **1.12 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO MANTIDOS CONSTANTE**

Os parâmetros de temperatura e pressão da Tabela 5 são controlados pelos equipamentos de produção, sendo sua leitura direta. Os demais parâmetros foram determinados por meio de análises de laboratório. Os procedimentos experimentais para geração dos dados desses controles são descritos a seguir.

### **1.12.1 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE RESIDUAL DA MASSA**

Aproximadamente 50 mg de amostra foi pesada em balança analítica e a umidade foi determinada pelo método de Karl Fisher, utilizando-se titulador automático DL 31 – Mettler Toledo; (Figura 23), com metodologia estabelecida pela A.O.A.C. (2000).



Figura 23 – Titulador Automático DL 31 – Mettler Toledo

### 1.12.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DA CALDA

Amostras de 5 g foram diluídas em 150 ml de água destilada com auxílio de agitador magnético. A leitura foi feita em graus brix por refratômetro óptico RL-2, marca Quimis; (Figura 24), com metodologia estabelecida pela A.O.A.C. (2000).



Figura 24 – Refratômetro óptico RL-2, marca Quimis

### 1.12.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DA MASSA

A amostra de bala foi triturada em um almofariz de porcelana, com o auxílio de um pistilo, 1,5g foram pesadas em um erlenmeyer de 250 ml e 100 ml de água destilada foram adicionadas e dissolvidas com auxílio de agitador magnético. Após completa dissolução foram adicionadas 2 a 3 gotas de solução de Fenolftaleína 1 %. Iniciou-se a titulação em bureta automática de 50 ml, Marca Brannd; (Figura 25) com solução 0,1 N de hidróxido de sódio até completa neutralização, a acidez foi calculada através do volume gasto de solução de hidróxido de sódio, com metodologia estabelecida pela A.O.A.C. (2000).



Figura 25 – Foto bureta automática de 50 ml, Marca Brandt.

#### **1.12.4 DETERMINAÇÃO DO PH DA CALDA.**

Amostras de calda de aproximadamente 100 g foram adicionadas em um béquer. A leitura foi obtida por eletrodo de vidro marca Digmed e pHmetro digital modelo DM 20, marca Digmed, com metodologia estabelecida pela A.O.A.C. (2000).

#### **1.13 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA**

As amostras retiradas durante e após a elaboração foram destinadas a determinação dos valores para a variável de resposta principal e as demais variáveis de interesse. Os procedimentos experimentais para as determinações são detalhados a seguir.

##### **1.13.1 DETERMINAÇÃO DA VIDA ÚTIL**

Seis pacotes de cada formulação, contendo 10 unidades embrulhadas cada foram armazenados em câmara climatizada modelo 345-MP marca Fanem; (Figura 26) com temperatura de 38 °C e 75 % de umidade relativa. Com utilização de dados históricos, para este tipo de equipamento, sabe-se que 1 semana em condições aceleradas (38 °C e 75 % UR) corresponde a 16 semanas (4 meses) em condições ideais de estocagem de 20 °C e 50% UR (ARCOR, 2009<sup>b</sup>).

Para a determinação da vida útil, três pirulitos foram desembulhados e inspecionados diariamente a partir do décimo dia de estocagem em condições aceleradas. O final da vida útil foi determinado no dia em que parte da camada externa dos pirulitos soltou no envoltório; (Figura 27), caracterizando assim uma reclamação de consumidor por pirulito “melado”. As amostras permaneceram

estocadas nas mesmas condições até que todas chegassem ao final da vida útil. A vida útil foi determinada por meio da expressão:

$$Vu = 16xVua \quad (23)$$

Onde:

$Vu$  = Vida útil (20 °C e 50% UR)

$Vua$  = Vida útil acelerada (38 °C e 75 % UR)



Figura 26 – Câmara climática modelo 345-MP, marca Fanem

<p>Pirulito em condições de consumo, não solta na embalagem</p>	<p>Final da vida útil, pirulito soltando na embalagem (“melado”)</p>

Figura 27 - Definição do final da vida útil do pirulito

### 1.13.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A temperatura de transição vítrea foi determinada usando calorimetria exploratória diferencial em equipamento DSC-TA 2010 e controlador TA5000 da TA Instruments. As amostras foram trituradas usando disco de teflon, pesadas com aproximadamente 11 mg e aquecidas em cápsulas de alumínio desde -100 °C a 150 °C com taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio a 45 ml/min. A temperatura de transição vítrea foi calculada utilizando o programa Universal Analysis V.2.5H (TA Instruments).

### 1.13.3 DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE INVERSÃO DA SACAROSE

As análises de perfil de açúcares antes e após o cozimento foram determinadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Performance HPLC, com coluna BIO-RAD HPX 87K e com detector de índice de refração e fluxo 0,6 ml/min a 80°C, sendo água deionizada a fase móvel. A porcentagem de inversão foi determinada utilizando a expressão abaixo:

$$I(\%) = \%fr_{massa} - \%fr_{calda}$$

Onde:

$I(\%)$  = Porcentagem de Inversão

$\%fr_{calda}$  = Porcentagem de frutose na calda

$\%fr_{massa}$  = Porcentagem de frutose na massa

### 1.13.4 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Três amostras de pirulitos de cada formulação foram retiradas do pacote, desembrulhadas e pesadas em balança analítica marca Sartorius modelo BL 2105, armazenadas em câmara climatizada com temperatura de 38 °C e 75 % de umidade relativa em equipamento modelo 345-MP marca Fanem; (Figura 26). Amostras foram pesadas a cada 2 horas por três dias. O ganho de peso devido à absorção de água foi determinado pela diferença entre pesagens.

### 1.13.5 DETERMINAÇÃO DA CAMADA DE CRISTALIZAÇÃO

Amostras de pirulitos em triplicata de cada formulação foram retiradas do pacote e armazenadas no mesmo equipamento e condições já estabelecidos para

determinação da vida útil. Após 3 dias de estocagem, os pirulitos foram desembrulhados e o seu diâmetro externo ( $d_e$ ) foi medido com paquímetro digital. A camada cristalizada foi removida e nova medida do diâmetro ( $d_i$ ) foi realizada, conforme ilustrado na Figura 28. A camada cristalizada é dada pela diferença entre as medidas do diâmetro externo e interno ( $(d_e-d_i)/2$ ).

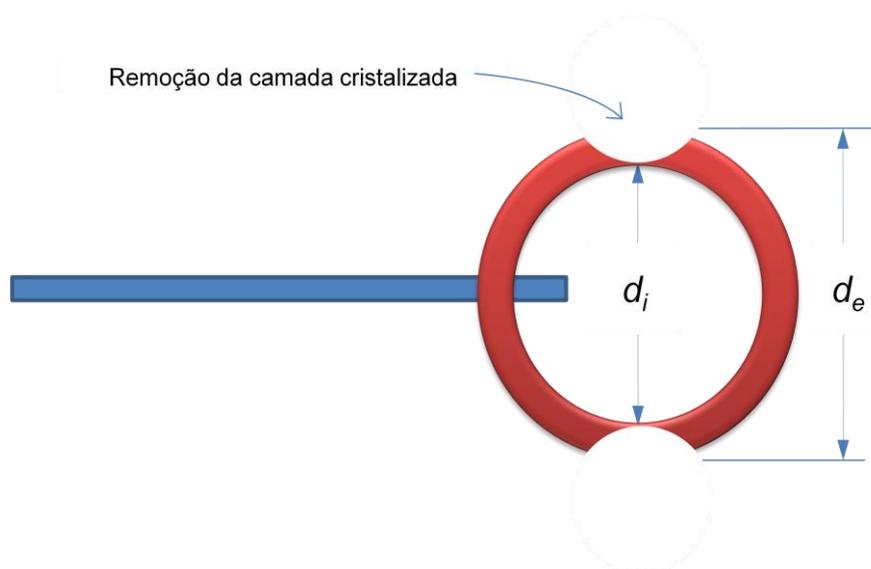


Figura 28 - Medida da camada de cristalização

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos procedimentos detalhados no capítulo 4. As variáveis de resposta foram estudadas com aplicação de superfícies de resposta para experimentos com mistura, discutidas no capítulo 3. Para definição e análise dos modelos de mistura e otimização das variáveis de resposta foi utilizado o Software Design-Expert 7.1.6.<sup>®</sup>. Para elaboração dos modelos foi respeitada a definição dos pontos experimentais da Tabela 4. Para as formulações de número 1,2,3,4 e 5 foram feitas três repetições, para a formulação 6 duas repetições e sem repetição para as demais formulações. Em determinações mais simples e de menor custo como a vida útil, o ganho de peso e a camada cristalizada, optou-se por fazer três repetições para cada formulação. Deste modo, para estas análises, foram escolhidos somente duas respostas para a amostra 6 e a média das respostas para as amostras simples.

### 1.14 RESULTADOS DA VIDA ÚTIL (VU)

Conforme mostra a Figura 29 e a Tabela 8, as amostras de número 10 e 11 mostraram uma maior vida útil, ambas com proporção de 60% de sacarose e composições binárias de 13,3% e 26,7% de xarope de milho 40 DE e xarope de milho de alta maltose. Já as amostras de número 8 e 9, com proporções de sacarose de 52,5% e composições binárias de 13,3% e 26,6% de xarope de milho 40 DE e xarope de milho de alta maltose foram as que apresentaram menor vida útil. No Anexo D é ilustrado o acompanhamento fotográfico das amostras durante o período de estocagem até final da vida útil acelerada.

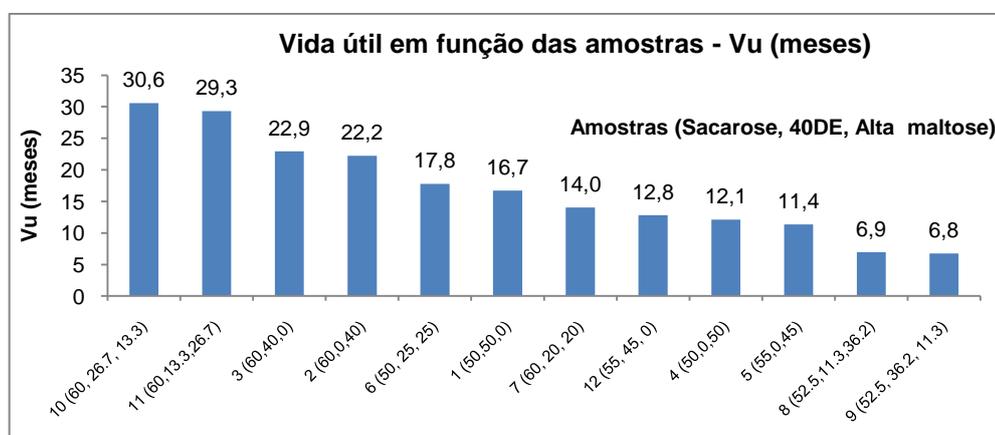


Figura 29 – Gráfico da vida útil média das amostras

Tabela 8 – Dados da vida útil

N	X <sub>Sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>	Vu* 1	Vu* 2	Vu* 3	média
1	0,500	0,500	0,000	<b>16,53</b>	<b>17,07</b>	<b>16,53</b>	16,71
2	0,600	0,000	0,400	<b>22,40</b>	<b>22,40</b>	<b>21,87</b>	22,22
3	0,600	0,400	0,000	<b>22,93</b>	<b>22,93</b>	<b>22,93</b>	22,93
4	0,500	0,000	0,500	<b>12,27</b>	<b>11,20</b>	<b>12,80</b>	12,09
5	0,550	0,000	0,450	<b>11,73</b>	<b>11,20</b>	<b>11,20</b>	11,38
6	0,500	0,250	0,250	<b>17,60</b>	18,13	<b>17,60</b>	17,78
7	0,600	0,200	0,200	13,87	13,87	14,40	<b>14,04</b>
8	0,525	0,113	0,362	6,93	6,93	6,93	<b>6,93</b>
9	0,525	0,362	0,113	6,93	6,40	6,93	<b>6,76</b>
10	0,600	0,267	0,133	32,00	30,40	29,33	<b>30,58</b>
11	0,600	0,133	0,267	28,80	29,87	29,33	<b>29,33</b>
12	0,550	0,450	0,000	12,27	13,33	12,80	<b>12,80</b>

Nota\*: Valores em meses

#### 1.14.1 ANÁLISE DO MODELO DE RESPOSTA PARA VIDA ÚTIL

Respeitando a definição dos pontos experimentais da Tabela 4, os dados em negrito da Tabela 8 sugerem um modelo quadrático para ajustes dos dados. O modelo apresenta falta de ajuste significativa (Quadro 1) Anexo E e tem baixos coeficientes de correlação  $R^2 = 0,7454$ ,  $R_A^2 = 0,6705$  e  $R_p^2 = 0,5990$ . Avaliando os gráficos de resíduos; (Figura 42 e 43) Anexo E, percebe-se que o ponto de número 7 está fora da tendência dos demais. Retirando este ponto da análise experimental resulta em um modelo cúbico, o qual não apresentou falta de ajuste significativo; (Quadro 3) Anexo E, com coeficientes de correlação  $R^2 = 0,9977$ ,  $R_A^2 = 0,9960$  e  $R_p^2 = 0,9719$ . Por não apresentar falta de ajustes e altos coeficientes de correlação o modelo é considerado adequado para ajuste dos dados. O modelo cúbico para ajuste dos dados da vida útil é dado por:

$$\begin{aligned}
 Vu = & -15.744 A + 30491 B + 30791 C - 29446 AB - 30026 AC - 730 BC \\
 & - 179664 ABC + 90403 AB(A-B) + 90823 AC(A-C) + 92 BC(B-C)
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Onde:

A é a Proporção de açúcar cristal ou sacarose

B é a proporção de xarope de alta maltose

C é a proporção de xarope de milho 40 DE

A aplicação da equação (24), resulta na superfície de resposta da Figura 30. Na superfície de resposta os círculos coloridos representam pontos experimentais localizados abaixo (amarelos) e acima (vermelhos) dos valores previstos pelo modelo.

