



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE FECHAMENTO PARA
EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) NA
RETENÇÃO DE CO₂

Heliane Betune Bastos

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Carlos A. R. Anjos

Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

B297a Bastos, Heliane Betune
Avaliação de sistemas de fechamento para embalagens de polietileno tereftalato (PET) na retenção de CO₂ / Heliane Betune Bastos. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Garrafas PET. 2. Bebidas carbonatadas. 3. Retenção.
4. Dióxido de carbono. 5. Vida de prateleira. I. Anjos, Carlos Alberto Rodrigues. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Closure systems for PET (Polyethylene Terephthalate) bottles and and the effect on CO₂ retention

Palavras-chave em inglês (Keywords): PET bottles, Carbonated beverages, Retention, Carbon dioxide, Shelf life

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Carlos Alberto Rodrigues Anjos

José de Assis Fonseca Faria

Marcelo Cristianini

Antonio Carlos Dantas Cabral

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

Orientador

Prof. Dr José de Assis Fonseca Faria

Membro

Prof. Dr Marcelo Cristianini

Membro

Prof. Dr Antônio Carlos Dantas Cabral

Membro

Campinas, Março de 2006

AGRADECIMENTOS

Ao meu maior amigo e querido marido Eduardo Bastos pelo apoio e ajuda na montagem e execução dos experimentos, sem você este trabalho não poderia ser realizado.

Ao professor, orientador e amigo Carlos Anjos pela transmissão de conhecimentos e por tornar possível meu crescimento profissional e pessoal.

À Alice pela constante ajuda e apoio na condução dos experimentos.

Aos professores Marcelo Cristianini, Nilo, Lireny Gonçalves e Pedro Felício pela amizade e exemplo de vida. Ao professor e amigo Lincoln Neves meus sinceros agradecimentos pelo empréstimo e manutenção da câmara fria do DEA sem o qual este trabalho não seria completo.

Aos queridos amigos peruanos Miluska e Richard, à querida amiga Jujuba, às amigas Patrícia Akemi, Patrícia Trevizan, Cristiane Ambiel, pela ajuda, apoio e amizade.

Aos meus adoráveis pais Antonio e Vanda Betune e queridas irmãs Helen e Annie e suas respectivas famílias pelo amor e dedicação incondicionais.

Às empresas Crown & Cork e Bahia PET pela concessão de amostras de garrafas e tampas.

À Capes pelo período concedido de bolsa (1 ano e 10 meses).

Aos meus amigos: Camila Caruso, Tatiana Gomes, Camilo Pereira, Tatiana Jazedje, Rogério Costa da Silva e André Luis pelo constante apoio e suporte.

Finalmente à Deus, razão de toda existência.

Para minha grande família: pais, irmãos e amigos.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a retenção de CO₂ em água potável carbonatada acondicionada em garrafas de PET, utilizando sistemas de fechamento diferenciados em três condições de estocagem, 5, 25 e 35°C.

Foram avaliados três sistemas comerciais convencionais, um apresentando barreira aos gases, e um último desenvolvido para o trabalho, consistindo em um sistema híbrido de vedação elaborado com materiais plásticos e metálicos. Utilizou-se nos experimentos garrafas de 600 mL, em pré-formas de 23, 25 e 28g.

A concentração de CO₂ na água foi medida semanalmente através da leitura da pressão do espaço livre das embalagens durante o período de 3 meses.

Os resultados mostraram que a retenção do CO₂, em todos os sistemas testados, está diretamente relacionada à temperatura de estocagem. Na temperatura de 35°C, os sistemas se diferenciaram para garrafas de maior massa (25g e 28g). Na temperatura de 25°C, observou-se ganhos significativos de retenção quando se utilizou sistemas de fechamento considerados barreira. Já na temperatura de 5°C foram testados apenas os sistemas comerciais que não apresentaram, no período estudado, variações significativas da retenção de CO₂.

SUMMARY

This study had the aim to evaluate CO₂ retention in PET bottles filled with carbonated and drinkable water using different closure systems studied in 3 different storage conditions, 5, 25 and 35°C.

It was evaluated 4 commercial closure systems: 3 of conventional type and one with O₂ and CO₂ gas barrier; and also it was developed a 5th kind for this experience: a hybrid closure system composed by plastic and metallic materials. All 5 types of closures were tested in 23g, 25g and 28g PET bottles of 600mL.

The CO₂ concentration in the carbonated water was weekly measured through the packaging free space pressure during 3 months.

The results indicate that retention of CO₂, in all closure systems tested, was straightly related with storage temperature. At 35°C for 25g and 28g bottle systems were observed significant different values. At 25°C storage condition, significant difference of gas retention was observed where a barrier closure was tested. At refrigerated temperature (5°C) only commercial closures were tested and all of them did not show – in the studied period – significant variation of CO₂ retention.

SUMÁRIO

RESUMO	6
SUMMARY	7
SUMÁRIO	8
INDICE DE FIGURAS.....	11
INDICE DE TABELAS	13
INDICE DE ANEXOS.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. SETOR DE EMBALAGENS.....	17
2.2. EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS LÍQUIDOS	18
2.3. EMBALAGENS PARA BEBIDAS CARBONATADAS.....	19
2.4. MERCADO DE EMBALAGENS PARA BEBIDAS CARBONATADAS	20
2.5. MERCADO DE BEBIDAS CARBONATADAS	21
2.6. O POLIETILENO TEREFTALATO (PET)	22
2.6.1. PROPRIEDADES DO PET	24
2.6.2. A EMBALAGEM DE PET	24
2.6.3. GARRAFAS DE ALTA BAREIRA AOS GASES	27
2.6.3.1. POLÍMEROS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA.....	28
2.6.3.2. INOVAÇÕES E MELHORIAS NA RESINA E NA TECNOLOGIA DA GARRAFA.....	29
2.6.3.3. PROCESSO DE CO-INJEÇÃO	30
2.6.3.4. COATINGS E PLASMAS.....	30
2.7. SISTEMAS DE FECHAMENTO DE GARRAFAS PARA BEBIDAS CARBONATADAS ...	31
2.7.1. RETENÇÃO DA PRESSÃO E SEGURANÇA	31
2.7.2. OS SISTEMAS DE FECHAMENTO	32
2.7.2.1. TIPOS DE TAMPAS.....	34
2.7.2.1.1. Coroa (<i>Crown</i>).....	34
2.7.2.1.2. <i>ROLL ON</i> DE ALUMÍNIO	34
2.7.2.1.3. <i>ROLL ON</i> DE PLÁSTICO.....	35
2.7.2.1.4. TAMPAS PLÁSTICAS DE ALTA BARREIRA.....	36
2.8. BEBIDAS CARBONATADAS.....	37
2.8.1. ÁGUA	38
2.8.2. DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	39

2.8.3.	CARBONATAÇÃO	40
2.9.	DIFUSÃO DO CO ₂	42
2.9.1.	EFEITO DA TEMPERATURA	45
3.	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1.	MATERIAL	47
3.1.1.	TAMPAS PLÁSTICAS	47
3.1.2.	GARRAFAS DE PET	47
3.1.3.	EQUIPAMENTOS	48
3.1.4.	REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS	48
3.2.	MÉTODOS	49
3.2.1.	CARBONATAÇÃO QUÍMICA	49
3.2.2.	DETERMINAÇÃO DA PERDA DE CO ₂	50
3.2.3.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS	52
3.2.3.1.	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA	52
3.2.3.2.	DETERMINAÇÃO DO PESO DAS TAMPAS E GARRAFAS	53
3.2.3.3.	DETERMINAÇÃO DA ALTURA DAS TAMPAS	53
3.2.4.	MONTAGEM DO EXPERIMENTO	53
3.2.4.1.	ÁGUA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS	55
3.2.4.2.	TORQUE DE FECHAMENTO	55
3.2.4.3.	MONITORAÇÃO DA TEMPERATURA DE ESTOCAGEM	55
3.2.4.3.1.	CONDIÇÃO DE LABORATÓRIO	55
3.2.4.3.2.	CONDIÇÃO DE ESTUFA	56
3.2.4.3.3.	CONDIÇÃO DE REFRIGERAÇÃO	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1.	RESULTADOS	57
4.1.1.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS	57
4.1.1.1.	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DAS GARRAFAS DE PET	57
4.1.1.2.	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DAS TAMPAS	58
4.1.1.3.	DETERMINAÇÃO DO PESO NOMINAL DAS TAMPAS E GARRAFAS	61
4.1.1.4.	DETERMINAÇÃO DA ALTURA DAS TAMPAS	61
4.1.2.	MONITORAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE ESTOCAGEM	62
4.1.2.1.	CONDIÇÃO DE LABORATÓRIO	62
4.1.2.2.	CONDIÇÃO DE ESTUFA	63
4.1.3.	DETERMINAÇÃO DA PERDA DE CO ₂	63
4.1.3.1.	CONDIÇÃO DE 35°C	63
4.1.3.1.1.	Garrafas de 23 g	63

4.1.3.1.2.	Garrafas de 25g	65
4.1.3.1.3.	Garrafa de 28g	67
4.1.3.2.	CONDIÇÃO DE 25°C.....	69
4.1.3.2.1.	Garrafas de 23 g	69
4.1.3.2.2.	Garrafas de 25g	71
4.1.3.2.3.	Garrafas de 28g	72
4.1.3.3.	CONDIÇÃO DE 5°C.....	74
4.1.3.3.1.	Garrafas de 23g	74
4.1.3.3.2.	Garrafas de 25g	75
4.1.3.3.3.	Garrafas de 28g	77
4.2.	CONCLUSÕES	79
4.2.1.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E COMENTÁRIOS	81
4.2.2.	PROPOSTA DE NOVOS TRABALHOS	84
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
5.1.	REFERÊNCIAS DA INTERNET	92

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Venda de refrigerantes no Brasil – Variação do movimento anual desde 1986.	21
Figura 2: Reações de polimerização do PET	23
Figura 3: Ilustração dos canais de alívio de pressão em tampa plástica.	33
Figura 4: Reagentes acondicionados em papel cristal.	50
Figura 5: Ilustração do equipamento Zahn Nagel para medição da pressão interna das embalagens	51
Figura 6: Indicações das regiões para a determinação da espessura nas garrafas de PET.	53
Figura 7: Ilustração das etapas de carbonatação química da água.	54
Figura 8 : Garrafas de PET de 600mL utilizadas no experimento: 23g, 25g e 28g.	57
Figura 9- Tampa Polyguard	59
Figura 10 - Tampa de PP comercial para bebidas não gaseificadas.....	59
Figura 11- Tampa de PP comercial para bebidas carbonatadas.....	59
Figura 12 - Tampa de PEAD comercial para bebidas carbonatadas sem vedante.	60
Figura 13 Tampa de PP comercial para bebidas carbonatadas com adaptação de um disco de material barreira ao CO ₂	60
Figura 15 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 35°C por 12 semanas.....	64
Figura 16 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 35°C por 12 semanas.....	66
Figura 17 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 35°C por 12 semanas.....	68
Figura 18 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 25°C por 12 semanas.....	70
Figura 19 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 25°C por 12 semanas.....	71
Figura 20 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 25°C por 12 semanas.....	73
Figura 21 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 5°C por 10 semanas.....	75

Figura 22 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 5°C por 10 semanas.....	76
Figura 23 – Variação do volume de CO ₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 5°C após 10 semanas.	78

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das resinas de PET comercial.....	24
Tabela 2 – Composição de bebidas carbonatadas.....	38
Tabela 3: Padrões laboratoriais para água utilizada na preparação de bebidas à base de suco de frutas.....	38
Tabela 4 – Amostras elaboradas para o experimento.....	55
Tabela 5 - Distribuição da espessura nas garrafas de PET utilizadas no experimento.....	57
Tabela 6 – Espessura da parte interna das tampas utilizadas no experimento.....	58
Tabela 7 – Pesos das tampas e garrafas utilizadas no experimento.....	61
Tabela 8 – Altura média das tampas utilizadas no experimento.....	61
Tabela 9 - Média das temperaturas das estufas registradas durante o experimento.	63
Tabela 10 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 35°C / 12 semanas.....	64
Tabela 11– Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 35°C / 12 semanas.....	67
Tabela 12 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 28g estocadas a 35°C /12 semanas.....	68
Tabela 13 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 25°C / 12 semanas.....	71
Tabela 14 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 25°C / 12 semanas.....	72
Tabela 16 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 5°C / 10 semanas.....	74
Tabela 17 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 5°C /10 semanas.....	76
Tabela 18 – Variação percentual do volume de CO ₂ nas garrafas de PET de 28g estocadas a 5°C / 10 semanas.....	77

INDICE DE ANEXOS

ANEXO I – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	94
ANEXO II – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	96
ANEXO III – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	98
ANEXO IV – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	100
ANEXO V – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	102
ANEXO VI – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.....	104
ANEXO VII – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas	106
ANEXO VIII – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas.	109
ANEXO IX – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas	112
ANEXO X - DESENHO TÉCNICO GARRAFA PET 0,6L ANEL DE 33 mm	115
ANEXO XI – Tabela de volumes de gás carbônico dissolvidos por volume de água: relação pressão versus temperatura	116

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as indústrias de embalagens para bebidas carbonatadas têm utilizado diversas tecnologias para aumentar as propriedades de barreira aos gases a fim de conferir maior estabilidade às bebidas carbonatadas, como refrigerantes, cervejas e águas minerais.

Entre estas tecnologias estão: a utilização de polímeros modificados para promover propriedades de barreira aos gases; a utilização de materiais não plásticos para a elaboração de camadas barreira entre as camadas do polímero; aplicações de revestimentos internos e externos, utilizando a tecnologia de plasma, empregando carbono amorfo ou silicatos.

Paralelamente, desenvolvimentos em sistemas de fechamento têm como alvo melhorar a capacidade de vedação, barreira e segurança. Estes avanços englobam a produção de tampas barreira aos gases com absorvedores de O₂, sistemas híbridos compostos por plásticos e metais, sistemas resistentes a grandes intervalos de variação térmica apresentados ao mercado em 2003, e a contínua inovação em vedantes e em desenhos das tampas, com a finalidade de otimizar a vedação das embalagens.

Na década atual, os esforços das empresas estão centrados na segurança, conveniência em abrir e fechar e nas características de barreira oferecidas pelos sistemas de fechamento.

Com o surgimento das embalagens de PET (polietileno tereftalato) e também para acompanhar essa modernidade, as tampas de alumínio deixaram o mercado para as tampas plásticas, fabricadas com materiais com baixa barreira aos gases, o que contribuiu no conjunto tampa e embalagem para menor retenção à passagem de gases.

Sabe-se também que a retenção de gás em bebidas carbonatadas, principalmente aquelas com alto teor de CO₂, está relacionada ao volume e desenho

da embalagem, e que para volumes menores o sistema de fechamento assume papel fundamental.

O mercado mundial e o brasileiro vêm desenvolvendo tampas diferenciadas em desenho, características de lacres, segmentos de roscas, exclusão de vedante interno, resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) em diferentes índices de fluidez e em Polipropileno (PP), através dos processos de moldagem por pressão e mais comumente pelo processo de injeção. Essas características associadas podem exercer influências na retenção ou difusão de gases através dos materiais das tampas e pela interface tampa-boca.

Aliado a esses aspectos, destaca-se a força de fechamento aplicada após o envase do produto nos engarrafadores, que poderá influenciar na vedação e na estabilidade dimensional da tampa entre a fábrica e o consumo, podendo afetar a retenção de gás e, conseqüentemente, a estabilidade dos produtos acondicionados.

Em países de clima tropical ou quente, as condições de estocagem exercem fundamental influência na estabilidade de produtos, principalmente nos acondicionados em embalagens plásticas. Do ponto de vista de proteção, as tampas metálicas (folha-de-flandres ou alumínio) são as melhores, em seguida aquelas combinadas (plástico e metal) e depois as de plástico laminadas com material de barreira, copolímeros e “blendas” poliméricas, seguidas finalmente pelas de material plástico simples da família das poliolefinas, ou seja, as de PP, PEAD e suas respectivas “blendas”. Para cada aplicação existe um grau específico de resina, baseado nas características físicas e físico-químicas adequadas ao uso final.

O presente trabalho teve por objetivo simular as condições encontradas por sistemas de embalagens para bebidas carbonatadas em três tipos de garrafas de PET com cinco diferentes configurações de tampas, quando armazenadas em condições de temperatura diferenciadas, avaliar e comparar o perfil da difusão do CO₂ em cada sistema construído para esta determinação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SETOR DE EMBALAGENS

O setor de embalagem pode ser definido como um negócio global, complexo, dinâmico, científico, artístico e controvertido. As embalagens – de qualquer espécie – são imprescindíveis na comercialização de produtos, pois permitem a sua distribuição, fornecem informações sobre o produto e empresa, estimulam e facilitam as compras via comunicação persuasiva e identificação de marcas, possibilitam diversificação, são apoio de propagandas, viabilizam promoções de vendas e agregam valor aos produtos. Somado a isso, movimenta no mundo, cerca de US\$ 500 bilhões e, no Brasil, aproximadamente US\$ 10 bilhões (www.spdesign.sp.gov.br).

Segundo o Datamark – empresa que no Brasil se dedica à pesquisa sobre demanda de materiais para embalagem – o número de fabricantes de embalagens é de aproximadamente 2000, sendo que 200 são empresas de médio e grande porte.

A indústria brasileira de embalagens está estimada em 5,5 milhões de toneladas em 1998, dos quais 61% foram para alimentos. Devido à desvalorização do Real em 1999, o mercado de embalagens no Brasil, apesar de ter crescido 10% em volume, caiu em valor para US\$ 6,8 bilhões, o que evidentemente influencia o valor projetado para 2005. Ainda assim, o setor deve crescer em torno de 35% em volume até o ano de 2005, alcançando 7,4 milhões de toneladas ou US\$ 8,7 bilhões na cotação de 1999 (Pack Trends Brasil, 2005).

Avalia-se que a grande contribuição virá do segmento de bebidas: o PET e o alumínio, para bebidas em geral.

O PET vem revolucionando o mercado nos últimos cinco anos. Apresenta pontos favoráveis como a redução de custos do conteúdo para volumes maiores de 2 L, praticidade e leveza. A embalagem PET encontra-se consolidada no mercado de refrigerantes e seus fabricantes têm buscado novos espaços para expandir sua

aplicação nos segmentos de óleo comestível, cosméticos, produtos de higiene pessoal, isotônicos e outros (www.spdesign.sp.gov.br).

A embalagem PET começou a ser utilizada pelas grandes empresas de refrigerantes no Brasil no início da década de 90, conforme relatam SANTOS E AZEVEDO (1996). Segundo os autores, as vantagens mais evidentes provenientes desta utilização residiram na simplificação do sistema de logística, pois a não necessidade de devolução das embalagens para a recompra do produto eliminou a necessidade de manutenção de um grande estoque de embalagens, beneficiando todos os elos da cadeia produtiva. O resultado imediato foi a retração dos custos de transporte e de estocagem, aumentando as vantagens em se operar neste setor.

2.2. EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS LÍQUIDOS

No início dos anos 90 houve uma transição para o uso de novos materiais para envase de alimentos líquidos. Garrafas de PEAD, as primeiras a serem utilizadas para leite, hoje são empregadas para sucos e bebidas à base de frutas não gaseificadas. O sucesso inicial do PET neste mesmo período foi inicialmente como embalagem para águas minerais e para bebidas carbonatadas. (SCHERB, 2000).

A importância da embalagem em um novo produto foi objeto de estudo conduzido pela empresa *Beverage Brands*, no qual os consumidores responderam, primeiramente ao apelo da embalagem e depois ao impacto do sabor da bebida. Desta forma, o apelo nos pontos de vendas têm se tornado progressivamente parte da indústria de alimentos, e nesta tem se consolidado que o desenho da embalagem – suas formas e cores - é o alavancador e encorajador da compra seguido então pelo sabor e qualidade da bebida numa segunda compra (CLUTTON, 1996).

A propriedade de barreira do PET aos gases é superior à da maioria dos outros plásticos usados para bebidas. Contudo, algumas bebidas mais sensíveis à troca de gases irão requerer uma melhor barreira aos gases (principalmente O₂ e CO₂) para atingir um nível de qualidade em um determinado tempo, ou em outras palavras, atingir sua vida útil ou estabilidade. No caso específico de bebidas

carbonatadas, as propriedades da garrafa PET, bem como de seu sistema de fechamento, deverão ser potencializadas com o objetivo de reduzir a entrada de O₂ através da garrafa e do sistema de fechamento e/ou impedir ou retardar que o conteúdo de CO₂ decresça com o tempo (SCHERB, 2000).

2.3. EMBALAGENS PARA BEBIDAS CARBONATADAS

As garrafas de vidro foram originalmente o tipo exclusivo de embalagem usado para estas bebidas, e somente nos últimos setenta anos surgiram latas metálicas e garrafas plásticas para comporem o vasto mercado de embalagens para bebidas que existe atualmente.

As embalagens tradicionais para bebidas carbonatadas nos E.U.A., com um mercado de 22 bilhões de dólares em 1991, foram as garrafas de vidro e as latas metálicas. No final da década de 70 surgiram as garrafas PET responsáveis em 1991 por 40% do total do mercado para embalagens para este produto.

Ainda em 1991, mais de oito bilhões destas garrafas foram comercializadas, e neste mesmo período já existiam previsões de que essas vendas iriam duplicar quando o uso destas embalagens fosse mais extensivamente aplicado para volumes menores, bem como em embalagens para bebidas alcoólicas (JEKINS, HARRINGTON, 1991).

