



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
Faculdade de Engenharia de Alimentos

**Livia Milan Paulo**

Avaliação comparativa de métodos de testes de  
hermeticidade de embalagens plásticas assépticas.

CAMPINAS  
2020

LIVIA MILAN PAULO

Avaliação comparativa de métodos de testes de hermeticidade de embalagens plásticas assépticas.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA LIVIA MILAN PAULO, ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS.

CAMPINAS  
2020

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

P285a Paulo, Livia Milan, 1984-  
Avaliação comparativa de métodos de teste de hermeticidade de embalagens plásticas assépticas / Livia Milan Paulo. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Carlos Alberto Rodrigues Anjos.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Embalagens. 2. Integridade. 3. Detecção. 4. Asséptico. I. Anjos, Carlos Alberto Rodrigues. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Comparative evaluation of the hermeticity test methods for aseptic plastic packaging

**Palavras-chave em inglês:**

Packaging

Integrity

Detection

Aseptic

**Área de concentração:** Tecnologia de Alimentos

**Titulação:** Mestra em Tecnologia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Carlos Alberto Rodrigues Anjos [Orientador]

Fiorella Balardin Hellmeister Dantas

Rosa Maria Vercelino Alves

**Data de defesa:** 27-10-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia de Alimentos

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8821-0624>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9436973890249429>

# **COMISSÃO EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos**  
Orientador – FEA/UNICAMP

**Fiorella Balardin Hellmeister Dantas**  
CETEA/ITAL

**Rosa Maria Vercelino Alves**  
CETEA/ITAL

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

## RESUMO

A integridade dos sistemas de fechamento de embalagens é um fator crítico na estabilidade dos produtos alimentícios acondicionados e, depende fundamentalmente dos materiais de embalagem, do processamento dos alimentos e dos parâmetros de fechamento, como tempo, temperatura e pressão. Assim, o objetivo principal desse estudo foi avaliar e comparar a sensibilidade de três testes de integridade *off-line*, possíveis de serem realizados em linhas de produção como teste rotineiro na avaliação da integridade da área de fechamento de embalagens rígidas e semirrígidas, os quais são: teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo, teste eletrolítico e teste de penetração de solução colorida. Embalagens de polietileno tereftalato (PET), envasadas assepticamente com bebida láctea sabor chocolate e, termoseladas em linha automática por barra aquecida, utilizando selo multicamada, composto de PET/Alumínio/Verniz selante, foram utilizadas na avaliação. Outro objetivo foi o de verificar a influência da posição do selo na sensibilidade dos testes avaliados nesse estudo. Concluiu-se que o teste eletrolítico não é indicado para a avaliação da integridade de sistemas de embalagens similares aos avaliados no estudo, por gerar resultados falsos positivos, e que o teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com o selo na posição original (teste não destrutivo) possui sensibilidade inferior ao mesmo teste quando a aba do selo foi levantada, bem como, ao teste de penetração de solução colorida, em ambas às condições de disposição do selo, sendo que a sensibilidade deste último teste não foi afetada pela posição da aba. Apesar de não haver diferença significativa na sensibilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com a aba do selo levantada e o teste de corante, pode-se observar um indicativo que o teste de corante é mais sensível, visto que houve uma diferença numérica de defeitos quando se avaliou as mesmas embalagens, nas duas metodologias, bem como, pelo fato de muitas amostras identificadas apenas no teste de corante apresentar evidência clara de vazamento. Baseado nos resultados, entre os métodos avaliados, o mais indicado na avaliação da integridade de selagem das garrafas semirrígidas de PET seladas com selo multicamada é o teste de corante que, além de ter identificado um maior número de amostras com vazamento, foi capaz de identificar vazamentos referentes a canais com diâmetro de pelo menos 0,50 mm e comprimento de  $2 \pm 0,5$  mm. No entanto, não foi possível correlacionar o tamanho dos vazamentos com as taxas de vazamento. Neste sentido, mais estudos são necessários para confirmar que o teste de corante é capaz de identificar satisfatoriamente vazamentos na ordem de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, que é a faixa crítica para o crescimento de bactérias em produtos de baixa acidez (pH>4,6), envasados assepticamente.

## ABSTRAT

The integrity of the packaging systems is a critical factor in the stability of packaged food products and, fundamentally, depends on the packaging materials, food processing and sealing parameters, such as time, temperature and pressure. Thus, the main objective of this study was the evaluation and comparison of the sensitiveness of three offline test that can be performed on production lines as a routine test in assessing the sealing area integrity of rigid and semi-rigid packaging, which are: bubble emission test by vacuum chamber, electrolytic test and dye penetration test. Polyethylene terephthalate (PET) bottles, aseptically filled with chocolate flavored milk beverage, sealed in automatic line by heated bar with multilayer seal composed of PET/Aluminum/Varnish were used in this study. Another objective was to verify the influence of seal position on the sensibility of the tests evaluated in this study. It was concluded that the electrolytic test is not indicated to measure the packaging integrity of system similar to those evaluated in this study because it generates false-positive results and that the bubbles emission test by vacuum chamber with the seal in the original position (non-destructive test) has a lower sensitivity compared to the same test when the flap of the seal was lifted, as well as, the dye test in both seal conditions, wherein the sensibility of this last test was not affected by the flap position. Although there is no significant difference on the sensitivity between bubble emission test by a vacuum chamber with the seal flap raised and the dye test, there is an indication that the dye test is more sensitive, since the dye test identified a high number of defects when was evaluated the same packages in both methodologies, as well as, the fact that many samples identified only in the dye test showed a clear evidence of leakage. Based on the results, among the evaluated methods, the most indicated to evaluate the sealing integrity of semi-rigid PET bottles sealed with multilayer seal is the dye test which, in addition to have identified a larger number of leaking samples, was able to identify leaks referring to channels with a diameter of at least 0.50 mm and a length of  $2 \pm 0.5$  mm. However, it was not possible to correlate the size of the leaks with the leak rates. On this way, further studies are needed to confirm that the dye test is satisfactorily able to identify leaks in the order of  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, which is the critical range for the bacteria growing in aseptically packed low-acid products.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	9
2. OBJETIVO.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1. AMOSTRAS UTILIZADAS NO ESTUDO.....	18
4.2. EXPERIMENTO A.....	21
4.3. EXPERIMENTO B.....	22
4.4. TESTE DE EMISSÃO DE BOLHAS POR CÂMARA DE VÁCUO.....	22
4.5. TESTE ELETROLÍTICO.....	24
4.6. TESTE DE PENETRAÇÃO DE SOLUÇÃO COLORIDA (TESTE DE CORANTE).....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. EXPERIMENTO A.....	27
5.2. EXPERIMENTO B.....	31
6. CONCLUSÃO.....	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
8. APÊNDICE.....	41

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A função mais importante das embalagens assépticas é proteger um produto comercialmente esterilizado de ser microbiologicamente contaminado, bem como, manter a estabilidade do mesmo em toda a cadeia de distribuição até o consumo final. Para atender a este requisito, as embalagens devem estar ausentes de defeitos que permitam trocas entre o ambiente interno e o externo, ou seja, manter a hermeticidade até o seu consumo final. Os fatores externos que afetam a conservação dos produtos assépticos são a temperatura, a radiação e a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água.

As trocas de gases e vapores entre o meio interno e externo de produtos acondicionados ocorrem em diferentes situações, como na permeação de moléculas de gases através da parede do material da embalagem. Portanto, uma questão muito importante é a definição da dimensão crítica dos possíveis defeitos, capazes de gerar perda de hermeticidade e, conseqüentemente, redução da vida útil dos produtos, ou ainda, provocar riscos à saúde dos consumidores.

Os defeitos mais comuns encontrados em embalagens assépticas são decorrentes de microfuros nos materiais que compõem a embalagem ou de micro canais no sistema de fechamento, provocados por deficiência nos parâmetros de termosselagem ou, até mesmo, como uma combinação dos dois fatores. Como a dimensão de um micro furo capaz de gerar falhas de vedação não é a mesma de um micro canal, pois este apresenta um caminho mais “tortuoso”, utiliza-se o termo vazamento que se refere ao fluxo de um fluido através de um defeito que depende da sua geometria, da natureza do fluido, do diferencial de pressão e da temperatura predominante.

Para determinar se há defeitos de vedação (vazamento) nos sistemas de embalagens, elas podem ser expostas a um meio com microrganismos ou, o mais comum, avaliar alguma propriedade física que possa ser correlacionada, através de estudos em relação à alteração microbiológica. Dentre os testes de integridade dos sistemas de fechamento de embalagens, existem os testes destrutivos, nos quais a embalagem é aberta e destruída, e os testes não destrutivos. Um teste *off-line* intermitente não substitui o teste *on-line*, onde 100% das amostras são avaliadas, mas pode ser viável para o controle estatístico se o método *on-line* não detectar com segurança a taxa de vazamento crítica.

Muitos testes *off-line* de integridade de fechamento de embalagens estão disponíveis na literatura, sendo que o sistema de detecção pode variar de uma avaliação visual até um equipamento técnico sofisticado e específico, variando a complexidade e sensibilidade dos mesmos.

## 2. OBJETIVO

Considerando o exposto acima, o objetivo principal do estudo foi avaliar e comparar a sensibilidade de três testes *off-line* (teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo, teste eletrolítico e teste de penetração de solução colorida), possíveis de serem realizados em linhas de produção, como testes rotineiros, para avaliar a integridade da área de fechamento de embalagens semirrígidas de polietileno tereftalato (PET), envasadas assepticamente com uma bebida láctea sabor chocolate e, fechadas por barra aquecida, com selo multicamada, composto de PET/alumínio/verniz. Outro objetivo foi verificar a interferência da posição do selo na sensibilidade dos testes propostos pelo estudo.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A preservação de alimentos baseia-se na teoria das barreiras, onde técnicas são utilizadas em conjunto para garantir o controle microbiológico dos produtos. Para as bebidas de baixa acidez, como as lácteas, onde o pH não é uma barreira ao crescimento microbiano patogênico, o tratamento térmico deve ser projetado com controle rigoroso para garantir um valor de redução de 10-decimais para o *Clostridium botulinum*, o patógeno mais resistente ao calor (MAUER, 2003).

O sistema asséptico garante este controle rigoroso, pois o produto e a embalagem são esterilizados separadamente e depois se encontram no ambiente estéril fornecido pelo enchimento asséptico. O sistema asséptico, ainda, expõe o produto ao calor por um tempo consideravelmente menor quando comparado a uma esterilização convencional, onde o produto e a embalagem são esterilizados juntos, preservando o sabor, textura, cor e aroma, bem como, a qualidade nutricional dos produtos (LINDELL, 2017).

O sistema asséptico foi introduzido nos Estados Unidos no início dos anos 80, permitindo que bebidas lácteas antes consideradas perecíveis pudessem ser distribuídas e armazenadas sem refrigeração por pelo menos seis meses (DUDLICEK, 2005). Este sistema reduz significativamente os custos de armazenamento e logística, além de reduzir as perdas de produto.

Estima-se que, em países em desenvolvimento, 520 milhões de toneladas de produto são perdidos e desperdiçados nos estágios iniciais da cadeia de alimentos devido às falhas no transporte e armazenamento (LINDELL, 2017). Considerando todas estas vantagens, a demanda por embalagens assépticas nos EUA está projetada para aumentar 6,8% (US\$6,4 bilhões) por ano até 2020, com demanda unitária atingindo 68,5 bilhões, com ganho de 3,7% (LINDELL, 2017).

Dentre as embalagens utilizadas no segmento de alimentos, as embalagens plásticas semirrígidas de polietileno tereftalato (PET) têm ganhado importância. Nos Estados Unidos, por exemplo, o mercado de embalagens plásticas semirrígidas de PET, utilizadas no segmento de alimentos, atingiu aproximadamente 22,7 bilhões quilogramas em 2003 e, estima-se uma taxa média de crescimento anual (AAGR) de 5,8% (SIVARAMAKRISHNA et al., 2007a). Devido a esta importância, bem como, à sua versatilidade do ponto de vista mercadológico, os sistemas assépticos estão sendo desenvolvidos para embalagens semirrígidas de PET.