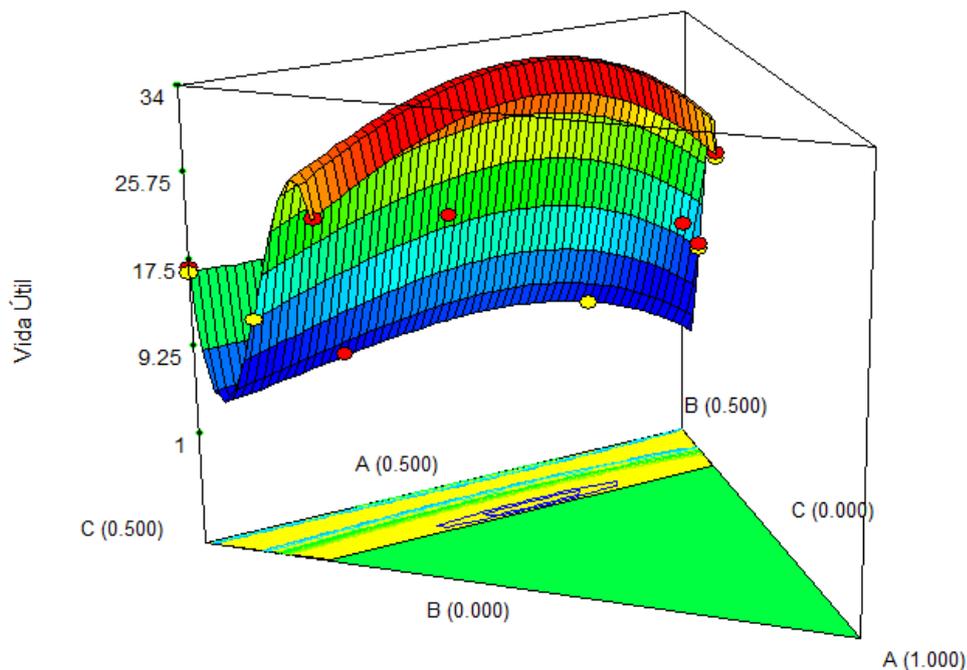


Figura 30 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico para a vida útil.

#### 1.14.2 OTIMIZAÇÃO DA VIDA ÚTIL

A curva da Figura 30 possui um máximo de vida útil de 34,24 meses (34 meses e 7 dias) indicado pela bandeira da Figura 31 (a), o que corresponde a uma formulação com 58,7% de açúcar cristal, 22,3% de xarope de alta maltose e 19% de xarope de milho 40 DE. Considerando ainda que a maioria das indústrias preconiza uma validade de 2 anos ou 24 meses para balas duras (ROMÃO *et al.*, 2006), é apresentado em verde na Figura 31 (b) a área referente as formulações para obtenção de uma vida útil maior do que a data de validade.

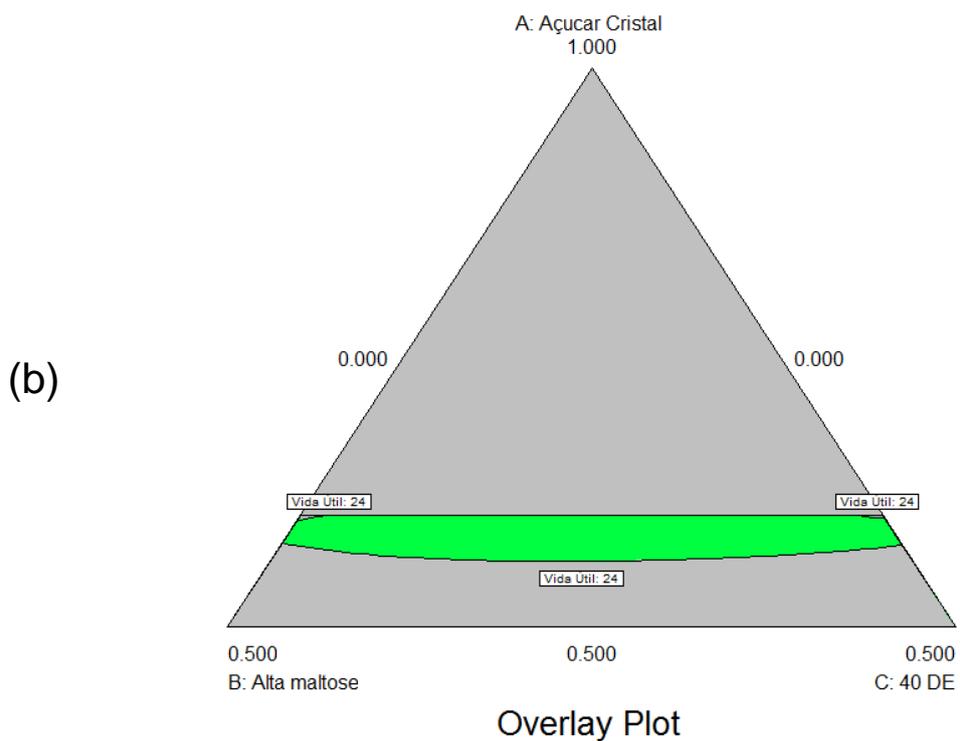
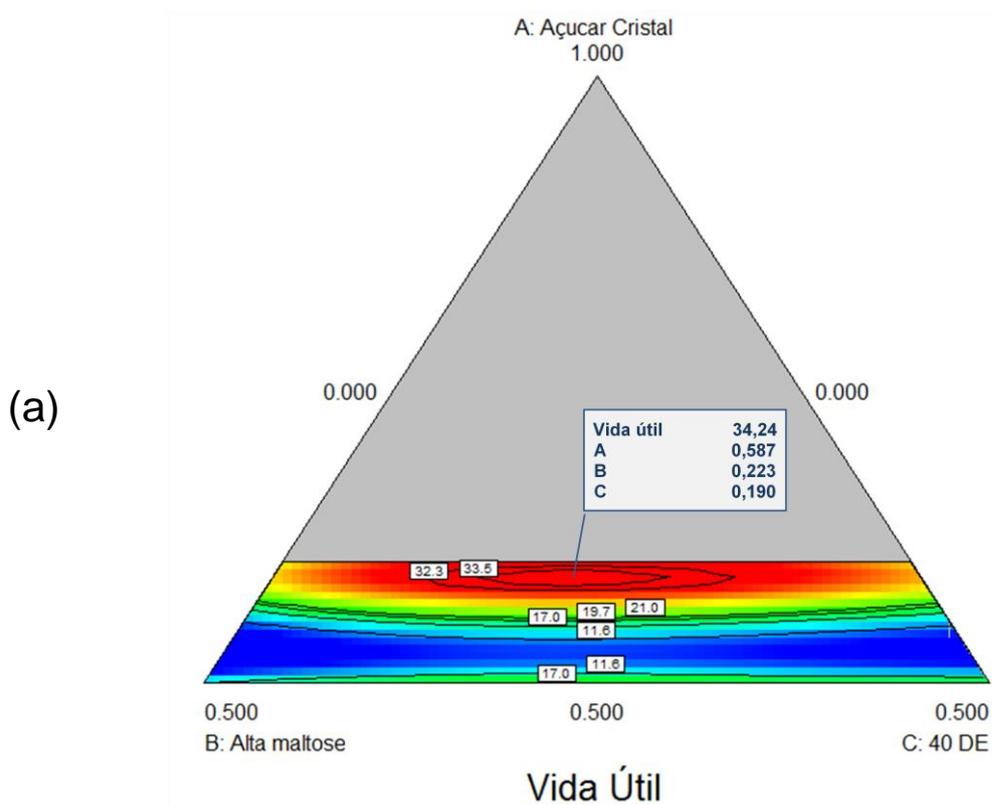


Figura 31 - Otimização da resposta vida útil (a) Maximização da resposta (b) definição de um mínimo para a resposta.

### 1.15 RESULTADOS DO GANHO DE PESO (GP)

Conforme avaliação dos dados da Tabela 9 e da Figura 32, as amostras de número 9 e 8 apresentaram maior tendência em absorver água do ambiente, ambas amostras com proporção de 52,5% de sacarose e composições binárias com 11,3% e 36,2% de xarope de milho 40 DE e xarope de milho de alta maltose, já as amostras de número 10 e 11, com proporções de sacarose de 60% e composições binárias de 13,3% e 26,7% de xarope de milho 40 DE e xarope de milho de alta maltose foram as que apresentaram menor absorção de água durante o período de armazenagem. De maneira geral as amostras com 60% de sacarose absorveram menos água do ambiente, estas amostras também apresentaram aspecto opaco, provavelmente decorrentes da cristalização. Esta redução na absorção de água pode ser justificada pelo fato de que açúcares de baixo peso molecular na fase cristalina têm menor tendência de absorção de água conforme já discutido no item 2.3.

Tabela 9 – Dados ganho de peso (Gp) durante a estocagem

n	X <sub>Sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>	Gp 1	Gp 2	Gp 3	média
1	0,500	0,500	0,000	<b>4,004%</b>	<b>4,416%</b>	<b>4,127%</b>	4,182%
2	0,600	0,000	0,400	<b>2,247%</b>	<b>2,687%</b>	<b>2,,735%</b>	2,556%
3	0,600	0,400	0,000	<b>2,766%</b>	<b>2,873%</b>	<b>3,075%</b>	2,905%
4	0,500	0,000	0,500	<b>3,400%</b>	<b>4,255%</b>	<b>3,855%</b>	3,837%
5	0,550	0,000	0,450	- *	<b>3,772%</b>	<b>3,722%</b>	<b>3,747%</b>
6	0,500	0,250	0,250	2,854%	<b>2,969%</b>	<b>3,140%</b>	2,988%
7	0,600	0,200	0,200	2,937%	3,420%	3,489%	<b>3,282%</b>
8	0,525	0,113	0,362	8,567%	8,272%	8,956%	<b>8,599%</b>
9	0,525	0,362	0,113	8,878%	8,822%	8,265%	<b>8,655%</b>
10	0,600	0,267	0,133	1,993%	2,009%	2,230%	<b>2,077%</b>
11	0,600	0,133	0,267	1,995%	2,028%	2,200%	<b>2,074%</b>
12	0,55	0,450	0,000	3,563%	3,520%	3,489%	<b>3,524%</b>

Nota:\*Uma das amostras foi perdida por erros de pesagem

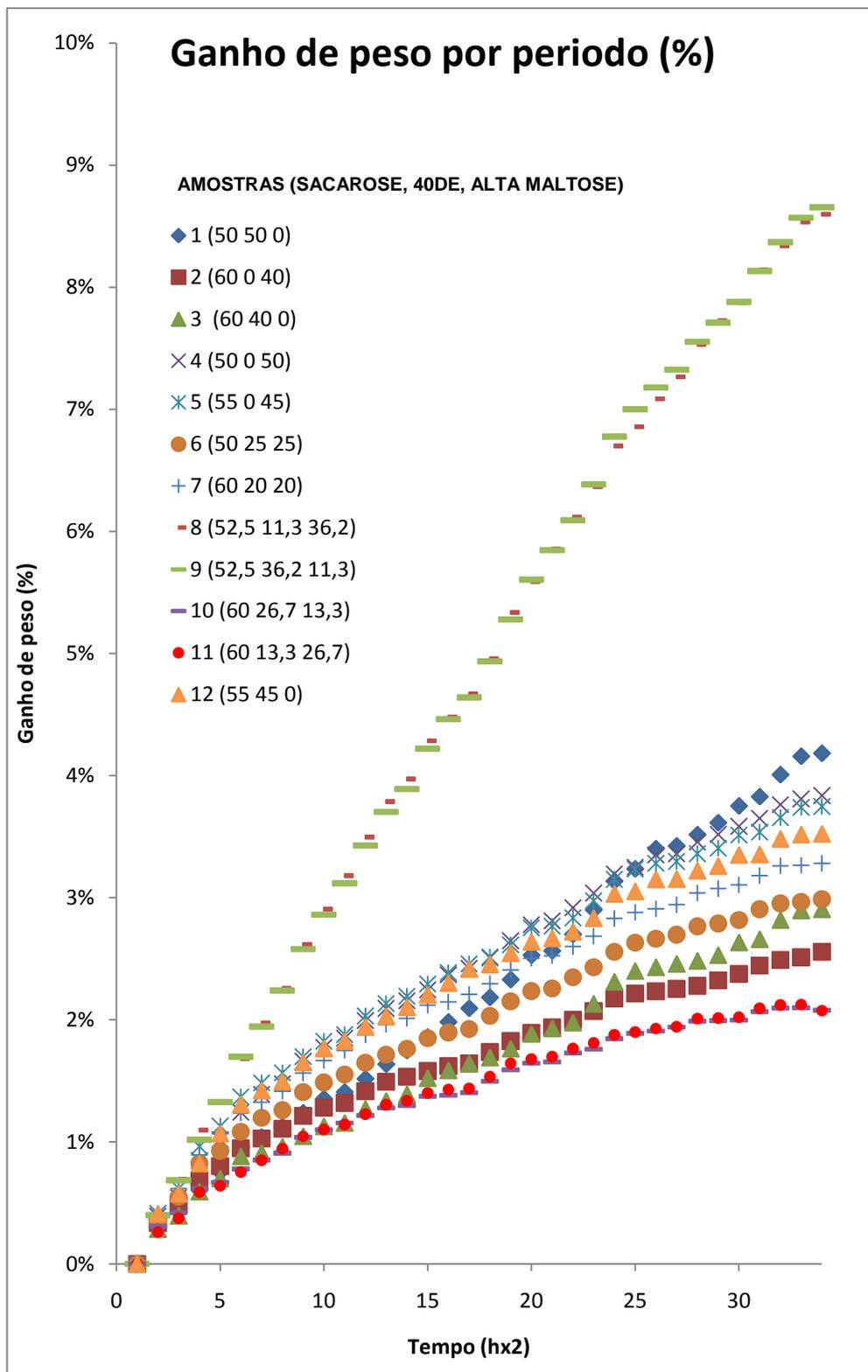


Figura 32 – Gráfico do ganho de peso das amostras. A escala do eixo tempo deve ser multiplicada por 2 para determinação em horas

### 1.15.1 ANÁLISE DO MODELO DE RESPOSTA PARA O GANHO DE PESO (GP)

Respeitando a definição dos pontos experimentais da Tabela 4, os dados em negrito da Tabela 9 sugerem um modelo cúbico para ajustes dos dados, com coeficientes de correlação  $R^2 = 0,9891$   $R_A^2 = 0,9810$  e  $R_P^2 = 0,9590$ , o modelo não apresentou falta de ajuste significativo (Quadro 5) Anexo F. Algumas respostas calculadas pelo modelo apresentaram valores negativos para o ganho de peso que não são prováveis, dadas as condições extremas de estocagem. Para resolver este problema, foi feito uma transformação nas variáveis de resposta (equação 25), conforme recomenda Heinsman e Montgomery (1995).

$$Gp' = \frac{1}{\sqrt{Gp+k}} \quad (25)$$

Com  $k = 1$

Além da mudança de variável, o termo não significativo BC(B-C) foi retirado. Os novos coeficientes de correlação para o modelo são  $R^2 = 0,9891$   $R_A^2 = 0,9809$  e  $R_P^2 = 0,9589$  e não apresentou falta de ajuste significativo (Quadro 7) Anexo F. A equação para o modelo cúbico para a variável transformada ganho de peso é expressa pela equação (26), com A, B e C dados na equação (24).

$$\frac{1}{\sqrt{Gp}} = - 426,9 A + 798,5 B + 786,3 C - 741,22 AB - 716,85 AC - 5,4 BC - 4767,9 ABC + 2400,9 AB(A-B) + 2380,1 AC(A-C) BC \quad (26)$$

A aplicação da equação (26) resulta na superfícies de resposta da Figura 33. A Figura 47 Anexo F apresenta a superfície de resposta para o ganho de peso em escala original.