O uso das resinas de PET em garrafas, frascos e potes continua crescendo em ritmo acelerado. Depois de uma queda nos anos de 1997 e 1998 a demanda da resina de PET nos EUA e Canadá têm crescido de 7 a 9 % ao ano, aproximadamente. Projeções indicaram que em 2003 poderiam atingir um crescimento anual de 11%, de acordo com a Associação de Negócios e Desenvolvimento. (Packaging Digest, Fev 2002).

Paralelamente, um estudo realizado pelo grupo Freeddonia, instituto americano de pesquisa de mercado de embalagens, aponta que a produção de tampas aumentará aproximadamente 3% ao ano até 2005, alcançando 157 bilhões de unidades neste último ano. Ainda segundo este estudo, as tampas plásticas –

maioria obtida pelo processo de injeção e moldagem – serão o segmento que apresentará o crescimento mais rápido, graças ao crescimento do setor de garrafas e frascos plásticos (Packaging Digest, Nov.1999).

Segundo ANSELL (2001), a migração do mercado para as embalagens plásticas ocorre porque as empresas possuem nestas maiores expectativas de desenvolvimentos e soluções em embalagens para um futuro próximo. O objetivo destas é adicionar valor aos produtos e proporcionar comodidade ao consumidor e ao mesmo tempo garantir redução de custos.

2.4. MERCADO DE EMBALAGENS PARA BEBIDAS CARBONATADAS

Análises de mercado recentes indicam que o mercado de bebidas movimenta mais de 15% de todo o mercado mundial de embalagens. Em 2000, o setor de bebidas alcançou US\$ 45,4 bilhões do mercado global de embalagens, perto de US\$ 1 para cada US\$ 7 gastos neste setor.

Estimativas mais otimistas indicam que o gasto mundial em embalagens para bebidas não alcoólicas foi de US\$ 23 bilhões, representando mais da metade do total gasto em embalagens para bebidas e 8% do total gasto em embalagem (Packaging-technology, 2002).

Apesar do crescimento no uso do PET em outros segmentos, o refrigerante ainda é o principal mercado dessa resina. A AMCOR, empresa líder na produção de embalagens PET na América Latina, que ocupa o segundo e o terceiro lugares no mercado brasileiro com 16% de participação, tem 90% da sua produção no mercado de bebidas. Segundo dados da Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET (ABIPET), o mercado de refrigerantes absorve 80% da demanda nacional da resina plástica de PET (Panorama Brasil, 2003).

Em 2002, foram produzidas no Brasil cerca de 54,4 bilhões de unidades entre tampas plásticas e metálicas. Este volume é aproximadamente 18% superior ao

fabricado em 2001. Nos últimos 5 anos a produção de tampas aumentou 26%, enquanto o PIB cresceu 14,3% entre 1997 e 2002.

Estima-se que somente as tampas plásticas movimentam US\$ 170 milhões/ano, sendo US\$ 80 milhões para alimentos (Panorama Brasil, 2003).

2.5. MERCADO DE BEBIDAS CARBONATADAS

O consumo anual per capita de bebidas carbonatadas nos EUA em 1991 foi de 163 litros de acordo com o seu Departamento de Agricultura, o que representou 46,2 bilhões de litros, o maior consumo entre todas as demais categorias de bebidas bem acima do consumo per capita de leite (HOTCHKISS, 1998). Em 1999 o consumo de refrigerantes neste mesmo país atingiu 57,7 bilhões de litros.

Já o mercado brasileiro de refrigerantes é o quarto maior do mundo, com uma produção superior a 11 bilhões de litros/ano. À frente encontram-se apenas EUA, México e Alemanha (VALOR SETORIAL, 2002).

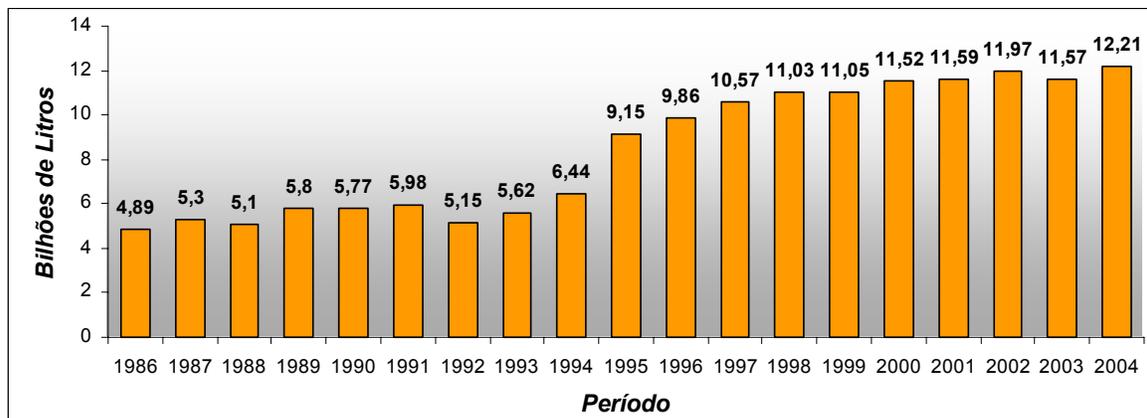


Figura 1 - Venda de refrigerantes no Brasil – Variação do movimento anual desde 1986.

(Fonte Abir – Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes).

Do começo da década de 90 até o início da atual o consumo de refrigerantes duplicou no Brasil. Foram consumidos 11,5 bilhões de litros em 2001 ante 5,7 bilhões de litros em 1990, conforme observa OLIVEIRA (2003).

A AmBev, maior empresa brasileira de bebidas e a quinta maior do mundo, obteve (base 2001) um volume de vendas de cerca de 1,85 bilhões de litros de

refrigerantes e 6,23 bilhões de litros de cerveja, totalizando 8,08 bilhões de litros (www.ambev.com.br, Dez.2003).

De acordo com os dados da ABIR, as vendas de refrigerantes no Brasil no ano de 2003 foi de 11,5 bilhões de litros, o que representa em valores R\$ 12,3 bilhões. Já em 2004, esse número cresceu para 12,2 bilhões de litros, o que representa R\$ 14,2 bilhões em vendas, com carga tributária de aproximadamente 40%. (www.abir.org.br).

2.6. O POLIETILENO TEREFALATO (PET)

O PET é um polímero obtido a partir da esterificação do dimetiltereftalato (DMT) ou do ácido tereftálico (PTA) com o etileno glicol (EG) usando um processo de polimerização na fase líquida seguida de uma polimerização na fase sólida, de acordo com as reações apresentadas na Figura 2:

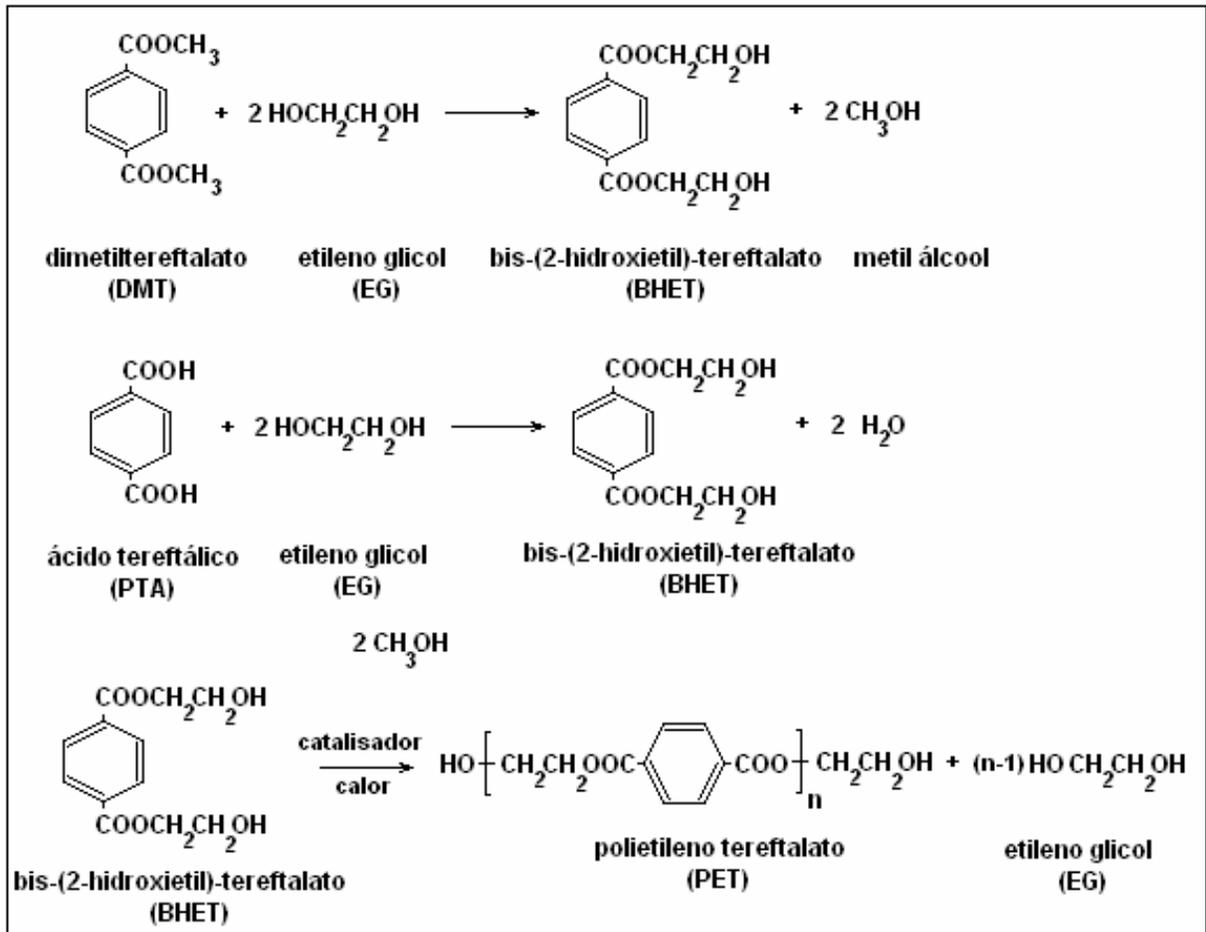


Figura 2: Reações de polimerização do PET

A estrutura cristalizada e a cadeia molecular deste polímero podem ser modificadas pela reação do DMT ou do PTA com mais de um glicol ou mais de um ácido dibásico, formando copolímeros de PET.

A copolimerização permite modificar o arranjo molecular do poliéster a fim de conferir ou adequar determinadas características aos valores desejados, que não estão presentes no homopolímero ou no componente principal.

Os copolímeros de PET possuem ponto de fusão e velocidade de cristalização mais baixos que o homopolímero, facilitando o processamento da resina durante as etapas de injeção e sopro da embalagem (SEMINÁRIOS PET, NOV 1993).

2.6.1. PROPRIEDADES DO PET

As propriedades do PET comercial variam em função da massa molecular, da estrutura molecular, o grau de cristalinidade, da presença de impurezas (dietileno glicol, acetaldeído, oligômeros) e do percentual de co-mônômeros adicionados. A Tabela 1 apresenta as propriedades do PET comercial.

Tabela 1: Propriedades das resinas de PET comercial.

Ponto de fusão, °C	230 – 270
Densidade, g/cm ³	1,37 – 1,40
Viscosidade intrínseca, dL/g	0,7 – 1,0
Acetaldeído residual ppm	1 a 3
Temperatura de transição vítrea, °C	70 - 120
Tempo de cristalização, s	300 - 600
Umidade, % em peso	< 0,4
Cristalinidade, %	> 50
Barreira ao vapor de água	boa
Permeabilidade aos gases	baixa
Transparência e claridade	elevadas
Resistência ao cisalhamento	muito elevada
Resistência ao impacto	excelente
Resistência ao ataque químico	excelente

Fonte: Seminário: Tecnologia e Embalagem de PET: Tendências e inovações, 1993.

O PET é um polímero semicristalino composto de regiões cristalinas e regiões amorfas. Uma grande variedade de microestruturas pode ser desenvolvida no PET através da mudança das condições de cristalização.

O aumento da pressão em processo é um dos métodos efetivos para alterar a estrutura do polímero para adequá-lo para uma determinada aplicação (Polymer, 1999).

2.6.2. A EMBALAGEM DE PET

Os primeiros testes para o desenvolvimento da garrafa plástica começaram na Companhia DuPont®, onde cientistas acreditavam que a resistência necessária e a baixa permeabilidade ao CO₂ poderia ser conferida ao plástico através da

adaptação das mesmas técnicas que apresentaram sucesso para as fibras sintéticas: a orientação.

A orientação é um processo em que o formato de um polímero é estirado em uma ou mais dimensões abaixo do seu ponto de fusão forçando as moléculas da cadeia do polímero, na maioria randomicamente orientadas, a se alinhar. O grau de “alinhamento” atingido depende do polímero em particular e das condições de orientação que foram adotadas. Este processo produz estruturas que são mais resistentes, e em alguns casos, mais transparentes que as estruturas não orientadas com a mesma composição (JENKINS & HARRINGTON, 1991).

Os esforços para produzir garrafas plásticas biaxialmente orientadas começaram em 1950 com a utilização do PEAD e em um segundo momento empregando o PP. Os equipamentos para produzir essas garrafas foram desenvolvidos com sucesso e finalmente surgiram as garrafas biorientadas. Contudo, nenhum dos polímeros testados conseguiu atingir, quando orientados, níveis desejados de força, resistência à deformação causada pela pressão interna do produto (*creep*), e a baixa permeabilidade ao CO₂, propriedades que as garrafas para bebidas carbonatadas deveriam necessariamente apresentar.

Pré-formas de PET constituem estruturas obtidas pelo processo de injeção da resina em um molde, para garrafas de PET este normalmente possui formato de um tubo com paredes espessas. A partir destas unidades podem ser obtidas peças para uso final ou materiais para a elaboração de embalagens obtidas pelo processo de estiramento e sopro, que é o caso das garrafas de PET. Após ajustes nas pré-formas e nas configurações das máquinas que solucionaram as dificuldades em se processar o PET biorientado, surgiram as garrafas PET que foram introduzidas no mercado no final da década de 70. (JENKINS & HARRINGTON, 1991).

O processo de biorientação do PET promove um acréscimo nas propriedades de resistência ao impacto, à fadiga e ao estiramento. A orientação biaxial é obtida com o estiramento da pré-forma até que esta se ajuste nas paredes do molde de sopro. O estiramento produz um alinhamento e ordenação expressiva das cadeias

moleculares melhorando significativamente as propriedades físicas e de barreira aos gases (SEMINÁRIOS PET, 1993).

Segundo MCGONIGLE, LIGGAT *et al* (2001) o estiramento e alongamento – etapas que fazem parte do processo de fabricação de garrafas de PET a partir de pré-formas – de filmes poliméricos conduzem à reorientação e aproximação das cadeias moleculares levando à restrição da mobilidade das cadeias. E uma vez que se assume que a sorção e difusão ocorrem em regiões amorfas, estes processos podem ser drasticamente reduzidos devido à mudanças na distribuição espacial da fase amorfa durante o estiramento.

Uma série de vantagens do PET como material de embalagem foram apontadas por LORUSSO, SCARANO e RUSSO (1985) como: menores riscos de quebra, rompimento ou explosão da garrafa durante a produção, transporte e estocagem; maior capacidade unitária útil de produto em transporte por peso transportado; menor consumo energético; reciclável por diferentes vias, resistência à queda, resistência a altas pressões internas ($P_{CO_2} = 608 - 710$ kPa); dimensões constantes, transparência e brilho e, quase nenhuma influência sensorial para refrigerantes.

Outras vantagens da garrafa PET são sua conveniência principalmente de fácil abertura e possibilidade de refechamento, resistência a estouros e não formação de estilhaços, possibilidade de utilizar diferentes tamanhos e menor ocupação de espaço nas gôndolas, 10% menor que a correspondente em vidro. A primeira empresa a lançar seus produtos no mercado utilizando garrafas PET foi a Pepsi Cola, em 1977, seguida imediatamente pela Coca-Cola, Seven-Up e outras (ROBERTSON, 1987).

Trabalhos como o de Del NOBILI E MENSJETIERI (1989) utilizaram simulação matemática para determinar a espessura otimizada para garrafas de PET em bebidas carbonatadas através do acompanhamento do fenômeno de permeabilidade e difusão do CO₂ pela parede da garrafa.

2.6.3. GARRAFAS DE ALTA BAREIRA AOS GASES

As propriedades de barreira para embalagem de PET, conforme relatado por CARTER (2001), tiveram um ganho de desempenho a partir do ano de 2000, com o aparecimento das tecnologias de revestimentos internos com plasma (*coatings*) e as tecnologias de multicamadas, proporcionando uma maior retenção da carbonatação para refrigerantes e cervejas e menor ingresso de O₂ para esta última, bem como incrementando o desempenho da barreira para sucos de frutas, necessário para garantir a estabilidade das vitaminas e aromas.

A empresa coreana InterBrew foi a primeira a introduzir na Coréia do Sul a garrafa Q-Pack, uma garrafa de PET barreira monocamada para cervejas da marca local OB. A tecnologia, desenvolvida em cooperação da M&G, compreende na utilização de um sistema de absorção de oxigênio e um sistema passivo de barreira ao gás, que prolonga a estabilidade da cerveja e manutenção da qualidade na mesma razão observada – segundo testes realizados pela Inter Brew – para as cervejas envasadas em garrafas de vidro.(www.bdinews.com, 2003).

Nos últimos anos a ciência dos polímeros tornou possível a obtenção de materiais com propriedades de barreira aos gases, com menor peso e menores custos. De acordo com a APME (Associação de Fabricantes de Plásticos da Europa) a redução de peso em embalagens plásticas foi de 28% nos últimos 10 anos (COVELL, 1999).

De acordo com DEAN, (2000), as tecnologias para o aumento de propriedades de barreira desempenham uma função vital para a viabilidade do crescimento do PET no mercado, além disso, estes desenvolvimentos são vistos como uma oportunidade para reduções ainda maiores nos pesos das embalagens.

A maioria dos desenvolvimentos nesta área baseia-se no aumento das propriedades de barreira da garrafa, através da utilização de plásticos modificados e materiais não plásticos para a elaboração de camadas barreira. Alguns destes desenvolvimentos foram descritos por SCHERB (2000), e suas principais tecnologias são apresentadas a seguir.

2.6.3.1. POLÍMEROS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA

O PEN (polietileno naftalato) é um polímero que possui propriedades de barreira aos gases 10 a 15 vezes superior ao PET. Com ele podem ser produzidas garrafas retornáveis, pois são resistentes às condições de lavagem e pasteurização.

A primeira empresa a desenvolver uma resina PEN comercial foi a PLM (*Plastic Beverage Packaging*) da Suécia, que abastece a cervejaria Carlsberg. Em contrapartida, esta resina é estimada em 3 a 4 vezes mais cara que a resina PET. Como a maioria das novas resinas é consideravelmente mais cara que o PET, elas podem ser misturadas. Este procedimento leva a propriedades de barreira melhores a um custo aceitável.

Outros materiais com propriedades de barreira aos gases são as poliamidas cristalinas como o náilon MXD-6, produto da policondensação do ácido adípico e metaxilileno diamina (MXDA) que apresentam boas propriedades de barreira aos gases, superior ao do náilon convencional mesmo em condições de umidade relativamente altas (BROWN, 1992).

Os copolímeros de EVOH (copolímeros de etileno e álcool vinílico) são também uma classe de materiais com excelentes propriedades de barreira aos gases, contudo, apresentam sensibilidade à umidade, e por esta razão, são utilizados na forma combinada com outros polímeros não sensíveis à umidade, como o Polietileno (PE) e Polipropileno (PP), formando estruturas multicamadas com propriedades de barreira, como por exemplo, PP/ EVOH / PP. Ainda, podem ser utilizados em pré-formas de PET através da co-injeção para o sopro de garrafas para produtos sensíveis ao oxigênio ou que podem perder aromas. (ALVES, OLIVEIRA, *et al*, 1998).

Filmes de EVOH podem prover uma barreira ao oxigênio 200 vezes maior que a do náilon orientado, 15 vezes maior que a do PVdC (Copolímero de cloreto de vinila e cloreto de vinilideno). Nos últimos anos, ele tem sido o polímero com barreira aos gases mais efetiva do mercado de embalagens (BLACKWELL, 1989).

2.6.3.2. INOVAÇÕES E MELHORIAS NA RESINA E NA TECNOLOGIA DA GARRAFA

Outros melhoramentos discretos em propriedades – o que pode ser suficiente em algumas aplicações – podem ser atingidos otimizando o desenho da garrafa, como a razão entre a superfície e volume e a razão de estiramento, ou o aumento no grau de cristalinidade para as resinas de PET, que naturalmente aumenta suas propriedades de barreira.

A garrafa de PET pode ser dividida em três partes distintas: ombro, corpo e fundo. Durante o processo de estiramento e sopro das pré-formas, a distribuição do material sobre o molde da garrafa faz com que estas regiões apresentem diferentes graus de estiramento e conseqüentemente diferentes graus de orientação. De acordo com MCGONIGLE e LIGGAT (2001) a orientação do PET diminui a taxa de permeabilidade ao CO₂ através da combinação do aumento da tensão das cadeias e diminuição da mobilidade dos segmentos orientados, seguidos pelo aumento da tortuosidade do caminho para a difusão.

