

**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Fátima de Jesus Carvalho Vieira

**Impacto da alteração da embalagem  
na validade do produto – validação de testes  
acelerados em refrigerantes**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica  
Ramo Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho realizado sob orientação do  
**Professor José Maria Marques Oliveira**  
e do  
**Dr. Marco Duarte Martins**

outubro de 2017

# Declaração

**Nome:** Fátima de Jesus Carvalho Vieira

**Título da dissertação:** Impacto da alteração da embalagem na validade do produto – validação de testes acelerados em refrigerantes.

**Orientadores:**

Professor José Maria Marques Oliveira

Dr. Marco Duarte Martins

**Ano de conclusão:** 2017

**Designação do Mestrado:** Mestrado Integrado em Engenharia Biológica – Ramo Tecnologia Química e Alimentar

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 31/10/2017

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

O meu percurso académico e a elaboração da dissertação ficam marcados pela presença de pessoas fundamentais, às quais tenho que prestar o meu agradecimento especial.

Ao Dr. Marco Martins, pela oportunidade de realizar o estudo na Etanor/Penha, em ambiente empresarial como sempre pretendi. Agradeço a orientação, os conselhos e o acompanhamento ao longo destes meses.

Ao professor José Maria Oliveira, por ser meu orientador nesta etapa importante. Pelos ensinamentos, dedicação, preocupação, total disponibilidade e ajuda prestada, não só no decorrer da dissertação mas também durante todo o curso.

A todos os colaboradores da Etanor/Penha, pelo acolhimento, simpatia, receptividade em participar no meu estudo e boa disposição. Aos provadores do painel especializado, pela paciência em terem realizado tantas provas e por terem sido a melhor companhia durante estes meses. Obrigada a todos por me terem proporcionado uma excelente experiência.

Agradeço especialmente à Susana Gonçalves, ao Nuno Silva e à Catarina Faria, pela ajuda, pela partilha de conhecimentos e acima de tudo pela amizade que se construiu.

Aos meus amigos, em particular à Magda, Cristina, Marta, Daniela, Filipa e Diana, pelos momentos partilhados, o companheirismo, a confiança e a grande amizade. À Rita, pela enorme paciência e por ser, simplesmente, a melhor parceira.

Acima de tudo, agradeço aos meus pais, por serem o meu suporte, por me proporcionarem as melhores condições para alcançar os meus objetivos e por nunca me deixarem desistir.

Ao Rafa, pelo enorme carinho, compreensão, palavras de incentivo e pela presença em todas as situações.

Ao meu irmão, por representar para mim o melhor exemplo de engenheiro.

À minha irmã e ao Victor, que apesar da distância demonstram o seu apoio incondicional e imenso orgulho no meu percurso.

Obrigada por estarem sempre presentes e por me fazerem acreditar nas minhas capacidades. Todas as minhas conquistas são também vossas.

A todos, o meu mais sincero e profundo agradecimento!



## Resumo

O mercado dos refrigerantes apresenta-se cada vez mais competitivo e a embalagem assume um papel preponderante para as empresas. A Etanor/Penha comercializa refrigerantes apenas em garrafas de politereftalato de etileno (PET) e pretende manter o estudo sobre o impacto da embalagem nas características organoléticas dos produtos. Face à concorrência e à mudança do mercado, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito do material da embalagem e da temperatura do seu armazenamento no prazo de validade dos refrigerantes. Além disso, pretendeu-se implementar testes acelerados para estimar o tempo de prateleira dos produtos.

Para alcançar os objetivos definidos escolheu-se o produto com menor prazo de validade (Refrigerante A) e estudou-se o efeito da temperatura em garrafas PET (4 °C e 23 °C) e o tipo de material (vidro e PET) a 23 °C. Realizaram-se provas sensoriais mensais como método de controlo de qualidade dos produtos, por um painel de provadores especializado e por outro não treinado. Paralelamente, definiram-se as condições ótimas de temperatura para a execução de testes acelerados ao Refrigerante B, aplicando o modelo de *Arrhenius*. As provas organoléticas foram, também, o procedimento selecionado para quantificar a deterioração do produto.