### 1.15.2 OTIMIZAÇÃO DO GANHO DE PESO

A curva da Figura 33 possui um mínimo de ganho de peso de 1,252% indicado pela bandeira da Figura 34, o que corresponde a uma formulação com 58,1% de açúcar cristal, 21,5% de xarope de alta maltose e 20,4% de xarope de

milho 40 DE. As proporções desta formulação não diferem muito daquelas que otimizam a vida útil.

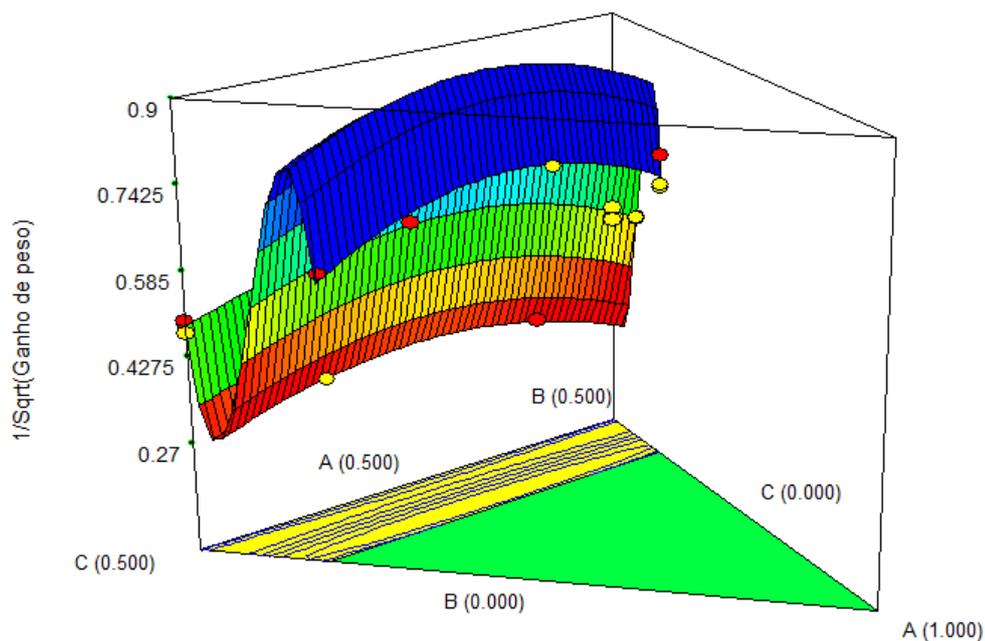


Figura 33 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico em função da variável transformada ganho de peso.

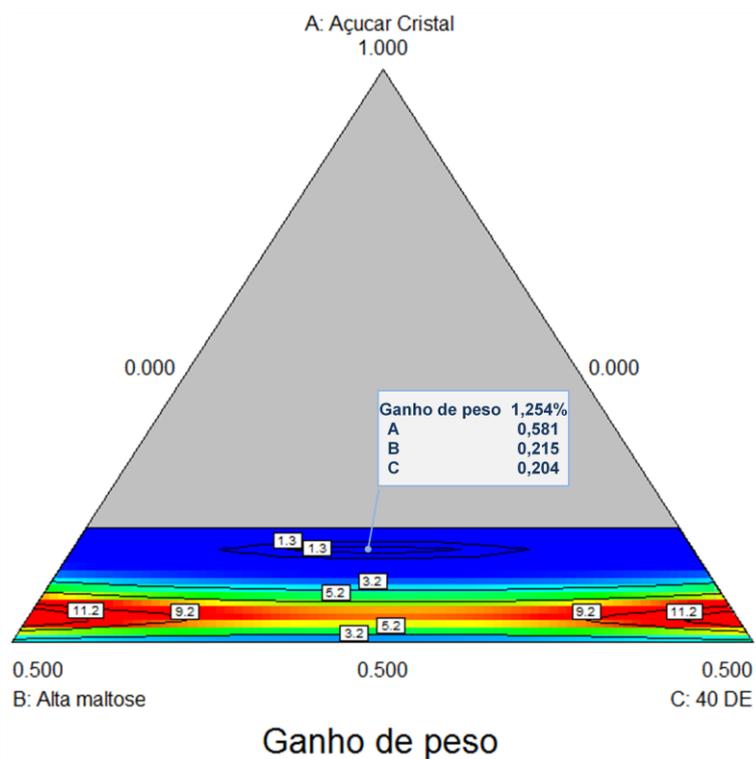


Figura 34- Otimização da resposta ganho de peso

### 1.16 RESULTADOS DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA (Tg)

Os dados referentes a temperatura de transição vítrea após o cozimento estão dispostos na Tabela 10 e a Tg média em ordem decrescente na Figura 35. A amostra de número 4 apresentou maior temperatura de transição vítrea após cozimento, seguida da amostra 5, ambas com sacarose e xarope de alta maltose na composição, confirmando que o maior peso molecular da maltose contribui com o aumento da Tg, como também observado por Nowakowski e Hartel (2002), SMIDOVA *et al.* (2003), Roos e Karel (1991).

As composições 3, 10, 7 e 11 resultaram em menor Tg, comprovando a influência da sacarose, já que estas amostras apresentam 60% deste componente. A sacarose parece contribuir negativamente com a Tg, provavelmente pelo fato de parte desta sofrer reação de hidrólise durante o cozimento e formar açúcares com peso molecular menor como glicose e frutose.

Tabela 10 – Dados da temperatura de transição vítrea após cozimento

n	X <sub>Sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>	Tg <sub>1</sub> (° C)	Tg <sub>2</sub> (°C)	Tg <sub>3</sub> (°C)	Tg (° C) média
1	0,500	0,500	0,000	<b>52,30</b>	<b>52,49</b>	<b>52,42</b>	52,40
2	0,600	0,000	0,400	<b>52,64</b>	<b>52,47</b>	<b>52,52</b>	52,54
3	0,600	0,400	0,000	<b>50,36</b>	<b>50,34</b>	<b>50,37</b>	50,36
4	0,500	0,000	0,500	<b>55,28</b>	<b>55,26</b>	<b>55,40</b>	55,31
5	0,550	0,000	0,450	<b>53,93</b>	<b>53,83</b>	<b>53,87</b>	53,88
6	0,500	0,250	0,250	<b>53,74</b>	<b>53,81</b>	-	53,78
7	0,600	0,200	0,200	<b>51,29</b>	-	-	-
8	0,525	0,113	0,362	<b>53,02</b>	-	-	-
9	0,525	0,362	0,113	<b>52,98</b>	-	-	-
10	0,600	0,267	0,133	<b>50,87</b>	-	-	-
11	0,600	0,133	0,267	<b>51,95</b>	-	-	-
12	0,550	0,450	0,000	<b>52,00</b>	-	-	-

Conforme já discutido no capítulo 2, existe uma correlação geral entre a massa molecular dos carboidratos e a Tg. Entretanto pode haver diferenciação entre compostos da mesma massa molecular, mas com diferenças na estrutura molecular. A glicose e a frutose são exemplos disto; (Tabela 1). A primeira é componente principal do xarope de milho 40 DE e possui Tg aproximada de 31 C a 39° C, enquanto a frutose, formada após o cozimento pela inversão da sacarose possui Tg

em torno de 7 a 17° C. No caso da sacarose, além da diferença referente a estrutura molecular, ainda há a sua perda devido a inversão durante o cozimento.

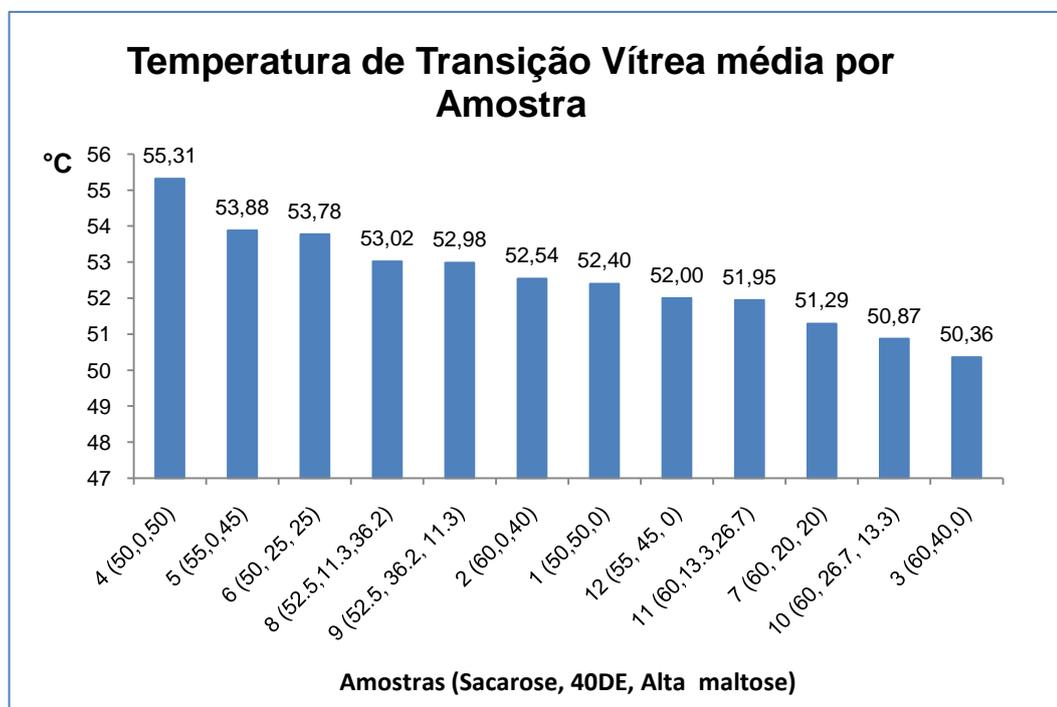


Figura 35 – Gráfico da temperatura de transição vítrea média das amostras

### 1.16.1 ANÁLISE DO MODELO DE RESPOSTA PARA A Tg

Os dados em **negrito** da Tabela 10 sugerem os modelos linear e cúbico como modelos mais significativos, com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os modelos respectivamente de 0,9699 e 0,9929 (Quadro 9) Anexo G. Para decisão do modelo mais adequado, foi escolhido o modelo com menor estatística PRESS ou maior valor de  $R^2$  ajustado; para este caso o modelo linear. Entretanto o modelo linear apresentou falta de ajuste significativo (Quadro 10) Anexo G. Para o modelo cúbico proposto percebe-se pela Figura 48 Anexo G que os resíduos não estão normalmente distribuídos e os pontos experimentais das formulações de número 10 e 11 possuem diferenças entre os valores observados e previstos; (Figura 49) Anexo G. Com a retirada destes pontos experimentais, o modelo ficou com termos insuficientes para avaliar a falta de ajuste, em contrapartida obteve-se bons resultados para  $R^2$  e  $R_A^2$ , com valores de 0,9988 e 0,9979. Observando os gráficos de resíduos em escala normal; (Figura 50) Anexo G pode-se verificar que os pontos referentes aos resíduos estão normalmente distribuídos. A equação para o modelo cúbico para a temperatura de transição vítrea é dada por:

$$T_g = -752,5 A + 1489,1 B + 1304,7 C - 1305,9 AB - 948,8 AC + 12 BC - 8300 ABC + 4283,9 AB(A-B) + 3989,4 AC(A-C) - 54,8 BC(B-C) \quad (27)$$

A aplicação da equação (27) resulta na superfície de resposta da Figura 36

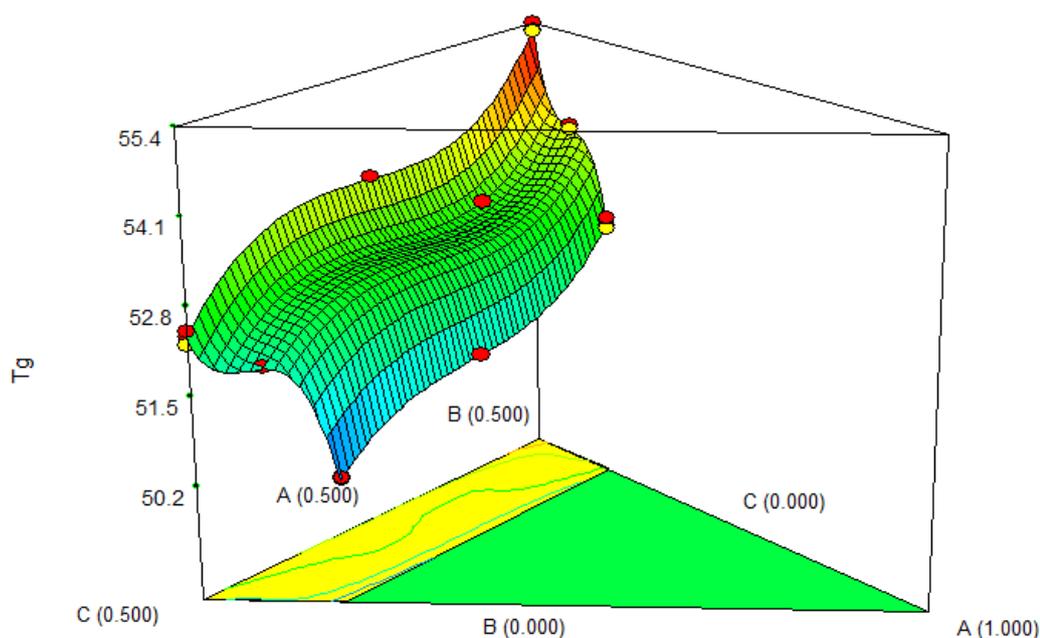


Figura 36 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico para a Tg.