Desta forma, o corpo da garrafa, região mais estirada durante o processo de fabricação da embalagem, é também a região de maior orientação molecular e de menor permeabilidade ao CO₂. Por outro lado, o ombro e o fundo apresentam menor grau de estiramento e, portanto maior concentração de regiões amorfas, que segundo MICHAELS e BRIXLER citados por MCGONIGLE e LIGGAT, (2001) representam as áreas por onde ocorrem os fenômenos de sorção e difusão em maior intensidade.

Assim, um desenho otimizado de garrafa deverá ser aquele em que as áreas orientadas devam ser maximizadas durante o processo de fabricação das garrafas, o que significa na prática, embalagens com paredes retas e lisas, onde é possível obter maiores áreas orientadas e conseqüentemente embalagens com maior barreiras aos gases.

2.6.3.3. PROCESSO DE CO-INJEÇÃO

A mais conhecida tecnologia para aumentar a barreira aos gases é a co-injeção: diferentes plásticos são seqüencialmente injetados no molde via diferença de velocidade entre os polímeros. Este processo produz pré-formas com paredes internas e externas de PET, e entre estas camadas pelo menos uma que possui propriedades de barreira superior ao PET. Os materiais mais comuns para esta aplicação são as poliamidas (Náilon) e o EVOH. Além destas resinas outros materiais estão se tornando disponíveis, incluindo materiais ativos que não só bloqueiam a passagem do oxigênio como também o prende quimicamente. Mais uma vez, os aspectos de reciclagem não estão totalmente elucidados e necessitam ser esclarecidos antes que exista uma produção em escala, isso para materiais de barreiras químicas diferentes.

A empresa *Continental PET Technologies* desenvolveu a garrafa MLX, uma embalagem descartável com cinco camadas usando um processo de co-injeção e sopro. Através de testes, esta empresa conseguiu 12 meses de vida-de-prateleira em testes com cerveja utilizando água desoxigenada em garrafas de 500mL. A cervejaria Müller nos EUA e a Heineken na França estão utilizando esta embalagem. Já a Kronos da Alemanha com sua garrafa *Bestpet (Barrier Enhanced Silica Treated PET)* obteve seis meses de vida-de-prateleira para cervejas sem nenhum impacto no sabor (NELSON, 2000).

2.6.3.4. COATINGS E PLASMAS

A partir do ano 2000 surgiram dois tipos de tecnologias de barreira. A primeira era criar uma estrutura multicamada, conforme discutido anteriormente e a segunda, favorecida por algumas empresas era a de criar revestimentos internos e externos para as garrafas tradicionais (GANDER, 2002).

A empresa Tetra Pak Ltda desenvolveu dois diferentes recobrimentos para aumentar as propriedades de barreira: um para o interior da garrafa e um outro para o exterior. O processo para a adição da camada no interior da embalagem chama-se Glaskin e consiste na deposição de uma fina camada de óxido de silício (SiO_2)

através da deposição por vapor. O revestimento previne a migração de gás e não apresenta efeitos sobre o sabor da bebida. Já o revestimento exterior, chamado de *Sealica*, pode ser variado de acordo com as necessidades de barreira de cada produto (DEAN, 2000).

A aplicação de SiO_2 como barreira à difusão em materiais apresenta benefícios como transparência, são incolores, podem ser utilizados em microondas e não afetam a reciclagem, além disso, absorvem radiação UV e podem ser esterilizados sem mudanças em suas propriedades. (GRÜNINGER e ROHR, 2003).

Outra tecnologia um pouco diferente das anteriores envolve a aplicação de um *spray* com três componentes de epóxi amina na superfície externa da garrafa de PET seguida da secagem térmica em um forno de infravermelho, conforme apresentado por SCHERB (2000),

Ainda segundo este último autor, existem quatro tecnologias similares que compreendem na aplicação de uma camada ultrafina em ambas superfícies da garrafa. Todas empregam a tecnologia de plasma para produzir um filme barreira denso e firme sobre as superfícies da garrafa. Duas tecnologias utilizam carbono-amorfo como material de barreira (*DLC Japanese Technology e Actis Technology*) enquanto que as outras duas utilizam silicatos, *Bestpet* da Coca-Cola e *Krones e Glaskin* da *Tetra Pak* dentre outros.

2.7. SISTEMAS DE FECHAMENTO DE GARRAFAS PARA BEBIDAS CARBONATADAS

2.7.1. RETENÇÃO DA PRESSÃO E SEGURANÇA

As funções primordiais de uma tampa para bebidas carbonatadas são: reter a pressão interna da embalagem, conseqüentemente, assegurar a qualidade da bebida; proporcionar dispositivos de alívio desta pressão para que a garrafa possa ser aberta com segurança; garantir a integridade e a inviolabilidade do produto, ou seja, apresentar lacre antivolação (DOOD, 1998).

Segundo ANDERSEN (1991), os fabricantes de refrigerantes têm adotado tampas com sistema de antivolação, o *tamper evidence*, que aumenta a confiabilidade do consumidor na marca e no produto. Outras tampas plásticas apresentam ainda antivolação de material plástico termoencolhível, geralmente PVC (policloreto de vinila).

A pressão interna excessiva de uma garrafa de bebida carbonatada pode fazer da operação de abertura uma etapa perigosa. Uma garrafa desta bebida possui pressão suficiente para propulsar a tampa em alta velocidade o que pode acarretar riscos de ferimentos faciais graves. No Reino Unido, depois de vários incidentes desta natureza, as autoridades locais determinaram uma ação legal contra os engarrafadores de bebidas do tipo Cola. Em um determinado acidente ocorrido em 1987, constatou-se que a pressão do *head space* era 7% superior ao limite máximo para a bebida, somado a isto o desenho da tampa apresentava problemas como profundidade insuficiente das linhas de fechamento e um sistema de degasagem mal dimensionado ou lento (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Tecnicamente, um sistema de fechamento moderno deve permitir altas velocidades de enchimento, impressão em várias cores e possibilidade de maiores promoções (FERREIRA, 1996).

2.7.2. OS SISTEMAS DE FECHAMENTO

Todos os sistemas de fechamento possuem pelo menos duas partes: o acabamento - que é uma das partes integrantes da própria garrafa - e a tampa. Ambas devem ser consideradas em conjunto, uma vez que nenhuma delas é capaz de sozinha prover a hermeticidade requerida para bebidas carbonatadas.

O desempenho do fechamento para garrafas de bebidas carbonatadas está também relacionado aos aspectos do projeto e desenho das tampas, como o mecanismo de vedação (vedante ou *liner*), o desenho e o material plástico da tampa.

Os dois primeiros fatores relacionam-se à capacidade de vedação e estanqueidade da tampa, ou seja, perda de CO₂ ou vazamento de líquido. Por outro

lado, as diferentes configurações no desenho e tipos de materiais interferem no desempenho de fechamento e abertura, na manutenção da qualidade do produto e em aspectos ambientais da reciclagem.

Quanto ao desenho das tampas, os canais de degasagem e os filetes de rosca da tampa, ilustrados na figura 3, são fatores fundamentais relacionados à capacidade de alívio da pressão impedindo o fenômeno *blow off* (FERREIRA, 1996).



Figura 3: Ilustração dos canais de alívio de pressão em tampa plástica.

Segundo COX (2002), na definição do conjunto garrafa e tampa a especificação exata de tolerâncias é crucial, estabelecendo os limites em que estes materiais devem compor a estrutura da terminação da garrafa. É ainda importante ressaltar que a grande parte das perdas de conteúdo das garrafas – em todos os segmentos – ocorre devido à falta de um sistema eficiente de encaixe e vedação entre tampa e garrafa e ainda ao torque de fechamento.

GOODRICH (1999) também enfatiza que quanto maior é a barreira da embalagem, mais importante se torna a tampa, uma vez que uma garrafa barreira sem um sistema de fechamento barreira não constitui um bom sistema de proteção.

O trabalho apresentado pela empresa *Sidel* em BRASIL BRAU'99 (1999) mostrou que ganhos significativos de até 30% na retenção da pressão do CO₂ podem ser obtidos através da utilização de sistemas de fechamento mais eficientes em termos de permeabilidade a este gás.

2.7.2.1. TIPOS DE TAMPAS

2.7.2.1.1. Coroa (*Crown*)

Coroa (*crown*) ou coroa-rolha (*crown-corks*) é a forma mais antiga de tampa, porém ainda muito utilizada na indústria de bebidas. Ela foi inventada nos E.U.A. em 1892 por Willian Painter e rapidamente se tornou padrão de fechamento de garrafas.

Essas tampas são fabricadas a partir de folhas-de-flandres ou em aço sem estanho (*tin free steel*) em uma operação de estampagem. Este procedimento corta os discos metálicos e suas extremidades no formato corrugado. A seguir um selo na forma de disco é adicionado ao interior da tampa na forma de um material compressível ou na forma de uma composição polimérica líquida que é então levada junto com a tampa para a cura em um túnel de aquecimento.

A função do metal desta tampa é a de prover pressão constante para que ocorra a vedação adequada da garrafa ao selo interno

Contudo, as tampas do tipo coroa convencionais necessitam de utensílios para a abertura da garrafa e isso, atualmente, não é muito prático.

Isso foi em parte superado pelas tampas coroa *twist off* encontrada em algumas marcas de cervejas *long neck*. Modificações no desenho da garrafa facilitaram a abertura através do desrosqueamento feito com as mãos. Entretanto, estas tampas não são muito populares devido às suas extremidades afiadas que tendem a ser desconfortáveis para o consumidor (MITCHELL, 1990). Somam-se a isso a qualidade e a espessura da folha usada na fabricação, muitas vezes contribuem para dificultar a abertura manual.

2.7.2.1.2. ROLL ON DE ALUMÍNIO

Essas tampas utilizam o mesmo princípio das tampas tipo coroa, isto é, são elaboradas com chapa de alumínio e possuem o formato de um copo contendo um selo compressível dentro da sua superfície superior.

As tampas *roll on* são usualmente confeccionadas em alumínio pelo processo de estampagem e *drawing process* seguido pela inserção do vedante na forma de disco ou pela adição de compostos poliméricos como discutido anteriormente.

Durante o processo de fechamento essa tampa é posicionada sobre o acabamento da garrafa e comprimida por uma carga vertical de forma que o metal das laterais da tampa é mecanicamente deformado em regiões apropriadas para fechar a garrafa, copiando o desenho da rosca do fechamento da garrafa.

As tampas *roll on* de alumínio apresentam duas vantagens para o consumidor: não necessitam de utensílios para a abertura e possibilitam fechamentos posteriores à abertura, permitindo o consumo parcial do produto. Outra característica incorporada à este tipo de tampa é a banda anti-violação (*tamper evidence*). Este mecanismo é formado por um anel parcialmente segmentado, presente em toda a circunferência da base da tampa que é rompido no momento da abertura.

Tampas *roll on* de alumínio surgiram na década de 40 e ocuparam parte do mercado de conveniência dos EUA nos anos 70. Nos anos 80 foram desaparecendo para dar lugar às tampas *roll on* de material plástico (FERREIRA, 1996).

Particularmente no mercado europeu, esta mudança ocorreu rapidamente com uma redução de 12 bilhões de tampas metálicas em 1988 para 6 bilhões em 1992. A previsão para este mesmo ano era de que a produção de tampas plásticas iria atingir 9,3 bilhões de unidades, apresentando 60% de crescimento sobre o seu nível normal (ANON, 1992).

2.7.2.1.3. ROLL ON DE PLÁSTICO

As tampas plásticas *roll on* começaram a surgir nos anos 80, apresentando inovações e melhorias nos canais de degasagem, numa época em que as tampas *roll on* de alumínio dominavam este setor.

Essas tampas são elaboradas pelo processo de injeção ou moldagem do polietileno ou polipropileno, e são fabricadas, na maioria dos casos, longe das unidades produtoras de garrafas.

Como ocorrem com as outras tampas, estas apresentam, na maioria dos casos, um selo de vedação interno, responsável por promover a barreira aos gases necessária para a aplicação em bebidas carbonatadas.

O desenho interno da tampa combinado à formulação e à distribuição do material do selo é crítico para garantir a durabilidade e a eficiência da vedação.

Da mesma forma que as tampas *roll on* de alumínio - ainda que apresentem um rosqueamento menos firme que o inicial - as tampas plásticas possuem fatores de conveniência como a banda anti-ruptura, a facilidade de abertura e a possibilidade de fechamentos sucessivos da embalagem nos intervalos de consumo.

Em geral, as tampas plásticas possuem um desenho apropriado ao acabamento da garrafa mais usual, com a função de se adaptar às garrafas e sistemas de enchimento pré-existent (FERREIRA, 1996).

2.7.2.1.4. TAMPAS PLÁSTICAS DE ALTA BARREIRA

Tampas com absorvedores de oxigênio podem conferir aos produtos como, sucos e cervejas, maior estabilidade sem a necessidade de adição total ou parcial de antioxidantes no produto.

A tecnologia destas tampas consiste na incorporação de moléculas sintéticas absorvedoras de oxigênio que absorvem o oxigênio do *head space* para a tampa e aquele que difunde do exterior para o interior, onde permanecem quimicamente ligados à substância absorvedora (ANÔNIMO, 1991).

Em abril de 2002, a empresa americana Crown Cork & Seal anunciou o lançamento de uma nova tecnologia de tampas que combina características do metal e plástico para oferecer um melhor desempenho de barreira, comodidade e facilidade de abertura bem como flexibilidade em múltiplos processos de enchimento (www.petpla.net, 2004).

Já em meados de 2003 a empresa Alcoa Closure Systems Lançou no mercado uma tampa com vedante interno e externo desenvolvida para suportar oscilações de temperatura de 5°C a 57°C que foram observadas durante as etapas de enchimento

e distribuição. Segundo essa empresa, o encolhimento do PET que é um material sensível a altas temperaturas, pode causar perda de CO₂ e conseqüente perda da qualidade (Sealing Technology, 2003).

Alguns vedantes interiores multicamadas de tampas para bebidas carbonatadas incluem: materiais barreira aos gases como o copolímero de etileno vinil álcool (EVOH), duas camadas de poliolefinas que fazem um sanduíche com a camada barreira, e duas camadas de poliolefinas compostas de etileno vinil acetato (EVA) que também fazem parte da estrutura de camadas. As camadas deste vedante são formadas simultaneamente por co-extrusão para evitar a hidratação do EVOH (US Patent, 2002).

2.8. BEBIDAS CARBONATADAS

As bebidas carbonatadas não alcoólicas são, na maioria, bebidas doces, saborizadas, acidificadas, coloridas e carbonatadas artificialmente, e normalmente, contêm conservantes químicos. Geralmente são compostas por xaropes concentrados, aspartame, cafeína e conservantes como ácido benzóico e/ou derivados que são misturados com água e em seguida carbonatadas artificialmente e então envasadas (SÁDECKA e POLONSKY, 2000).

A origem deste tipo de bebida data dos tempos de Roma e Grécia antigas e ocorria naturalmente na forma de água mineral, conhecida por suas características medicinais e por sua refrescância. Em 1767, o químico britânico Joseph Priestley descobriu que a água poderia ser artificialmente carbonatada e a partir deste acontecimento surgiu a indústria de bebidas carbonatadas.

Um método mais recente de obtenção do dióxido de carbono foi através da acidificação do bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio, originando a denominação soda para estas bebidas, apesar do CO₂ não ser mais produzido desta maneira. Os níveis usuais de CO₂, acidez, açúcares e algumas bebidas são apresentados na Tabela 2, contudo estes valores podem variar para produtos de diferentes fabricantes (POTTER e HOTCHKISS, 1998).

Tabela 2 – Composição de bebidas carbonatadas

Sabor	Açúcar °Brix	Carbonatação/Volume de gás	Acidez	pH
Colas	10,5	3,4	0,09	2,6
Limão e lima	12,6	2,4	0,10	3,0
Laranja	13,4	2,3	0,19	3,4
Cereja	12,0	2,4	0,09	3,7
Uva	13,2	2,2	0,10	3,0

(POTTER, HOTCHKISS em Food Science 6ª Edição, 1998)

Segundo MURPHY (1997), o nível ideal de carbonatação adotado para cada bebida garante o balanço final entre a liberação de aroma e refrescância o que garante a palatabilidade da bebida, e conseqüentemente, a aceitação do consumidor.

2.8.1. ÁGUA

A água constitui o principal ingrediente em refrigerantes em volume, representando em média 92% do produto.

Além de sua importância, é essencial que ela seja quimicamente pura uma vez que traços de impurezas reagem com componentes da bebida. Desta forma, a água potável das redes municipais de abastecimento, apesar de apresentar níveis bacteriológicos satisfatórios, normalmente não possui pureza química necessária para a aplicação em bebidas carbonatadas.

A Tabela 3 contém o padrão de qualidade para a água em refrigerantes:

Tabela 3: Padrões laboratoriais para água utilizada na preparação de bebidas à base de suco de frutas

Parâmetro	Máximo (mg/L)
Alcalinidade	50
Total de sólidos	500
Ferro	0,1
Manganês	0,1
Turbidez	5
Cor	nenhuma
Cloro residual	Nenhum
Odor	Nenhum
Sabor	Nenhum
Matéria orgânica	Nenhum conteúdo

(VARNAM & SUTHERLAND em Beverages Technology, 1994.)

A alcalinidade da água deve ser baixa para que não ocorra a neutralização dos ácidos usados nas bebidas que pode alterar o sabor e diminuir as suas propriedades de conservação. Os níveis de ferro e manganês devem ser baixos para evitar reações com os agentes responsáveis pela cor e com componentes do sabor.

O cloro residual deve ser teoricamente nulo uma vez que pode causar efeitos negativos no sabor da bebida. Já a turbidez e cor devem ser mínimos para garantir a aparência atrativa da bebida. Matéria orgânica e sólidos inorgânicos também devem estar presentes em baixos níveis uma vez que partículas coloidais promovem núcleos para a acumulação de CO_2 e desprendimento de gás da solução.

Para atingir os padrões exigidos para a elaboração de bebidas carbonatadas, indústrias destas bebidas realizam tratamentos adicionais à água como precipitação química dos minerais, deionização, adição de carvão ativo para remoção de odores, sabores e cloro residual, filtragem utilizando filtro de papel para a eliminar possíveis traços de substâncias providas do filtro de carbono e finalmente a desaeração para a remoção do oxigênio (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

2.8.2. DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

O CO_2 é um gás incolor, não tóxico e inerte. Possui um leve odor pungente que, em parte, forma ácido carbônico quando dissolvido em água. Este ácido é instável e nunca foi isolado. Contudo duas séries de sais, os carbonatos e os bicarbonatos são formados. Na prática o CO_2 é o único gás adequado para produzir os efeitos desejados em bebidas gaseificadas, que são a efervescência e sabor, tornando este tipo de bebida refrescante e agradável para os seus consumidores (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Conforme relatado por MURPHY (1997), o dióxido de carbono inibe o crescimento de alguns microrganismos nocivos na bebida, e em alguns casos causa a destruição, promovendo uma segurança adicional que complementa outras precauções antimicrobianas tomadas durante a formulação e produção destas bebidas.

O CO₂ é obtido através de carbonatos, calcário, da queima de combustíveis orgânicos e através da fermentação industrial. Indústrias de refrigerantes produzem seu próprio gás ou adquirem o CO₂ em cilindros de alta pressão de empresas que produzem gás de acordo com as normas de pureza exigidas para alimentos. Este gás está disponível no mercado na forma líquida a um custo moderado (HOTCHKISS e POTTER, 1998).

O dióxido de carbono é altamente solúvel em água, e como ocorre com outros gases, sua solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura.

A quantidade de gás classificada como “volume de gás” não pode ser determinada sem os parâmetros de temperatura e pressão especificados. Esses três parâmetros estão correlacionados em uma representação gráfica que é utilizada amplamente na indústria para determinar a quantidade máxima de gás, em número de volumes, que pode ser mantida em solução em uma condição específica de pressão e temperatura. O grau de carbonatação é medido em volumes que é definido como a quantidade de dióxido de carbono, medida sob pressão atmosférica e temperatura de 0°C, que ocupa o volume do líquido em que é dissolvido. (MURPHY, 1997).

2.8.3. CARBONATAÇÃO

A adição de gás em bebidas carbonatadas foi desenvolvida a partir da popularidade das águas minerais naturalmente gaseificadas conforme relata MITCHELL (1990).

A carbonatação de bebidas pode ser definida como a etapa de impregnação do líquido com o gás dióxido de carbono e representa a adição do mais importante componente de uma bebida carbonatada.

Estudos realizados por DESSIRIER e SIMONS *et al* (2000) indicaram que a sensação associada à carbonatação pode ser o componente hedônico de maior importância contribuindo para o vasto consumo de bebidas carbonatadas. Ainda neste trabalho foi discutido se a sensação proporcionada pela água carbonatada é de

origem mecânica devido ao estouro das bolhas estimulando mecanoreceptores ou de origem química através da formação de ácido carbônico que então estimulam nociceptores polimodais na cavidade oral. O trabalho de DESSIRIER e SIMONS *et al* (2000) suporta esta última hipótese.

BELAIR (2003) relata que o estouro das bolhas na superfície livre das bebidas gaseificadas transmite o que os fabricantes chamam de “sensação” do champanhe, dos vinhos espumantes, das cervejas e dos refrigerantes. Os pingos dos jatos são lançados de vários metros a poucos centímetros por segundo, acima da superfície, onde entram em contato com os órgãos sensoriais.