A função mais importante das embalagens assépticas é manter a esterilidade comercial do produto em toda a cadeia de distribuição até o consumo. Para atender a este requisito, as embalagens devem ser ausentes de defeitos capazes de gerar falhas que reduzam a vida de prateleira do produto, ou ainda, que gerem um risco para a saúde dos consumidores. Assim, para determinar a dimensão crítica do defeito, utiliza-se o termo vazamento que se refere ao fluxo de um fluido através de um defeito, onde a taxa depende da geometria do defeito, da natureza do fluido, do diferencial de pressão e da temperatura predominante (MOGHIMI et al., 2016).

Os testes de hermeticidade podem ser realizados expondo as embalagens aos microrganismos, no entanto, as diretrizes do FDA encorajam as indústrias a desenvolver testes físicos em substituição aos testes microbiológicos. Os métodos físicos não medem diretamente o ingresso microbiano, porém medem alguma propriedade física que pode ser correlacionada, através de estudos, à alteração microbiológica (MOGHIMI et al., 2018). O ingresso de bactérias não deve ocorrer se taxa de vazamento do sistema de embalagem for inferior a  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (MOGHIMI; PARK, 2017). Portanto, para a garantia da conservação dos produtos tratados asépticamente, esta taxa de vazamento deve ser devidamente controlada durante todas as etapas dos processos de acondicionamento.

Os testes de hermeticidade dos sistemas de embalagem podem ser divididos em duas categorias: os testes destrutivos, nos quais a embalagem é aberta e destruída, e os testes não destrutivos. Um teste destrutivo *off-line* intermitente não substitui o teste *on-line*, onde 100% das amostras são avaliadas, mas pode ser viável para o controle estatístico se o método *on-line* não detectar com segurança a taxa de vazamento crítica. Neste contexto, o título 21 do Código de Regulamentação Federal (21CFR), secção 113.60 (a), especifica que, a frequência de análise de alimentos de baixa acidez (pH > 4,6), acondicionados em embalagens herméticas semirrígidas por teste não destrutivo, deva ser realizada a cada 15 minutos e, por teste destrutivo, no início da produção e a cada 4 horas (PASCALL, 2002).

Muitos testes *off-line* de hermeticidade de embalagens estão disponíveis na literatura e a escolha do mesmo depende do material de embalagem, bem como, do material e tipo de fechamento, sendo que, o sistema de detecção pode variar de uma avaliação visual qualitativa até uma avaliação quantitativa, fazendo-se uso de um equipamento sofisticado e específico.

Para determinar o teste mais adequado é aconselhável consultar os fornecedores das embalagens e/ou equipamentos ou, ainda, as recomendações do FDA apresentadas no capítulo 22 do Manual Analítico Bacteriológico (BAM) (FDA, 2020).

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais testes físicos de integridade de embalagem, conforme literatura.

O método de teste de hermeticidade mais sensível descrito na literatura, baseia-se na norma ASTM F2391 (2016) que utiliza um gás traço como indicador de vazamento. O gás hélio é o gás mais utilizado neste tipo de teste por sua baixa concentração no ar atmosférico (5mg/L), por ser composto de átomos leves que permitem que o seu fluido escoe facilmente através de pequenas discontinuidades, bem como, por ser inerte e não tóxico, podendo, portanto, ser exposto a qualquer material sem o risco de modificar as suas propriedades (KOSSINNA; MEYER, 2010; HELLMEISTER, 2001).

A norma ASTM F2391 (2016) descreve dois procedimentos de análise, sendo que, em ambos, o gás hélio é aplicado no espaço livre das embalagens, mantendo a mesma pressão inicial, apenas substituindo os gases, antes ou após o fechamento, o que irá indicar uma análise destrutiva ou não destrutiva. O primeiro procedimento descrito nesta norma é definido como modo sonda (*Sniffer*) onde a embalagem é examinada externamente através de uma sonda que identifica o vazamento do gás hélio. O segundo procedimento é definido como modo de vácuo, onde a embalagem é colocada em uma câmara de vácuo que, quando evacuada, o hélio que escapa é capturado em um dispositivo fechado. Para ambos os procedimentos, o resultado do vazamento pode ser qualitativo ou quantitativo, quando acoplado a um espectrofotômetro de massa. Utiliza-se o termo taxa de vazamento para a quantidade de gás hélio recebida por tempo no detector resultante do furo (ou múltiplos furos) e, em casos de filmes plásticos finos, também da transmissão de gás através da parede da embalagem. As taxas de vazamento são normalmente indicadas em mbar.L/s, onde mbar. L descreve a quantidade de um gás independente da pressão, ou seja, 1,0 mbar. L /s corresponde a um fluxo de 1,0 mL por segundo a pressão de 1,0 bar. Este teste, quando acoplado a um espectrofotômetro de massa, tem sensibilidade na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (ASTM F2391, 2016). Apesar de este teste ser o mais sensível, a sua aplicação em linhas automáticas

como um teste *off-line* rotineiro, nas indústrias de alimentos para a determinação da hermeticidade das embalagens, não é viável por questões técnicas, tecnológicas e de custo.

Tabela 1 - Testes de integridade dos sistemas de embalagens disponíveis na literatura.

<b>Método de Teste</b>	<b>Destrutivo ou Não Destrutivo</b>	<b>Sensibilidade</b>	<b>Referência</b>
<b>Vazamento gás Hélio</b>	Destrutivo ou Não Destrutivo	$10^{-9}$ a $10^{-11}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	ASTM F2391 (2016)
	Destrutivo	$10^{-10}$ Pa.m <sup>3</sup> /s $10^{-12}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	ASTM E499 (1995) Alves et al. (2008)
<b>Decaimento de pressão</b>	Destrutivo	$\phi$ 25 $\mu$ m (micro furo)	TM Electronics, Inc (2008)
		$10^{-5}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	ASTM F2095 (2013)
<b>Decaimento de pressão/vácuo</b>	Não destrutivo	$\phi$ 5-10 $\mu$ m (micro furo)	TM Electronics, Inc (2008)
<b>Diferencial de vácuo</b>	Não destrutivo	$\phi$ 5 $\mu$ m (micro furo)	ASTM F2338 (2013)
			Sivaramakrishna et al. (2007b)
<b>Emissão de bolha</b>	Destrutivo ou Não destrutivo	$10^{-6}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	ASTM E515 (2011)
<b>Emissão de bolha (câmara de vácuo)</b>	Não destrutivo	$\phi$ 100 $\mu$ m (micro furo)	TM Electronics, Inc (2008)
		$10^{-5}$ a $10^{-6}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	ASTM D3078 (2002)
<b>Emissão de bolha (pressurização interna)</b>	Destrutivo	$\phi$ 250 $\mu$ m (micro furo)	ASTM F2096 (2011)
		$10^{-5}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	Kossinna e Meyer (2010) Costello et al. (2012)
<b>Teste de permeação de solução colorida</b>	Destrutivo	$\phi$ 50 $\mu$ m (micro canal)	ASTM F1929 (2015) ASTM F3039 (2015)
		$\phi$ 25 $\mu$ m (micro canal) ou $10^{-7}$ Pa.m <sup>3</sup> /s	Moghimi e Park (2017)

<b>Teste</b> <b>Eletrolítico</b>	Destrutivo	$\phi$ 0,08 $\mu\text{m}$ e comprimento máx. 0,001 $\mu\text{m}$ (micro canal)	Axelson et al. (1990)
		Maior sensibilidade que o teste de corante	Hsu e Chang (2006)

Outro teste que utiliza um gás traço como indicador de vazamento e, portanto, também não viável como teste *off-line* rotineiro está descrito na norma ASTM E499 (2017) com sensibilidade documentada de  $10^{-10}$  Pa.m<sup>3</sup>/s. Esta norma não é específica para a avaliação de hermeticidade de embalagens, sendo que o método direto (sonda), conforme descrito na norma, é frequentemente usado para testar grandes sistemas e instalações de tubulações complexas que podem ser preenchidos com o gás traço (normalmente, o gás hélio). Este teste prevê apenas que uma pressão do gás marcador seja criada na área a ser testada e, que a parte externa deste sistema, esteja disponível para ser inspecionada com a sonda do detector acoplada a um espectrofotômetro de massa. A metodologia descreve também que as peças que serão testadas sejam limpas e secas para evitar o entupimento do orifício da sonda do detector e, ainda, que o sistema seja evacuado antes do preenchimento com o gás de teste para garantir a distribuição uniforme do gás traço no sistema (ASTM E499, 2017).

Alves et al. (2008) descrevem uma adaptação desta norma para a determinação da hermeticidade de embalagens de alimentos que, em linhas gerais, consiste em promover a retirada do produto por meio de perfuração da embalagem em região oposta à região de interesse a ser analisada e, aplicar um septo de silicone sobre essa região. Posteriormente, através do septo de silicone, o ar no interior da embalagem é retirado com o auxílio de uma bomba de vácuo e, em seguida, um volume conhecido de gás hélio é introduzido, de forma a exercer uma pressão positiva no interior da embalagem para garantir o preenchimento do seu volume total. Em etapa seguinte, se percorre vagarosamente a sonda (*sniffer*) do equipamento por toda a região de interesse, visando detectar externamente à embalagem a presença de gás hélio, indicativo de vazamento. Este método requer um equipamento específico contendo um espectrômetro de massa em sistema a vácuo, para a detecção do gás hélio sob um diferencial de pressão predeterminado e, tem sensibilidade para detectar vazamentos de  $10^{-12}$  Pa.m<sup>3</sup>/s. Neste caso, para mensurar o tamanho de um vazamento é utilizada a unidade de mbar.L/s,

sendo que 1,0 mbar.L/s representa uma alteração de pressão de 1 mbar por segundo em um recipiente de 1 litro.

O teste de integridade *off-line* baseado no decaimento da pressão consiste em pressurizar o sistema de embalagem a uma pressão fixa, desligar a pressão e conectar o sistema a um transdutor de pressão. Após um tempo estabelecido, quaisquer mudanças observadas na pressão podem indicar a presença de vazamento no sistema de embalagem. Esse vazamento pode ser representado em unidades de queda de pressão ou unidades calculadas de taxa de vazamento, sendo, portanto, um método quantitativo. Um sensível decaimento da pressão pode acontecer pela permeação de moléculas de gases pelas paredes do sistema de embalagem analisado que, se torna mais significativa, à medida que o tempo de teste aumenta ou, até relacionada às propriedades físicas do produto, portanto estas considerações são importantes para a definição do limite de vazamento. A especificação dos limites de vazamento aceitáveis para a embalagem testada irá diferenciar entre o decaimento de pressão normal e um vazamento inaceitável. Este teste está descrito na norma ASTM F2095 (2013) e é capaz de detectar micro furos com diâmetro de pelo menos 25  $\mu\text{m}$  (TM Electronics, Inc., 2008) ou taxa de vazamentos de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (ASTM F2095, 2013).

Caso a embalagem seja fechada ou termosselada de modo que não possa ser pressurizada através de uma fonte externa, um método alternativo de teste de vazamento de decaimento de pressão envolve a criação de um espaço fechado ao redor do sistema de embalagem, que será pressurizado ou evacuado. O ar que entra no sistema de embalagem por meio de um vazamento ou, no caso de um teste de vácuo, que sai do sistema através de um vazamento, fornece uma medição quantitativa do vazamento sem destruir o sistema de embalagem. O vazamento é medido pela mudança de pressão no espaço vazio da câmara ao redor da embalagem. Para obter a maior sensibilidade do método, faz-se necessário a produção de uma câmara específica para cada sistema de embalagem, bem como, que o sistema de embalagem avaliado possua espaço livre maior que o espaço intersticial da câmara. Apesar destes métodos quantitativos não serem normatizados, segundo a literatura, podem ser capazes de identificar defeitos de 5 a 10  $\mu\text{m}$  (TM Electronics, Inc., 2008).