### 1.16.2 OTIMIZAÇÃO DA Tg

A curva da Figura 36 possui um máximo de Tg de 55,31 °C indicado pela bandeira da Figura 37 (a), o que corresponde a uma formulação com 50 % de açúcar cristal e 50% de xarope de alta maltose e um mínimo de 50,36 °C com formulação de 60% de açúcar cristal e 40% de xarope de milho 40DE; (Figura 37 (b)).

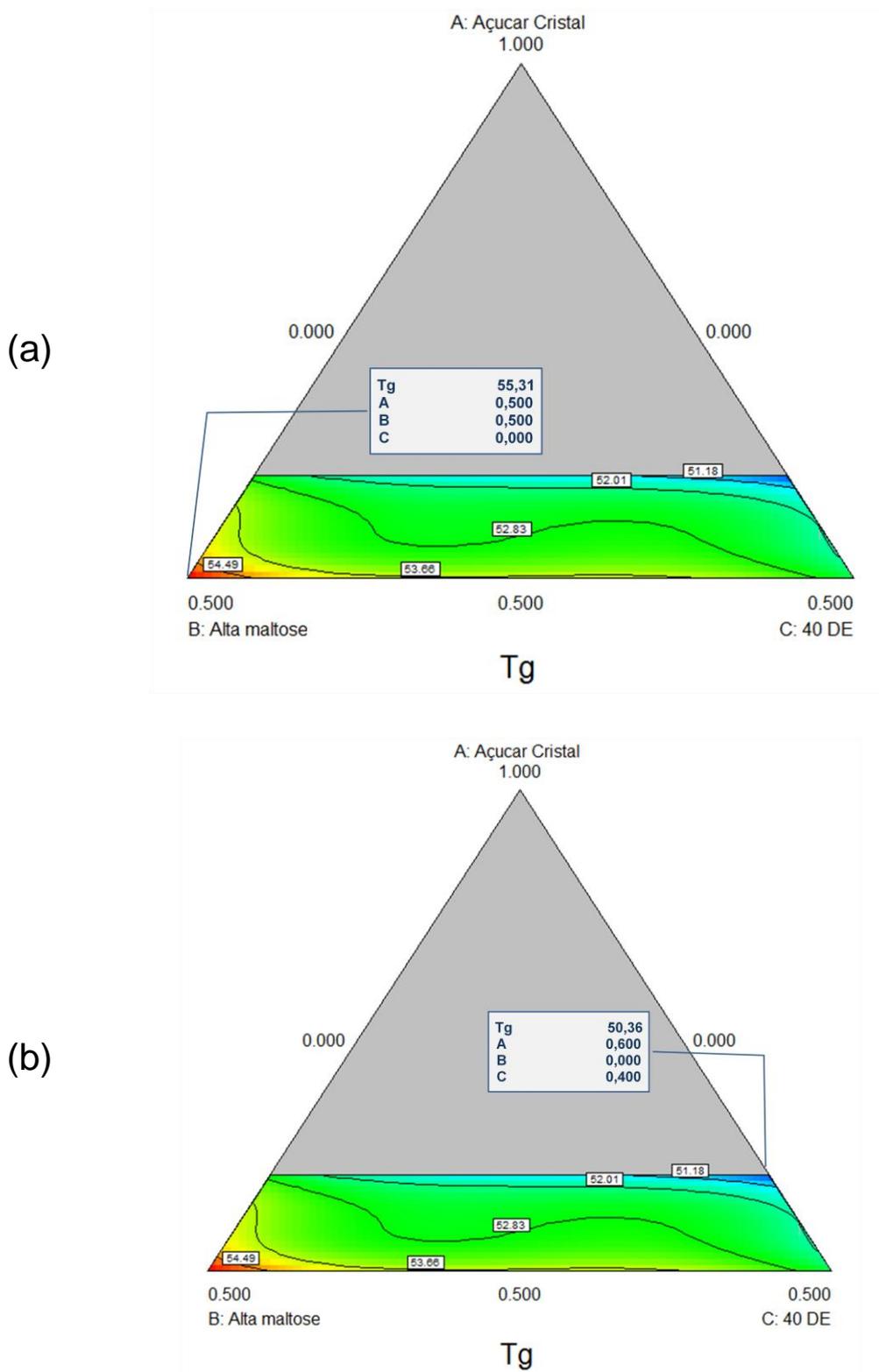


Figura 37 - Otimização da resposta Tg (a) Maximização da resposta (b) Minimização da resposta.

### 1.17 RESULTADOS DA CAMADA DE CRISTALIZAÇÃO

Os dados referentes a camada de cristalização após período de estocagem estão dispostos na Tabela 11 e a camada média em ordem decrescente na Figura 38. A amostra de número 10 apresentou maior camada de cristalização, seguida das amostra 3, 7 e 11, todas com 60% de sacarose. As composições 5, 8, 6 e 4 resultaram em menor camada cristalizada, comprovando a influência da sacarose, já que estas amostras apresentam 60% deste componente.

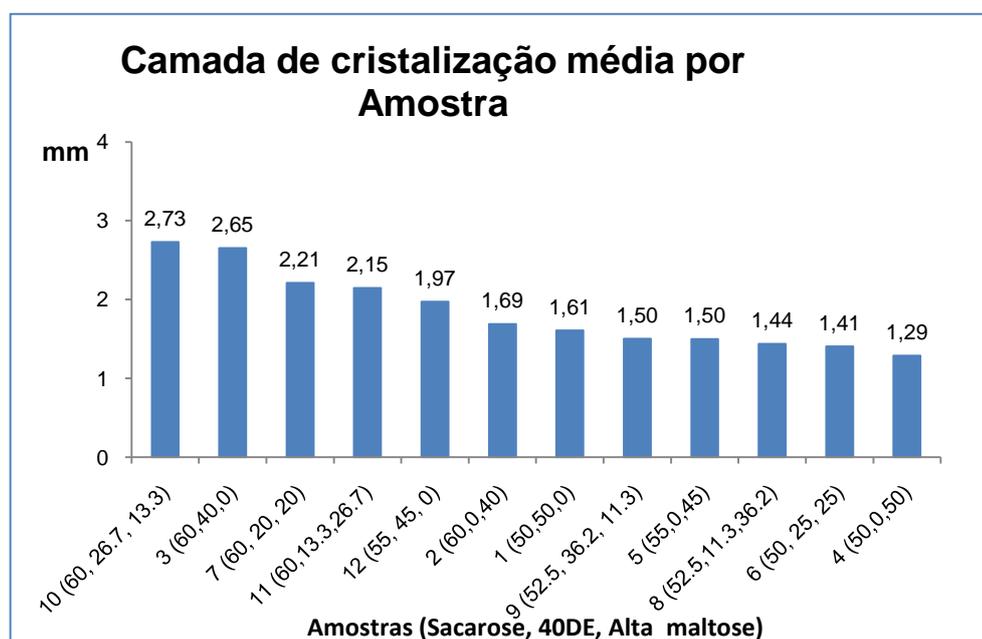


Figura 38 – Gráfico da camada de cristalização média das amostras

#### 1.17.1 ANÁLISE DO MODELO DE RESPOSTA PARA A CAMADA CRISTALIZADA

Os dados em negrito da Tabela 11 sugerem um modelo quadrático como mais significativo para ajuste dos dados, com coeficientes de correlação  $R^2 = 0,9209$ ,  $R_A^2 = 0,8976$  e  $R_p^2 = 0,8581$  e não apresentam falta de ajuste significativo; (Quadro 12) Anexo H.

Analisando a Figura 51 Anexo H nota-se 3 pontos com maior diferença entre os valores observados e previstos pelo modelo. Com a retirada destes pontos experimentais o modelo quadrático apresentou os seguintes coeficientes de correlação  $R^2 = 0,9768$ ,  $R_A^2 = 0,9685$  e  $R_p^2 = 0,9536$ . Por não apresentar falta de ajuste significativo e com altos coeficientes de correlação; (Quadros 14 e 15) Anexo H o modelo é considerado adequado para ajuste dos dados. O modelo quadrático para ajuste dos dados da camada de cristalização é dado pela equação (28):

Tabela 11 – Dados da camada cristalizada

n	X <sub>Sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>	Camada <sub>1</sub> (mm)	Camada <sub>2</sub> (mm)	Camada <sub>3</sub> (mm)	média (mm)
1	0,500	0,500	0,000	<b>1,46</b>	<b>1,86*</b>	<b>1,50</b>	1,61
2	0,600	0,000	0,400	<b>1,84</b>	<b>1,72</b>	<b>1,51*</b>	1,69
3	0,600	0,400	0,000	<b>2,68</b>	<b>2,73</b>	<b>2,55</b>	2,65
4	0,500	0,000	0,500	<b>1,39</b>	<b>1,18</b>	<b>1,29</b>	1,29
5	0,550	0,000	0,450	<b>1,45</b>	<b>1,56</b>	<b>1,49</b>	1,50
6	0,500	0,250	0,250	<b>1,40</b>	<b>1,51</b>	1,31	1,41
7	0,600	0,200	0,200	2,32	2,10	2,21	<b>2,21</b>
8	0,525	0,113	0,362	1,51	1,44	1,37	<b>1,44</b>
9	0,525	0,362	0,113	1,55	1,47	1,49	<b>1,50</b>
10	0,600	0,267	0,133	2,63	2,47	3,09	<b>2,73*</b>
11	0,600	0,133	0,267	1,98	1,86	2,60	<b>2,15</b>
12	0,550	0,450	0,000	1,89	1,98	2,05	<b>1,97</b>

\*Nota: Pontos retirados da análise experimental

$$CC = 12,5 A + 11,8 B + 3,3 C - 43,2 AB - 25,7 AC + 0,34 BC \quad (28)$$

A aplicação da equação (28), resulta na superfície de resposta da Figura 39.

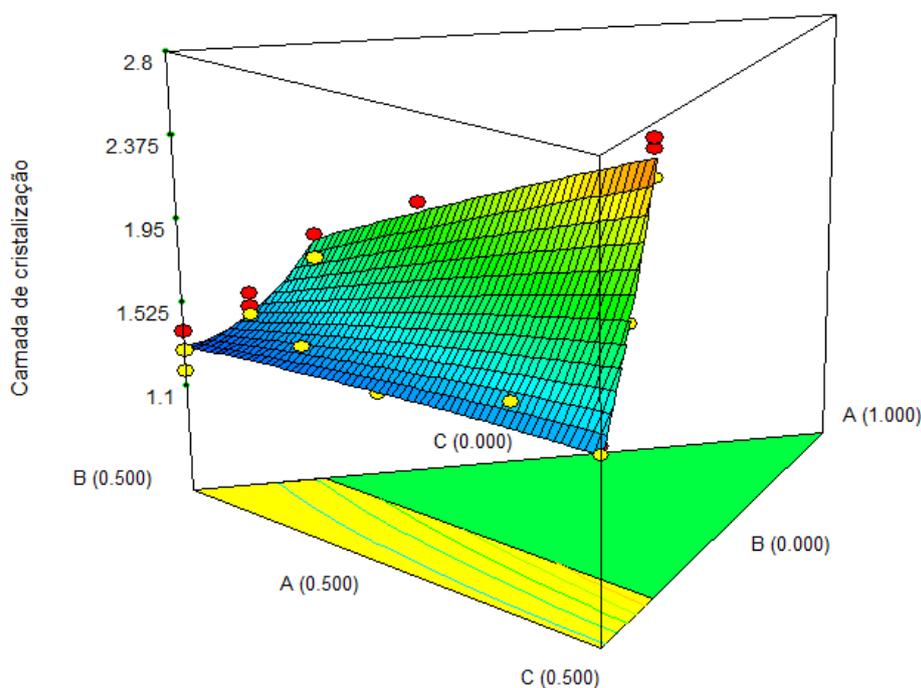


Figura 39 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo quadrático para a camada de cristalização.

### 1.17.2 OTIMIZAÇÃO DA CAMADA DE CRISTALIZAÇÃO

A curva da Figura 39 possui um máximo de 2,64 mm indicado pela bandeira da Figura 40, Isso corresponde a uma formulação com 60% de açúcar cristal e 40% de xarope de milho 40 DE.

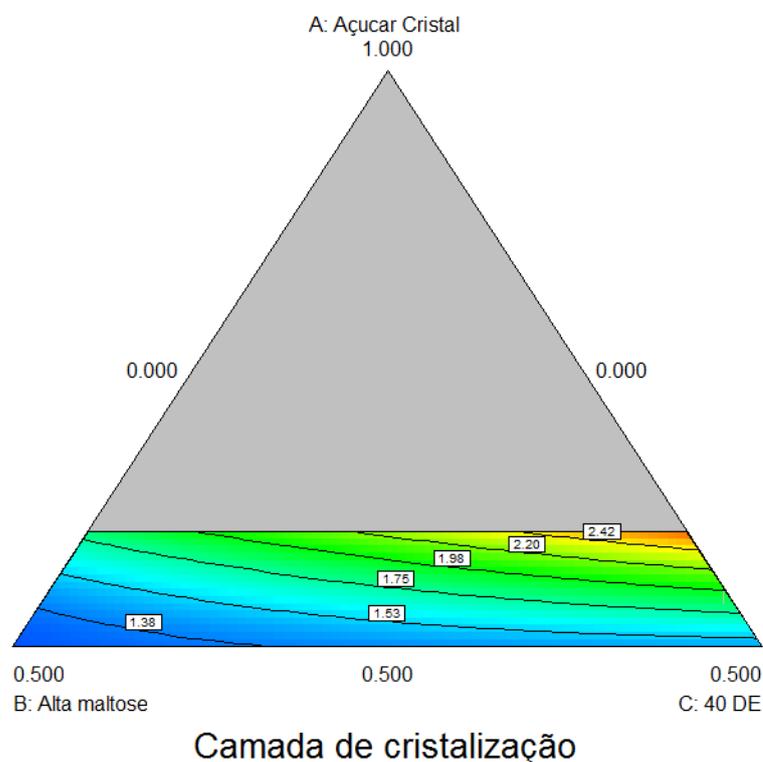


Figura 40 - Otimização da resposta camada de cristalização - Maximização da resposta

### 1.18 RESULTADOS DA PORCENTAGEM DE FRUTOSE FORMADA OU INVERSÃO (I%)

Conforme avaliação dos perfis de açúcares da calda (antes do cozimento) e da massa (após cozimento) percebe-se uma redução na porcentagem de sacarose e aumento da glicose e frutose. Isso acontece devido à reação de hidrólise da sacarose durante o cozimento, formando glicose e frutose. Os dados referentes a porcentagem de frutose formada, estão na Tabela 12.