Ainda em seu trabalho, este autor discute que receptores do nariz são estimulados durante a degustação, assim como os receptores táteis na boca quando as bolhas estouram na língua; estes estouros também produzem uma solução aquosa ligeiramente ácida. Além de estímulos mecânicos, acredita-se que o colapso das bolhas na superfície desempenha um papel importante na liberação e aromas e sabores. As bolhas que ascendem e se expandem no volume líquido prendem as moléculas aromáticas, arrastando-as em sua trajetória rumo à superfície e onde se concentram. As bolhas que estouram borrifam no ar nuvens de minúsculas gotas com elevadas concentrações de moléculas aromáticas, acentuando os sabores da bebida.

Numa recente patente americana da *The Coca Cola Ltd.*, desenvolvida por RULE (1999), a adição de ésteres de ácido carbônico como o propileno carbonato, 1,3-butileno carbonato, dietil carbonato em bebidas carbonatadas ou outras misturas de propilenos carbonatos foi testada e patenteada como substâncias capazes de manter o grau de carbonatação através da hidrólise lenta do éster de ácido carbônico no meio aquoso da bebida que libera CO₂ na mesma proporção em que este gás é perdido pelo sistema de embalagem, garantindo uma estabilidade do gás na bebida 50% maior se comparado à bebida sem a adição destas substâncias.

O processo de carbonatação utilizado nas indústrias mais antigas – muitas ainda em operação – é o método do “pré-xarope”, no qual a água carbonatada e o

xarope são medidos separadamente e em seguida misturados. Este método foi convertido na prática moderna do “pré-mix”, em que a água, o CO₂ e o xarope são combinados na proporção correta e depois transferidos para a seção de envase. Esta bebida é preparada imediatamente antes do enchimento e o controle da carbonatação e das proporções de xarope e água são de importância crítica.

O nível ótimo de carbonatação varia de acordo com o sabor e características de percepção de cada bebida conforme relatam VARNAM e SUTHERLAND (1994). Em termos gerais, bebidas cítricas são carbonatadas em baixo nível (1 volume de CO₂/vol de bebida), colas, bebidas com conteúdo alcoólico, em um nível médio (2-3 volumes de CO₂/vol de bebida) e bebidas como água tônica em nível alto (4,5 volumes de CO₂/vol de bebida) para permitir a diluição em licores não carbonatados.

Ainda é apontado por estes autores que o uso de embalagens de PET com volumes de 2 a 3 litros requer um nível ligeiramente maior de carbonatação comparado com as embalagens de vidro, para compensarem a perda de CO₂ através da superfície da embalagem e pelo sistema de fechamento durante a estocagem e em cada abertura sucessiva durante o consumo.

2.9. DIFUSÃO DO CO₂

A qualidade sensorial de bebidas carbonatadas é fortemente afetada pelo seu conteúdo de CO₂. Na maioria dos casos, um decréscimo mínimo na carbonatação igual a 10% causa alterações no sabor, ocasionando perda na qualidade sensorial, tornando a bebida inaceitável ao consumidor (DEL NOBILE, 1997).

Uma especificação usual de indústrias produtoras de refrigerantes estabelece como 15% a perda máxima de carbonatação permitida no período de 12 semanas a 22±1°C, e desta forma estabelecem a vida-de-prateleira em função da difusão de CO₂.

Conforme descrito por HOTCHKISS e POTTER (1998), cada interação no sistema formado por ambiente, polímero e bebida é consequência dos mecanismos de transporte de massa que se manifestam das seguintes maneiras: migração ou

transferência de componentes poliméricos; permeabilidade ou transferência de gases, vapores e radiações; sorção que é a retenção de componentes do produto na estrutura do polímero. Independentemente do tipo, todos materiais poliméricos são susceptíveis à difusão molecular em um certo grau, e apesar das moléculas se difundirem em todas as direções, o transporte total de um penetrante sempre ocorre do lado de maior concentração para o lado de menor concentração.

Após o engarrafamento, estabelece-se um equilíbrio, de acordo com a Lei de Henry, entre o CO₂ dissolvido no líquido e o gás que está no espaço sob a tampa (*head space*). A Lei de Henry afirma que a quantidade de gás dissolvido em um fluido é proporcional à pressão do gás com o qual está em equilíbrio.

Quando o recipiente é aberto, a pressão do CO₂ gasoso sobre o líquido cai abruptamente, rompendo o equilíbrio termodinâmico até então prevalecente. Como resultado, o líquido é supersaturado com moléculas de CO₂.

Para recuperar a estabilidade termodinâmica correspondente à pressão atmosférica, as moléculas de CO₂ abandonam o líquido supersaturado. (BELAIR, 2003).

A difusão do soluto em um polímero ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando espaços vazios na estrutura polimérica. Tais regiões vagas resultam do entrelaçamento dos segmentos da cadeia macromolecular. Além do penetrante, a região amorfa deste tipo de matriz movimenta-se em virtude da ação térmica. Admitindo que a mobilidade do soluto, ao atravessá-la, venha a ser muito menor do que a mobilidade de um segmento da cadeia polimérica, e desde que não ocorra variação do volume da matriz, a difusão do soluto será regida pela primeira lei de Fick, sendo o fluxo (J) obtido da equação:

$$J_{A,z} = - D_{ef} \frac{dC_A}{dz}$$

Def : coeficiente efetivo de difusão, aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso.

$J_{A,z}$ = Fluxo do permeante A na direção z.

CA = concentração do permeante A

Este coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura, pressão e das propriedades da matriz porosa: porosidade ϵ_p , esferecidade Φ , e a tortuosidade δ (Cremasco, 1998).

A diferença básica ao se comparar a difusão do soluto na região amorfa de um polímero com a sua difusão em sólidos microporosos, é que existe na primeira o movimento de segmentos poliméricos, provocando deslocamento dos espaços vazios. Tais espaços são ocupados pelo soluto, porém vários saltos são necessários, ao longo do seu deslocamento, para que o percurso percorrido pelo difundente atinja a extensão do seu tamanho (Comyn, 1985).

Um modelo tradicionalmente utilizado para descrever o processo de permeação de um gás através de um filme polimérico é um modelo de sorção-difusão. Este modelo assume que a permeação ocorre em três estágios: primeiro a sorção do gás no polímero; segundo, a difusão pela estrutura do polímero; e em terceiro a desorção no lado oposto do filme. Desta forma, a permeabilidade (P) pode ser definida como uma combinação da difusividade (D), do gás dissolvido no polímero, e a solubilidade (K) do gás:

$$P = DK$$

Ao nível molecular, é importante compreender o efeito que a configuração da cadeia molecular do polímero possui no volume livre e na distribuição destes, uma vez que as propriedades físicas e de transporte são sensíveis à quantidade de volumes livres disponíveis.(MCGONIGLE, LIGGAT et al, 2001).

2.9.1. EFEITO DA TEMPERATURA

Segundo LABUZA (1982), o maior fator ambiental que resulta em acréscimos na perda de qualidade na maioria dos alimentos é o aumento da temperatura. Outro aspecto relevante da difusão é a influência do histórico de temperatura durante o período de tempo entre o fechamento na linha de produção e o consumo.

Pesquisas conduzidas por DEL NOBILE et al.(1997) mostraram que o grau de carbonatação de refrigerantes e, conseqüentemente, a vida-de-prateleira medidos através da leitura da pressão do *head space*, diminuía drasticamente em função do aumento da temperatura de estocagem.

A empresa *Alcoa Closures Systems International* mostrou em seus trabalhos que bebidas carbonatadas envasadas em garrafas de PET podem ser submetidas a temperaturas cíclicas no período de enchimento e distribuição de 5°C nos refrigeradores de venda até 57°C no transporte e estocagem. (SEALING TECHNOLOGY, 2003).

Outro trabalho realizado pela empresa SIDEL apresentado em BRASIL BRAU'99 (1999) também abordou o efeito da temperatura de estocagem na retenção do CO₂ em bebidas carbonatadas. Para uma garrafa PET de 0,5L e com massa de 25g observou-se que o armazenamento a 5°C proporcionava uma vida-de-prateleira de 16,3 semanas, enquanto que para temperatura de 23°C na estocagem, este valor decrescia para 9,6 semanas e finalmente uma vida-de-prateleira de 4,7 semanas na temperatura de 38°C.

Por outro lado, a Coca-cola determina atualmente para as suas embalagens de 600mL (garrafas plásticas de PET) uma vida-de-prateleira de 2 meses (www.cocacolabrasil.com.br).

A percepção da carbonatação foi investigada por GREEN (1992) e mostrou que a estimulação mecânica provocada pelo CO₂ pode contribuir efetivamente para a sensação da carbonatação e que o resfriamento pode aumentar a percepção da

carbonatação através da estimulação de mecanorreceptores sensíveis a baixas temperaturas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. TAMPAS PLÁSTICAS

- Tampa 1 (Polyguard tampa de poliprolipeno barreira aos gases O₂ e CO₂, fornecidas pela empresa Crown & Cork)
- Tampa 2 (tampa de polipropileno sem liner, fornecidas pela empresa Crown & Cork)
- Tampa 3 (tampa Polyguard 283 de polipropileno com liner original, fornecidas pela empresa Crown & Cork)
- Tampa 4 (tampa PEAD sem liner, fornecidas pela empresa Bahia Pet)
- Tampa 5 (tampa Polyguard 283 de polipropileno com liner barreira*)

*Liner constituído de: liner original + disco de 26mm de diâmetro elaborado com estrutura laminada composta por 10µm PET+ 10 µm alumínio + 80 µm (PEBD).

3.1.2. GARRAFAS DE PET

Para o experimento foram selecionadas três garrafas provenientes de pré-formas com diferentes pesos para um mesmo volume de embalagem, a fim de também avaliar a influência da espessura das paredes da embalagem na perda de gás na bebida utilizando diferentes sistemas de fechamento.

Foram utilizadas garrafas com paredes retas, para que, conforme discutido na seção 2.6.3.2. deste trabalho, as propriedades de barreira aos gases pudesse ser maximizada.

O desenho técnico da garrafa se encontra no anexo X.

Assim foram utilizadas as seguintes embalagens comercialmente disponíveis:

- Garrafas de PET com 23g, fornecidas pela empresa Crown & Cork.
- Garrafas de PET com 25g, fornecidas pela empresa Crown & Cork
- Garrafas de PET com 28, fornecidas pela empresa Crown & Cork.

3.1.3. EQUIPAMENTOS

- Equipamento para perfuração da tampa da garrafa e medição a pressão interna (manômetro acoplado), tipo Zahm- Nagel Pressure Tester.
- Termômetros de mercúrio Incoterm para medição da temperatura do líquido (-10 a 110°C).
- Termômetros de mercúrio Incoterm para medição da temperatura máxima e mínima ambiente e nas estufas.
- Paquímetro Mitutoyo.
- Balança analítica.
- Balança semi analítica.
- 3 Estufas (BOD) Tecnal modelo 400
- 2 Estufas (BOD) Fanen
- Câmara de refrigeração com temperatura de $5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Torquímetro manual da marca Regmed (torque tester modelo TT - 170/A).
- Equipamento de fechamento elétrico para tampas de 28mm, desenvolvido pela empresa Crown & Cork.
- 15 Bombonas Plásticas de PEAD de 50L para armazenamento e transporte da água dos experimentos.

3.1.4. REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS

- Ácido Cítrico Anido (pa) – ACS P.M. 192,13 , da marca Synth.

- Bicarbonato de Sódio (pa) – ACS P.M. 192,13, da marca Synth.
- Água filtrada.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. CARBONATAÇÃO QUÍMICA

Adotou-se como método para a produção do CO₂ na bebida simulante a carbonatação química, obtida pela reação em meio aquoso do ácido cítrico e bicarbonato de sódio em quantidades definidas.

Fórmula para o cálculo do NaHCO₃ (bicarbonato de sódio) e C₆H₈O₇ (ácido cítrico):

$$(g) \text{NaHCO}_3 = 3,75 \times V\text{CO}_2 (l) \times V \text{H}_2\text{O} (l)$$

$$(g) \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 0,83 \times (g) \text{NaHCO}_3 + 1$$

Foram preparadas amostras de bebida simulante com 3,8 volumes de CO₂ nas três amostras de garrafas de 600mL.

Garrafas 600mL (garrafas de 23, 25 e 28g)	Volumes de CO ₂ (L)	(g) NaHCO ₃	(g) C ₆ H ₈ O ₇
	3,8	8,552	8,100

O bicarbonato de sódio e o ácido cítrico foram pesados em balança analítica com três casas decimais. Esses reagentes foram acondicionadas em envoltórios confeccionados em papel cristal, como ilustrado na figura 4.

Os envelopes contendo bicarbonato de sódio foram feitos no formato de um envelope simples (5cm x 3cm). Para o ácido cítrico, foram construídos sacos de forma cilíndrica para que fosse possível sua inserção no gargalo da garrafa (28mm) imediatamente após a adição de NaHCO₃ na água.

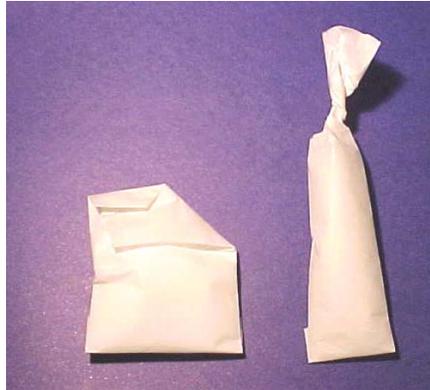


Figura 4: Reagentes acondicionados em papel cristal.

O enchimento das garrafas com 600mL foi feito através controle de nível de água utilizando-se paquímetro calibrado para leitura do nível de enchimento.

Para a montagem do experimento as amostras foram elaboradas de acordo com o descrito no item 3.2.4.

3.2.2. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE CO₂

Em embalagens plásticas a perda de gás carbônico do espaço livre da embalagem e daquele dissolvido no produto ocorre devido à permeação deste gás através das paredes da garrafa ou através do sistema de fechamento. Fatores como a permeabilidade da embalagem, qualidade do sistema de fechamento, expansão do volume da garrafa e temperatura de estocagem são diretamente responsáveis pela perda de pressão (MCGONIGLE e LIGGAT, GOODRICH, DEL NOBILE).

O grau de carbonatação de uma bebida é medido em volume de carbonatação, definido pela norma ASTM F 1115 (1995) como volume de CO₂ (a 0°C e 1 atm de pressão) que está dissolvido em água carbonatada, dividido pelo volume do líquido (baseado na densidade da água a 3,98°C igual a 1,000 g/cm³).

O CO₂ nas bebidas pode ser determinado por métodos químicos e físicos. Estes últimos, também denominados manométricos, estão baseados na Lei de Henry, que estabelece que a quantidade de CO₂ dissolvido em um líquido, a uma determinada temperatura, é proporcional à pressão parcial do gás.

O método físico para a avaliação do grau de carbonatação de bebidas gaseificadas adotado neste trabalho utiliza um equipamento para a perfuração da tampa da garrafa e medição da pressão interna, do tipo *Zahn-Nagel Pressure Tester com namômetro acoplado*, em conjunto com um termômetro para leitura da temperatura do líquido no momento do procedimento, conforme descrito por ALVES, R; OLIVEIRA, L.M.;COLTRO, L. *et al* (1998).

No experimento utilizou-se um equipamento com funcionamento similar ao ilustrado na figura 5, com a diferença de não possuir termômetro acoplado ao conjunto.



Figura 5: Ilustração do equipamento Zahn Nagel para medição da pressão interna das embalagens

O volume de carbonatação para cada garrafa, em cada fase do experimento, foi determinado com base na pressão de CO_2 e na temperatura do líquido, por meio de uma tabela de conversão de pressão em volume de carbonatação, apresentada no Anexo I.

Em um primeiro lote de amostras, as leituras foram realizadas no tempo zero, que foi considerado o tempo de 24h após o envase, e semanalmente durante 3 meses consecutivos. A primeira determinação de pressão foi feita 24h após o envase, quando se estabelece a pressão de equilíbrio do CO_2 no espaço livre e no líquido, de acordo com a lei de Henry (HOTCHISS e POTTER, 1998).

Foram feitas leituras de pressão e temperatura em triplicada a cada semana para cada amostra, considerando que foram testadas três variantes de garrafas e 5 sistemas de fechamento distintos, em três condições de temperatura de estocagem: ambiente (25°C), refrigerada (5°C) e em estufa (38°C).

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

De acordo com o plano de amostragem simples normal com nível de inspeção geral II, segundo a NBR 5426 (1985) deveriam ser selecionadas 80 amostras de cada lote de garrafas de 23, 25 e 28g e 80 amostras de cada uma das tampas utilizadas.

Contudo, nos processos de fabricação destas embalagens (injeção e sopro no caso de garrafas e injeção e moldagem para o caso de tampas) a espessura é mantida praticamente constante, pois estes processos proporcionam uma distribuição homogênea dos polímeros nos moldes, e conseqüentemente, uma boa distribuição de espessura é obtida, foram selecionadas apenas 15 amostras de cada tipo de garrafa (23, 25 e 28g) e 15 amostras de cada um dos cinco tipos de tampas (ROSATO e ROSATO, 1988).

3.2.3.1. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA

A avaliação da espessura das garrafas e do espelho das tampas seguiu uma metodologia não destrutiva baseada na norma ASTM D 4166-94 (1994) utilizando o equipamento Magna-Mike da Panametrics, modelo 8000, que possui resolução de 0,001mm.

Foram feitas medidas de espessura em 6 zonas distintas da garrafa, conforme ilustrado na figura 6 ilustrada a seguir.

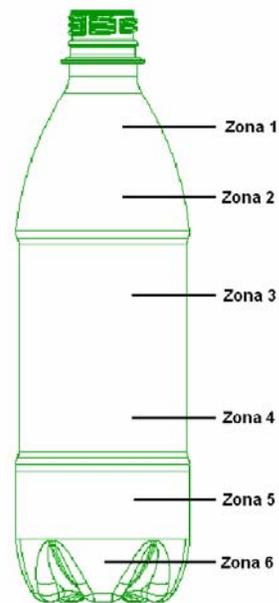


Figura 6: Indicações das regiões para a determinação da espessura nas garrafas de PET.

3.2.3.2. DETERMINAÇÃO DO PESO DAS TAMPAS E GARRAFAS

Para a avaliação do peso das amostras foi utilizada uma balança semi-analítica.

3.2.3.3. DETERMINAÇÃO DA ALTURA DAS TAMPAS

Para a leitura da altura das tampas foi utilizado um paquímetro com precisão de 0,01mm.

3.2.4. MONTAGEM DO EXPERIMENTO

Para a elaboração dos grupos de amostras para os três ambientes selecionados foram preparados 2.457 envelopes contendo 8,552g de bicarbonato de sódio, e 2.457 envelopes de 8,100g de ácido cítrico. A Figura 7 ilustra o comportamento do líquido imediatamente após a etapa de adição dos reagentes citados anteriormente.



Figura 7: Ilustração das etapas de carbonatação química da água.

Em cada amostra do experimento foram adicionados 600 mL de água filtrada e foram adicionados em cada garrafa 1 sachê de bicarbonato de sódio e 1 sachê de ácido cítrico, nesta ordem. Imediatamente após a adição destes reagentes, as garrafas foram fechadas utilizando os cinco tipos de tampas e vigorosamente agitadas para permitir a reação completa dos reagentes. As amostras nas três condições de estocagem foram mantidas durante todo o experimento na posição vertical, mantendo o *head space*, ou espaço livre, da garrafa livre de líquido.

A Tabela 4 apresenta o número de amostras elaboradas para o experimento.

Tabela 4 – Amostras elaboradas para o experimento.

TEMPERATURA DE ESTOCAGEM	NÚMERO DE AMOSTRAS			
	TAMPA	GARRAFA 23g	GARRAFA 25g	GARRAFA 28g
26± 2°C	1	39	39	39
	2	39	39	39
	3	39	39	39
	4	39	39	39
	5	39	39	39
35±1°C	1	39	39	39
	2	39	39	39
	3	39	39	39
	4	39	39	39
	5	39	39	39
5±2°C	1	39	39	39
	2	39	39	39
	3	39	39	39
	4	39	39	39

3.2.4.1. ÁGUA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS

Foram feitos testes preliminares de carbonatação química para verificar se existia diferença significativa no nível de carbonatação usando água filtrada e água destilada. Os testes mostraram que não existia diferença significativa do volume de CO₂ medido quando se utilizava água filtrada ou água destilada.

Desta forma, foi utilizada água filtrada para a montagem do experimento uma vez que esta água era de mais fácil obtenção.

3.2.4.2. TORQUE DE FECHAMENTO

Utilizou-se para as tampas valores de 1,70 – 2,00 Nm de torque, medidos com a utilização de um torquímetro.

3.2.4.3. MONITORAÇÃO DA TEMPERATURA DE ESTOCAGEM

3.2.4.3.1. CONDIÇÃO DE LABORATÓRIO

As amostras foram condicionadas no Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da FEA, UNICAMP.

Medidas de temperatura (máxima e mínima) foram tomadas semanalmente no período de 15 de outubro a 6 de dezembro de 2003.