Com o acompanhamento real do prazo de validade do produto verificou-se que as garrafas de vidro preservaram melhor as características sensoriais comparativamente às embalagens PET. No entanto, a manutenção do refrigerante a 4 °C em embalagens PET permitiu conservar todas as suas propriedades organoléticas. O painel não treinado sentiu uma alteração significativa no produto mais tarde do que painel especializado mas com uma classificação semelhante. Relativamente aos testes acelerados, o tempo de prateleira estimado aproximou-se do valor real definido pela empresa.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a embalagem de vidro conservou as características organoléticas do Refrigerante A, assim como a refrigeração do produto. A implementação de testes acelerados foi bem-sucedida para o refrigerante em estudo. Concluiu-se, ainda, que uma redução de 0,5 g na pré-forma utilizada não teve impacto significativo nas propriedades organoléticas do produto.

**Palavras Chave:** Refrigerantes, Prazo de Validade, Embalagens, Provas Sensoriais, Testes Acelerados.



## Abstract

The soft drinks market is becoming increasingly competitive and the packaging plays a key role for the companies. Etanor/Penha sells soft drinks only in polyethylene terephthalate (PET) bottles and intends to maintain the study on the impact of packaging on the organoleptic characteristics of the products. Due to competition and market fluctuations, this work was developed with the objective of studying the effect of packaging material and the temperature of its storage in the shelf-life of soft drinks. In addition, it was intended to implement accelerated tests to predicting shelf-life.

In order to obtain the defined objectives, the product of lower shelf life (Soft Drink A) was chosen and the effect of temperature on PET bottles (4 °C and 23 °C) and type of material (glass and PET) at 23 °C were studied. Monthly sensorial tests were carried out as a method of quality control for the products, by a trained as well an untrained panel. At the same time, optimum temperature conditions were defined to perform accelerated tests on the Soft Drink B, applying the *Arrhenius* model. Again, the organoleptic tests were the procedure selected to quantify the deterioration of the product.

With a real shelf-life monitoring of the product, it was found that the glass bottles preserved better the sensorial characteristics than PET packaging. However, maintaining the refrigerant at 4 °C in PET bottles allowed to conserve all organoleptic properties. The untrained panel felt a significant change in the product later than the trained panel but with a similar classification. Regarding the accelerated tests, the shelf-life obtained approached the real value defined by the company.

The obtained results allowed to conclude that the glass packaging preserved the organoleptic characteristics of Soft Drink A as well as refrigeration of the product. The implementation of accelerated tests was successful for the soft drink under study. Furthermore, it was found that a reduction of 0.5 g in the preform used had not significant impact on the organoleptic properties of the product.

**Keywords:** Soft Drinks, Shelf-life, Packaging, Sensorial Tests, Accelerated Tests.





# Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos e Siglas.....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Apresentação do Projeto.....	1
1.2. A Empresa Etanor/Penha.....	2
1.2.1. Produtos Comercializados pela Etanor/Penha.....	3
1.3. Objetivos.....	4
1.4. Organização da Dissertação.....	5
Capítulo 2 – A Indústria dos Refrigerantes.....	7
2.1. Refrigerantes.....	7
2.2. Ingredientes.....	8
2.2.1. Água.....	9
2.2.2. Açúcar.....	9
2.2.3. Sumo de Fruta e Extratos Vegetais.....	9
2.2.4. Aditivos.....	9
2.3. Consumo de Bebidas Não Alcoólicas.....	11
2.4. Embalagens.....	13
2.4.1. Enquadramento Legal.....	14
2.4.2. Sistema de Níveis das Embalagens.....	15
2.4.3. Embalagens Plásticas.....	17
2.4.3.1. Embalagens PET.....	18
2.4.4. Embalagens de Vidro.....	22
2.5. Controlo da Qualidade dos Refrigerantes.....	23
2.5.1. Fatores que Influenciam o Prazo de Validade dos Produtos.....	24