Tabela 12– Dados da porcentagem de frutose formada após cozimento

n	X <sub>Sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>	I 1 (%)	I 2 (%)	I 3 (%)	I (%) média
1	0,500	0,500	0,000	<b>2,10%</b>	<b>2,10%</b>	<b>1,98%</b>	2,06%
2	0,600	0,000	0,400	<b>1,98%</b>	<b>2,02%</b>	<b>2,03%</b>	2,01%
3	0,600	0,400	0,000	<b>1,98%</b>	<b>2,04%</b>	<b>2,03%</b>	2,02%
4	0,500	0,000	0,500	<b>1,99%</b>	<b>2,04%</b>	<b>2,02%</b>	2,02%
5	0,550	0,000	0,450	<b>2,11%</b>	<b>2,05%</b>	<b>2,04%</b>	2,07%
6	0,500	0,250	0,250	<b>2,02%</b>	<b>2,01%</b>	-	2,02%
7	0,600	0,200	0,200	<b>2,03%</b>	-	-	-
8	0,525	0,113	0,362	<b>2,03%</b>	-	-	-
9	0,525	0,362	0,113	<b>2,02%</b>	-	-	-
10	0,600	0,267	0,133	<b>2,04%</b>	-	-	-
11	0,600	0,133	0,267	<b>2,03%</b>	-	-	-
12	0,55	0,450	0,000	<b>2,01%</b>	-	-	-

Os dados em negrito da Tabela 12 resultam em um coeficiente de correlação nulo para o modelo e o valor  $R_A^2$  negativo. Este resultado indica que a utilização da média geral dos dados é melhor do que a utilização de um modelo, o que pode ser percebido pelos valores quase constantes na Tabela 12. Desta maneira a equação do modelo plano é dada pela expressão 19:

$$I (\%) = 2,03 \quad (29)$$

A representação gráfica desta superfície de resposta é mostrada na Figura 41

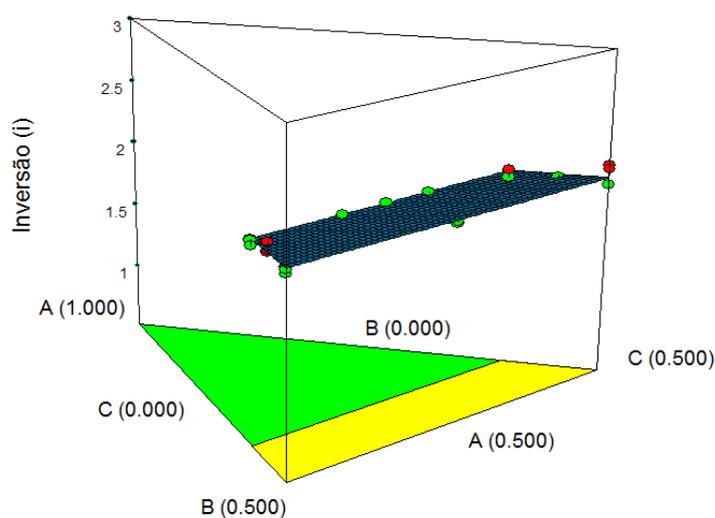


Figura 41 – Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo linear para a Inversão

### 1.19 RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE PROCESSO MANTIDOS CONSTANTES

Os resultados referentes aos parâmetros mantidos constantes estão disponíveis na Tabela 13. Conforme planejado nos experimentos, estes se mantiveram dentro das especificações determinadas na Tabela 5.

Tabela 13 - Resultados dos parâmetros mantidos constantes

Amostra	Variáveis da calda		Variáveis da Massa	
	Sólidos solúveis * calda (°Brix)	pH *	Umidade (%) *	Acidez (%) *
1	79,2	5,14	2,7	0,85
2	79,8	5,20	3,0	0,84
3	80,0	5,29	3,0	0,74
4	80,3	5,11	3,0	0,70
5	80,4	5,24	2,8	0,75
6	79,2	5,21	2,7	0,77
7	79,4	5,24	2,6	0,85
8	79,8	5,09	2,9	0,79
9	79,0	5,21	2,8	0,70
10	79,5	5,21	2,8	0,80
11	79,5	5,20	2,9	0,70
12	80,2	5,25	2,8	0,82

### 1.20 RESUMO DOS RESULTADOS

Conforme já comentado a inversão da sacarose é influenciada pela acidez, tempo de cozimento e temperatura de cozimento. Ou seja, mantendo os parâmetros de processo em padrões pré-estabelecidos é esperado que não se tenham variações significativas na porcentagem de inversão. A superfície plana formada pelas respostas referentes a porcentagem de frutose formada; (Figura 41) e os resultados dos parâmetros de processo mantidos constantes; (Tabela 13) confirmam esta expectativa e validam a premissa do trabalho de estudar a variação da vida útil somente em função das variáveis de mistura.

De um modo geral, o comportamento das curvas de resposta para o ganho de peso foi compatível aos resultados da vida útil. Observando-se a Tabela 4 percebe-

se que a composição de açúcares para o ponto de máxima vida útil (34 meses e 7 dias) é muito próxima da composição de açúcares referente ao ponto de mínima absorção de água (1,252%). Também como esperado, considerando o critério de vida útil utilizado, o ganho de peso pela absorção de água contribuiu para o final da vida útil dos pirulitos.

Tabela 14 - Resumo dos resultados

Variável de resposta	Valor		Proporção de açúcares em base seca		
			X <sub>sacarose</sub>	X <sub>40DE</sub>	X <sub>alta maltose</sub>
Vida útil (meses)	Máximo	34,24	0,587	0,190	0,223
Ganho de peso (%)	Mínimo	1,252	0,581	0,204	0,215
Camada cristalizada (mm)	Máximo	2,61	0,600	0,400	0,000
	Mínimo	1,56	0,500	0,000	0,500
Tg (°C)	Máximo	55,31	0,500	0,000	0,500
	Mínimo	50,36	0,600	0,400	0,000
Inversão (%)	-	2,03	-	-	-

Da comparação entre os valores da camada cristalizada com a temperatura de transição vítrea, mesmo sendo curvas de superfície de resposta diferentes, percebe-se que os valores de máxima camada cristalizada (2,61 mm) correspondem a mesma formulação do ponto de mínima Tg (50,36 °C). Ou seja, este resultado comprova que as formulações que contém menor quantidade de sacarose e maior quantidade de xarope de milho de alta maltose possuem maior Tg e conseqüentemente menores camadas cristalizadas.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A forte concorrência no mercado de confeitos exige que as empresas focalizem na otimização de produtos e processos. Para este propósito, as técnicas de planejamento de experimentos são vitais. Neste estudo as técnicas de planejamentos de experimentos com mistura foram conduzidas de forma prática, aplicadas em um problema real e no próprio ambiente fabril, reforçando que as técnicas de planejamento de experimentos podem e devem ser utilizadas com maior frequência em substituição aos métodos de tentativa e erro, justificando assim investimentos em treinamentos e aquisição de softwares. No caso de balas duras, cujo principal problema é a redução de sua vida útil devido a “mela”, é de fundamental importância a correta formulação dos ingredientes para garantir um produto estável e com preço acessível.

A análise das superfícies de resposta para a vida útil, considerando o critério estabelecido neste trabalho, mostrou que formulações com maior proporção de sacarose e com composições binárias de xarope de alta maltose e xarope 40 DE absorvem menos umidade do ambiente e, como consequência, resultam em maior vida útil. Os resultados mostram que além do aumento da vida útil, há também a possibilidade de redução de custos devido ao aumento da proporção de sacarose que é mais barata, além de uma substituição parcial ou completa do xarope de alta maltose por xarope de milho 40 DE que também é mais barato.

A formulação otimizada para a vida útil dos pirulitos, com proporções de 58,7% de açúcar cristal, 22,3% de xarope de alta maltose e 19% de xarope de milho 40 DE resultou em uma vida útil estimada de 34 meses e 7 dias, resultado bem superior ao prazo de validade de 24 meses utilizado pela maioria das indústrias.

A vantagem das construções de modelos é que permitem fazer previsões para as várias respostas e produzir formulações específicas para cada caso. Com elas pode-se fazer considerações sobre o clima da região de estocagem e consumo. Por exemplo, se o desejo é fornecer produtos para regiões mais quentes e úmidas pode-se optar por formulações com mais sacarose, pois absorvem menos água. É claro que este processo é dificultado pela logística, pois as empresas geralmente trabalham com estoques e distribuem de acordo com as vendas para vários estados. Porém, exportações são feitas geralmente por pedidos, e uma análise do clima da

região de destino pode ajudar na escolha da formulação de açúcares mais adequada para a região do cliente.

Por meio da análise das curvas de superfície de resposta percebe-se que a elaboração de balas duras com altas temperaturas de transição vítrea não garante uma longa vida útil ao produto. Em contrapartida, a transição vítrea se mostrou útil para prever produtos que terão maior ou menor camada de cristalização. Em regiões onde a umidade do ar é mais baixa, formulações com Tg alta são preferíveis porque nestes casos a cristalização pode ser evitada. Em produtos como balas duras de leite e amendoim onde a cristalização é desejada, as formulações com Tg mais baixa podem ser preferíveis.

Os resultados confirmam ainda que a absorção de água do ambiente é determinante para redução da vida útil de balas duras. Quando a perda de qualidade do produto está associada principalmente ao fenômeno de ganho de umidade, a vida útil depende, além de parâmetros de processo controlados e de uma boa formulação de açúcares, da proteção oferecida pela embalagem contra absorção de umidade disponível no ambiente de estocagem. Este aspecto não foi abordado neste trabalho por ser um produto de pouco valor agregado, mas o desenvolvimento de novas embalagens com maior barreira a absorção de água e com preço acessível constitui uma oportunidade de continuidade do estudo.

Apesar da cristalização ser um problema indesejado em balas duras, devido a perda parcial de cor do produto, dificilmente ocorrem reclamações referentes a isso. As reclamações geralmente ocorrem quando a bala adere ao envoltório e por isto este foi o critério escolhido para determinação do final da vida útil do produto. No caso de considerar a cristalização como um defeito de qualidade que limita a vida útil, uma sugestão de estudo para este tema seria o acompanhamento da cristalização e Tg durante a estocagem com a criação de critérios para o final da vida útil considerando a cristalização.

As porcentagens de formação de frutose após o cozimento não tiveram variação significativa, indicando que a inversão da sacarose não foi influenciada pelas proporções de açúcares investigadas neste trabalho. Pode se dizer ainda que esta variação não ocorreu porque os parâmetros do processo de produção utilizados foram bem controlados. Já que as variáveis de processo mantidas constantes neste trabalho podem ser importantes para a vida útil de balas duras, uma oportunidade de

estudo é utilizar planejamento de experimentos, já com uma formulação de açúcares otimizada, para estudar a influência das variáveis de processo na inversão da sacarose e as conseqüências na vida útil de balas duras ou pirulitos, avaliando assim a variabilidade admissível das variáveis de processo que mantenham a vida útil em patamares adequados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. M. V. Atividade de água em alimentos: Especificação de embalagens usando como ferramentas isoterma de sorção e modelo matemático. Campinas: ITAL, Capítulo 7, 1997.

ANDERSON, L. J. Hard Candy formulations, variations and effects. *The Manufacturing Confectioner*, p. 33-36, October 1995.

A.O.A.C. – Official methods of analysis, 13<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, D.C. (2000).

ARCOR, Manual de treinamento de processo. Rio das Pedras: Arcor do Brasil, 2009a, 100p.

ARCOR, Manual de determinação de vida útil de balas duras em câmara climatizada. Rio das Pedras: Arcor do Brasil, 2009b, 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATE, CACAU, BALAS E DERIVADOS – ABICAB. Disponível em: [http://www.abicab.org.br/index\\_home.htm](http://www.abicab.org.br/index_home.htm). Acesso em 30 set. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATE, CACAU, BALAS E DERIVADOS – ABICAB. Disponível em: [http://www.abicab.org.br/index\\_home.htm](http://www.abicab.org.br/index_home.htm). Acesso em 20 out. 2009.

BARNETT, V.; LEWIS, T. Outliers in statistical data. Wiley, New York, 1978.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas, Brasil, Editora da Unicamp, 1996, 299p.

BELL, L.; LABUZA, T. Moisture sorption – practical aspects of isotherm measurements and use, St. Paul, 2000, 121p.

BJERKE, F.; NAES, T.; ELLEKJAER, M.R. An application of projection design in product development. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 51, p. 23-36, 2000.

BOSCH, Process Technology - Catálogo técnico. Disponível em: [http://www.boschpackaging.com/confectionery/eng/3142\\_64471.asp](http://www.boschpackaging.com/confectionery/eng/3142_64471.asp). Acesso em 16 set. 2009.

BOX, G.E.P.; DRAPER, N.R. Empirical model building and response surfaces. New York: John Wiley and Sons, 1987.

CHOCOTEC, Equipamentos para Indústria de balas - Catálogo técnico. Disponível em: <http://www.chocotech.de/webEnglisch/products/candy/hardcandy/sucroform-k.php>. Acesso em 14 set. 2009.

CLARINGBOLD, P. J. Use of the *simplex*-design in the study of joint action of related hormones. *Biometrics*, v. 11, p. 174-185, 1955.

COLLARES, F.; KIECKBUSCH, T. Revisão: transição vítrea em produtos alimentícios. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 5, p. 117-130, 2002.

CORNELL, J. A. Experiments with mixture-designs, models and the analysis of mixture data. New York: Wiley, 2ª ed., 1990, 432p.

CROSIER, R. B. Mixture experiments: geometry and pseudocomponents. *Technometrics*, v. 6, n. 3, Aug. 1984.

CROSIER, R.B. The geometry of constrained mixture experiments. *Technometrics*, v. 28, n. 2, May 1986.