3.2.4.3.2. CONDIÇÃO DE ESTUFA

As medidas de temperatura nas 5 estufas utilizadas no experimento foram feitas semanalmente durante o período de 15 de outubro de 2002 a 22 de fevereiro de 2003.

3.2.4.3.3. CONDIÇÃO DE REFRIGERAÇÃO

Não foi feito controle de temperatura na câmara fria utilizada nos experimentos, uma vez que o sistema de controle de temperatura desta foi estável e como esta era exclusiva para o experimento não houve muitas aberturas sucessivas durante as 10 semanas do experimento.

A temperatura registrada pela câmara foi de $5\pm 2^{\circ}\text{C}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS

4.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

4.1.1.1. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DAS GARRAFAS DE PET

A Tabela 6 apresenta os valores de distribuição de espessura das garrafas de 23, 25 e 28g ilustradas na figura 8.

Tabela 5 - Distribuição da espessura nas garrafas de PET utilizadas no experimento.

Localização	Espessura média* (mm)		
	Garrafa 23g	Garrafa 25g	Garrafa 28g
Zona 1	0,288±0,023	0,355±0,030	0,352±0,015
Zona 2	0,248±0,011	0,261±0,012	0,339±0,014
Zona 3	0,272±0,017	0,268±0,007	0,346±0,007
Zona 4	0,260±0,012	0,273±0,008	0,350±0,020
Zona 5	0,240±0,009	0,267±0,011	0,343±0,011
Zona 6	0,219±0,011	0,265±0,016	0,337±0,029

*Média de 15 determinações.



Figura 8 : Garrafas de PET de 600mL utilizadas no experimento: 23g, 25g e 28g.

4.1.1.2. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DAS TAMPAS

A espessura encontrada para as tampas T1, T2, T3, T4 e T5 utilizada nos experimentos, é mostrada na tabela 7.

Tabela 6 – Espessura da parte interna das tampas utilizadas no experimento.

Amostra	Espessura (mm)	
	tampa	vedante + barreira
Tampa 1	1,49±0,01	0,38±0,01
Tampa 2	0,82±0,04	-
Tampa 3	1,49±0,01	0,38±0,1
Tampa 4	1,52±0,15	-
Tampa 5	1,49±0,01	0,48*±0,1

*considerando a espessura do *liner* barreira de 0,100 mm

Observa-se que as tampas de polipropileno T1, T3 e T5 apresentaram a mesma espessura enquanto que a tampa T4 de PEAD apresenta uma espessura total ligeiramente maior. A tampa T2 também de PP apresenta uma espessura consideravelmente menor que as demais tampas.

Os resultados encontrados comprovam a uniformidade dimensional de produtos obtidos pelo processo de injeção e sopro, conforme descrevem ROSATO e ROSATO, 1988.

As tampas testadas no experimento possuem diâmetro de 28mm, o mais usado no mercado de bebidas carbonatadas. A seguir, encontram-se algumas ilustrações e especificações das tampas utilizadas nesse estudo.

Tampa 1:

Tampa Polyguard de polipropileno com barreira aos gases O₂ e CO₂ é mostrada na; Figura 9.



Figura 9- Tampa Polyguard

Tampa 2:

Tampa de polipropileno para bebidas não carbonatadas sem vedante, mostrada na Figura 10.



Figura 10 - Tampa de PP comercial para bebidas não gaseificadas.

Tampa 3:

Tampa *Polyguard* 283 de polipropileno com vedante original para bebidas carbonatadas, mostrada na Figura 11.



Figura 11- Tampa de PP comercial para bebidas carbonatadas.

Tampa 4:

Tampa de polietileno de alta densidade sem vedante, utilizada para bebidas carbonatadas, mostrada na Figura 12.



Figura 12 - Tampa de PEAD comercial para bebidas carbonatadas sem vedante.

Tampa 5:

Tampa confeccionada com a base da tampa 3 (vedante e corpo da tampa) com a adição de um disco de material barreira ($\Phi=26\text{mm}$) composto por uma estrutura laminada de $100\ \mu\text{m}$, sendo $12\ \mu\text{m}$ PET/ adesivo/ $10\ \mu\text{m}$ alumínio/ $80\ \mu\text{m}$ PEBD posicionada entre a tampa e vedante original. Esta tampa representa o protótipo da tampa barreira utilizando um sistema híbrido de materiais.

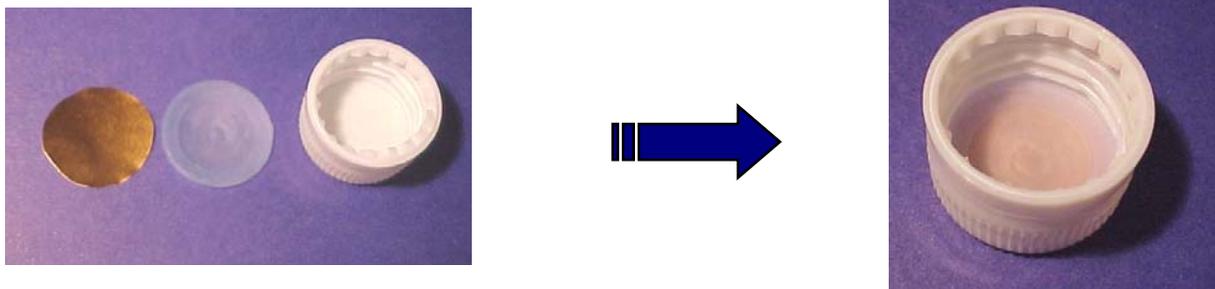


Figura 13 Tampa de PP comercial para bebidas carbonatadas com adaptação de um disco de material barreira ao CO_2 .

4.1.1.3. DETERMINAÇÃO DO PESO NOMINAL DAS TAMPAS E GARRAFAS

A Tabela 7 apresenta os pesos encontrados para as tampas e garrafas utilizadas no experimento.

Os resultados encontrados comprovam a uniformidade dimensional de produtos obtidos pelo processo de injeção e moldagem, conforme descrevem ROSATO e ROSATO.

Tabela 7 – Pesos das tampas e garrafas utilizadas no experimento

Tampas	Peso (g)
1	3,29±0,02
2	2,70±0,03
3	3,21±0,01
4	2,98±0,02
5	3,28±0,01
Garrafas	Peso (g)
23	23,03±0,05
25	25,00±0,07
28	28,22±0,06

4.1.1.4. DETERMINAÇÃO DA ALTURA DAS TAMPAS

A altura das tampas do experimento são apresentadas na Tabela 8. Da mesma forma como observado para a o peso das amostras, verifica-se a pequena variação de massa entre as amostras de uma mesma tampa, reforçando que a uniformidade dimensional é uma característica esperada de produtos injetados e moldados (ROSATO e ROSATO).

Tabela 8 – Altura média das tampas utilizadas no experimento.

Tampa	1	2	3	4	5
Altura (mm)	19,97±0,06	19,85±0,07	19,88±0,04	19,80±0,03	19,83±0,04

4.1.2. MONITORAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE ESTOCAGEM

4.1.2.1. CONDIÇÃO DE LABORATÓRIO

As amostras foram condicionadas no Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da FEA, UNICAMP.

Medidas de temperatura (máxima e mínima) foram tomadas semanalmente no período de 15 de outubro a 6 de Dezembro de 2002.

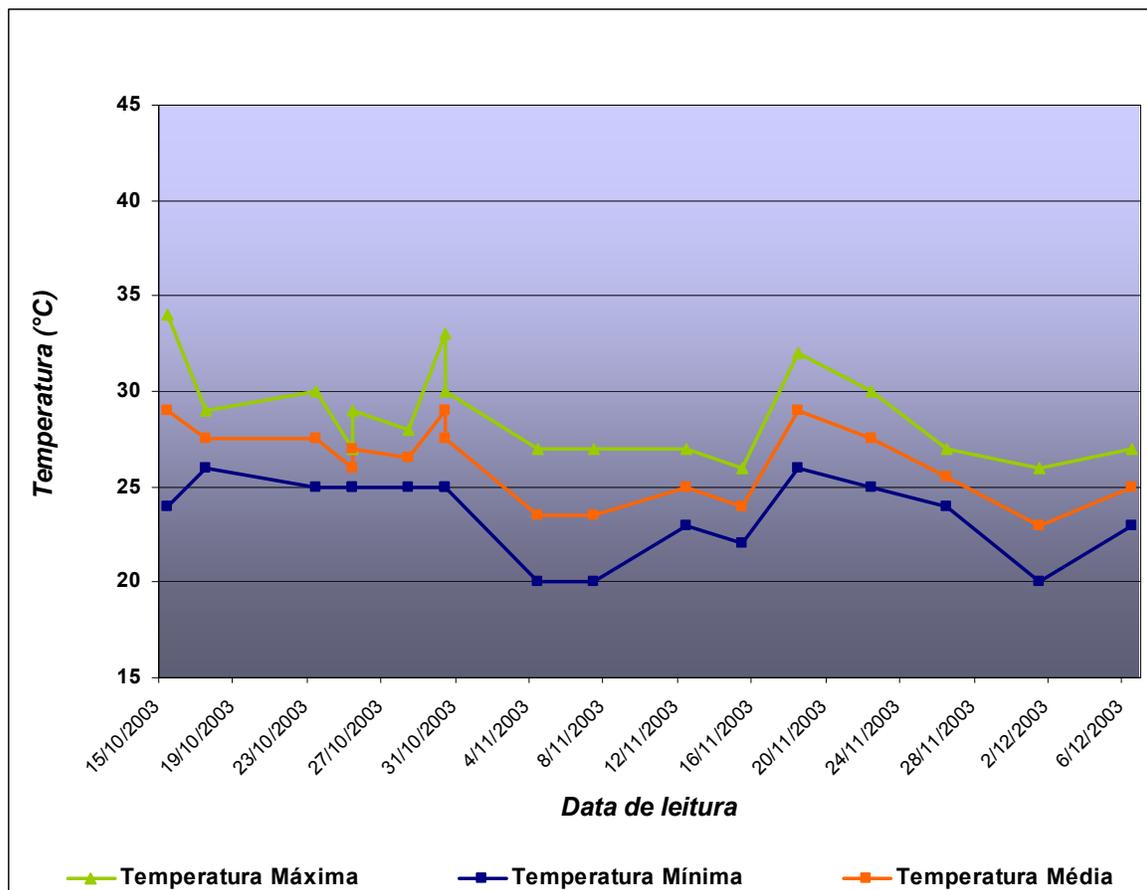


Figura 14 – Perfil de temperatura ambiente do laboratório experimental.

Observa-se pela figura 14 que a média de temperatura do laboratório foi relativamente alta devido às temperaturas elevadas observadas durante este período. As temperaturas, mínima, média e máxima registradas no laboratório foram de respectivamente 24, 26 e 28 °C.

4.1.2.2. CONDIÇÃO DE ESTUFA

As medidas de temperatura nas 5 estufas utilizadas no experimento foram feitas semanalmente durante o período de 15 de outubro de 2002 a 22 de fevereiro de 2003. As médias de temperaturas e seus respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 9 - Média das temperaturas das estufas registradas durante o experimento.

ESTUFA	TEMPERATURA MÉDIA (°C)
1	34,9±0,3
2	34,8±0,5
3	34,4±0,8
4	35,1±1,4
5	34,7±1,2

4.1.3. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE CO₂

4.1.3.1. CONDIÇÃO DE 35°C

4.1.3.1.1. Garrafas de 23 g

Para este grupo de amostras observou-se que após 6 semanas as amostras com tampa T5 já haviam na média perdido 15% do volume de gás carbônico. Para as amostras do grupo das tampas T3 e T2 isto ocorreu na 5ª semana. Para T1, a variação de 15% ocorreu na 3ª semana. A tampa 4 apresentou o melhor desempenho, somente após 9 semanas atingiu este mesmo percentual de perda.

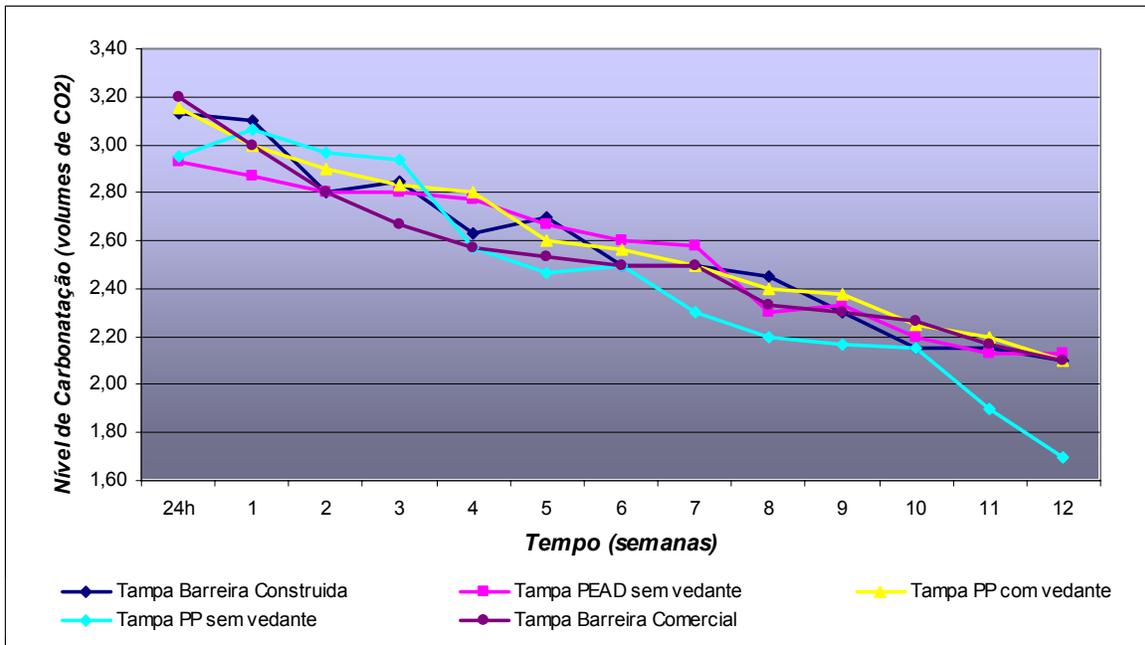


Figura 15 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 35°C por 12 semanas

A Figura 15 ilustra a variação do nível de carbonatação nas garrafas de 23g estocadas a 35°C no final das 12 semanas de avaliação. Observou-se que, independentemente do tipo de tampa escolhido, a perda de CO₂ é pronunciada confirmando o efeito direto da temperatura na difusão de gases através desses sistemas, conforme apontam DEL NOBILE e LABUZA em seus estudos.

Tabela 10 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 35°C / 12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ /12 semanas (%)
T1	34,4
T2	42,4
T3	33,3
T4	22,5
T5	32,9

Ainda, de acordo com o observado por DEL NOBILE, todas estas bebidas, uma vez que apresentam um decréscimo superior a 10% de conteúdo de CO₂, possuiriam perdas irreversíveis de qualidade sensorial em função da perda de gás.

A análise de variância (ANOVA) realizada para as médias obtidas para cada amostra no final das 12 semanas mostrou que as amostras T4, T3 e T1 não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) da amostra T5. Somente a amostra T2 apresentou valores estatisticamente diferentes a 5% de significância (Anexo I).

Estes resultados indicam que se utilizando garrafas de 23g em ambientes cuja temperatura média seja acima de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ a escolha do sistema de fechamento adotado não é relevante, pois a difusão favorecida pelas altas temperaturas ocorre na mesma magnitude nos cinco sistemas distintos testados.

4.1.3.1.2. Garrafas de 25g

Para esta condição de estudo observou-se que – considerando que 15% de diminuição do volume de CO_2 como o limite para bebidas carbonatadas sem alterar as características sensoriais – as amostras com a tampa T5 apresentaram 8 semanas de estabilidade, enquanto que as demais amostras com tampas T4, T3, T2 e T1 apresentaram respectivamente 5, 5, 6, e 5 semanas de estabilidade.

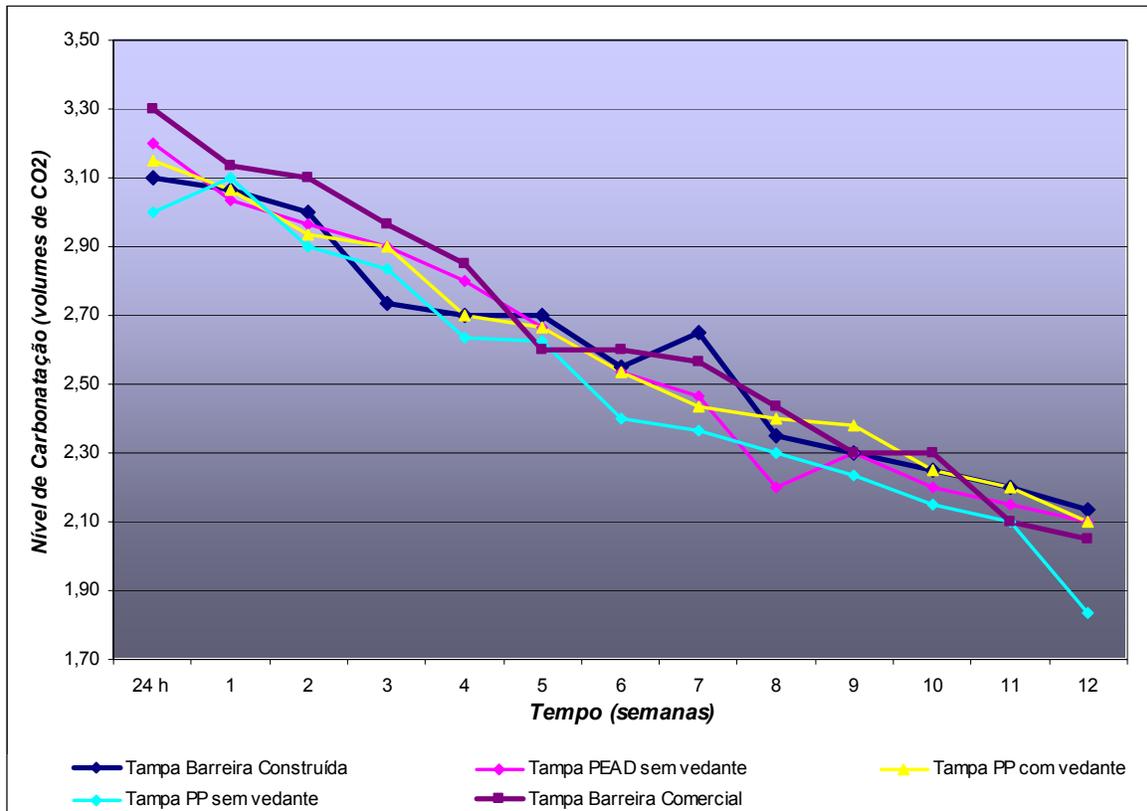


Figura 16 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 35°C por 12 semanas

A Figura 16 ilustra o comportamento da difusão do CO₂ observada durante o período da avaliação. Foi constatado que nesta condição de estudo, as amostras com a tampa barreira construída apresentaram um desempenho claramente melhor que as demais tampas testadas. Quando se utiliza uma garrafa com melhores propriedades de barreira (maior espessura) mais relevante se torna o sistema de fechamento. Segundo GOODRICH (1999), uma embalagem barreira sem um sistema de fechamento eficiente não constitui um sistema de embalagem com comprovada eficiência em proteção.

No final das 12 semanas as amostras apresentaram as seguintes variações do volume de CO₂, mostradas na Tabela 11.

Tabela 11– Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 35°C / 12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 12 semanas (%)
T1	37,8
T2	39,0
T3	33,3
T4	34,4
T5	31,3

Calculou-se a ANOVA para os valores médios obtidos para cada amostra no final das 12 semanas não encontrando-se diferenças significativas a $p \leq 0,05$ para nenhuma comparação entre os valores médios obtidos pelas amostras (Anexo II).

4.1.3.1.3. Garrafa de 28g

Observou-se que, considerando o decréscimo de 15% como valor limite para a perda de CO₂ na bebida, as amostras que utilizaram a tampa 5 apresentaram 8 semanas de estabilidade, 2 semanas a mais que o tempo obtido pelas amostras da T1 e T4. Com as tampas T3 e T2 o intervalo de tempo para que a variação do volume de CO₂ atingisse esse valor foi de 5 e 4 semanas respectivamente.

A Figura 17 ilustra o comportamento da difusão monitorada durante as 12 semanas de avaliação. Observa-se claramente que as amostras com tampa barreira construída apresentaram uma melhor retenção de carbonatação no final do tempo de estudo. Segundo DEL NOBILE, a qualidade de uma bebida gaseificada começa a ser comprometida com uma perda de carbonatação acima de 10%. Com esta referência, podemos considerar que a amostra com a tampa 5 – com vedante construído – apresentou uma estabilidade 2 semanas maior do que as amostras com tampa de PEAD sem vedante e as amostras com tampar de PP com vedante, e uma estabilidade 3 semanas maior do que as demais amostras, com tampas de PP sem vedante e as amostras com tampa barreira comercial.

Estas semanas a mais de estabilidade são ainda mais relevantes se considerarmos que a vida-de-prateleira definida para bebidas gaseificadas em embalagens de PET de 600mL é de 2 meses (www.cocacolabrazil.com.br), ou seja,

estas embalagens seriam pelo menos 25% mais eficientes com as tampas T5, considerando as condições testadas.