Um método não destrutivo, baseado no decaimento de vácuo no espaço vazio da câmara no entorno da embalagem, está descrito na norma ASTM F2338 (2013). Entretanto, ao contrário dos métodos descritos anteriormente, é qualitativo, uma vez que os critérios de aceitação são estabelecidos comparando as medidas quantitativas de decaimento de vácuo obtidas, a partir de sistemas de embalagem controle, que não apresentam vazamento, e de medidas obtidas com a introdução de vazamentos simulados, usando um medidor de fluxo de

ar volumétrico conhecido e calibrado. Este método exige um equipamento específico para cada sistema de embalagem a ser avaliado e a sua sensibilidade depende do projeto da câmara/sistema de teste, desenho da embalagem, produto envasado e parâmetros de teste (tempo e pressão). A norma ASTM F2338 (2013) descreve que este método é capaz de detectar, em embalagens não porosas, micro furos com diâmetro mínimo de 5,0  $\mu\text{m}$ . Sivaramakrishna et al. (2007b) relatam a mesma sensibilidade para embalagens de PET envasadas com água, porém sensibilidade inferior para embalagens envasadas com suco de laranja filtrado e não filtrado, sendo, nestes casos, capaz de identificar micro furos com diâmetro mínimo entre 10,0 e 15,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Um teste de hermeticidade *off-line*, baseado em criar um diferencial de pressão que deve ser mantido em toda a área a ser testada, e observar o aparecimento de bolhas no meio líquido localizado no lado de baixa pressão, está descrito na norma ASTM E515 (2011). A norma descreve duas técnicas: a de imersão da amostra no meio líquido e a de aplicação superficial do meio na amostra a ser testada. A técnica de imersão é normalmente utilizada para localizar vazamentos em amostras seladas, as quais o seu tamanho físico permita a imersão em um recipiente contendo o meio líquido. Já a técnica de aplicação superficial do meio líquido é amplamente aplicada a componentes e sistemas que não podem ser facilmente imersos ou, ainda, para testar recipientes que não podem ser pressurizados ou onde apenas um lado está acessível. O diferencial de pressão pode ser gerado pela pressurização da amostra de teste, pelo aquecimento do fluido de teste a uma temperatura elevada que causará a expansão do gás dentro do corpo de prova ou, ainda, mergulhando a amostra no fluido de teste dentro de uma câmara de vácuo. É um método qualitativo, porém uma aproximação do tamanho do vazamento pode ser feita com base no tipo de bolha formada. A sensibilidade do método depende do diferencial de pressão, do gás usado para criar o diferencial e do líquido usado no teste, podendo chegar a identificar taxas de vazamento na ordem de  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (ASTM E515, 2011). Esta norma não é específica para embalagem, no entanto, o seu princípio é amplamente utilizado em embalagens, estando descrito nas normas ASTM D3078 (2002) e ASTM F2096 (2011).

A norma ASTM D3078 (2002) descreve um teste de hermeticidade *off-line* usualmente utilizado em linhas de produção que, consiste em submergir a embalagem em água contida em um recipiente, dentro de uma câmara de vácuo que é evacuada durante o teste. O vazamento é avaliado através do aparecimento constante de bolhas nas áreas de fechamento do sistema de embalagem ou do aparecimento de fluido dentro da amostra, sendo que bolhas isoladas causadas pelo ar aprisionado são desconsideradas na avaliação. A taxa de vazamento que

pode ser detectada depende do produto contido, da natureza do material da embalagem e dos parâmetros de teste selecionados. É um teste não destrutivo, capaz de detectar taxas de vazamento na ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (ASTM D3078, 2002) ou micro furos de pelo menos 100 µm (TM Electronics, Inc., 2008). Defeitos inferiores a esses valores podem não ser identificados através deste teste, pois a pressão positiva no sistema de embalagem, após a aplicação do vácuo, pode forçar o produto ou o ar contido no espaço livre e provocar vedação das falhas presentes na área de fechamento (ASTM D3078, 2002).

Outro teste de hermeticidade *off-line* usualmente utilizado em linhas de produção está descrito na norma ASTM F2096 (2011). Neste teste, a amostra é levemente pressurizada e submergida em água. Na medida em que uma pressão interna é aplicada na embalagem, caracteriza-se como um método de teste destrutivo. O aparecimento visual de um fluxo constante de bolhas indica defeitos no sistema de fechamento. A taxa de vazamento que pode ser detectada depende do produto contido, da natureza do material da embalagem e dos parâmetros de teste selecionados. Segundo a literatura, micro furos de diâmetro mínimo de 250 µm podem ser identificados (ASTM F2096, 2011), bem como, taxas de vazamento de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s (COSTELLO et al., 2012; KOSSINNA; MEYER, 2010).

O teste *off-line* destrutivo, baseado na capacidade de soluções coloridas de baixa tensão superficial penetrarem por pequenos poros, é, usualmente, utilizado para avaliação de hermeticidade de embalagens assépticas cartonadas multicamadas. Este teste envolve a imersão da embalagem na solução colorida ou, da injeção da solução dentro da amostra ou, ainda, da adição de duas ou três gotas da solução colorida nas áreas de fechamento da embalagem. As normas ASTM F1929 (2015) e ASTM F3039 (2015) descrevem que, a solução colorida deve ser elaborada a partir de água destilada, corante e surfactante, que é utilizado exclusivamente para diminuir a tensão superficial da água, que é de aproximadamente 0,0728 N/m (CRIVELLO, 2014), até no máximo 0,032N/m. Uma alternativa usualmente utilizada são soluções de isopropanol que possuem tensão superficial de aproximadamente 0,0223N/m (CRIVELLO, 2014) e um pigmento colorido como, por exemplo, rodamina B, eritrosina, fluoresceína, azul de metileno ou safranina, (HELLMEISTER, 2001). As normas ASTM F1929 (2015) e ASTM F3039 (2015) sugerem a utilização de 0,05% do corante azul de toluidina, enquanto que Alves et al. (2008) e FDA (2020) recomendam a utilização de 0,5% do corante rodamina B. Como o corante rodamina B é cancerígeno, Alves et al. (2008) recomenda, em sua substituição, a utilização de 0,15% do corante eritrosina.

As normas ASTM F1929 (2015) e ASTM F3039 (2015) descrevem os materiais e procedimentos para detectar e localizar vazamentos por penetração de corante por capilaridade, em embalagens porosas e não porosas, respectivamente, sendo capaz de detectar vazamentos igual ou maior que um canal formado por um fio de diâmetro 50 $\mu$ m. Variações destas normas são possíveis através da aplicação de pressão ou vácuo, a fim de forçar a penetração/expulsão da solução colorida (HELLMEISTER, 2001).

Moghimi e Park (2017), por exemplo, relatam que o teste de penetração de solução colorida, por imersão e vácuo é capaz de identificar, em embalagens flexíveis, canais com diâmetro de 25  $\mu$ m que, segundo autores, corresponde a uma taxa de vazamento na ordem 10<sup>-7</sup> Pa.m<sup>3</sup>/s.

Outro teste de integridade *off-line* destrutivo, usualmente utilizado em linhas de produção para avaliação de hermeticidade de embalagens assépticas cartonadas multicamadas é o eletrolítico que, se baseia no princípio de que os recipientes plásticos rígidos são isoladores elétricos. Ao introduzir um potencial elétrico em uma solução salina é possível identificar defeitos presentes na embalagem. Segundo Axelson et al. (1990), o ensaio eletrolítico tem sensibilidade para detectar micro canais com diâmetro de aproximadamente 0,8  $\mu$ m e comprimento máximo de 1,0 mm, considerando as condições de ensaio predefinidas (concentração de 1% de NaCl, temperatura de 25°C, fonte de corrente contínua de 10V e amperímetro com resolução de 0,01 $\mu$ A). Este mesmo teste, quando realizado com embalagens plásticas, apresentou maior sensibilidade que o teste de corante na identificação de micro canais na área de selagem, sendo capaz de identificar de 96 a 100% das embalagens com defeito contra 75-85% do teste de corante (HSU; CHANG, 2006). É um teste rápido, sensível e de baixo custo, no entanto, não é conclusivo para embalagens multicamadas que contenham alumínio mesmo que esteja nas camadas internas, porque, em alguns casos, as embalagens podem gerar alta corrente durante o teste eletrolítico, mesmo sem apresentar deterioração durante a estocagem (HSU; CHANG, 2007; AXELSON et al, 1990).

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Amostras utilizadas no estudo**

Foram utilizadas 200 amostras de 270 ml de uma bebida láctea sabor chocolate, envasadas assepticamente em garrafas semirrígidas de polietileno tereftalato (PET), sopradas em linha automática a partir de preformas do fornecedor Amcor, com espaço livre (*head space*) de aproximadamente 20 mm na altura, termosseladas por barra aquecida com selo multicamada à temperatura de 220,0  $\pm$  7°C por 3,1s, em enchedor asséptico automático, comercialmente

denominado como AsepTec®, do fabricante JBT, com velocidade de 24.000 embalagens/hora. O AsepTec® possui 06 módulos: 1) Transportador de entrada das garrafas; 2) Esterilização das garrafas utilizando vapor de peróxido de hidrogênio; 3) Secagem das garrafas através de ar quente; 4) Enchimento Asséptico; 5) Esterilização, Formação e aplicação do selo multicamada; 6) Transportador de saída. O módulo 5, onde há a selagem do selo multicamada, os parâmetros de tempo e temperatura são controlados eletronicamente, enquanto que a pressão é controlada apenas através de ajustes mecânicos.

A Tabela 2 apresenta a especificação técnica das garrafas de PET, fornecida pela empresa produtora da bebida láctea, e a Tabela 3 apresenta a estrutura do selo multicamada, comercialmente denominado como Capsteril® PAL853 (12/48), conforme especificação técnica informada pelo fabricante Vaassen. As Figuras 1 e 2 apresentam o perfil da barra de aquecimento utilizada no fechamento das embalagens e o desenho do selo, respectivamente.

Tabela 2 – Especificação das garrafas de PET.

<b>Característica</b>	<b>Especificação</b>
Peso (mm)	20 ± 0,2
Diâmetro interno do gargalo (mm)	36 ± 0,25
Diâmetro externo do gargalo (mm)	38 ± 0,25
Altura total do gargalo (mm)	13,9 ± 0,2
Largura da pista de selagem (mm)	2 ± 0,5
Maior Diâmetro (mm)	54,33 ± 0,27
Altura total (mm)	165,14 ± 1,14
Espessura parede (mm)	Mín. 0,22
Capacidade Volumétrica Total (ml)	324 ± 9
Capacidade Volumétrica – <i>Fill point</i> (ml)	280 ± 9

Tabela 3 - Composição, espessura e gramatura do selo multicamada.

Material	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Gramatura ( $\text{g/m}^2$ )
Filme de PET	12,0	$16,7 \pm 0,7$
Adesivo	2,0	$2 \pm 0,3$
Alumínio	48,0	$129,6 \pm 10,4$
Primer PS81000	3,0	$3,3 \pm 0,3$
Verniz selante (Combi HS laca SS32000)	5,0	$5 \pm 0,5$
<b>Total</b>	<b>78,0</b>	<b>156,6</b>



Figura 1 - Perfil da barra de aquecimento (autoria própria)

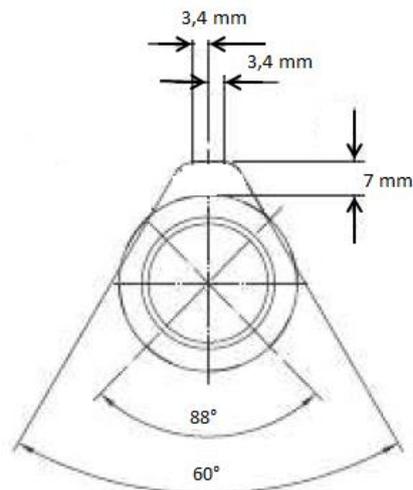


Figura 2 – Desenho do selo formado, vista superior (autoria própria).