DIAMOND, W.J. Three dimensional models of extreme designs for four component mixtures. *Technometrics*, v. 9, n. 3, Aug. 1967.

ECHEVEST, M. E. S. Planejamento da otimização experimental de processos industriais. Dissertação de mestrado - PPGEP/UFRGS, Porto Alegre, 1997.

FADINI, A. L., QUEIROZ, M. B. Curso especial: tecnologia de fabricação de balas. Campinas SP - ITAL, 2005, 102p.

FADINI, A. L. Estudo da utilização de xarope com alto teor de maltose na fabricação de balas duras. Tecnologia de fabricação de balas. Manual técnico n.17. Campinas SP – ITAL, 1999, 100p.

FENNEMA, O. R. Química de los alimentos. Zaragoza, Espanha, Acribia, 1996, 1095p.

GABARRA, P.; HARTEL, R. W. Cornsyrup solids and their saccharide fractions affect crystallization of amorphous sucrose. *Journal of Food Science*, v. 63, n. 3, p. 523-528 – 1998.

HARE, L. B. Mixture design applied to food formulation: a review. *Food Technology*, p. 50-55, mar. 1974.

HARTEL, R. W.; LIETHA, R.; BUND, R.; LIANG, B. and YU, L. Free volume: Moisture migration into sugar glasses. *The Manufacturing Confectioner*, p. 65-71, Aug. 2008.

HEINSMAN, A. J.; MONTGOMERY, D. C. Optimization of household product formulation using a mixture experiment. *Quality Engineering*, v. 7, n. 3, p. 583-600, 1995.

HOEK, E. V. Added Zesst and Longer Shelf-life. *Kennedy's Confection*, p. 17-18, 1997.

IMD, Indústria Metalúrgica LTDA - Catálogo técnico, Disponível em: <http://www.imdind.com.br/br/alimenticia.php#> . Acesso em 01 set. 2009.

INCAL. Máquinas e caldeiraria LTDA - Catálogo técnico. Disponível em: <http://www.incalmaquinas.com.br/produtos1.php?id=19> . Acesso em 13 set. 2009.

KHURI, A.J.; CORNELL, J.A. Response surfaces: designs and analyses. New York: Marcel Dekker, 1987, 543p

KILCAST, D.; SUBRAMANIAM, P. The stability and shelf-life of food. Abington, England, Woodhead Publishing Ltd, 2000, 340p.

KITT, J. S. Hard candy graining, causes and prevention. *The Manufacturing Confectioner*, p.47-48, Nov. 1993.

KUROTORY, I. S. Experiments with mixtures of components having lower bounds. *Industrial Quality Control*, Vol. 22, p. 592-596, 1966.

LABUZA, T. P. Scientific evaluation of shelf life. *Shelf-life dating of foods*. Westport: Food & Nutrition Press Inc, 1982, cap.3, p. 41-87.

LABUZA, T. P.; SCHMIDL, M. K. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technology*, p. 57-64, sep., 1985.

LEVINE, H.; SLADE, L. Glass transitions in foods. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W. *Physical chemistry of Foods*. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1992, p.83-221.

LEES, R.; JACKSON, E. B. Sugar confectionery and chocolate manufacture. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1999, p. 5-7, 22-36, 161-186.

LUCAS, V. Processamento de balas duras e mastigáveis. Tecnologia de fabricação de balas. Manual técnico n.17. Campinas SP – ITAL, 1999, 100p.

MARIA NETTO, F. Transição vítrea em produtos açucarados. Tecnologia de fabricação de balas. Manual técnico n.17. Campinas SP – ITAL, 1999, 100p.

MARTINS, C. M. R. Proposta metodológica para otimização experimental de formulações: um estudo de caso no setor alimentício. Dissertação de mestrado - PPGE/UFRRGS, Porto Alegre, 2002.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. Introduction to linear regression analysis. New York: John Wiley and Sons, 2<sup>nd</sup> ed, 1984.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. New York: John Wiley and Sons, 3<sup>rd</sup> ed, 1991.

MONTGOMERY, D. C.; VOTH, S.R. Multicollinearity and leverage in mixture experiments. *Journal of Quality Technology*, v. 26, p. 96-108, 1994.

MOTHÉ, J. R. A. Tecnologia da fabricação de balas e caramelos. Rio Claro (SP), 1997, 108p.

MOTHÉ, J. R. A. Controle de qualidade na indústria de balas e caramelos. Rio Claro (SP), J&J Consultores e Assessores Técnicos, 1998, 87p.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices design of mixture experiments *Technometrics*, v. 8, p. 447-454, 1966.

NOWAKOWSKI, C. M.; HARTEL, R. W. Moisture sorption of amorphous sugar products. *Journal of Food Science*, v. 67, n. 4, p. 1419-1425- 2002.

NUNES, D. B. Rotina para otimização experimental de misturas. Dissertação de mestrado - PPGE/UFGRS, Porto Alegre, 1998.

PASA, G. S. Método de otimização experimental de formulações. Dissertação de mestrado - PPGE/UFGRS, Porto Alegre, 1996.

PANCOAST , H. M.; JUNK, W. R. Handbook of sugars. Westport, Conn: AVI Publishing Co, 2ª ed., 1980, 598p.

QUENOUILLE, M. H. The design and analysis of experiments. Charles Griffin and Company, London, England, 1953.

ROMÃO. R. B. M.; YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T.;SOARES, J. H. Nota prévia – Metodologia para avaliação de cristalização em balas duras por imagem digitalizada. *Braz. J. Food Technol.* v. 9, n. 2, p. 151-155, 2006.

ROOS, Y.; KAREL, M. Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. *International Journal of Food Science Technology*, v.26, p.553-566, 1991.

ROOS, Y.; KAREL, M.; KOKINI, J. L. Glass transition in low-moisture foods. *Trends Food Science Technol.*, p.62-67, 1996.

ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal of Food Eng.*, v. 24, n. 3, p. 339-360, 1995a

ROOS, Y. Water activity and Tg: How do they complement and do they differ? *Food Preservation by Moisture Control*. Ed. BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., WELTI-CHAVES, J. Technomic, Lancaster, PA, 1995b, p. 133-153.

RUSSEL, J. B. Química geral. São Paulo, Brasil, McGraw-Hill, 1981, 897p.

SHEFFE, H. Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Serie B (Methodological)*, v. 25, p. 235-263, 1963.

SHEFFE, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Serie B (Methodological)*, v. 20, n. 2, p. 344-360, 1958.

SCHOCAIR, L. T., Ação tamponante do lactato de sódio na inibição da cristalização de balas duras adicionando calda de retalhos em sua composição. Monografia M Sc. – URI, Erechim, 2004.

SLADE, L.; LEVINE, H.; LEVOLELLA, J.; WANG, M. The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to structure function relationships of sucrose in cookie and cracker systems. *J.Sci. Food Agric.*, v. 63, p. 133-176, 1993.

SMIDOVA, I.; COPICOVA, J.; MARYSKA and COIMBRA, A. Crystals in hard candies. *Czech Journal of Food Science*, v. 21, n. 5, p. 185-191, 2003.

SNEE, R.R., MARQUARDT, D.W. Extreme vertices design for linear mixture models. *Technometrics*, v.16, p. 399 - 408, 1974.

SOARES, H. Efeitos do xarope com alto teor de maltose em balas duras depositadas. Dissertação de mestrado – UEL, Londrina, 2005.

ST. JOHN, R. C., Experiments with mixtures, conditioning and ridge regression. *J. Qual. Techol.*, v. 16, p. 81-86, 1984.

STEELE, B. Understanding and measuring the shelf-life of foods. Abington, England, Woodhead Publishing Ltd, 2000, 407p.

TAVARES, Indústria de Máquinas e Equipamentos – Catálogo técnico, Disponível em: <http://tavaresbrasil.com.br/2008/til7.html>. Acesso em 01 set. 2009.

VINNING, G.; CORNELL, J. A.; MYERS, R. H. A graphical approach for evaluating mixture designs. *Royal Statistical Society*. v. 42, n. 1, p. 127-138, 1993.

VITALI, A. A.; QUAST, D. G. Vida-de-prateleira de alimentos. Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Manual técnico n. 6. Campinas SP - ITAL, 2004, 91p.

VITALI, A. A., TEIXEIRA NETO, R. O. Testes acelerados de vida-de-prateleira de alimentos. Manual técnico n. 6: Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: Fruthotec, 1996.

## ANEXOS

## ANEXO A – Certificado de análise do açúcar cristal

DEDINI AÇÚCAR E ALCÓOL		Fazenda Lagoa Formosa - São João da Boa Vista - S.P.					
Fone: (19) 3565-5555 Fax: (19) 3565-3309		E-mail: elaine@dediniagro.com.br					
E-mail: roque@dediniagro.com.br							
<b>CERTIFICADO DE ANÁLISE Nº : 5584-07</b>							
<b>Safra 2007/2008</b>							
UNIDADE PRODUTORA:		DEDINI AÇÚCAR E ALCÓOL LTDA.		PRODUTO: Açúcar Cristal			
CLIENTE:							
LOTE Nº:		103		DATA DE PRODUÇÃO: 13/08/2007			
DATA DE EMISSÃO:		14/04/2008		VALIDADE: 13/08/2008			
Nº LACRES BIG BAG:		69 452	69 523	71 587	72 989	73 397	73 403
		73 406	73 448	73 575	73 586	73 623	73 628
		73 638	73 639	73 642	73 643	73 690	73 710
		73 717	73 741	73 742	73 989		
Nº LACRES CARROCERIA:		445 587	445 519	445 508	445 572	445 588	445 574
		445 588	445 589	445 558	445 529	445 580	445 557
TRANSPORTADORA:		COMERCIO E TRANSPORTE ANA LUCIA					
NOTA FISCAL:		1 016		PLACA VEÍCULO: CZC 9042 CPG 5752			
ANÁLISES			ESPECIFICAÇÃO		RESULTADO		
Polarização ( ° S min )					99,73		
Cor Ictimsa - 420 nm					116		
Turbidez ( N T U )					9		
Umidade (%p/p)					0,03		
Cinzas Condutimétricas ( % p/p )					0,04		
Sulfito ( mg/kg )					2		
Pontos Pretos ( n°/100g )					6		
Partículas Magnéticas (mg/kg)					1		
Resíduo Insolúvel (escala de 1a 10)					4		
Dextrana					38		
Amido					158		
Bactérias mesófilas aeróbias totais UFC / g					34		
Bolores totais UFC / g					2		
Coliformes Totais UFC / 10g					Ausente		
Salmoneta UFC / 25g					Ausente		
<b>Características Sensoriais</b>							
Teste		Especificação		Resultado			
Aparência:		Cristal Branco, sem empedramento		Cristal Branco, sem empedramento			
Gosto:		Doce, característico		Doce, característico			
Odor:		Característico, sem odor desagradável		Característico, sem odor desagradável			
Observações							
Responsável pelo Controle da Qualidade: Elaine Gregoris de Carvalho - CRQ: 004444107 4ª Região							
Analista Responsável: Divino Fabiano Ribeiro-CRQ-04406472-4ª Região							
Nota: As análises são realizadas conforme metodologias analíticas descritas no Manual Físico-Químico (D.02Aç-09)							
Dispensa Assinatura, emitido eletronicamente							
F.38Aç-02/06							

## ANEXO B – Certificado de análise do xarope de alta maltose



## CERTIFICADO DE QUALIDADE



Página 1 / 1  
Data: 16.04.2009

Nome do Cliente &amp; Endereço

Endereço de Embarque do Fornecedor

Planta: Mogi-Guaçu  
Rua Paula Bueno 2935  
Mogi Guaçu SP 13841-010  
BR  
Tel: (55)(19)3861-9669

Informação de Embarque do Cliente

Nro. Cliente: 0010006362  
Pedido de Compra do Cliente: Amanda /

Informação de Embarque do Fornecedor

Nro. Entrega: 0080260156  
Ordem de Venda/Item : 0000219633 000010  
Quantidade: 25,150 TO  
Nro. Nota Fiscal: 376654 - 2

Nota: Produto produzido e analisado na planta  
4120 ( Mogi-Guaçu )  
Produto: 01450001AB HIGH MALTOSE-GR-GL1468  
Marca: GLOBE 1468 GR\* 29  
Lqte: 0000208268

Data de Fabricação: 16.04.2009  
Data de Validade: 15.06.2009

Análise	Métodos	Resultados	Mínimo	Máximo
Aspecto (Xarope)	A.130	A	A	B
Baumê comercial , grau	U.20	43,76	43,40	44,20
Condutividade , $\mu$ hos/cm	C.50	515	0	1100
Substancia Seca , %	U.20	82,14	81,00	83,00
Dextrose Equivalente		44,3	20,0	
Odor	O.10	A	A	B
pH	P.10	4,70	4,50	5,50
SO <sub>2</sub> , ppm	S.50	20	0	100
Cor da solução x 100	C.110	3,08	0,00	5,00
Sabor	S.10	A	A	B
Distribuição de Açúcar - DP1 , %		2,90	0,00	10,00
Distribuição de Açúcar - DP2 , %		45,80	42,00	
Distribuição de Açúcar - DP3 , %		25,90	10,00	
Distribuição de Açúcar - DP4 , %		25,40	23,00	28,00

Informação Adicional	Responsáveis
Aspecto, cor, odor e sabor: A = Superior (igual ou muito próximo do padrão) B = Aceitável (pequena diferença em relação ao padrão) C = Insatisfatório (grande diferença em relação ao padrão) EA = Unidades de embalagem / TO = Ton.	Responsável: EDISON DE FRAIA JR. GERENTE CONTROLE DE QUALIDADE Documento emitido eletronicamente

## ANEXO C – Certificado de análise do xarope 40 DE

**CERTIFICADO DE QUALIDADE**

Página 1 / 2  
Data: 10.11.2008

Nome do Cliente & EndereçoEndereço de Embarque do Fornecedor

Planta: Mogi-Guaçu  
Rua Paula Bueno 2935  
Mogi Guaçu SP 13841-010  
BR  
Tel: (55)(19)3861-9669

Informação de Embarque do Cliente

Nro. Cliente: 0010006362  
Pedido de Compra do Cliente: Amanda /

Informação de Embarque do Fornecedor

Nro. Entrega: 0080190210  
Ordem de Venda/Item : 0000162656 000010  
Quantidade: 2,000 UN  
Nro. Nota Fiscal: 350802 - 2