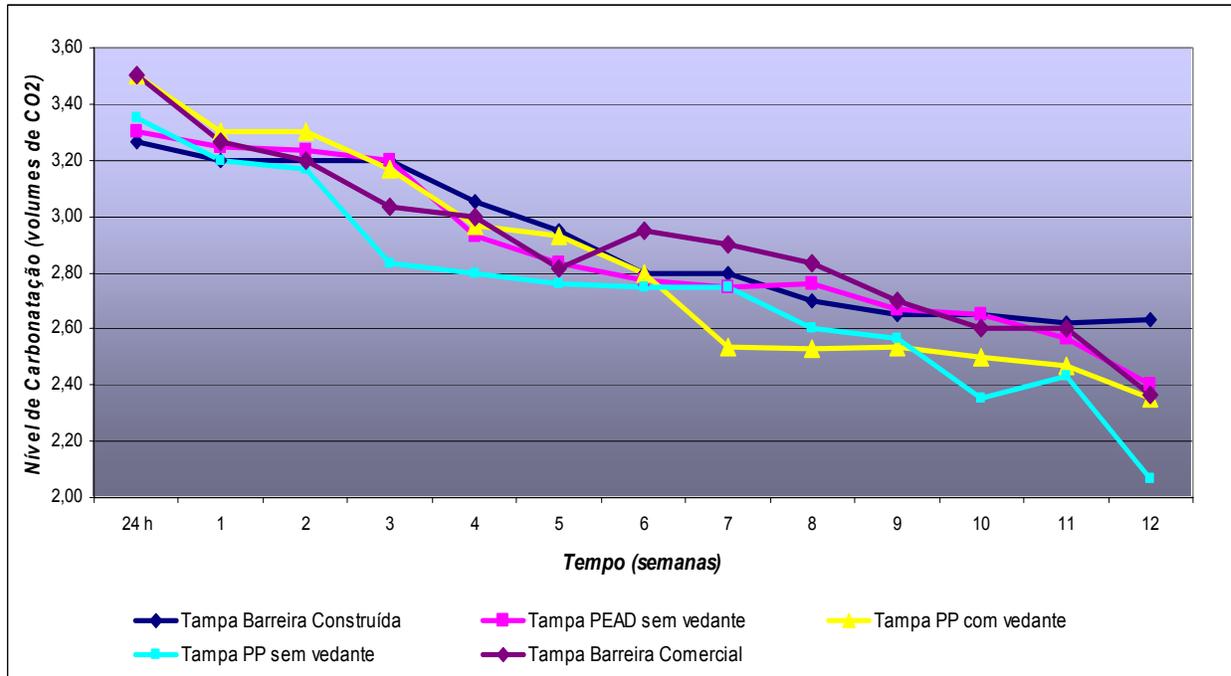


Figura 17 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 35°C por 12 semanas

No final das 12 semanas as amostras apresentaram as seguintes variações do volume de CO₂.mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 28g estocadas a 35°C /12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ /12 semanas (%)
T1	32,8
T2	38,2
T3	32,9
T4	27,3
T5	20,5

Estes dados mostram que tampas comercialmente utilizadas para bebidas carbonatadas (T4 e T3) não apresentam – nas condições testadas – diferenças significativas com a tampa barreira comercial (T1).

Realizou-se uma análise de variância para os valores médios finais após 12 semanas de estocagem a 35°C. Não apresentaram diferenças significativas a $p \leq 0,05$ somente as amostras com tampas T5 e T1. As demais amostras apresentaram-se estatisticamente diferentes da amostra T5, utilizando mesmo nível de significância (Anexo III)

Neste caso, a escolha da tampa poderá fazer diferença para se atingir maior estabilidade após um determinado intervalo de tempo. O que indica que, mesmo em condições de temperatura elevada, se existe uma embalagem protetora (28g) o sistema de fechamento pode contribuir para a extensão da estabilidade do produto (GOODRICH, 1999).

4.1.3.2. CONDIÇÃO DE 25°C

4.1.3.2.1. Garrafas de 23 g

Para esta condição de estudo, observou-se que após 8 semanas as amostras com tampas T5, T2 e T1 já haviam, em média, perdido 15% do volume de gás carbônico. Para as amostras do grupo das tampas 3 e 4 isto ocorreu na 7ª e 6ª semana, respectivamente.

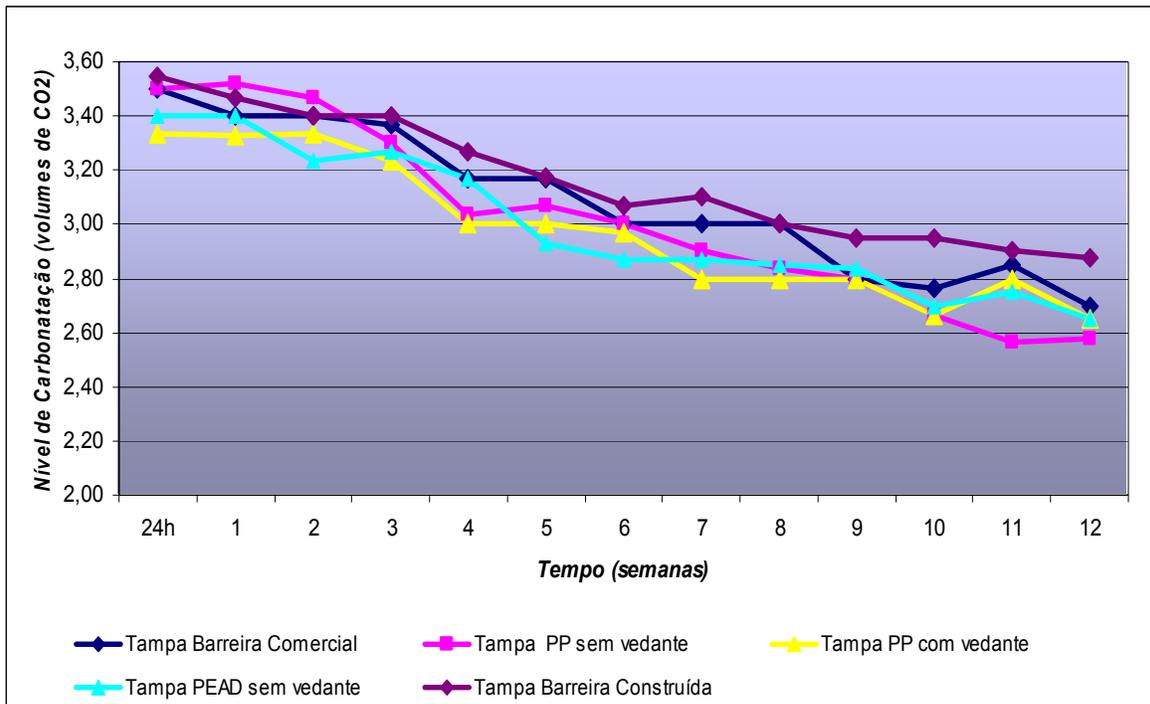


Figura 18 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 25°C por 12 semanas

Observa-se pelos resultados ilustrados na Figura 18, que a tampa barreira construída (T5) apresenta um comportamento bastante próximo ao da tampa barreira comercial (T1). Apesar de as amostras com as tampa T5, T2 e T1 apresentarem mesmo tempo para atingir perda superior a 15%, as amostras da tampa T5 apresentaram, no final das 12 semanas, a menor variação do volume de CO₂ – significativamente diferente - entre as amostras testadas.

Estes resultados mostram que, em condições de temperatura mais brandas (temperatura ambiente), o comportamento da difusão pela tampa pode ser mais bem avaliado e comparado, e nestas condições, os sistemas de fechamento que apresentam melhores propriedades de barreira ao CO₂ começam a se diferenciar (BRASIL BRAU'99, 1999).

No final das 12 semanas, as garrafas apresentaram as seguintes variações na concentração de CO₂, mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 25°C / 12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 12 semanas (%)
T1	22,85
T2	26,29
T3	20,40
T4	22,10
T5	18,80

Foi realizada uma análise de variância para os valores médios de volumes de CO₂ finais após 12 semanas de estocagem a 25°C. Apresentaram diferenças significativas a $p \leq 0,05$ todas as amostras comparadas à amostra T5 (Anexo IV).

4.1.3.2.2. Garrafas de 25g

Observou-se que as amostras que utilizaram a tampa barreira construída T5 e tampa barreira comercial T1 apresentaram 10 semanas de estabilidade, 1 semana a mais que o tempo obtido pelas amostras com tampa T4. Com as tampas T3 e T2, o intervalo de tempo para que a variação do volume de CO₂ atingisse 15% de perda de CO₂ foi de 5 semanas.

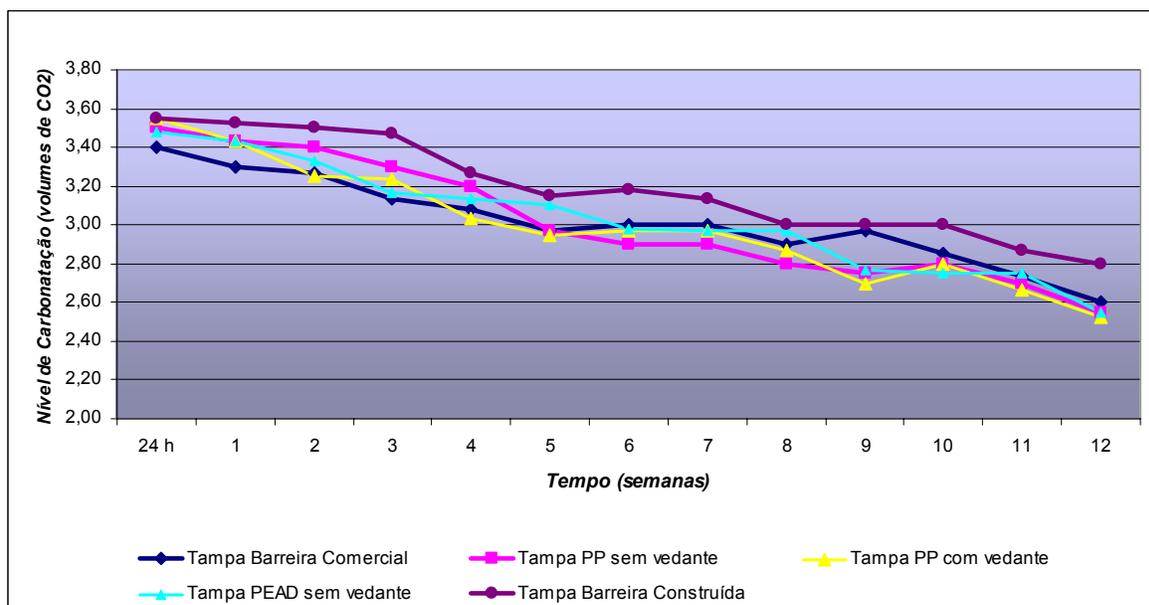


Figura 19 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 25°C por 12 semanas

Na Figura 19 se observa que, em condição de menor temperatura, os sistemas de fechamento começam a se diferenciar na contribuição para a retenção do conteúdo de CO₂. As tampas barreira T5 e T1 apresentaram 10 semanas de estabilidade, o dobro do tempo obtido para as tampas usadas para bebidas carbonatadas, que é o caso das tampas T3, e 1 semana a mais que o tempo obtido para a tampa T4.

Realizou-se uma análise de variância para os valores médios de volumes de CO₂ finais após 12 semanas de armazenamento a 25°C. Apresentaram diferenças significativas a $p \leq 0,05$ todas as amostras comparadas à amostra T5 (Anexo V).

No final das 12 semanas de avaliação, as garrafas apresentaram as seguintes variações na concentração de CO₂, ilustradas na Tabela 14.

Tabela 14 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 25°C / 12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 12 semanas (%)
T1	23,5
T2	27,1
T3	28,7
T4	26,7
T5	21,1

4.1.3.2.3. Garrafas de 28g

Nenhuma das amostras apresentou no final das 12 semanas variação superior a 15% de perda no volume de CO₂ da bebida.

Este fato pode orientar a determinação da espessura da garrafa que deve ser especificada para esta condição de temperatura de estocagem, bem como na escolha do sistema de fechamento a ser adotado, visando um produto que atenda às expectativas dos consumidores em relação à qualidade da bebida (LABUZA, 1982).

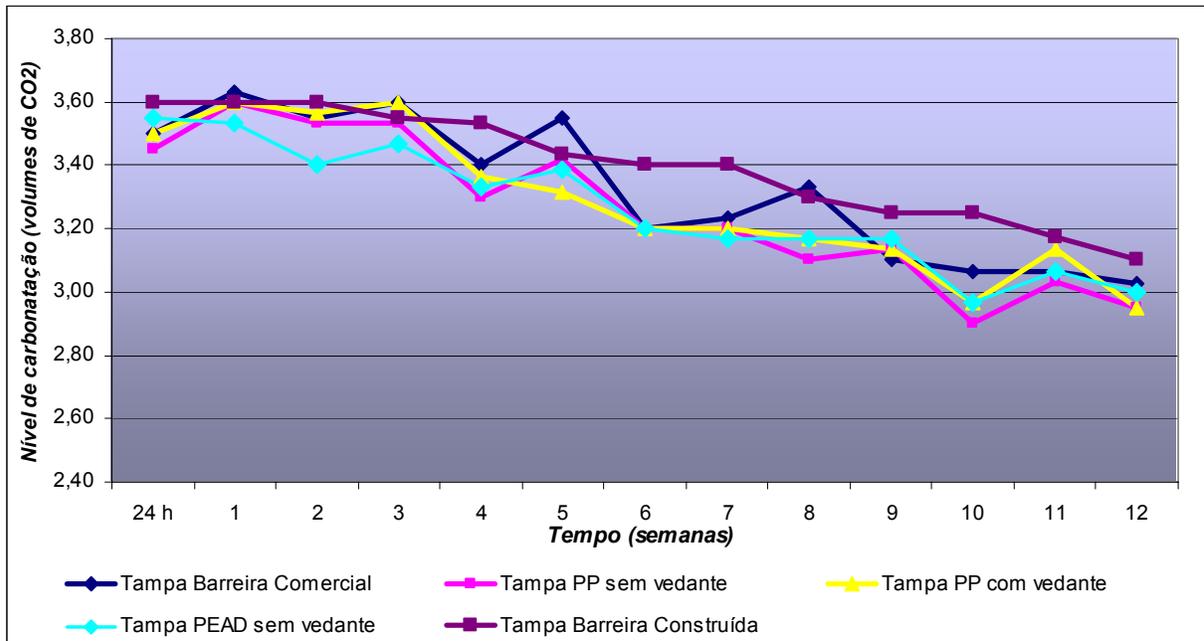


Figura 20 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 25°C por 12 semanas.

Se o proposto por DEL NOBILE (decréscimo aceitável no nível de carbonatação de até 10%) for neste caso considerado, conclui-se que a tampa barreira construída (T5) foi a que proporcionou a maior estabilidade às amostras, 11 semanas, contra 9 semanas obtidas pelas tampas de PP com vedante, seguidas pelas tampas barreira comercial (T1) e tampa 2 que apresentaram 8 semanas. A tampa de PEAD sem vedante apresentou apenas 6 semanas de estabilidade

A análise de variância (ANOVA) realizada para os valores médios das análises na 12ª semana mostraram que entre as amostras T5 e T3, e T4 e T2 existem diferenças significativas a $p \leq 0,05$. Analisando as médias para T5 e T1 não foi observado diferença significativa a $p \leq 0,05$ (Anexo VI).

Após 12 semanas, encontraram-se as variações no volume de gás carbônico apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 28g estocadas a 25°C / 12 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 12 semanas (%)
T1	13,4
T2	14,5
T3	14,7
T4	14,5
T5	13,8

4.1.3.3. CONDIÇÃO DE 5°C

Para as amostras estocadas a 5°C após 12 semanas houve uma pequena variação do volume de CO₂ na bebida simulante. Observou-se que, para as amostras com tampa T3, ocorreram perdas não previstas de gás, que possivelmente ocorreram em função de defeitos de configuração interna das tampas. Esta ocorrência foi observada em todas as garrafas estocadas na câmara fria que utilizaram a tampa T3.

4.1.3.3.1. Garrafas de 23g

Após 10 semanas de avaliação observou-se que a variação do volume de CO₂ foi baixa, principalmente para as garrafas com tampas T2 e T1, conforme mostrado na Tabela 16:

Tabela 16 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 23g estocadas a 5°C / 10 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ /10 semanas (%)
T1	1,7
T2	3,6
T3	39*
T4	10,7

*variação não prevista no experimento.

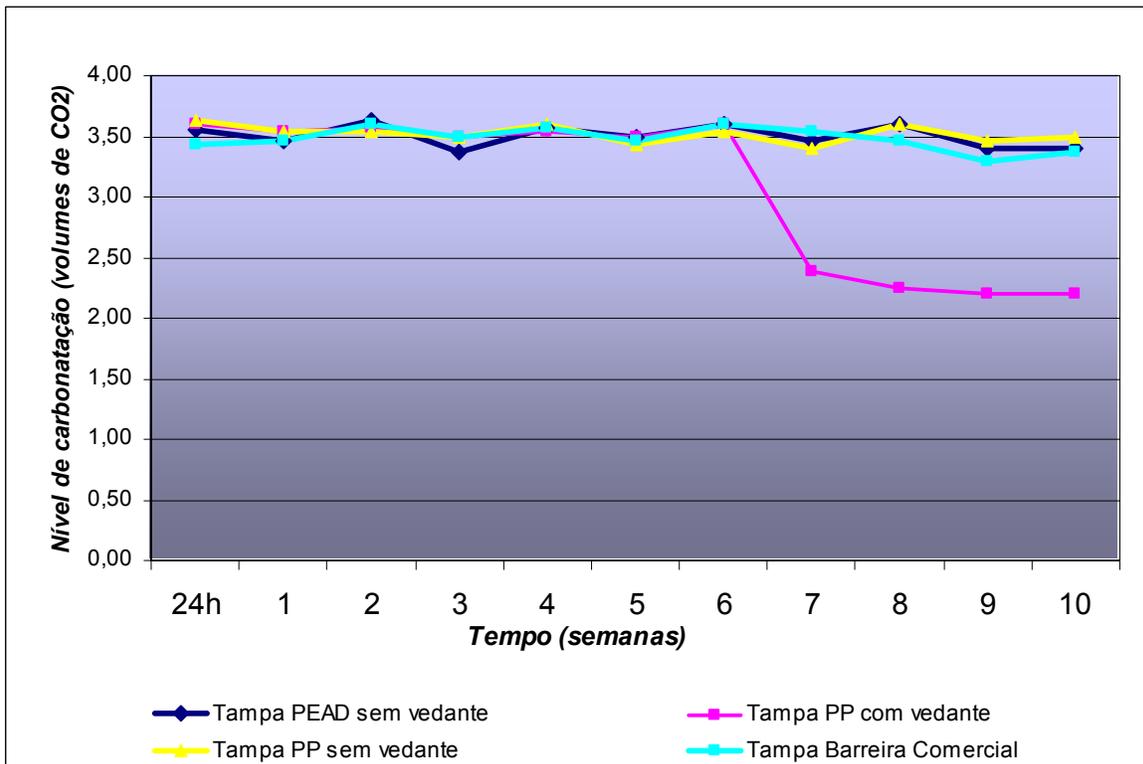


Figura 21 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 23g estocadas a 5°C por 10 semanas

A ANOVA realizada para os valores médios da determinação da carbonatação na 10ª semana mostraram que entre as amostras T3 x T1, T3 x T2 e T3 x T4 existe diferença significativa a $p \leq 0,05$, o que já era esperado em virtude da ocorrência com as tampas T3. Analisando as médias para T4xT1, T4xT2 e T2xT1 não foi observado diferença estatisticamente significativa a $p \leq 0,05$ (Anexo VII).

Como pode ser visto na Figura 21, a partir da semana 6 houve descaracterização das amostras com a tampa 3, em virtude de ocorrências não controladas pelo experimento. Ainda, observa-se claramente que a difusão é drasticamente reduzida quando se considera uma estocagem em temperaturas baixas, e os sistemas de fechamento não se diferenciam nessas condições.

4.1.3.3.2. Garrafas de 25g

Após 10 semanas de avaliação observou-se que a variação do volume de CO₂ foi também pequeno para as tampas T1, T2 e T4, conforme mostrado na Tabela 17:

Tabela 17 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 25g estocadas a 5°C /10 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 10 semanas (%)
T1	9,0
T2	5,5
T3	35,6*
T4	9,5

*variação não prevista no experimento.

Da mesma forma é possível visualizar na Figura 22 a ocorrência de desvios nos resultados esperados para a tampa 3.