2.5.2.	Métodos de Controlo.....	24
2.5.3.	Análise do Prazo de Validade .....	26
Capítulo 3 – Processo Produtivo de Refrigerantes na Etanor/Penha.....		31
3.1.	Captação de Água .....	31
3.2.	Receção e Armazenamento de Matérias-primas .....	31
3.3.	Produção de Vapor .....	32
3.4.	Produção de Ar Comprimido.....	32
3.5.	Processo de Sopro de Pré-formas PET .....	32
3.6.	Formulação do Produto Cru e Filtração .....	34
3.7.	Pasteurização e Filtração.....	34
3.8.	Enxaguamento, Enchimento, Adição de Azoto e Capsulagem .....	34
3.9.	Marcação.....	35
3.10.	Rotulagem, Agrupagem e Inserção da Pega .....	35
3.11.	Paletização, Armazenamento e Expedição.....	35
Capítulo 4 – Materiais e Métodos .....		37
4.1.	Acompanhamento Real do Prazo de Validade do Refrigerante .....	37
4.1.1.	Descrição do Refrigerante Avaliado .....	37
4.1.2.	Análise Sensorial .....	38
4.1.3.	Influência do Material da Embalagem.....	40
4.1.4.	Influência da Temperatura de Armazenamento.....	41
4.1.5.	Influência do Painel de Provadores.....	41
4.2.	Testes Acelerados .....	42
4.2.1.	Descrição do Refrigerante Avaliado .....	42
4.2.2.	Efeito da Temperatura como Variável .....	43
4.2.3.	Estimativa do Tempo de Prateleira .....	43
Capítulo 5 – Resultados e Discussão .....		45
5.1.	Acompanhamento Real do Prazo de Validade do Refrigerante .....	45
5.1.1.	Influência do Material da Embalagem.....	46
5.1.2.	Influência da Temperatura de Armazenamento.....	49

5.1.3.    Influência do Painel de Provadores.....	52
5.2.    Testes Acelerados .....	53
5.2.1.    Efeito da Temperatura como Variável .....	54
5.2.2.    Determinação da Energia de Ativação.....	55
5.2.3.    Estimativa do Tempo de Prateleira .....	57
 Capítulo 6 – Conclusões e Recomendações .....	 63
 Bibliografia.....	 65
 Anexos.....	 69
Anexo A – Fluxograma da Produção de Refrigerantes na Etanor/Penha .....	70
Anexo B – Exemplo dos Resultados de uma Prova Organolética.....	71
Anexo C – Resultados das Provas Organoléticas realizadas nos Testes Acelerados .....	72
Anexo D – Exemplo de Cálculo.....	73
Anexo D.1 – Determinação da Energia de Ativação .....	73
Anexo D.2 – Estimativa do Tempo de Prateleira .....	74