Nota: Produto produzido e analisado na planta  
4120 ( Mogi-Guaçu )

Produto: 01064000TH GLUCOSE  
ACIDA-CT1000-EL1040

Marca:

Lote: 0000135821

Data de Fabricação: 01.10.2008

Data de Validade: 30.03.2009

Análise	Métodos	Resultados	Mínimo	Máximo
Aspecto (Xarope)	A.130	A	A	B
Baumè comercial , grau	U.20	44,13	43,50	44,50
Dextrose Equivalente	D.10	38,3	38,0	40,0
Substancia Seca , %	U.20	82,69	81,40	83,40
Identificação	I.005	PASSA TESTE	PASSA TESTE	
Odor	O.10	A	A	B
pH	P.10	4,80	4,50	5,50
SO2 , ppm	S.50	60	0	150
Cor da solução x 100	C.110	0,68	0,00	1,00
Sabor	S.10	A	A	B
Bacillus cereus/g , ufc	MBC.01	0	0	10
Clostridio sulfito redutor/2g	MBR.01	AUSENCIA	AUSENCIA	
E. Coli/g	MBE.02	AUSENCIA	AUSENCIA	

ANEXO D – Acompanhamento fotográfico dos pirulitos durante a estocagem a 38 °C e 75 % UR

**Amostra 1 (50,50,0)**



**Início**



**7 Dias**



**14 Dias**



**21 Dias**



**28 Dias**



**31 Dias**

**Amostra 2 (60,0,40)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****28 Dias****35 Dias****42 Dias**

**Amostra 3 (60,40,0)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****28 Dias****35 Dias****42 Dias****43 Dias**

**Amostra 4 (50,0,50)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****23 Dias**

**Amostra 5 (55,0,45)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias**

**Amostra 6 (50,25,25)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****28 Dias****33 Dias**

**Amostra 7 (60,20,20)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****26 Dias**

**Amostra 8 (52,5, 11,3, 36,2)****Início****7 Dias****13 Dias****Amostra 9 (52,5, 36,2, 11,3)****Início****7 Dias****13 Dias**

**Amostra 10 (60, 26,7, 13,3)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****28 Dias****35 Dias****42 Dias****49 Dias****57 Dias**

**Amostra 11 (60, 13,3, 26,7)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****28 Dias****35 Dias****42 Dias****49 Dias****55 Dias**

**Amostra 12 (55,45,0)****Início****7 Dias****14 Dias****21 Dias****24 Dias**

## ANEXO E – Tratamento dos dados referentes ao modelo para vida útil

Primeira etapa: sugestão de um modelo quadrático

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	690.58	5	138.12	9.95	0.0001
Linear Mixture	426.65	2	213.32	15.37	0.0002
AB	245.60	1	245.60	17.70	0.0006
AC	255.62	1	255.62	18.42	0.0005
BC	1.51	1	1.51	0.11	0.7453
Residual	235.92	17	13.88		
Lack of Fit	234.02	6	39.00	226.11	< 0.0001
Pure Error	1.90	11	0.17		
Cor Total	926.50	22			

Quadro 1 – Análise de variância do modelo quadrático para a vida útil

Std. Dev.	3.73	R-Squared	0.7454
Mean	17.03	Adj R-Squared	0.6705
C.V. %	21.88	Pred R-Squared	0.5990
PRESS	371.48	Adeq Precision	7.336

Quadro 2 – Resumo das estatísticas do modelo quadrático para a vida útil

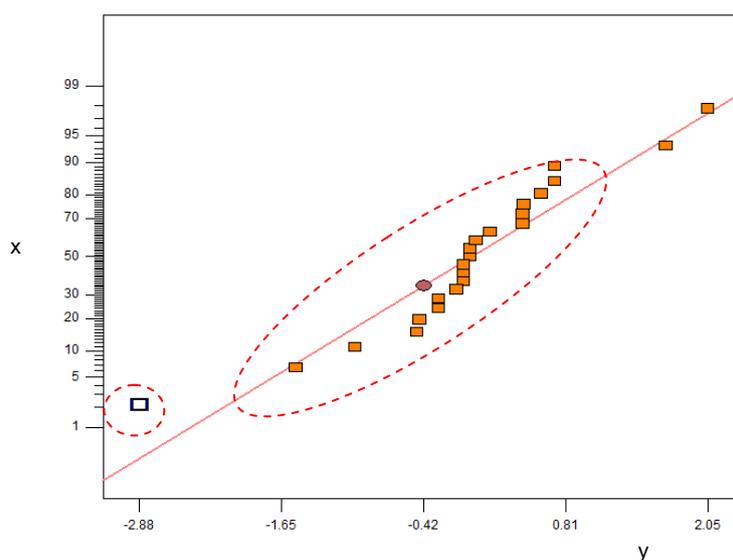


Figura 42 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para a vida útil – primeira etapa

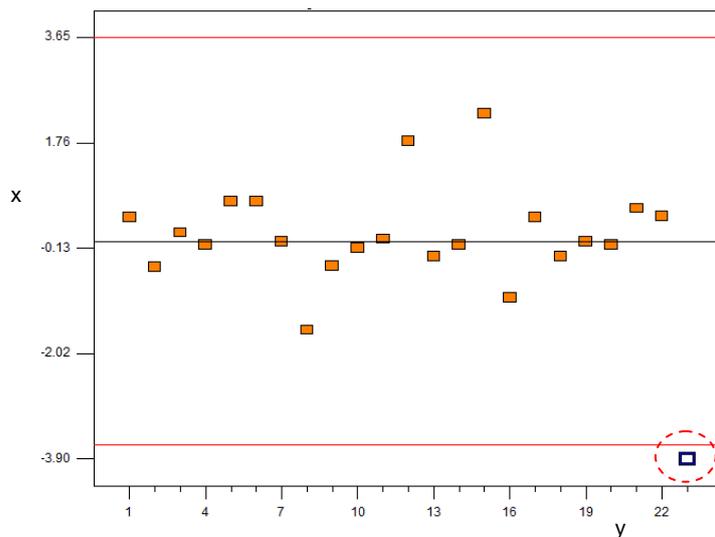


Figura 43 - Gráfico dos resíduos padronizados (x) versus pontos experimentais (y) para a vida útil – primeira etapa

Segunda etapa: exclusão da amostra de número 7 – Sugestão de um modelo cúbico:

Response 6 Vida Útil  
 These Rows Were Ignored for this Analysis.  
 23

ANOVA for Mixture Cubic Model  
 \*\*\* Mixture Component Coding is L\_Pseudo. \*\*\*

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	915.05	9	101.67	576.11	< 0.0001 significant
Linear Mixture	484.43	2	242.22	1372.47	< 0.0001
AB	76.49	1	76.49	433.43	< 0.0001
AC	77.01	1	77.01	436.38	< 0.0001
BC	15.36	1	15.36	87.03	< 0.0001
ABC	80.93	1	80.93	458.57	< 0.0001
AB(A-B)	80.83	1	80.83	457.99	< 0.0001
AC(A-C)	83.48	1	83.48	473.03	< 0.0001
BC(B-C)	1.96	1	1.96	11.10	0.0060
Residual	2.12	12	0.18		
Lack of Fit	0.22	1	0.22	1.28	0.2825 not significant
Pure Error	1.90	11	0.17		
Cor Total	917.17	21			

Quadro 3 – Análise de variância do modelo cúbico para a vida útil – segunda etapa

Std. Dev.	0.42	R-Squared	0.9977
Mean	17.16	Adj R-Squared	0.9960
C.V. %	2.45	Pred R-Squared	0.9719
PRESS	25.80	Adeq Precision	83.549

Quadro 4 – Resumo das estatísticas do modelo cúbico para a vida útil – segunda etapa

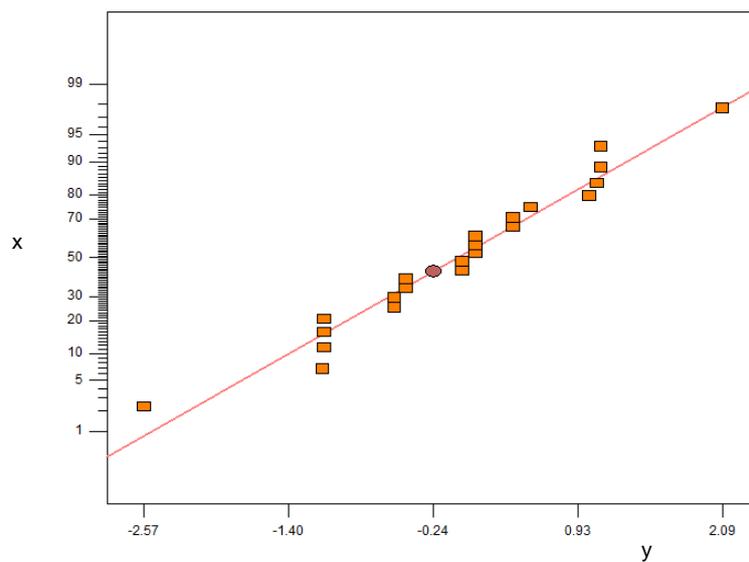


Figura 44 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para o a vida útil – segunda etapa

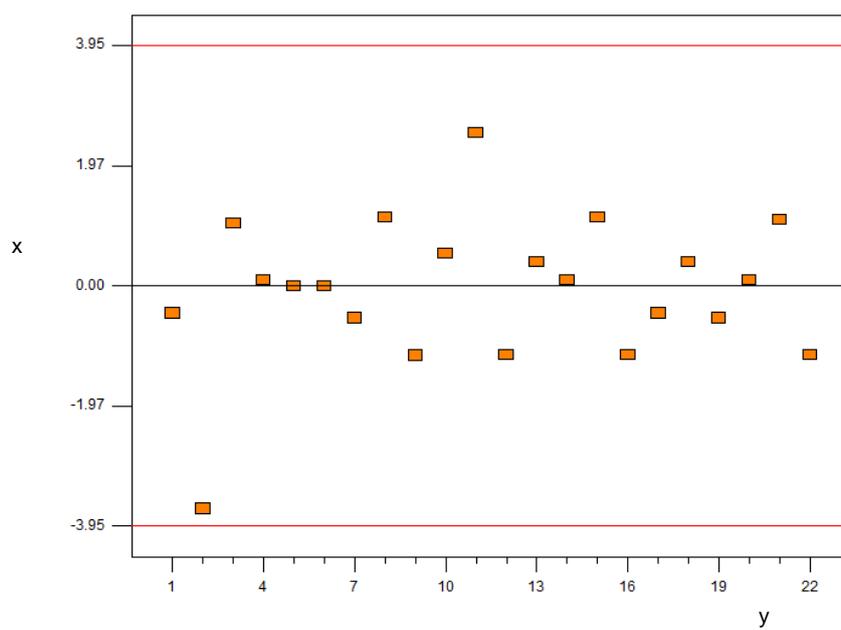


Figura 45 - Gráfico dos resíduos padronizados (x) versus pontos experimentais (y) para a vida útil – segunda etapa

## ANEXO F – Tratamento dos dados referentes ao modelo para o ganho de peso

Primeira etapa: sugestão de um modelo cúbico

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	61.16	9	6.80	121.21	< 0.0001 significant
Linear Mixture	13.01	2	6.50	116.03	< 0.0001
AB	32.19	1	32.19	574.14	< 0.0001
AC	32.31	1	32.31	576.26	< 0.0001
BC	1.34	1	1.34	23.92	0.0004
ABC	33.08	1	33.08	589.98	< 0.0001
AB(A-B)	32.78	1	32.78	584.62	< 0.0001
AC(A-C)	33.26	1	33.26	593.18	< 0.0001
BC(B-C)	1.020E-003	1	1.020E-003	0.018	0.8949
Residual	0.67	12	0.056		
Lack of Fit	0.011	1	0.011	0.18	0.6837 not significant
Pure Error	0.66	11	0.060		
Cor Total	61.83	21			

Quadro 5 – Análise de variância do modelo cúbico para o ganho de peso – primeira etapa

Std. Dev.	0.24	R-Squared	0.9891
Mean	3.76	Adj R-Squared	0.9810
C.V. %	6.30	Pred R-Squared	0.9590
PRESS	2.53	Adeq Precision	41.461

Quadro 6 – Resumo das estatísticas do modelo cúbico para o ganho de peso – primeira etapa

Segunda etapa: Mudança na variável de resposta e exclusão do termo não significativo BC(B-C) - sugestão de um modelo cúbico

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	0.17	8	0.021	54.65	< 0.0001 significant
Linear Mixture	0.072	2	0.036	93.17	< 0.0001
AB	0.056	1	0.056	143.40	< 0.0001
AC	0.056	1	0.056	143.51	< 0.0001
BC	7.499E-003	1	7.499E-003	19.27	0.0007
ABC	0.057	1	0.057	147.14	< 0.0001
AB(A-B)	0.057	1	0.057	147.29	< 0.0001
AC(A-C)	0.058	1	0.058	147.90	< 0.0001
Residual	5.058E-003	13	3.891E-004		
Lack of Fit	9.882E-005	2	4.941E-005	0.11	0.8972 not significant
Pure Error	4.959E-003	11	4.508E-004		
Cor Total	0.18	21			

Quadro 7 – Análise de variância do modelo cúbico com mudança de variável para o ganho de peso – segunda etapa

Std. Dev.	0.020	R-Squared	0.9711
Mean	0.54	Adj R-Squared	0.9534
C.V. %	3.63	Pred R-Squared	0.9323
PRESS	0.012	Adeq Precision	28.728

Quadro 8 – Resumo das estatísticas do modelo cúbico com mudança de variável para o ganho de peso – segunda etapa