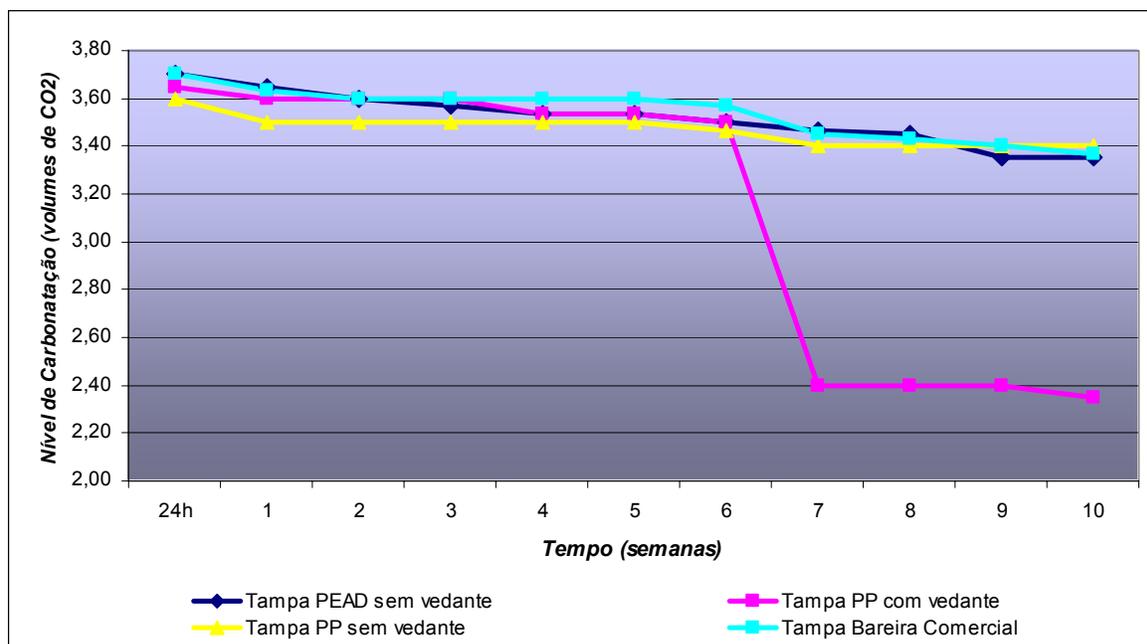


Figura 22 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 25g estocadas a 5°C por 10 semanas

A ANOVA realizada para os valores médios da determinação da carbonatação na 10ª semana mostraram que entre as amostras T3 x T1, T3 x T2 e T3 x T4 existe diferença significativa a $p \leq 0,05$. Analisando as médias para T4xT1, T4xT2 e T2xT1 não foi observado diferença estatisticamente significativa a $p \leq 0,05$ (Anexo VIII).

Observa-se ainda na Figura 22 que, excluindo-se as amostras da tampa 3, não existe praticamente qualquer diferença entre as amostras testadas como também não há praticamente variação do volume inicial de CO₂. Isso comprova que em baixas temperaturas de armazenamento a difusão de gases é drasticamente

reduzida, e conseqüentemente a qualidade sensorial da bebida é mantida (LABUZA, 1982).

4.1.3.3.3. Garrafas de 28g

Após 10 semanas de avaliação observou-se que a variação do volume de CO₂ foi também baixo para as tampas T1, T2 e T4, conforme mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 – Variação percentual do volume de CO₂ nas garrafas de PET de 28g estocadas a 5°C / 10 semanas

Sistema de fechamento	Perda de CO ₂ / 10 semanas (%)
T1	7,4
T2	3,6
T3	41,0
T4	7,0

Como apresentado na Figura 23, a partir da semana 6 houve também a descaracterização das amostras com a tampa 3. Ainda, observa-se uma pequena variação no nível de carbonatação na ordem de 7% contra 9% observados para as garrafas de 25g, o que demonstra claramente os efeitos da temperatura na difusão do CO₂. Os sistemas de fechamento também não se diferenciam nessas condições de estocagem.

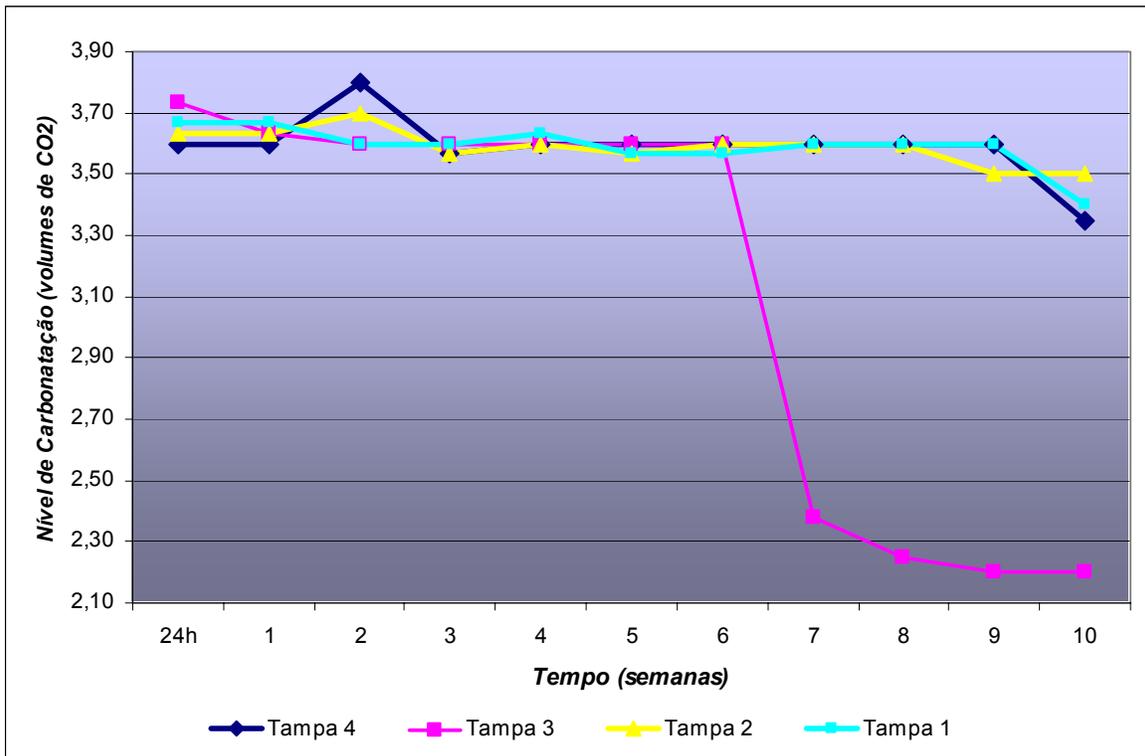


Figura 23 – Variação do volume de CO₂ em garrafas de PET de 28g estocadas a 5°C após 10 semanas.

A ANOVA, realizada para os valores médios da determinação da carbonatação na 10^o semana, mostrou que T3 difere significativamente das outras amostras avaliadas. Somente entre T2 e T4, foi observada diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$). Entre as amostras T1 x T2 e T1 x T4 não existe diferença significativa a $p \leq 0,05$.(Anexo IX).

4.2. CONCLUSÕES

Garrafas 23g estocadas a 35°C

Estes resultados indicam que se utilizando garrafas de 23g em ambientes cuja temperatura média seja 35°C ou acima a escolha do sistema de fechamento adotado não é relevante, pois a difusão, favorecida pelas altas temperaturas, ocorre na mesma magnitude nos cinco sistemas distintos testados. Nesta condição de estudo não foi possível verificar possíveis ganhos na retenção da carbonatação provenientes de um sistema de fechamento diferenciado.

Garrafas 25g estocadas a 35°C

Semelhantemente ao observado para as garrafas de 23g, o efeito da temperatura nas garrafas de 25g faz com que o comportamento da difusão no final das 12 semanas não seja diferenciado com sistemas de fechamento distintos.

Contudo, as garrafas com as tampas barreiras construídas (T5) começaram a se diferenciar em tempo de estabilidade comparadas às demais amostras (8 semanas contra 6 semanas da melhor entre as amostras), indicando que a difusão do CO₂ neste sistema é desfavorecida com o tipo de fechamento proposto em comparação aos demais sistemas. Desta forma, os valores de variação do CO₂ encontrados para T5 poderiam estar dentro da especificação padrão adotada por empresas que é de 2 meses garrafas de 0,6 L.

Garrafas 28g estocadas a 35°C

Neste caso, a escolha da tampa poderá fazer diferença para se atingir estabilidade após um determinado intervalo de tempo. A tampa 5 apresentou 2 semanas a mais de estabilidade comparada à tampa T1 e T4, e 3 e 4 semanas a mais que a apresentada pela tampas T2 e T3 , respectivamente. O que indica que mesmo em condições de temperatura alta se existe uma embalagem protetora (28g) o sistema de fechamento pode contribuir para a extensão da estabilidade do produto.

Garrafas 23g estocadas a 25°C

Observa-se pelos resultados e pela análise dos gráficos que a tampa T5 apresenta um comportamento próximo ao da tampa barreira 1 e apesar de as amostras com as tampas T5, T2 e T1 apresentarem mesmo tempo (8 semanas), as amostras da tampa T5 apresentaram no final das 12 semanas a menor variação do volume de CO₂ –significativamente diferente - entre as amostras testadas. O que indica que estas tampas são mais protetoras que as demais testadas.

A análise de variância realizada para os valores médios de volumes de CO₂ finais após 12 semanas de armazenamento indicaram todas as amostras apresentam diferença significativa a $p \leq 0,05$ quando comparadas à amostra T5.

Garrafas 25g estocadas a 25°C

O que se observou é que em condição de temperatura a 25°C, os sistemas de fechamento começam a se diferenciar na contribuição para a retenção do conteúdo de CO₂. As tampas barreira T5 e T1 apresentaram 10 semanas de estabilidade, o dobro do tempo obtido para as tampas comerciais para bebidas carbonatadas, que é o caso da T3, e 1 semana a mais que o tempo obtido para a tampa T4.

No final das 12 semanas, todas as amostras apresentaram desempenho inferior a da tampa T5 em nível de significância de 5%.

Garrafa 28g estocadas a 25°C

Nenhuma das amostras apresentou no final das 12 semanas perda superior a 15% de perda no volume de CO₂.

A análise de variância realizada para os valores médios das análises na 12ª semana mostraram que entre as amostras T5 e T3, T4 T2 existe diferença significativa a $p \leq 0,05$. Analisando as médias para T5 e T1 não foi observado

diferença significativa a $p \leq 0,05$, o que comprova que a tampa T5 possui barreira diferenciada ao CO_2 , se comparada às demais tampas testadas.

Garrafas estocadas a 5°C

Todas as amostras atingiram a 12ª semana sem que o conteúdo de CO_2 atingisse o valor superior de 15%, exceto as amostras da tampa 3 que apresentaram problemas durante o experimento, a partir da 6ª semana. O que se pode concluir é que, em baixas temperaturas de estocagem, a difusão é drasticamente reduzida e, portanto, não existe diferença de desempenho entre as garrafas testadas com diferença de distribuição de espessura ou tampas com diferentes propriedades.

Para as amostras de 23 e 25g avaliadas na câmara fria, não foram observadas diferenças significativas no desempenho da retenção do CO_2 em nenhum dos sistemas de fechamento testados. Já para a amostra de 28g, somente para as tampas T2 e T4 observou-se diferença significativa no valor de CO_2 no final das 12 semanas.

4.2.1. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E COMENTÁRIOS

Os resultados obtidos no experimento conduzidos a 35°C simulam o que, em parte, ocorre na prática nas etapas de estocagem e transporte num país tropical como o Brasil, principalmente nos meses mais quentes do ano que coincidem com o período de maior consumo de bebidas em geral.

O sistema de distribuição de bebidas carbonatadas no Brasil é predominantemente rodoviário feito em caminhões sem nenhum controle de temperatura. Muitas vezes os produtos são expostos diretamente ao sol sem nenhuma proteção. Conforme citado neste trabalho, a condição cíclica de temperatura de bebidas carbonatadas, desde a sua produção até ao ponto de venda refrigerado, pode variar de 5°C a 57°C, aproximadamente, favorecendo a difusão e, conseqüentemente, perda de CO_2 e da qualidade. No trabalho foi observado que a estocagem em temperatura ambiente ($26 \pm 2^\circ\text{C}$) apresenta uma estabilidade em

média 25% maior que a observada para a estocagem em temperaturas elevadas. Por esta razão, as empresas fabricantes de bebidas carbonatadas têm encontrado dificuldade em manter no mercado produtos envasados em garrafas de PET em volumes inferiores a 1000 mL, uma vez que a estabilidade desta categoria encontra dois entraves: a razão entre área da garrafa (disponível para a difusão) e o volume de produto é maior do que a observada para volumes maiores, o que torna estas embalagens mais susceptíveis à difusão; e as altas temperaturas fazem com que a estabilidade deste produtos seja menor.

Observou-se nestes últimos 2 anos, que os fabricantes de refrigerantes reduziram para seus produtos de 600mL o prazo para data de validade: anteriormente este período era de 4 meses, hoje esta data é de 2 meses para produtos não refrigerados. Isto não ocorreu em garrafas para volumes maiores onde esta relação entre área e volume é menor do que para as embalagens de menor capacidade volumétrica. Desta forma, a variação do volume de CO₂ é drasticamente reduzida, e a percepção da carbonatação não é significativamente afetada. O que pode explicar o sucesso das bebidas carbonatadas em garrafas de 2,0L ou mais, por exemplo.

Com o aparecimento das tampas plásticas no início dos anos 90 e a substituição das tampas tradicionais *roll on* de alumínio (melhores em barreira à perda de CO₂), as indústrias de refrigerantes passaram a conviver com um problema tecnológico, ou seja, o de consolidar a embalagem de PET para refrigerantes e ao mesmo tempo um sistema de fechamento eficiente.

Sabe-se que as tampas de plástico são mais perfeitas tecnologicamente quando usadas em garrafas de PET quando comparadas às de alumínio, além disso, elas são mais aceitas comercialmente, principalmente para embalagens acima de 1000 mL.

Novos desenvolvimentos vêm surgindo no segmento de tampas a cada dia, visando proporcionar mais segurança e proteção do conteúdo envasado. Estes desenvolvimentos incluem: misturas de materiais poliméricos, co-polímeros e adição

de absorvedores de gases, a fim de permitir melhorias no sistema de embalagem. Contudo, esses desenvolvimentos podem encarecer as embalagens e os produtos finais.

A importância de um sistema de fechamento é, sobretudo, significativo para bebidas carbonatadas, porque existem estudos e práticas de empresas brasileiras para reduzir a espessura das embalagens visando uma economia no custo da cadeia produtiva, contribuindo assim para a redução da qualidade e aumento da perda de CO₂ nesses produtos.

Para este trabalho também era prevista a avaliação dos mesmos sistemas de fechamento para garrafas de 250mL. Contudo, os fornecedores de embalagens PET não possuíam - na ocasião do experimento-garrafas nos pesos que justificassem a realização do experimento. Desta forma, o experimento foi realizado apenas em garrafas de 600mL, impedindo as avaliações comparativas previstas para o trabalho, e conseqüentemente tornando-o menos abrangente.

No experimento, a proposta de desenvolvimento de uma nova tampa foi a de testar um sistema híbrido de vedação que combinasse as propriedades de barreira da estrutura laminada (PET+AL+PEBD) sob um vedante capaz de proporcionar um encaixe perfeito entre a tampa e a terminação da garrafa em comparação às tampas comerciais, com e sem a barreira aos gases. Foi observado no experimento que essas tampas apresentam um desempenho melhor que as demais testadas em praticamente todas as condições avaliadas.

É importante também observar que erros experimentais, em função de limitações do aparelho de determinação de CO₂ e, mesmo devido a erros de leitura, devem ser considerados uma vez que já existem equipamentos mais sensíveis à variação da pressão interna da garrafa e que utilizam metodologias distintas da utilizada neste trabalho.

A experiência adquirida no desenvolvimento do trabalho mostra que é possível pesquisar soluções tecnológicas que visam adequar os produtos e as respectivas

embalagens às condições proporcionadas pelo sistema produto-embalagem-ambiente, a custos baixos e com materiais de uso corrente no mercado.

O desenvolvimento de novas embalagens, materiais e sistemas de embalagens é uma área da Engenharia de Alimentos extremamente importante e que merece constantes e novas pesquisas. O desenvolvimento de embalagens está estreitamente vinculado à produção e ao crescimento do setor de bens de consumo, um dos setores que mais crescem economicamente nos países subdesenvolvidos, como é o caso do Brasil.

4.2.2. PROPOSTA DE NOVOS TRABALHOS

Os mesmos experimentos avaliando a perda de carbonatação em garrafas de PET poderiam ser conduzidos utilizando temperaturas cíclicas, conforme o trabalho publicado na SEALING TECHNOLOGY, (2003).

Para a avaliação de sistemas de fechamento também poderiam ser utilizadas garrafas com tampas de alumínio como padrão comparativo para as demais tampas de material plástico e, ainda, garrafas de vidro, proporcionando conhecer o percentual de gás que difunde pela tampa e aquele que difunde pelas paredes da garrafa.

Estudos com desenhos diferentes de embalagens com a finalidade de determinar a real influência do formato associado à espessura na perda de carbonatação poderiam ser conduzidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R; OLIVEIRA, L.M.;COLTRO, L. et al **Ensaio para a avaliação de embalagens plásticas rígidas**, CETEA /ITAL, Campinas 1998, p. 22,23, 164.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **Standard test method for determining the carbon dioxide loss of beverage containers – ASTM F 1115-95**. In: Annual book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1995.v.15.09, p.1089-1099.

ANDERSEN, L. Closure Encounters. **Soft Drinks Management International**. London, p.22, December 1991.

ANON. Cap and closures for the soft drinks beverage market. **Confectionery Production**, l.n.c, v.58, n.2, p.118-120, fev., 1992.

ANON. Bottle closures designed to withstand extreme temperature range, **Sealing Technology**, l.n.c, . Elsevier Ltd, August 2003.

ANON, SmartCap Technology controls oxygen degradation and increase shelf life, **Food Engineering**, p.104, February, 1991.

ANSELL, M. One Stop, Value Added, **Soft Drinks International**, l.n.c, p. 22, April 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Guia para a utilização da norma NBR 5426 – panos de amostragem e procedimentos na inspeção por atributos – NBR 5427. São Paulo: ABNT, 1985.p26.

BELAIR, G.L. A química que estrutura as bolhas do champanhe. **Scientific American Brasil**, v.1, n.9, p.86, Fev.2003, Editora Duetto

BLACKWELL, A.L., Ethylene vinyl alcohol resins as a barrier material in multi-layer packages, *in* **Plastic Film Technology High barrier plastic films for packaging**, Lancaster, 1989, Technomic Publishing, v.1, p.43.

BRASIL BRAU'99, 1999, Campinas. Alternativas futuras para embalagens de refrigerantes e cervejas, Campinas: UNICAMP, 1999.

BROWN, W.E., **Plastics in Food Packaging Properties, Design and Fabrication**, New York, Marcel Dekker INC., 1992, p.137.

BRASIL PACK TRENDS 2005, 2000, Campinas. **Embalagem, Distribuição e Consumo**, Campinas: CETEA/ITAL, 2000, p.36,43 ,45-48, 137

CARTER, E.A., Stand out on Shelf, **Soft Drinks International**, UK, p.22-23, March 2001.

CLUTTON, A. Bottling it up. **Food Processing**, p25-26, Abr 1996.

COMYN, J. **Polymer Pemeability**. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, 1985.

COVELL, P. The future of barrier packaging, **Food Engineering International**, s.l., p.18, December 1999.

COX, G. Closures, **Soft Drinks International**, Oct de 2002. p. 32

CREMASCO, M.A. **Fundamentos de transferência de massa** Editora da Unicamp, Campinas, p.117-118, 1998.

DEAN, J.L., PET Power, **Soft Drinks International**, London, p.32-33, September 2000.

DEL NOBILE, M.A.; Mensitieri, G; Nicolais, L. The influence of Thermal History on the Shelf Life of Carbonated Beverages Bottled in Plastic Containers. **Journal of Food Engineering**, Portici, v.34, n.1, 1-13, out, 1997.

DEL NOBILE, M.A.; MENSITIERI, G.; RIZZO, R. Ottimizzazione dello spessore di contenitori in platica per bevande gasate, **Industrie delle Bevande XVIII**, Napoli, p.81-85, Aprile 1989.

DESSIRIER, J.M.; SIMONS,C.T. *eat al* Psychophysical and Neurobiological Evidence that Oral Sensation Elicited by Carbonated Water is of Chemogenic Origin. **Chemical Senses** , Oxford University Press , v.25 p. 277-284, 2000.

DOOD, D. If the cap fits. **Food-Processing,UK**, ,v.67,n.10, p.12-15, out., 1998.

FERREIRA, P. Tecnologia de tampas plásticas para bebidas carbonatadas. In: Seminário Sistemas de fechamento para embalagens rígidas, 1996, Campinas. São Paulo, p.67-70.

GANDER, P. Matching materials to applications, **Soft Drinks International**, London, p.22, April 2002.

GRAY, J.I., HARTE, B.R.MILTZ, J, **Food Product Package Compatibility** Proceedings of a seminar Held at the School of Packaging Michigan State University East Lansing, MI: Technomic Publishing Co, INC, 1986

GREEN, B.G. The effects of temperature and concentration on the perceived intensity and quality of carbonation.. **Chemical Senses**, Philadelphia, v.17, n.4, p.435, 1992.

GRÜNIGER, A.; ROHR P.R. Deposition of SiO₂ like diffusion barriers on PET and paper by PECVD, **Surface & Coating Technology**, Elsevier, v. 174, p.1043, 2003.

HOTCHKISS, J.H., POTTER, N.N. **Food Science**. Edição 6. Gaithersburg: Aspen Publisher INC, 1998, cap. 19, p.437.

LIANGBIN L., HUANG R., *et al* A new mechanism in the formation of PET extended-chain crystal. *Polymer*, Elsevier, v. 42, p. 2085, 2001.

LINGLE, R , GOODRICH Rigid plastics: Here, there and everywhere, **Packaging Digest**, Nov.1999, p.54.