As amostras utilizadas no estudo foram coletadas em linha de produção automática, provenientes do teste de hermeticidade *on-line* não destrutivo, verificador de vazamento modelo Heuft squeezer QL, com sensibilidade para identificar taxas de vazamento correspondente à micro furos de diâmetro de pelo menos 0,14mm (140 $\mu\text{m}$ ) e comprimento de aproximadamente 0,3mm.

O verificador de vazamento funciona comprimindo as garrafas com uma força definida através de uma correia que funciona sincronizada com a velocidade do transportador. Quando há um vazamento na garrafa, o volume de gás no *head space* das garrafas escapa e a pressão interna dentro das garrafas diminui. Essa pressão decrescente é detectada por uma célula de alta carga dinâmica.

Foram utilizadas as amostras pré-selecionadas com vazamento pelo teste de hermeticidade *on-line* não destrutivo, para aumentar a probabilidade de números de defeitos nas amostras avaliadas pelo estudo e, assim, permitir com um menor número de amostras, a comparação estatística da sensibilidade dos testes de integridade propostos pelo estudo, visto que menos de 0,5% das garrafas de PET termoseladas nesta linha de produção automática são rejeitadas (classificadas com vazamento) pelo teste de hermeticidade *on-line*.

#### 4.2. Experimento A

O experimento A foi realizado com 100 amostras da bebida láctea, identificadas de 01 a 100, que foram testadas na seguinte sequência:

1° Teste: Emissão de bolhas por câmara de vácuo com o selo na posição original (teste não destrutivo), conforme Figura 3;

2° Teste: Emissão de bolhas por câmara de vácuo com a aba do selo levantada (teste destrutivo), conforme Figura 4;

3° Teste: Eletrolítico com a aba do selo levantada;

4° Teste: Penetração de solução colorida (teste de corante) com a aba do selo levantada.



Figura 3 - Selo na posição original (autoria própria)



Figura 4 - Aba do selo levantada (autoria própria)

As amostras foram avaliadas nas duas condições do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo, com o objetivo de investigar a interferência do desenho do selo, na sensibilidade desta metodologia.

A sensibilidade dos testes foi comparada estatisticamente por proporções binominais ao nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

#### **4.3. Experimento B**

O experimento B foi realizado com outras 100 amostras da bebida láctea, identificadas de 101 a 201, que foram testadas na seguinte sequência:

1° Teste: Emissão de bolhas por câmara de vácuo com o selo na posição original (teste não destrutivo);

2° Teste: Eletrolítico com o selo na posição original;

3° Teste: Penetração de solução colorida (teste de corante) com o selo na posição original.

Neste experimento, o teste eletrolítico e de corante foram realizados, ao contrário do Experimento A, com o selo na posição original com o objetivo de, também, avaliar a interferência do desenho do selo na sensibilidade destas duas metodologias.

A sensibilidade dos testes foi comparada estatisticamente por proporções binominais ao nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

#### **4.4. Teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo**

O teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo foi realizado no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da indústria de alimentos produtora da bebida láctea, localizado na cidade de Sorocaba/SP.

Este teste foi realizado com base no método descrito pela norma ASTM D3078 (2002) e os parâmetros de teste adotados foram: vácuo de 0,4 bar (aprox. 12,5 pol.Hg) e tempo de 30 segundos.

Como a selagem deste sistema de embalagem é sensível, considerando que a camada selante do selo possui baixa espessura e a mesma deve se fundir com o PET da garrafa, o fornecedor do selo recomenda a utilização de níveis baixos de vácuo, de modo a não danificar a selagem e comprometer o resultado da análise. Como o menor nível de vácuo reportado na norma ASTM D3078 é o de 12,5 pol.Hg (aprox. 0,4 bar), adotou-se este nível neste estudo.

Não foram considerados níveis inferiores de vácuo, visto que, também segundo a norma ASTM D3078, o vácuo de 12,5 pol.Hg já apresentou menor sensibilidade quando comparado à níveis superiores (18,5 e 24,5 pol.Hg).

Adotou-se o tempo de 30 segundos, considerando que é um tempo admissível para um teste de integridade *off-line* não destrutivo, em uma linha de produção de alta velocidade (24.000 garrafas/hora).

#### Materiais:

- a. Amostras teste;
- b. Equipamento Test-A-Pack F100-2700 do fabricante Cobham Group;
- c. Argola metálica com diâmetro de aproximadamente 54 mm e peso aproximado de 500g;
- d. Água potável.

#### Procedimento:

- a. Quando aplicável, a aba do selo das amostras foi cuidadosamente levantada;
- b. As amostras foram condicionadas a  $23 \pm 1$  °C e 65% UR por 24 horas;
- c. A câmara de vácuo foi preenchida com água até 5,0 cm da borda;
- d. O equipamento foi configurado para o vácuo de 0,4 bar e o tempo de teste de 30 segundos;
- e. A bomba de vácuo e o painel de controle do equipamento foram ligados;
- f. A amostra foi posicionada dentro da câmara de vácuo com a área de fechamento para cima e, uma argola metálica posicionada no pescoço da garrafa, de forma a garantir a sua total submersão, conforme Figura 5;



Figura 5 - Câmara de vácuo (preenchida com água) com uma amostra acoplada à argola metálica (autoria própria)

- g. A câmara de vácuo foi fechada;
- h. O vácuo foi gerado na câmara a uma taxa de 1,0 pol.Hg/s até atingir 300 mmHg;
- i. Este valor de vácuo foi mantido por 30 segundos e observado visualmente o aparecimento constante de bolhas de ar na água;
- j. As amostras foram identificadas com ou sem vazamento.

#### 4.5. Teste Eletrolítico

O teste eletrolítico foi realizado no Laboratório de Embalagem da FEA da Unicamp, Campinas/SP. Este teste foi realizado com base na metodologia descrita por Alves et al. (2008) e FDA (2020).

Materiais:

- a. Amostras teste;
- b. Cloreto de sódio (NaCl);
- c. Água;
- d. Recipiente de acrílico com dimensões superiores às dimensões da embalagem a ser testada;
- e. Amperímetro com resolução de 1,0  $\mu$ A, dois eletrodos e fonte de voltagem de aproximadamente 10 V, com corrente contínua;

- f. Faca ou estilete.

Procedimento:

- a. As garrafas contendo o produto foram cortadas cuidadosamente, aproximadamente na metade da altura e o produto esvaziado. A metade contendo à área de fechamento foi cuidadosamente limpa com água de torneira e, seca naturalmente, conforme Figura 6;



Figura 6 - Metade da garrafa de PET contendo à área de fechamento (autoria própria).

- b. Após a limpeza e secagem, as amostras foram condicionadas a  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  e 65% UR por 24 horas;
- c. Uma solução salina foi preparada dissolvendo 1g de cloreto de sódio em 1L de água e mantida a  $25^{\circ}\text{C}$ ;
- d. A caixa de acrílico foi preenchida com a solução salina suficiente para alcançar 2 a 3 cm do lado externo da embalagem a ser testada;
- e. O amperímetro foi ligado e verificou-se a passagem de corrente, inserindo os dois eletrodos do amperímetro dentro do recipiente plástico, conforme Figura 7;



Figura 7 - Inserção dos dois eletrodos do amperímetro na solução salina contida no recipiente de acrílico (autoria própria)

- f. A embalagem a ser testada foi colocada dentro da caixa de acrílico e preenchida com aproximadamente 10 mL de solução de NaCl;
- g. Um eletrodo do amperímetro foi submerso na solução salina contida na caixa de acrílico e o outro na solução salina contida dentro da amostra, conforme mostrado na Figura 8;



Figura 8 - Inserção de um eletrodo do amperímetro na solução salina contida na caixa de acrílico e o outro na solução salina contida dentro da amostra (autoria própria)

- h. Os resultados foram registrados e, no caso de leitura do amperímetro, a embalagem foi considerada como tendo falha de vedação (vazamento);
- i. Imediatamente após o teste, a solução salina em contato com o sistema de fechamento das amostras foi removida e, as mesmas lavadas com água de torneira sem pressionar demasiadamente.

#### **4.6. Teste de penetração de solução colorida (Teste de Corante)**

O teste de penetração de solução colorida foi realizado no Laboratório de Embalagem da FEA – Unicamp, na cidade de Campinas/SP. Este teste foi realizado baseado na metodologia descrita pela norma ASTM F3039 (2015) e Alves et al. (2008).

**Materiais:**

- a. Amostras teste;
- b. Eritrosina em pó;
- c. Isopropanol 99,5GL;
- d. Seringa;

- e. Microscópio digital portátil de 1.3 megapixels com polarização ajustável do fabricante Dino-Lite modelo AM4113ZT.

Procedimento:

- a. O resíduo de água contido dentro das amostras após o teste eletrolítico foi removido naturalmente até secagem completa;
- b. A solução colorida foi preparada dissolvendo, com agitação, 1,5g de eritrosina em 1L de isopropanol e mantida em repouso por 12 horas. Na sequência foi filtrada e armazenada em frasco de vidro âmbar até a utilização;
- c. Com o auxílio de uma seringa, aproximadamente 2 mL da solução colorida foi adicionada na parte interna das amostras de forma que, toda a região de termossoldagem, fosse exposta à solução, conforme mostrado na Figura 9;



Figura 9 - Solução colorida adicionada na parte interna das amostras teste (autoria própria).

- d. A solução foi mantida em contato com a região de termossoldagem por 15 minutos;
- e. Após os 15 minutos, o excesso da solução contida dentro das amostras foi descartado e as amostras secas naturalmente;
- f. Os selos foram cuidadosamente removidos e inspecionados visualmente com o objetivo de identificar regiões com penetração da solução;
- g. Um microscópio digital, quando necessário, foi utilizado para avaliar amostras suspeitas e os defeitos registrados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Experimento A

O total de amostras identificadas com vazamento no Experimento A está apresentado na Tabela 4. A Figura 10 apresenta a distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e testes

avaliados no Experimento A e a Figura 11 apresenta a mesma distribuição de defeitos, excluindo os resultados do teste eletrolítico para facilitar a visualização e posterior discussão.

Tabela 4 - Total de amostras com vazamento por teste do Experimento A.