## Índice de Figuras

Figura 1 – Diagrama de integração de processos da empresa .....	3
Figura 2 – Descrição das marcas de refrigerantes, de água de nascente e respetivos formatos de embalagens disponíveis, produzidas pela Etanor/Penha.....	4
Figura 3 – Consumo de bebidas não alcoólicas na União Europeia, em volume <i>per capita</i> ( $V_{pc}$ ), de 2011 a 2016.....	11
Figura 4 – Consumo de refrigerantes e bebidas solúveis de diferentes conteúdos energéticos na União Europeia, entre 2011 e 2016.....	12
Figura 5 – Consumo de bebidas não alcoólicas em Portugal, em volume <i>per capita</i> ( $V_{pc}$ ), de 2011 a 2016.....	13
Figura 6 – Consumo de refrigerantes e bebidas solúveis de diferentes níveis energéticos em Portugal, entre 2011 e 2016 .....	13
Figura 7 – Sistema de classificação de níveis das embalagens .....	16
Figura 8 – Interações do sistema de embalagens .....	17
Figura 9 – Etapas de produção de garrafas PET .....	20
Figura 10 – Representação gráfica da equação de <i>Arrhenius</i> .....	29
Figura 11 – Descrição das várias etapas do processo de sopro de pré-formas PET .....	33
Figura 12 – Modelo da ficha entregue aos provadores nas provas organoléticas, para avaliar o cheiro e o sabor .....	39
Figura 13 – Armazenamento do Refrigerante A em embalagens de PET e de vidro .....	41
Figura 14 – Diferença da cor do padrão (Copo 1) e da amostra embalada em PET (Copo 2) a 23 °C, no fim do prazo de validade. ....	49
Figura 15 – Representação gráfica da variação do sabor ( $S$ ) em função do tempo ( $t$ ), para as diferentes temperaturas de ensaio .....	54
Figura 16 – Constante da reação ( $k$ ) em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ).....	55
Figura 17 – Comparação da cor do padrão (Copo 1) do Refrigerante B com o fim de validade a 40 °C (Copo 2) e no arquivo da empresa (Copo 3).....	61
Figura A.1 – Fluxograma da produção de refrigerantes da Etanor/Penha.....	70



## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Designação das substâncias utilizadas na produção de pré-formas PET e de cápsulas em PP, respetivo n.º de referência CEE do material, n.º de registo CAS e limites máximos de migração específica das substâncias ( <i>LME</i> ) .....	22
Tabela 2 – Descrição das embalagens do Refrigerante A utilizadas no estudo, incluindo o material, o fornecedor e a cor da pré-forma, a massa ( <i>m</i> ) e a capacidade da embalagem ( <i>V</i> ), e as temperaturas de armazenamento ( $T_{arm}$ ).....	37
Tabela 3 – Descrição da embalagem PET do Refrigerante B utilizada nos testes acelerados e no estudo anterior, incluindo o fornecedor e a cor da pré-forma, a massa ( <i>m</i> ) e a capacidade da embalagem ( <i>V</i> ), e as temperaturas de armazenamento ( $T_{arm}$ ) ..	42
Tabela 4 – Resultado final e número de respostas corretas (dentro de parênteses) das provas organoléticas mensais, realizadas ao Refrigerante A, armazenado em vidro a 23 °C .....	46
Tabela 5 – Resultados das provas organoléticas e número de respostas corretas (dentro de parênteses) do Refrigerante A, em garrafas PET a 23 °C, avaliado pelo painel especializado (PE) e pelo painel de consumidores (PC) .....	48
Tabela 6 – Resultados das provas organoléticas e respetivo número de respostas corretas (dentro de parênteses), realizadas pelos dois painéis de provadores ao Refrigerante A, em garrafas PET mantidas a 4 °C .....	50
Tabela 7 – Valores da constante de velocidade a cada temperatura ( <i>k</i> ), da constante de velocidade a 18 °C ( $k_{ref}$ ), do fator de aceleração ( $F_a$ ), do tempo de validade a cada temperatura de ensaio ( $t_T$ ) e do tempo de prateleira do refrigerante a 18 °C ( $t_{ref}$ ) .....	58
Tabela 8 – Valores da constante de velocidade a 23 °C ( $k_{ref}$ ), do fator de aceleração ( $F_a$ ) e do tempo de prateleira do refrigerante à nova temperatura de referência ( $t_{ref}$ ) .....	59
Tabela 9 – Variação da intensidade do sabor do Refrigerante B, em embalagens 0,33 L, ao longo do seu tempo de prateleira, a uma temperatura média de 23 °C .....	59
Tabela B.1 – Resultados da prova organolética realizada ao Refrigerante A, armazenado em garrafas PET a 23 °C, ao fim do seu prazo de validade (5 meses).....	71