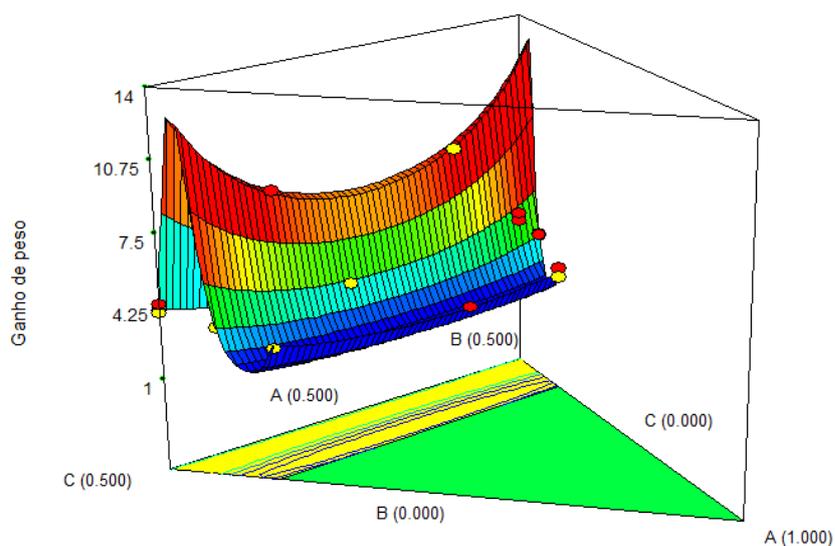


Figura 46 - Vista em três dimensões da superfície de resposta do modelo cúbico em função da variável original ganho de peso. A: Açúcar cristal ou sacarose, B: Xarope de alta maltose, C: Xarope de milho 40 DE

## ANEXO G – Tratamento dos dados referentes ao modelo para Tg

Primeira etapa: sugestão de um modelo linear ou cúbico

Model Summary Statistics						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
<u>Linear</u>	<u>0.28</u>	<u>0.9699</u>	<u>0.9668</u>	<u>0.9632</u>	<u>1.85</u>	Suggested
Quadratic	0.28	0.9728	0.9648	0.9525	2.39	
Special Cubic	0.29	0.9728	0.9626	0.9507	2.48	
<u>Cubic</u>	<u>0.17</u>	<u>0.9929</u>	<u>0.9881</u>	<u>0.4431</u>	<u>28.04</u>	Suggested

Quadro 9 – Resumo das estatísticas para os modelos de Tg.- primeira etapa

Segunda etapa: escolha de um modelo linear

Response 1 Tg						
ANOVA for Mixture Linear Model						
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	48.82	2	24.41	321.75	< 0.0001	significant
Linear Mixture	48.82	2	24.41	321.75	< 0.0001	
Residual	1.52	20	0.076			
Lack of Fit	1.46	9	0.16	33.65	< 0.0001	significant
Pure Error	0.053	11	4.835E-003			
Cor Total	50.34	22				

Quadro 10 – Análise de variância do modelo linear para a Tg – segunda etapa

### Terceira etapa: escolha de um modelo cúbico

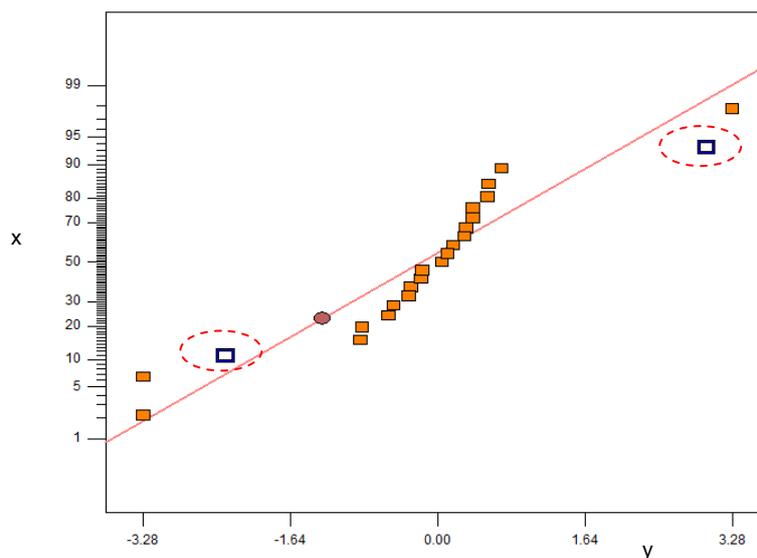


Figura 47 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para a Tg – Terceira etapa

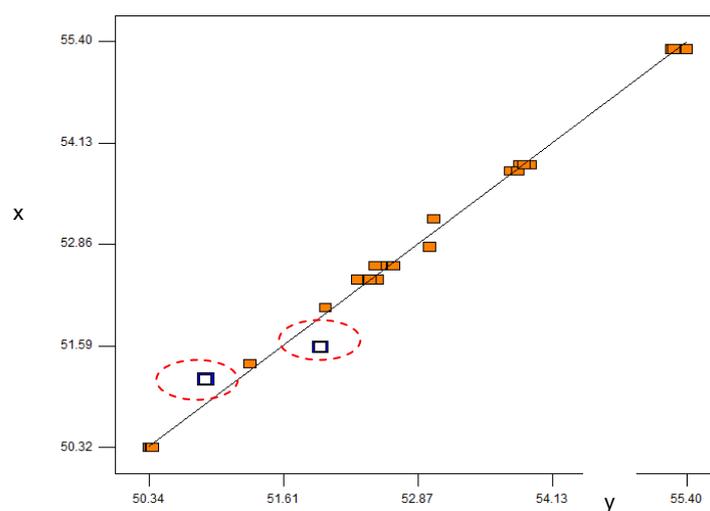


Figura 48 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para a Tg – terceira etapa

### Quarta etapa: retirada dos pontos 10 e 11 - escolha de um modelo cúbico

Model Summary Statistics					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	0.28	0.9685	0.9650	0.9613	1.78
Quadratic	0.29	0.9721	0.9628	0.9497	2.31
Special Cubic	0.30	0.9725	0.9607	0.9186	3.73
Cubic	0.070	0.9988	0.9979		±

Quadro 11 – Resumo das estatísticas para os modelos de Tg – quarta etapa.

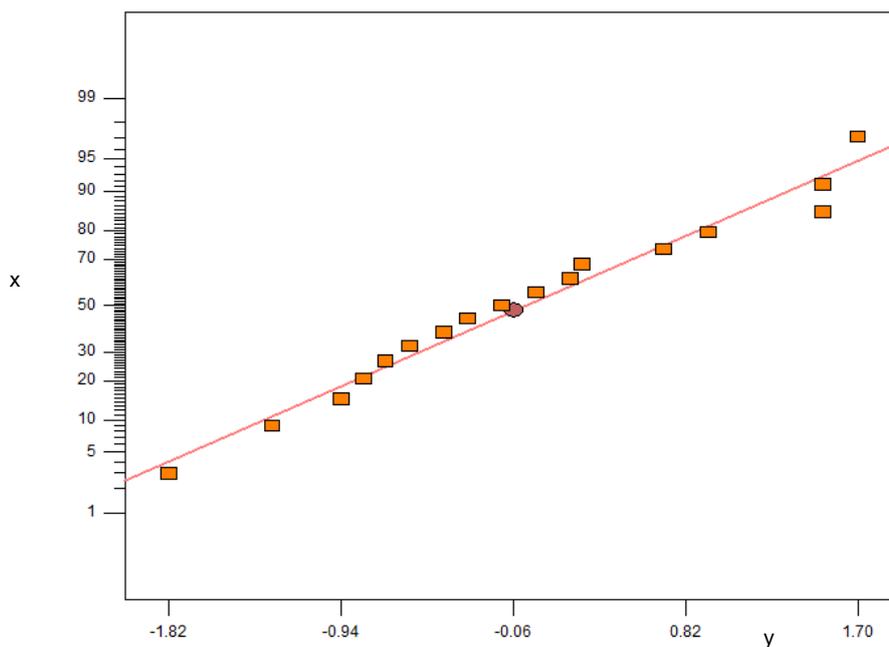


Figura 49 - Gráfico dos resíduos padronizados (y) em escala normal (x) para o modelo da Tg- quarta etapa

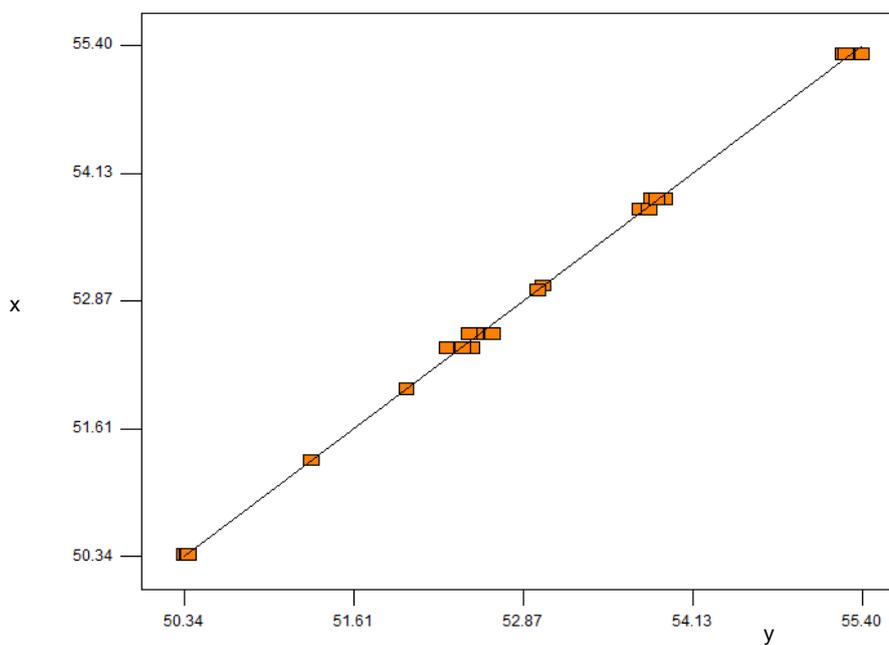


Figura 50 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Tg- quarta etapa

## ANEXO H – Tratamento dos dados referentes ao modelo para camada cristalizada (Cc)

### Primeira etapa: sugestão de um modelo quadrático

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	4.82	5	0.96	39.57	< 0.0001 significant
Linear Mixture	4.27	2	2.14	87.65	< 0.0001
AB	0.051	1	0.051	2.10	0.1659
AC	0.019	1	0.019	0.80	0.3847
BC	5.102E-003	1	5.102E-003	0.21	0.6531
Residual	0.41	17	0.024		
Lack of Fit	0.21	6	0.035	1.88	0.1721 not significant
Pure Error	0.20	11	0.019		
Cor Total	5.24	22			

Quadro 12 – Análise de variância do modelo quadrático para a Cc – primeira etapa

Std. Dev.	0.16	R-Squared	0.9209
Mean	1.79	Adj R-Squared	0.8976
C.V. %	8.73	Pred R-Squared	0.8581
PRESS	0.74	Adeq Precision	17.417

Quadro 13 – Resumo das estatísticas do modelo quadrático para a Cc – primeira etapa

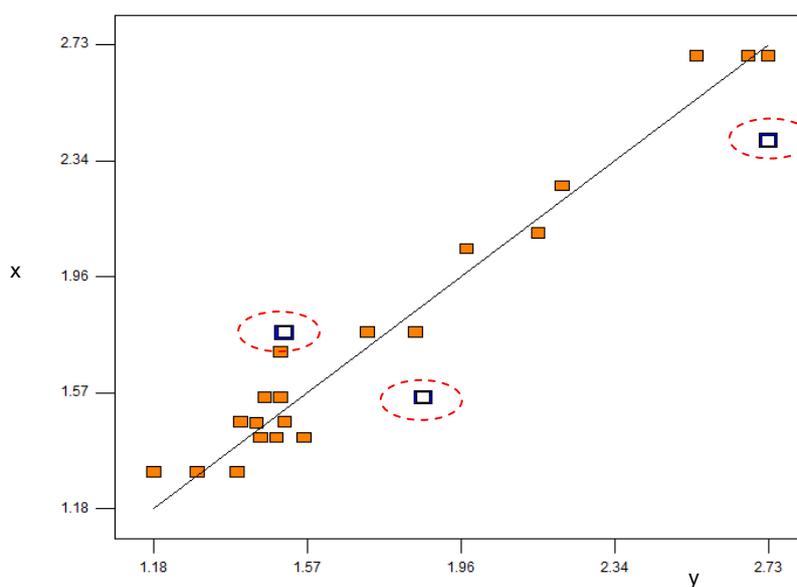


Figura 51 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Cc– primeira etapa

## Segunda etapa: Retirada dos pontos experimentais - sugestão de um modelo quadrático

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4.14	5	0.83	117.69	< 0.0001	significant
Linear Mixture	3.71	2	1.85	263.54	< 0.0001	
AB	0.040	1	0.040	5.72	0.0313	
AC	0.014	1	0.014	1.95	0.1840	
BC	1.124E-003	1	1.124E-003	0.16	0.6955	
Residual	0.099	14	7.037E-003			
Lack of Fit	0.039	5	7.787E-003	1.18	0.3912	not significant
Pure Error	0.060	9	6.620E-003			
Cor Total	4.24	19				

Quadro 14 – Análise de variância do modelo quadrático para a Cc – segunda etapa

Std. Dev.	0.084	R-Squared	0.97681
Mean	1.75	Adj R-Squared	0.96851
C.V. %	4.79	Pred R-Squared	0.95361
PRESS	0.20	Adeq Precision	28.897

Quadro 15 – Resumo das estatísticas do modelo quadrático para a Cc – segunda etapa

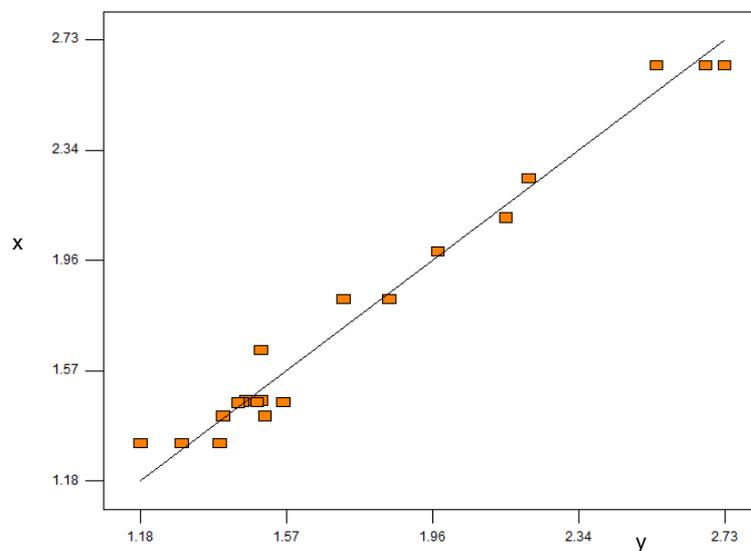


Figura 52 - Gráfico valor previsto (y) versus valor atual (x) para o modelo da Cc–segunda etapa