Sequencia	Teste	Selo	N° total de amostras	N° Amostras com vazamento	% Defeitos
1° Teste	Emissão de bolhas	Posição Original	100	5 <sup>a</sup>	5%
2° Teste	Emissão de bolhas	Aba levantada	100	26 <sup>b</sup>	26%
3° Teste	Eletrolítico	Aba levantada	100	100 <sup>c</sup>	100%
4° Teste	Corante	Aba levantada	100	35 <sup>b</sup>	35%

\*Letras iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença significativa, enquanto que letras diferentes indicam diferença significativa quando avaliados por proporções binomiais ao nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

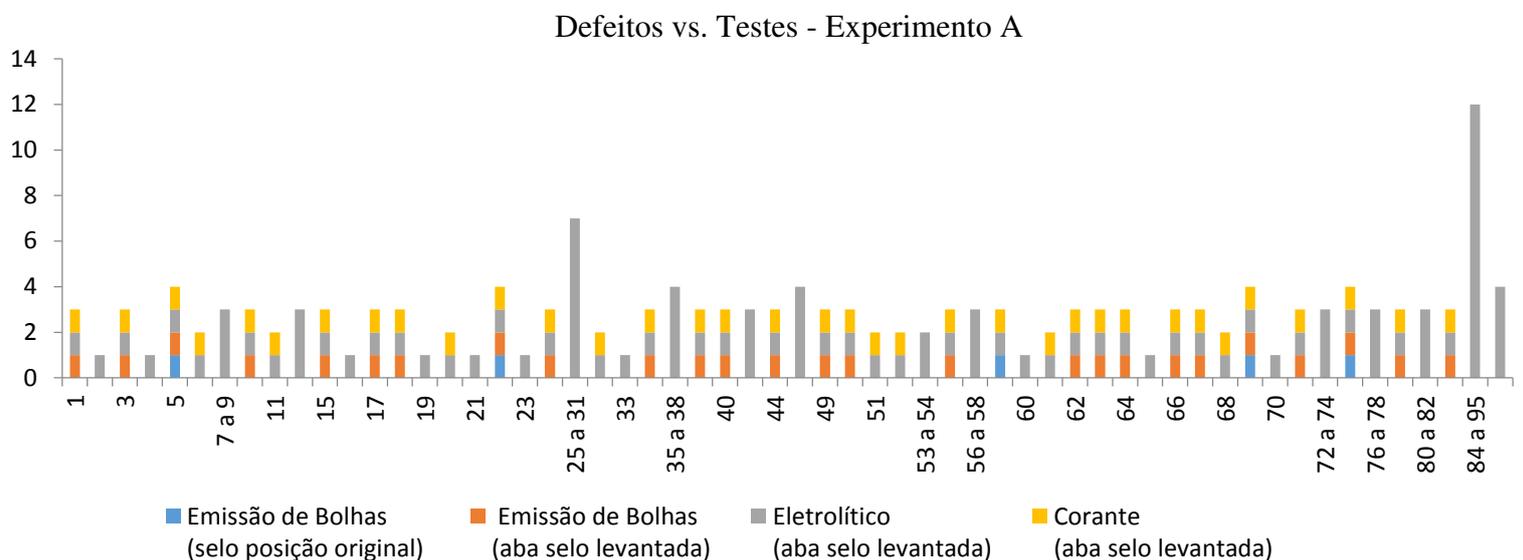


Figura 10 - Distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e teste avaliado no Experimento A.

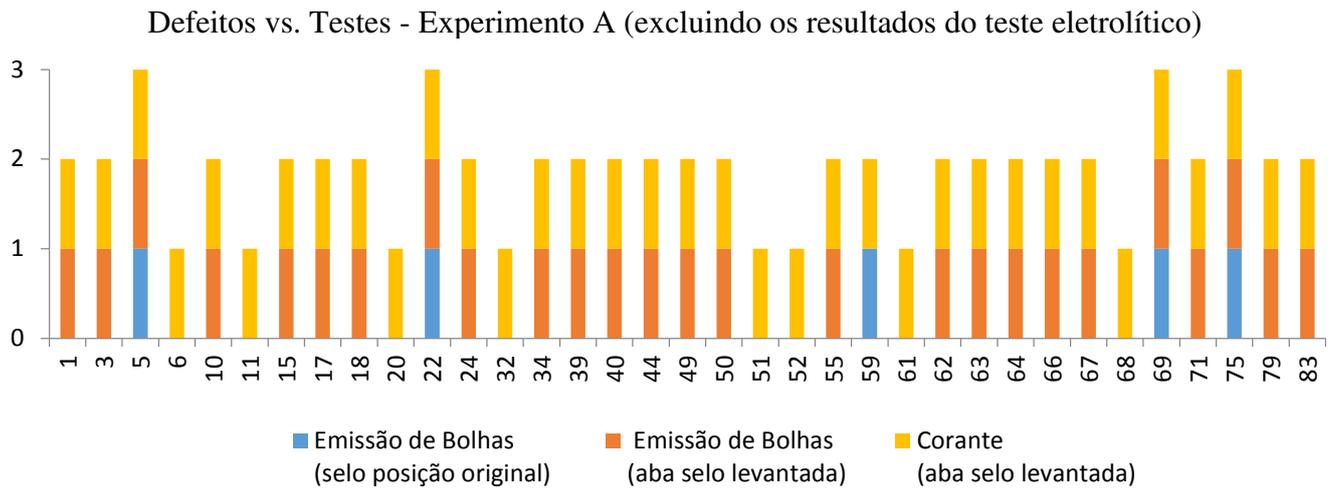


Figura 11 – Distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e teste avaliado no Experimento A, excluindo os resultados do teste eletrolítico.

O teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo das 100 amostras de teste, avaliadas primeiramente com o selo na posição original (teste não destrutivo), foi capaz de identificar 05 amostras com vazamento. Enquanto que o mesmo teste, com as mesmas amostras, quando avaliado com a aba do selo levantada, identificou 26 amostras com vazamento, sendo 04 amostras similares ao teste não destrutivo e mais 22 novas amostras. Estes resultados apresentam diferença significativa, indicando que a posição da aba do selo interfere na sensibilidade desta metodologia e que o teste com a aba do selo levantada possui maior sensibilidade que o mesmo teste com a aba do selo na posição original (teste não destrutivo). Baseado neste resultado, é possível inferir que, a sensibilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo, com a aba do selo na posição padrão (teste não destrutivo), avaliado neste estudo, não equivale com a sensibilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo descrito na norma ASTM D3078 (2002), que é capaz de identificar vazamentos na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s.

O teste eletrolítico das mesmas 100 amostras com a aba do selo levantada identificou 100% das amostras com vazamento, apresentando diferença significativa com os demais testes. Este resultado indica uma possível interferência do alumínio da camada interna da embalagem, gerando resultados falso positivo, similar ao reportado por outros autores (AXELSON et al, 1990; HSU; CHANG, 2007 ; FDA, 2020). Baseado neste resultado, este teste não é indicado para a avaliação da integridade da área de fechamento de sistemas de embalagem similares ao avaliado neste estudo.

Apesar de ser um resultado esperado, esta análise foi mantida no estudo, pois este teste é amplamente utilizado pela indústria de alimentos na avaliação da integridade de embalagem assépticas cartonadas por recomendação dos fabricantes, mesmo contendo alumínio na

camada interna. Uma possível explicação para a não recomendação deste teste para o sistema de embalagem estudado é a espessura da camada selante, que é pelo menos 03 vezes menor que a espessura da camada selante (polietileno) das embalagens cartonadas da Tetra Pak e SIG Combibloc, os dois maiores fabricantes deste tipo de embalagem no Brasil.

Desta forma, possivelmente, a fina camada de verniz selante não é suficiente para impedir que o alumínio fique parcialmente exposto após o processo de selagem, sendo, portanto, identificado no teste eletrolítico como vazamento.

O teste de corante das mesmas 100 amostras com a aba do selo na posição padrão foi capaz de identificar 35 amostras com vazamento, sendo as 26 amostras identificadas com vazamento no teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com a aba do selo levantada e mais 09 novas amostras. Estes resultados, apesar da diferença numérica, não apresentaram diferença estatística. No entanto, este teste apresentou diferença significativa quando comparado ao teste de emissão de bolhas com o selo na posição original (teste não destrutivo) e o teste eletrolítico.

As 04 amostras identificadas com vazamento nos 03 testes apresentados na Figura 11, bem como, as 22 amostras identificadas com vazamento no teste de emissão de bolhas com a aba do selo levantada, apresentaram vazamento bem evidente no teste de corante com canais de largura aproximada de 07 a 25 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem), conforme Figuras I e II apresentadas no Apêndice, representando o menor (Amostra 17) e maior (Amostra 69) vazamento encontrado, respectivamente.

Dentre as 08 amostras que foram identificadas apenas no teste de corante, 05 delas apresentaram vazamento bem evidente, com canais de aproximadamente 06 a 19 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem), conforme Figuras III e IV apresentadas no Apêndice, representando o menor (Amostra 52) e maior (Amostra 68) vazamento encontrado, respectivamente.

Já as amostras 06, 11 e 51, também identificadas apenas no teste de corante, apresentaram vazamento menos evidente, fotografadas com auxílio de microscópio digital conforme Figuras V a VII apresentadas no Apêndice, com canais de aproximadamente 0,9 a 2,3 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem).

Um das explicações para o maior número de amostras identificadas com vazamento no teste de corante, quando comparado ao teste de emissão de bolhas, pode estar relacionada às condições do teste, como, por exemplo, o baixo nível de vácuo adotado no estudo devido à fragilidade da solda, visto que, conforme descrito na norma ASTM D3078 (2002), este nível de vácuo (0,4 bar) não indica satisfatoriamente vazamentos na faixa de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s ou, ainda,

devido ao líquido usado como meio líquido, que neste caso foi a água. Ao mesmo tempo, este maior número de amostras identificadas no teste de corante pode estar relacionada à probabilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo gerar amostras falso negativas para vazamentos menores que  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, que é a sensibilidade deste teste relatado na norma ASTM D3078 (2002), onde nestes casos a pressão positiva no sistema de embalagem, após a aplicação do vácuo, pode forçar o produto ou o ar contido no espaço livre a vedar as falhas presentes na área de fechamento (ASTM D3078, 2002; FDA, 2020)

A única amostra identificada com vazamento no teste de emissão de bolhas, com o selo na posição original, que não foi identificada com vazamento no mesmo teste, quando a aba do selo foi levantada, foi a amostra 59, porém, como o seu vazamento foi menos evidente no teste de corante, indicando um canal de largura aproximada de 0,9 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem), conforme Figura VIII do Apêndice, e que o teste de emissão de bolha com o selo na posição original é, estatisticamente, menos sensível que o mesmo teste com a aba do selo levantada, assume-se que esta amostra gerou um resultado falso positivo no teste de emissão de bolhas com o selo na posição original. Neste caso, possivelmente, o gás aprisionado na aba do selo se despreendeu durante o teste e foi avaliado erroneamente como vazamento.

## 5.2. Experimento B

O total de amostras identificadas com vazamento no Experimento B está apresentado na Tabela 5. A Figura 12 apresenta a distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e teste avaliado no Experimento B e a Figura 13 apresenta a mesma distribuição de defeitos, excluindo os resultados do teste eletrolítico para facilitar a visualização e posterior discussão. Como as amostras 109, 171 e 175 sofreram queda durante o experimento, as mesmas foram excluídas da avaliação, restando a este experimento o comparativo de um total de 97 amostras.

Tabela 5 - Total de amostras com vazamento por teste do Experimento B.