<http://www.packagingdigest.com/articles/199911/54.html> Maio 2000.

JENKINS, W.A ; HARRINGTON, J.P. **Packaging Foods with Plastics**. Lancaster: Technomic Publishing Company , 1991.p.173

KATZ, F Beverage makers seek - and find - container variety. **Food Technology**, I.n.c., v.54, n.1, p.62, jan, 2000.

LABUZA, T.P. **Shelf Life dating of Foods**, Connecticut: Food & Nutrition Press, INC, 1982, cap.3, p.41.

LORUSSO, S; SCARANO, E.; RUSSO, M.V. Problemi analitici relativi al confezionamento ed allá distribuzione delle bevande gasate, **Industrie delle Bevande**. p.2, Febbraio 1985.

MCGONIGLE, E.A.; LIGGAT, J.J. et al, Permeability of N₂, Ar, He and CO₂ through biaxially oriented polyester films – dependence of free volume, **Polymer**, Elsevier, v.42, p.2413-2414, 2001.

MITCHELL, A.J., **Formulation and production of carbonated soft drinks**, New York: AVI Blackie Glasgow and London, 1990, 358p

MURPHY, C. Carbonation – the science of the bubbles, **Food Processing**, I.n.c, p.16-17, April 1997

NELSON, L. Fantastic plastics forecast for 2000, **Brewer's Guardian**, Feb. 2000, p. 25-26

OLIVEIRA, E. Sabor amargo nos refrigerantes.

http://www.jornaldocomercio.com.br/edicoes/031109_10/ecnmia/eco11.htm

Dez 2003.

ORTIZ, S; OLIVEIRA, L.M. **Tecnologia de tampas plásticas para bebidas carbonatadas**. In: Seminário Sistemas de fechamento para embalagens rígidas, 1996, Campinas. São Paulo, p.105.

ROBERTSON, G. Packing Liquids in NZ, **Food Technology in New Zeland**, v.22, n.3, p.16-17, Mar.1987.

ROSATO, D., ROSATO *et al*, D.V.. Blow molding handbook: technology, performance, markets, economics: the complete blow molding operations, Hanser Publishing, New York, p.26.

SÁDECKÁ, J. POLOMSKY, J. Eletrophoretic methods in the analysis of beverages **Journal of Chromatography A**, v. 880, p.266, 2000.Elsevier.

SANTOS, S.R.S; AZEVEDO, P.F Concorrência no mercado de refrigerantes: impacto das novas embalagens.BNDES, Universidade Federal de São Carlos,1996.

SCHERB, P. New barrier technologies for PET Bottles, **Beverage and Drinks Industries**, l.n.c, p 30-34, Out. 2000.

SEMINÁRIO TECNOLOGIA E EMBALAGEM DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES, 1993, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

THE COCA-COLA COMPANY, Finkelstein, H.; Flores, V.;Bums, B.;MccKenna, R; High barrier closure liner for carbonated beverage containers and the like.

Patente (US Patent Application Publication).US889917 (19970710) Tri- Seal Holdings, USA).

THE COCA-COLA COMPANY, Rule, M. Method to retain carbonation in carbonated beverages and composition therefore.

Patente (US Patente) 5,855,942, January, 1999.

VARNAM, A.H, SUTHERLAND, J.P **Beverages Technology**, Chemistry and Microbiology Food Product Series, London: Chapman & Hall, 1994. v. 2, p.92.

WHITE MARTINS, **Carbonatação: a vida da bebida**. Calálogo técnico [s.n.t].

WORKSHOP GARRAFAS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS E BEBIDAS, 1998, Campinas. Adequações, Inovações e Tendências, Campinas: UNICAMP, 1998.

5.1. REFERÊNCIAS DA INTERNET

ANONIMO. Informações gerais sobre o setor de embalagem.

[http:// www.spdesign.sp.gov.br/embala/embala3.htm](http://www.spdesign.sp.gov.br/embala/embala3.htm) , Out. 2003

ANONIMO. Plastic Beer Bottles – A practical answer?

<http://www.packaging-technology.com/informer/Manage/manage6/index.html>

Nov.2003.

<http://www.packagingdigest.com/articles/199911/74.html#sidebar2> Fev.2002

<http://www.petpla.net/petplanet/insider/2002/09/articles/cappingclosures1.shtml>

) Jan 2004

http://www.abir.org.br/article.php3?id_article=1005, Ago 2005.

ANONIMO, Produção de tampas cresce 18%, somando 54 bilhões, Panorama Brasil, <http://br.news.yahoo.com/030220/13/apay.html> , Mar 2003.

Anônimo, Plástico toma lugar da lata e cresce no mercado interno, Panorama Brasil, <http://br.news.yahoo.com/03219/13/aou3.html>, Fev. 2003.

<http://www.ambev.com.br/empresa/numeros/producao Dez 2003>

<http://www.cocacolabrazil.com.br/nossasmarcas/info/prod.asp#> Dez 2003

ANONIMO Interbrew's Q-Pack Pet launched in Korea , 21 Nov 2003

<http://www.bdinews.com/magazine/news/details.shtml?news.REF=1576> , Nov
2003

ANONIMO Indústria de bebidas – refrigerantes Valor Setorial

http://www.valoronline.com.br/setoriais/pdfs/alimentos_04free.pdf Dez 2003.

ANEXO I – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,4	2,133333	0,003333
Coluna 2	3	6,3	2,1	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001667	1	0,001667	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,026667	4	0,006667			
Total	0,028333	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	5,1	1,7	0
Coluna 2	3	6,3	2,1	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,24	1	0,24	48	0,002278	7,70865
Dentro dos grupos	0,02	4	0,005			
Total	0,26	5				

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,2	2,066667	0,003333
Coluna 2	3	6,3	2,1	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001667	1	0,001667	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,026667	4	0,006667			

T5/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,4	2,133333	0,003333
Coluna 2	3	6,3	2,1	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001667	1	0,001667	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,026667	4	0,006667			

ANEXO II – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,15	2,05	0,0075
Coluna 2	3	6,4	2,133333	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,010417	1	0,010417	1,923077	0,237796	7,70865
Dentro dos grupos	0,021667	4	0,005417			
Total	0,032083	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	5,5	1,833333	0,063333
Coluna 2	3	6,4	2,133333	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,135	1	0,135	4,05	0,114477	7,70865
Dentro dos grupos	0,133333	4	0,033333			
Total	0,268333	5				

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,3	2,1	0
Coluna 2	3	6,4	2,133333	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001667	1	0,001667	1	0,373901	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			

T4/T5

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,3	2,1	0,01
Coluna 2	3	6,4	2,133333	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001667	1	0,001667	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,026667	4	0,006667			
Total	0,028333	5				

ANEXO III – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 35°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,1	2,3667	0,063333
Coluna 2	3	7,9	2,6333	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,106667	1	0,1067	3,2	0,148148	7,70865
Dentro dos grupos	0,133333	4	0,0333			
Total	0,24	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	6,2	2,0667	0,023333
Coluna 2	3	7,86	2,62	0,0012

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,459267	1	0,4593	37,44022	0,003613	7,70865
Dentro dos grupos	0,049067	4	0,0123			
Total	0,508333	5				

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,05	2,35	0,0025
Coluna 2	3	7,86	2,62	0,0012

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,10935	1	0,1093	59,10811	0,00154	7,70865
Dentro dos grupos	0,0074	4	0,0019			

T5/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,2	2,4	0,01
Coluna 2	3	7,86	2,62	0,0012

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,0726	1	0,0726	12,96429	0,022746	7,70865
Dentro dos grupos	0,0224	4	0,0056			
Total	0,095	5				

ANEXO IV – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	8,1	2,7	0
Coluna 2	3	8,6	2,866667	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,041667	1	0,041667	25	0,00749	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			
Total	0,048333	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,7	2,566667	0,003333
Coluna 2	3	8,6	2,866667	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,135	1	0,135	40,5	0,003126	7,70865
Dentro dos grupos	0,013333	4	0,003333			
Total	0,148333	5				

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,9	2,633333	0,003333
Coluna 2	3	8,6	2,866667	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,081667	1	0,081667	24,5	0,007763	7,70865
Dentro dos grupos	0,013333	4	0,003333			
Total	0,095	5				

T5/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,9	2,633333	0,003333
Coluna 2	3	8,6	2,866667	0,003333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,081667	1	0,081667	24,5	0,007763	7,70865
Dentro dos grupos	0,013333	4	0,003333			
Total	0,095	5				

ANEXO V – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,75	2,583333	0,000833
Coluna 2	3	8,4	2,8	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,070417	1	0,070417	169	0,00020204	7,70865
Dentro dos grupos	0,001667	4	0,000417			
Total	0,072083	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,7	2,566667	0,003333
Coluna 2	3	8,4	2,8	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,081667	1	0,081667	49	0,00219213	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,6	2,533333	0,003333
Coluna 2	3	8,4	2,8	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,106667	1	0,106667	64	0,001323897	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			
Total	0,113333	5				

T5/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,65	2,55	0,0025
Coluna 2	3	8,4	2,8	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,09375	1	0,09375	75	0,000978089	7,70865
Dentro dos grupos	0,005	4	0,00125			
Total	0,09875	5				

ANEXO VI – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 25°C com os sistema de fechamento T1, T2, T3 , T4 versus T5 após 12 semanas.

T5/T1

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	9	3	0,01
Coluna 2	3	9,3	3,1	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,015	1	0,015	3	0,158302	7,70865
Dentro dos grupos	0,02	4	0,005			
Total	0,035	5				

T5/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	8,8	2,933333	0,003333
Coluna 2	3	9,3	3,1	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,041667	1	0,041667	25	0,00749	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			

T5/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	8,8	2,933333	0,003333
Coluna 2	3	9,3	3,1	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,041667	1	0,041667	25	0,00749	7,70865
Dentro dos grupos	0,006667	4	0,001667			

T5/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	9	3	0
Coluna 2	3	9,3	3,1	1,78E-15

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,015	1	0,015	8,44E+12	8,41E-26	7,70865
Dentro dos grupos	7,11E-15	4	1,78E-15			
Total	0,015	5				

ANEXO VII – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 23g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas.

T1/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,17	3,39	0,0003
Coluna 2	3	10,5	3,5	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,01815	1	0,01815	3,524272	0,133697	7,70865
Dentro dos grupos	0,0206	4	0,00515			
Total	0,03875	5				

T1/ T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,17	3,39	0,0003
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,12415	1	2,12415	6069	1,63E-07	7,70865
Dentro dos grupos	0,0014	4	0,00035			
Total	2,12555	5				

T1/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	10,17	3,39	0,0003

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,67E-05	1	6,67E-05	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,001067	4	0,000267			
Total	0,001133	5				

T2/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,5	3,5	0,01
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,535	1	2,535	487,5	2,49E-05	7,70865
Dentro dos grupos	0,0208	4	0,0052			
Total	2,5558	5				

T2/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	10,5	3,5	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,016017	1	0,016017	3,130293	0,15157	7,70865
Dentro dos grupos	0,020467	4	0,005117			
Total	0,036483	5				

T3/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,148017	1	2,148017	6783,211	1,3E-07	7,70865
Dentro dos grupos	0,001267	4	0,000317			

ANEXO VIII – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 25g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas.

T1/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,13	3,376667	0,000633
Coluna 2	3	10,2	3,4	0

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,000816667	1	0,000817	2,578947	0,183567	7,70865
Dentro dos grupos	0,001266667	4	0,000317			
Total	0,002083333	5				

T1/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,13	3,376667	0,000633
Coluna 2	3	7,05	2,35	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,581067	1	1,581067	297,3793	6,64E-05	7,70865
Dentro dos grupos	0,021267	4	0,005317			
Total	1,602333	5				

T1/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,13	3,376667	0,000633
Coluna 2	3	10,05	3,35	0,0025

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001067	1	0,001067	0,680851	0,45566	7,70865
Dentro dos grupos	0,006267	4	0,001567			
Total	0,007333	5				

T2/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,2	3,4	0
Coluna 2	3	7,05	2,35	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,65375	1	1,65375	330,75	5,38E-05	7,70865
Dentro dos grupos	0,02	4	0,005			
Total	1,67375	5				

T2/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,2	3,4	0
Coluna 2	3	10,05	3,35	0,0025

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,00375	1	0,00375	3	0,158302	7,70865
Dentro dos grupos	0,005	4	0,00125			
Total	0,00875	5				

T3/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	7,05	2,35	0,01
Coluna 2	3	10,05	3,35	0,0025

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,5	1	1,5	240	0,000101	7,70865
Dentro dos grupos	0,025	4	0,00625			
Total	1,525	5				

ANEXO IX – Análises de variância (ANOVA) para médias obtidas para as amostras de garrafas de 28g estocadas a 5°C com os sistema de fechamento T1 x T2, T1 x T3 , T1 xT4, T2 X T3, T2 x T4, T4 x T3 após 10 semanas.

T1/T2

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,17	3,39	0,0003
Coluna 2	3	10,5	3,5	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,01815	1	0,01815	3,524272	0,133697	7,70865
Dentro dos grupos	0,0206	4	0,00515			
Total	0,03875	5				

T1/ T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,17	3,39	0,0003
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,12415	1	2,12415	6069	1,63E-07	7,70865
Dentro dos grupos	0,0014	4	0,00035			
Total	2,12555	5				

T1/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	10,17	3,39	0,0003

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,67E-05	1	6,67E-05	0,25	0,64333	7,70865
Dentro dos grupos	0,001067	4	0,000267			
Total	0,001133	5				

T2/T3

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,5	3,5	0,01
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,535	1	2,535	487,5	2,49E-05	7,70865
Dentro dos grupos	0,0208	4	0,0052			
Total	2,5558	5				

T2/T4

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	10,5	3,5	0,01

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,016017	1	0,016017	3,130293	0,15157	7,70865
Dentro dos grupos	0,020467	4	0,005117			
Total	0,036483	5				

T3/T4

Anova: fator único

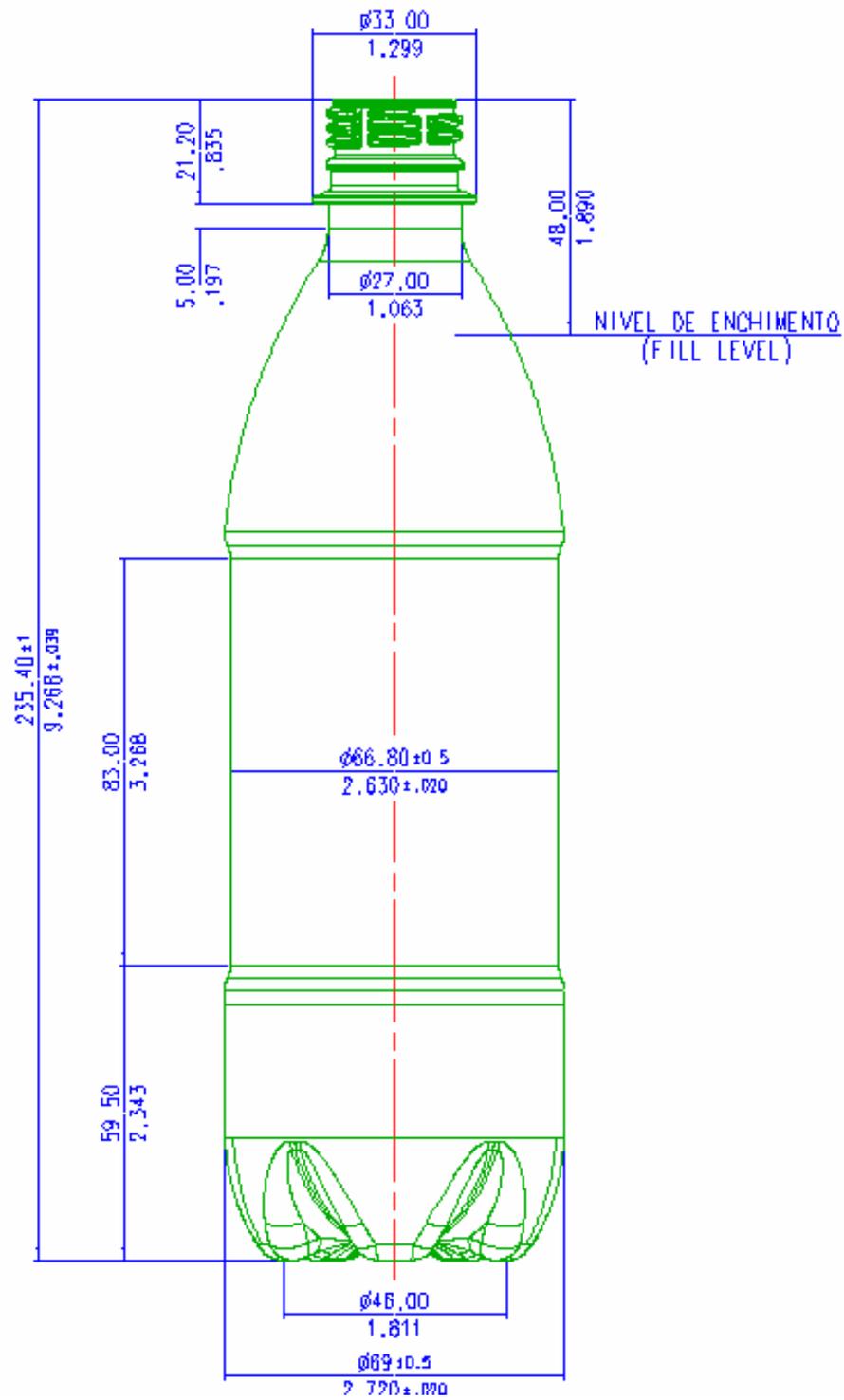
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	3	10,19	3,396667	0,000233
Coluna 2	3	6,6	2,2	0,0004

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,148017	1	2,148017	6783,211	1,3E-07	7,70865
Dentro dos grupos	0,001267	4	0,000317			
Total	2,149283	5				

ANEXO X - DESENHO TÉCNICO GARRAFA PET 0,6L ANEL DE 33 mm



ANEXO XI – Tabela de volumes de gás carbônico dissolvidos por volume de água: relação pressão versus temperatura

		PRESSÃO DO GÁS EM LIBRAS POR POLEGADA QUADRADA																				
		30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70
TEMPERATURA GRAUS CELCIUS	15.0	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	4,2	4,3	4,4	4,6	4,7	4,8	5,0	5,1	5,3	5,4	5,5	5,7	5,8
	15.6	3,0	3,1	3,3	3,4	3,5	3,7	3,8	3,9	4,1	4,2	4,3	4,5	4,6	4,7	4,9	5,0	5,2	5,3	5,4	5,5	5,7
	16.1	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	4,1	4,3	4,4	4,5	4,7	4,8	4,9	5,1	5,2	5,3	5,5	5,6
	16.7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6	3,7	3,8	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,6	4,7	4,8	5,0	5,1	5,3	5,4	5,5
	17.2	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4	3,5	3,6	3,8	3,9	4,0	4,1	4,3	4,4	4,5	4,6	4,8	4,9	5,0	5,2	5,3	5,4
	17.8	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,2	4,3	4,4	4,6	4,7	4,8	4,9	5,1	5,2	5,3
	18.3	2,7	2,9	3,0	3,1	3,3	3,4	3,5	3,6	3,8	3,9	3,9	4,1	4,2	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	5,0	5,1	5,2
	18.9	2,7	2,8	3,0	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	2,7	3,8	3,8	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,7	4,8	4,9	5,0	5,2
	19.4	2,6	2,8	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,6	4,7	4,8	4,9	5,1
	20.0	2,6	2,7	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	5,0
	20.6	2,5	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,7	4,8	4,9
	21.1	2,5	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,6	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,5	4,6	4,7	4,8
	21.7	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7
	22.2	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,4	3,5	3,5	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,6	4,7
	22.8	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,4	4,5	4,6
	23.3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5
	23.9	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4
	24.4	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	3,3	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4
	25.0	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3
	25.6	2,2	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3
	26.1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2
	26.7	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,1	3,3	3,4	3,5	3,6	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1
	27.2	2,1	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,5	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1
	27.8	2,1	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	3,4	3,5	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,0
	28.3	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,4	3,5	3,7	3,8	3,9	4,0
	28.9	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9
	29.4	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3	3,3	3,4	3,6	3,7	3,7	3,8	3,8
	30.0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	3,1	3,2	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8
	30.6	1,9	2,1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,6	3,7
	31.1	1,9	2,1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,7	2,8	3,0	3,1	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,5	3,7
31.7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,7	2,7	2,9	3,0	3,1	3,2	3,2	3,4	3,5	3,5	3,6	
32.2	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,7	2,7	2,9	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,4	3,6	
32.8	1,8	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,9	2,9	3,0	3,0	3,2	3,3	3,3	3,4	3,5	
33.3	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,6	2,8	2,9	2,9	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	
33.9	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,6	2,8	2,9	2,9	2,9	3,1	3,2	3,3	3,3	3,5	
34.4	1,8	1,9	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9	3,0	3,1	3,2	3,2	3,4	
35.0	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,8	2,8	2,8	3,0	3,1	3,2	3,2	3,4	
36.1	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,6	2,8	2,8	2,8	3,0	3,1	3,2	3,1	3,3	
36.7	1,7	1,8	1,9	2,0	2,0	2,2	2,1	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	3,1	3,3	
37.2	1,7	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	3,1	3,2	
37.8	1,7	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9	3,0	3,1	3,2	