Sequencia	Teste	Selo	Nº total de amostras	Nº Amostras com vazamento	% Defeitos
1º Teste	Emissão de bolhas	Posição Original	97	12 <sup>a</sup>	12,4%
2º Teste	Eletrolítico	Posição Original	97	97 <sup>c</sup>	100%
3º Teste	Corante	Posição Original	97	35 <sup>b</sup>	36,1%

\*Letras iguais ao lado dos resultados significa que não há diferença significativa, enquanto que letras diferentes indica diferença significativa quando avaliados por proporções binomiais ao nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

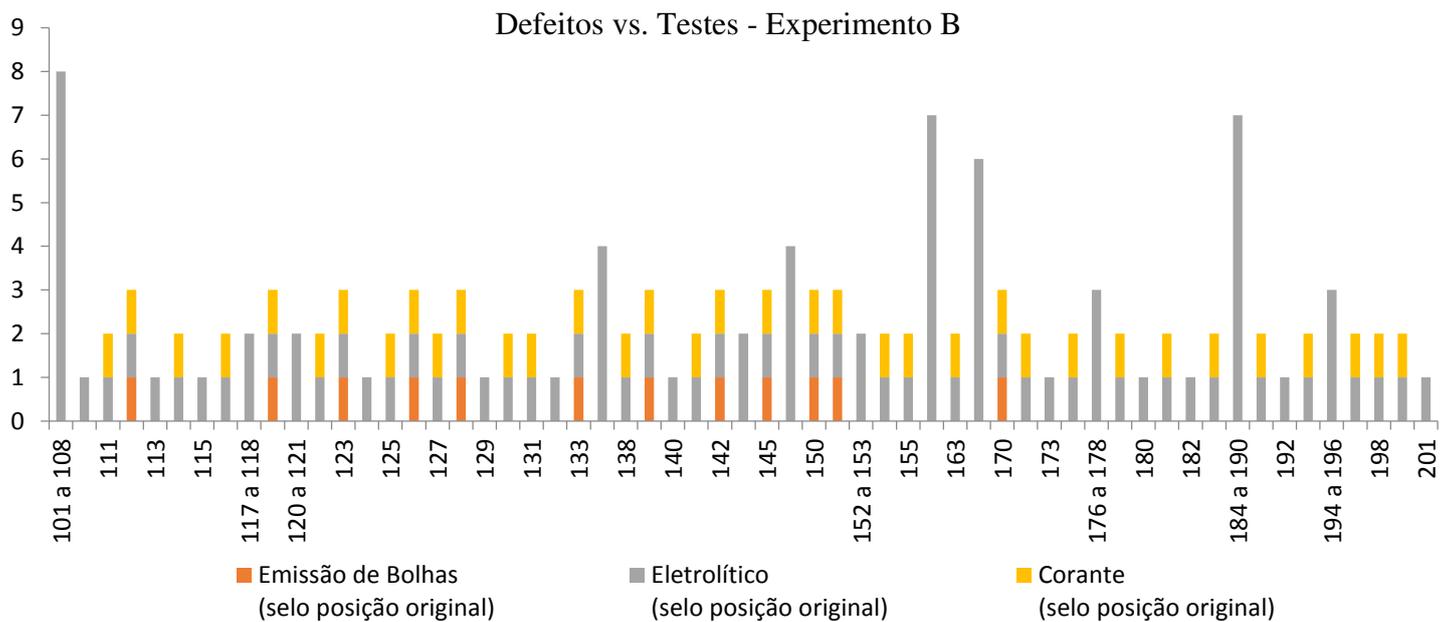


Figura 12 - Distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e teste avaliado no Experimento B.

Defeitos vs. Testes - Experimento B (excluindo os resultados do teste eletrolítico)

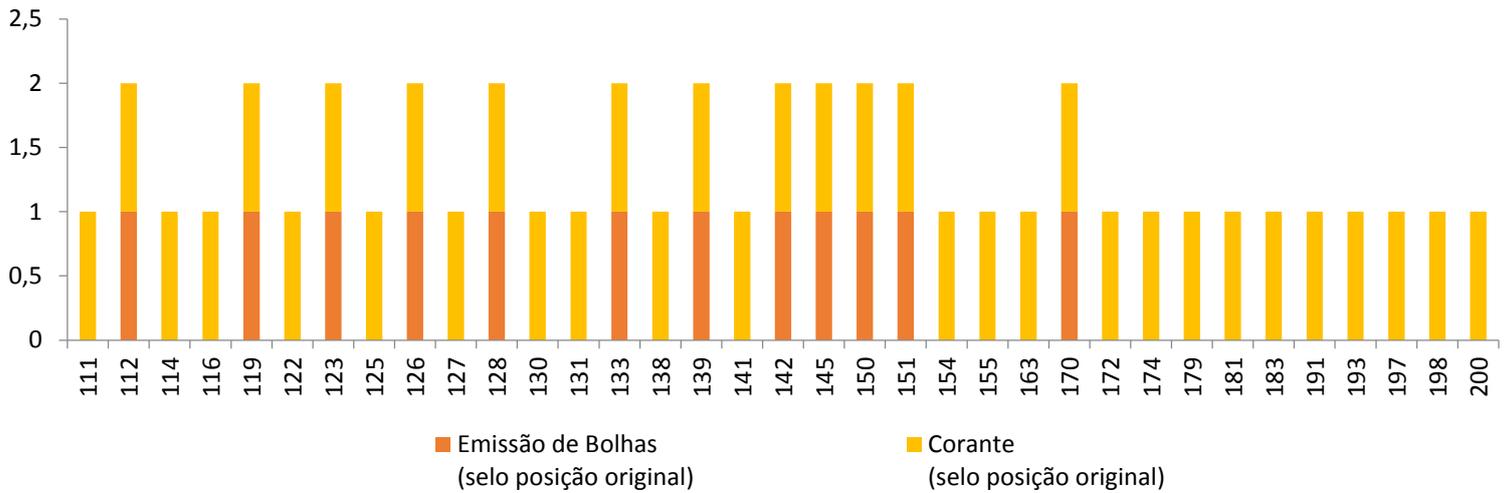


Figura 13 - Distribuição dos defeitos (vazamento) por amostra e teste avaliado no Experimento B, excluindo os resultados do teste eletrolítico.

O teste eletrolítico das 97 amostras com o selo na posição original identificou 100% das amostras com vazamento, apresentando diferença significativa com os demais testes. Pelas mesmas razões descritas anteriormente, este teste não é indicado para a avaliação da qualidade de selagem deste sistema de embalagem, gerando amostras falsas positivas.

O teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo das 97 amostras, avaliadas com o selo na posição padrão, foi capaz de identificar 12 amostras com vazamento, enquanto que o teste de corante das mesmas amostras, na mesma condição do selo, identificou 35 amostras, sendo as 12 amostras identificadas com vazamento no teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo e mais 23 novas amostras. Estes resultados apresentaram diferença significativa, similar ao resultado encontrado no Experimento A, comprovando que o desenho do selo não interfere na sensibilidade do teste de corante que apresentou maior sensibilidade, independente da posição do selo, quando comparado ao teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com o selo na posição original, conforme apresentado na Tabela 6. Estes resultados são coerentes, pois o corante eritrosina pôde penetrar por capilaridade pelos poros presentes nas amostras com vazamento.

Tabela 6 - Total de amostras com vazamento por teste do Experimento A e B.

<b>Experimento</b>	<b>Teste</b>	<b>Selo</b>	<b>N° Amostras com vazamento</b>	<b>% Defeitos</b>
<b>A</b>	Emissão de bolhas	Posição Original	5 <sup>a</sup>	5%
<b>A</b>	Emissão de bolhas	Aba levantada	26 <sup>b</sup>	26%
<b>A</b>	Corante	Aba levantada	35 <sup>b</sup>	35%
<b>B</b>	Emissão de bolhas	Posição Original	12 <sup>a</sup>	12,4%
<b>B</b>	Corante	Posição Original	35 <sup>b</sup>	36,1%

\*Letras iguais ao lado dos resultados significa que não há diferença significativa, enquanto que letras diferentes indica diferença significativa quando avaliados por proporções binominais ao nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

As 12 amostras identificadas com vazamento nos 02 testes apresentados na Figura 13 apresentaram vazamento bem evidente no teste de corante com canais de largura aproximada de 03 a 20 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem), conforme Figuras IX e X apresentadas no Apêndice, representando o menor (Amostra 139) e maior (Amostra 133) vazamento encontrado, respectivamente.

As 23 amostras identificadas apenas no teste de corante, apresentaram vazamento bem evidente em algumas amostras, como, por exemplo, nas amostras 130 e 183, conforme Figuras XI e XII apresentadas no Apêndice, com canais de largura aproximada de 20 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem) e menos evidente em outras, como, por exemplo, nas amostras 114, 122, 154, 163, 174 e 191, conforme Figuras XIII a XVIII apresentadas no Apêndice, sendo possível mensurar através de microscópio digital, um canal de largura aproximada de até 0,5 mm e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm (largura da pista de selagem) referente a amostras 163.

Como apresentado anteriormente no Experimento A, o maior número de amostras identificadas com vazamento no teste de corante, quando comparado ao teste de emissão de bolhas, pode estar relacionada às condições do teste, bem como, à probabilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo em gerar amostras falso negativas para vazamentos menores que  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, que é a sensibilidade deste teste relatado na norma ASTM D3078/02.

Considerando os resultados do Experimento A e B, o teste de corante foi o teste mais sensível, capaz de identificar vazamentos referentes a canais com diâmetro de pelo menos 0,5 mm (500  $\mu\text{m}$ ) e comprimento de  $2\pm 0,5\text{mm}$ , enquanto que o teste de emissão de bolhas com a aba do selo levantada foi capaz de identificar canais com diâmetro de pelo menos 3 mm e comprimento de  $2\pm 0,5\text{mm}$ . Este resultado está em acordo com Moghini e Park (2017) que, relataram que o teste de corante tem sensibilidade superior ( $10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ) quando comparado ao teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo ( $10^{-5}$  a  $10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ) (ASTM D3078, 2002).

Apesar da coerência destes resultados, não foi possível, através do estudo, comprovar que o teste de corante é capaz de identificar satisfatoriamente vazamentos na ordem de  $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ , que é a faixa crítica para o crescimento de bactérias em produtos de baixa acidez, envasados assepticamente. Da mesma forma, não foi possível correlacionar o tamanho dos vazamentos com as taxas de vazamento, visto que, os dados da literatura não são conclusivos, pois a maioria dos autores faz apenas menção ao diâmetro do micro furo ou do micro canal e não ao comprimento dos mesmos.

A literatura indica, por exemplo, que o teste de corante tem sensibilidade para identificar micro canais com diâmetro bem inferior (25  $\mu\text{m}$ ) ao encontrado neste experimento, porém as mesmas não descrevem o tamanho do micro canal, não permitindo a comparação correta dos resultados.

## 6. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados foi possível concluir que, apesar do teste eletrolítico ser amplamente utilizado como teste *off-line* rotineiro na avaliação da hermeticidade de embalagens assépticas cartonadas, o mesmo não é indicado para sistemas de embalagem que contenham selo multicamada, similar ao avaliado neste estudo, pois gerou resultados falsos positivos devido à baixa espessura do verniz selante que protege a camada de alumínio.

Em relação ao teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com o selo na posição original (teste não destrutivo), conclui-se que ele possui sensibilidade inferior ao mesmo teste, quando a aba do selo foi levantada (teste destrutivo), indicando que o desenho do selo interfere na sensibilidade desta metodologia. Desta forma, o teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo não destrutivo, com o selo na posição original, não é o mais recomendado como teste *off-line* rotineiro para avaliação da qualidade de selagem do sistema de embalagem proposto pelo estudo e, que sua sensibilidade, não pode ser correlacionada com a

sensibilidade descrita pela norma ASTM D3078 (2002), não sendo, portanto, capaz de identificar taxa de vazamentos na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s.

Apesar de não haver diferença significativa na sensibilidade do teste de emissão de bolhas por câmara de vácuo com a aba do selo levantada, e o teste de corante, pode-se observar um indicativo que o teste de corante é mais sensível, visto que há uma diferença numérica de defeitos quando se avaliou as mesmas embalagens, nas duas metodologias, bem como, pelo fato de muitas amostras identificadas apenas no teste de corante apresentar evidência clara de penetração do corante.

Portanto, o maior número de amostras identificadas com defeitos no teste de corante indica uma menor sensibilidade do teste de emissão de bolhas que pode estar relacionada às condições do teste, bem como, à capacidade desta metodologia em gerar amostras falso negativas para vazamentos menores que  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s.

Os resultados também demonstram que a sensibilidade do teste de corante não é afetada pelo desenho do selo.

Entre os métodos avaliados, o mais indicado na avaliação da qualidade de selagem das garrafas semirrígidas de PET, seladas com selo multicamada, composto por PET/alumínio/verniz selante, é o teste de corante que, além de ter identificado um maior número de amostras com vazamento, foi capaz de identificar vazamentos referentes a canais com diâmetro de pelo menos 0,5 mm (500 µm) e comprimento de  $2\pm 0,5$ mm.

No entanto, não foi possível correlacionar o tamanho dos vazamentos com as taxas de vazamento, visto que os dados da literatura não são conclusivos, pois a maioria dos autores faz menção apenas ao diâmetro do micro furo ou do micro canal e não ao comprimento dos mesmos. Neste sentido, mais estudos são necessários para confirmar que o teste de corante é capaz de identificar satisfatoriamente vazamentos na ordem de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, que é a faixa crítica para o crescimento de bactérias em produtos de baixa acidez, envasados assepticamente.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. M. V., ITO, D., DE OLIVEIRA, L. M., JAIME, S. B. M. Sistemas de fechamento. *In: DE OLIVEIRA, L. M., QUEIROZ, G. C. Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade.* Campinas: CETEA/ITAL, 2008. p. 321-343.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for determination of leaks in flexible packaging by bubble emission.** ASTM D3078/02. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test methods for leaks using the mass spectrometer leak detector in the detector probe mode.** ASTM E499/95 (Reapproved 2017). West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard practice for leaks using Bubble Emission Techniques.** ASTM E515/11. West Conshohocken: ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for detecting seal leaks in porous medical packaging by dye penetration.** ASTM F1929/15. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test methods for pressure decay leak test for flexible packages with and without restraining plates.** ASTM F2095/07 (Reapproved 2013). West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for detecting gross leaks in packaging by internal pressurization (Bubble Test).** ASTM F2096/11: West Conshohocken: ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for nondestructive detection of leaks in packages by vacuum decay method.** ASTM F2338/09 (Reapproved 2013). West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for measuring package and seal integrity using helium as the tracer gas.** ASTM F2391/05 (Reapproved 2016). West Conshohocken: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. **Standard test method for detecting leaks in nonporous packaging or flexible barrier materials by dye penetration.** ASTM F3039/15. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AXELSON, L., CAVLIN, S., NORDSTROM, J. Aseptic integrity and microhole determination of package by electrolytic conductance measurement. **Packaging Technology and Science**, v. 3, n.3, p. 141-162, 1990.

CRIVELLO, N. ASTM F 3039 Dye Penetration Summary and Review. **WESTPAK, INC**, ago. 2014. Disponível em: <[www.westpak.com](http://www.westpak.com)>. Acesso em: 02 mar. 2018.

COSTELLO, S., DESMULLIEZ, M. P. Y., MCCRACKEN S. Review of test methods used for the measurement of hermeticity in packages containing small cavities. **Packaging and Manufacturing Technology**, v. 2, n.3, p. 430-438, 2012.

DUDLICEK, S. T. Aseptic Acceptance. **Packaging technology**, out. 2005, p. 52-56. Disponível em: <[www.dairyfield.com](http://www.dairyfield.com)>. Acesso em: 17 mar. 2018.

HELLMEISTER, F. B. Detecção de vazamento em embalagens. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagem**, Campinas, v.13, n. 3, p. 1-5, jul. /ago. /set. 2001. ISSN 0104-3781.

HSU, C., CHANG, K. Evaluation of the integrity of aseptic packages containing various filling products. **International Journal of Food Science and Technology**, v 41, p. 1061-1066, 2006.

HSU, C., CHANG, K. Development of a novel method for detecting the integrity of aseptic paperboard laminate packages containing aluminum foil. **Food Control**, v. 18, p. 102-107, 2007.

KOSSINNA, J., MEYER, A. Helium leak testing of packages for oral drug products. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, p. 297-303, 2010.

LINDELL, C. Aseptic packaging evolves, gains popularity. **Food Engineering**, set. 2017, p. 97-106. Disponível em: <www.foodengineeringmag.com>. Acessado em: 17 mar. 2018.

MAUER, L. Aseptic Filling. West Lafayette: **Elsevier Science Ltd**, 2003, p. 4316-4322.

MOGHIMI, N., KIM, S., PARK, S. Assessing of flexible packaging. Integrity: Using the Aerosolization Bacteria. **Packaging Technology and Science**, v. 29, p. 135-143, 2016.

MOGHIMI, N., PARK, S. Leakage assessment of flexible pouches using dye penetration test with correlation to modeled bacterial aerosol challenge test. **Food Science Biotechnology**, v. 26, n.4, p. 947-953, 2017.

MOGHIMI, N., SAGI, H., PARK, S. Leakage analysis of flexible packaging: Establishment of a correlation between mass extraction leakage test and microbial ingress. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 225-231, 2018.

PASCALL, M. A. Evaluation of a laboratory-scale pressure differential (Force/decay) system for non-destructive leak detection of flexible and semi-rigid packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 15, p. 197-208, 2002.

SIVARAMAKRISHNA, V., MEHTA, A., SCHRAMM, G., PASCALL, M. A. Leak detection in polyethylene terephthalate bottles filled with water and pulped and unpulped orange juice using a vacuum decay system. **Journal of Food Protection**, v. 70, n.10, p. 2365-2372, 2007b.

SIVARAMAKRISHNA, V., RASPANTE, F., PALANIAPPAN, S., PASCALL, M. A. PET bottles seal quality testing using an on-line pressure differential detector. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 645-654, 2007a.

TM ELECTRONICS, INC., 2008. Leak, Flow and Package Testing 101, 2008. Disponível em: < [www.tmelectronics.com](http://www.tmelectronics.com)>. Acesso em: 16 outubro de 2017.

FDA, 2020. BAM Chapter 22C: Examination of Flexible and Semirigid Food Containers for Integrity, 2020. Disponível em:< [www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/bam-chapter-22c-examination-flexible-and-semirigid-food-containers-integrity](http://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/bam-chapter-22c-examination-flexible-and-semirigid-food-containers-integrity)>. Acesso em: 15 agosto de 2020.

## 8. APÊNDICE

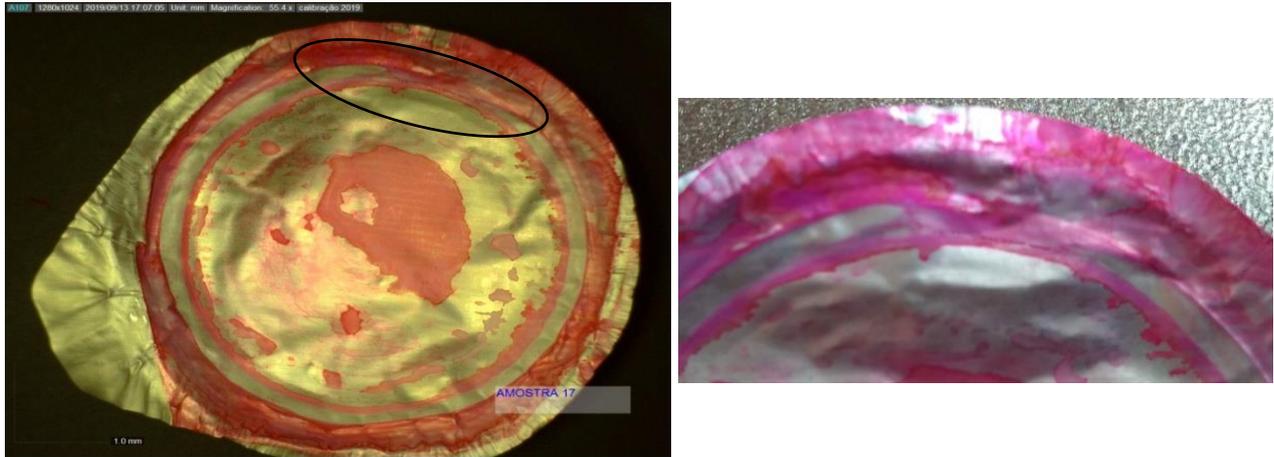


Figura I: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 17.



Figura II: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 69.

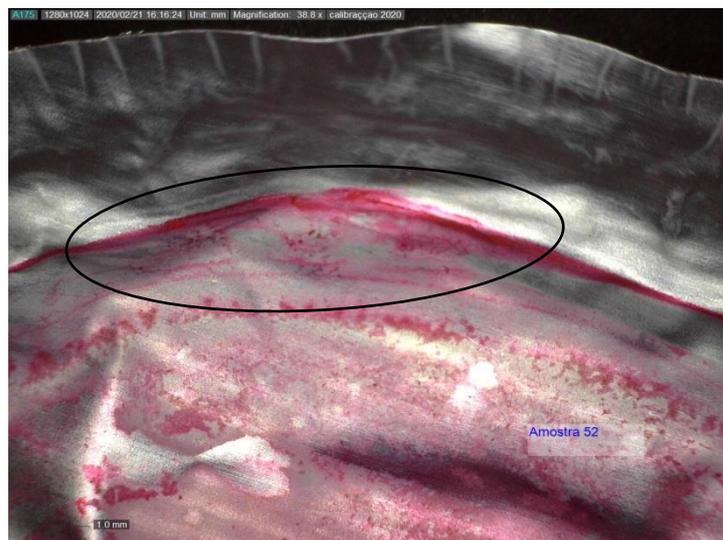


Figura III: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 52.



Figura IV: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 68.

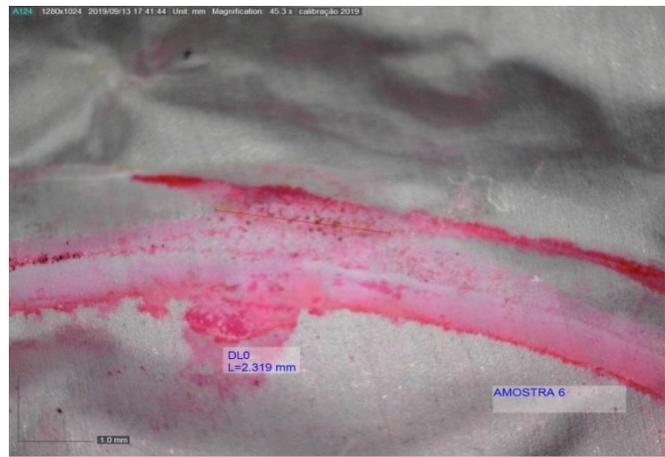


Figura V: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 06.

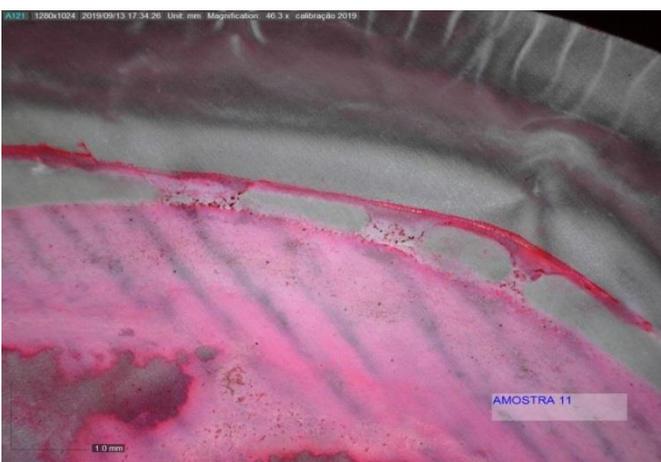


Figura VI: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 11.

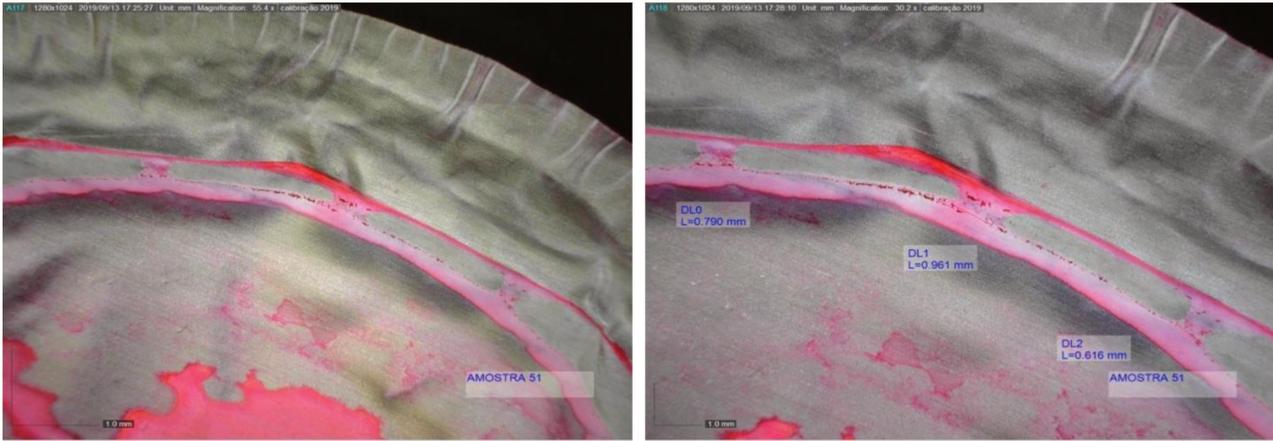


Figura VII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 51.

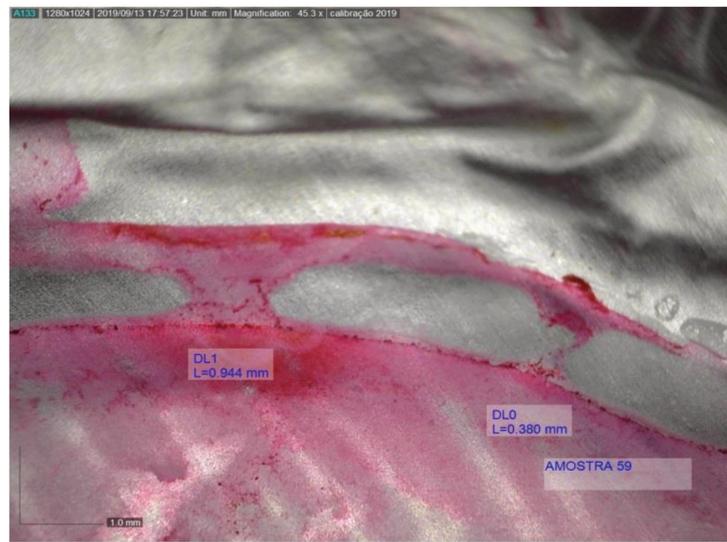


Figura VIII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 59.



Figura IX: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 139.



Figura X: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 133.

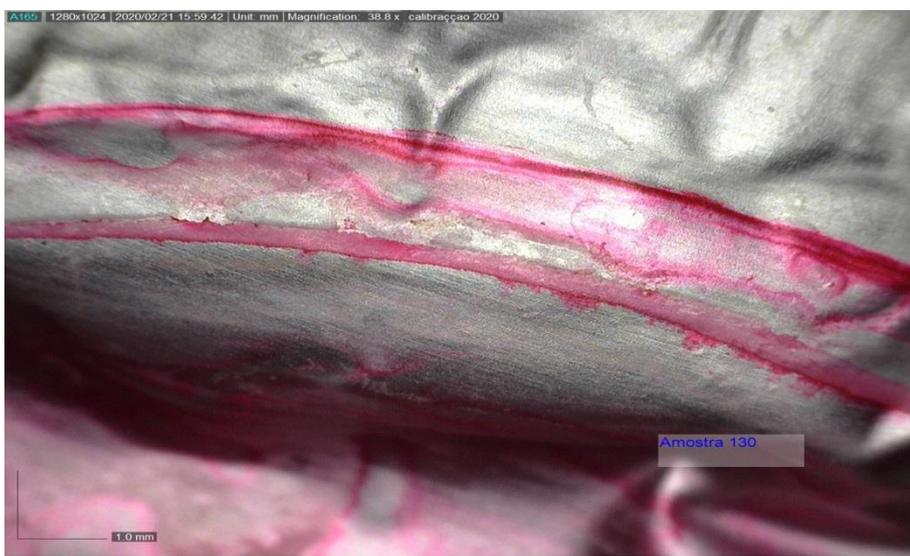


Figura XI: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 130.

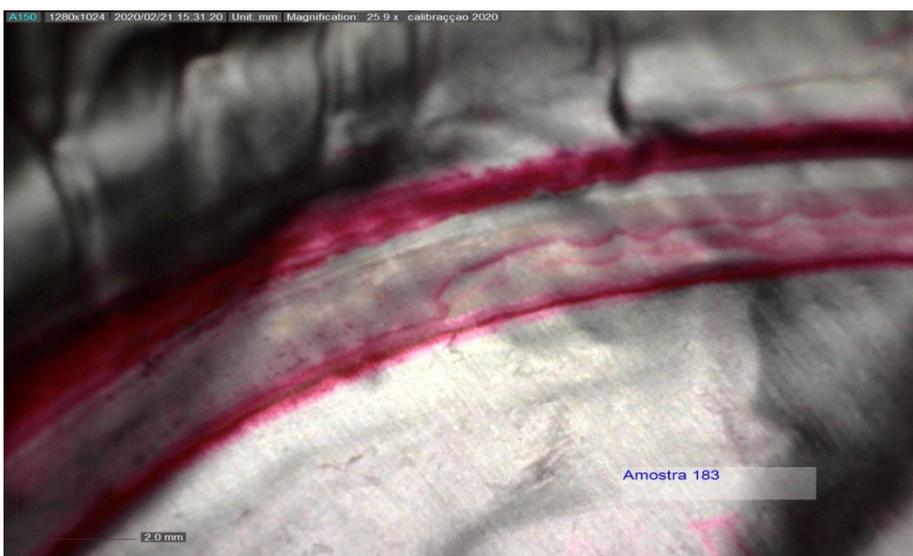


Figura XII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 183.

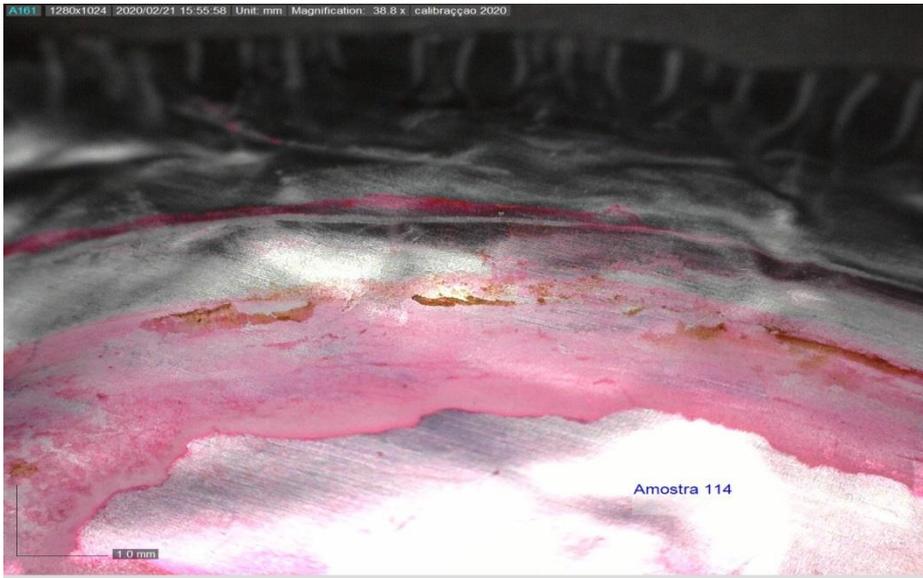


Figura XIII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 114.

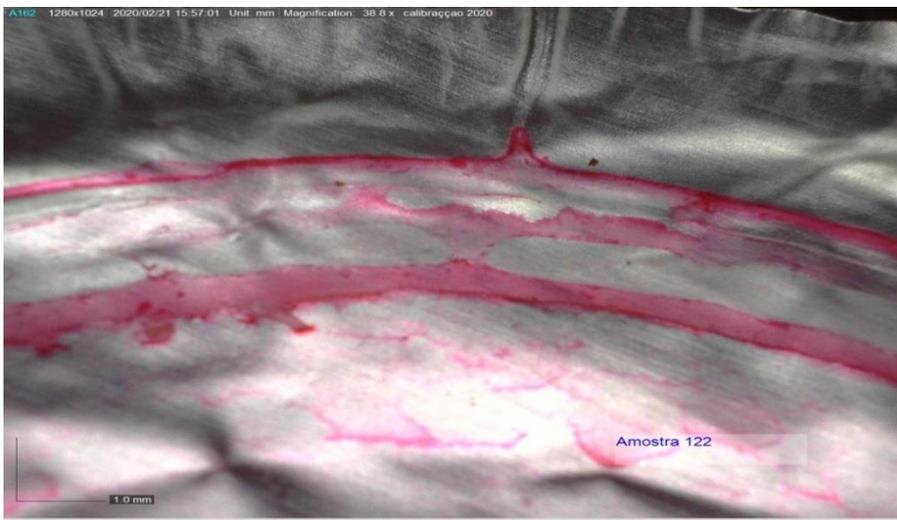


Figura XIV: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 122.



Figura XV: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 154.

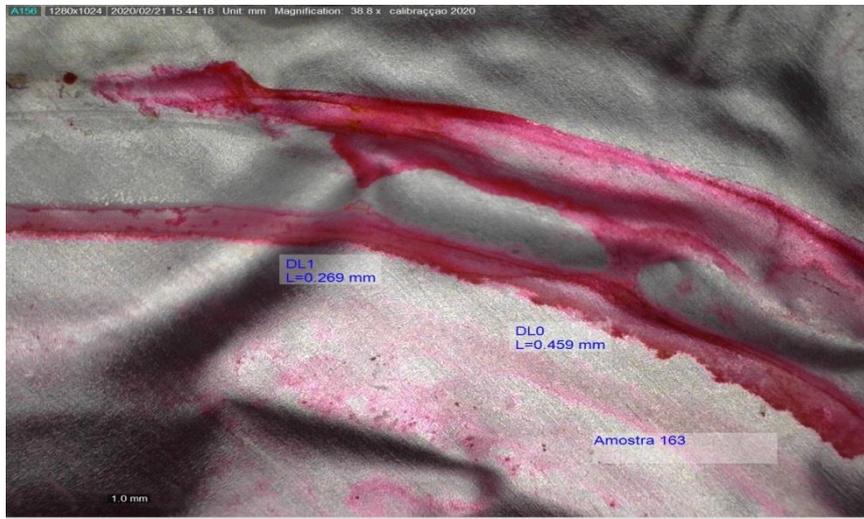


Figura XVI: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 163.

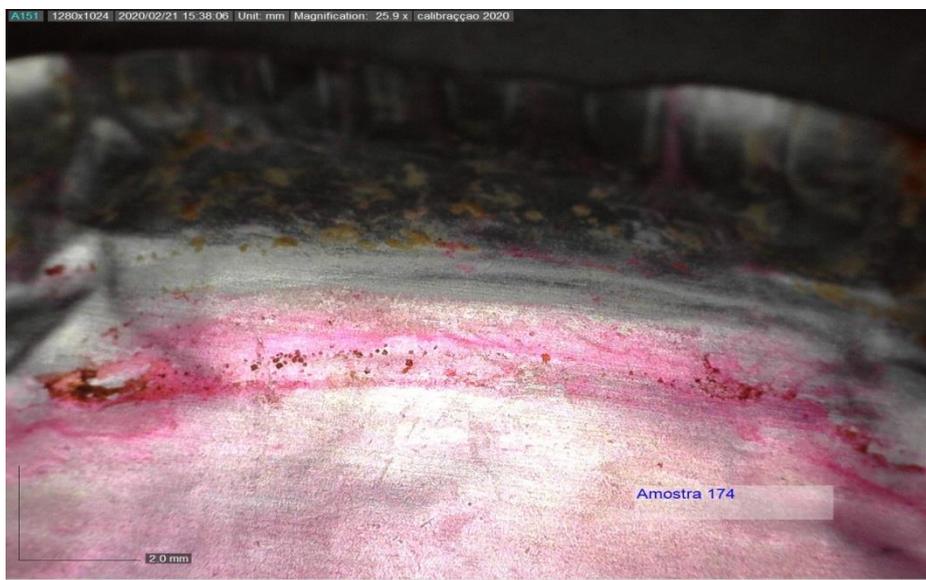


Figura XVII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 174.



Figura XVIII: Resultado do teste de corante da AMOSTRA 191.