Tabela C.1 – Resultados finais e número de respostas corretas (dentro de parênteses) das provas organolépticas realizadas ao Refrigerante B sujeito a temperaturas de ensaio ( $T$ ) de 30 °C, 35 °C e 40 °C, ao longo do tempo ( $t$ ).....	72
Tabela D.1 – Valores da pseudo constante de reação ( $k$ ) e do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ) .....	74



# Lista de Símbolos e Siglas

## Siglas

AESA – Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos

BHET – Bis-hidroxietil-tereftalato

BRC – *British Retail Consortium*

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CCAH – Comité Científico da Alimentação Humana

CE – Conselho Europeu

CEE – Comunidade Económica Europeia

EG – Etilenoglicol

FEFO – *First Expired, First Out*

FIFO – *First In, First Out*

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

HACCP – *Hazard Analysis and Critical Control Point*

IFS – *International Featured Standards*

ISO – *International Organization for Standardization*

PET – Politereftalato de Etileno

PP – Polipropileno

SIG – Sistema Integrado de Gestão

SMED – *Single Minute Exchange of Die*

TPA – Ácido Tereftálico

UE – União Europeia

UV – Ultravioleta

## Variáveis e Constantes

$A_w$  – Atividade de água

$C$  – Característica Sensorial

$E_a$  – Energia de ativação

$F_a$  – Fator de Aceleração

$k_0$  – Constante da equação de *Arrhenius*

$k$  – Constante de velocidade  
 $k_{\text{ref}}$  – Constante de velocidade à temperatura de referência  
 $LME$  – Limites de Migração Específica  
 $m$  – Peso da pré-forma  
 $n$  – Pseudo-ordem da reação  
 $R$  – Constante universal dos gases  
 $S$  – Intensidade de Sabor  
 $S_{30}$  – Variação do Sabor a 30 °C  
 $S_{35}$  – Variação do Sabor a 35 °C  
 $S_{40}$  – Variação do Sabor a 40 °C  
 $T$  – Temperatura absoluta  
 $t$  – Tempo  
 $t_T$  – Tempo de prateleira à temperatura de ensaio  
 $t_{\text{ref}}$  – Tempo de prateleira à temperatura de referência  
 $T_{\text{arm}}$  – Temperatura de armazenamento  
 $T_{\text{ref}}$  – Temperatura de referência  
 $V$  – Capacidade da embalagem  
 $V_{\text{pc}}$  – Volume *per capita*

### **Variáveis com letras gregas**

$\alpha$  – Nível de significância

# Capítulo 1 – Introdução

## 1.1. Apresentação do Projeto

Nos últimos anos, tem-se assistido a uma alteração e redução do material das embalagens em contacto com bebidas. As empresas pretendem reduzir os custos, contribuir para a sustentabilidade ambiental e disponibilizar ao consumidor uma grande variedade de produtos. Para além de serem comercializados refrigerantes em embalagens de diferentes tamanhos, o peso da própria garrafa tem tendência a diminuir. No entanto, as empresas querem conciliar estas alterações com a preservação das características das bebidas e a integridade das embalagens.

A empresa Etanor/Penha – Produção Alimentar e Consultoria Técnica S.A., onde foi realizado este trabalho, utiliza embalagens PET para a comercialização dos refrigerantes. O impacto que a composição da embalagem e a temperatura de armazenamento podem ter no prazo de validade dos produtos são fatores importantes a estudar. O acompanhamento das alterações sensoriais dos refrigerantes ao longo do tempo torna-se, por isso, fundamental para compreender estes fenómenos.

Devido à constante mudança e competitividade do mercado, a empresa pretende manter o estudo organolético dos refrigerantes, a fim de verificar quais as alterações ocorridas sob diferentes condições de armazenamento. O objetivo final reside na obtenção de um produto com qualidade e segurança para o consumidor. Este tipo de estudos é frequentemente realizado por um painel de provadores que tem um bom conhecimento das propriedades sensoriais dos refrigerantes. No entanto, conhecer a opinião dos consumidores (painel não treinado) permite adquirir uma visão mais alargada sobre o mercado das bebidas não alcoólicas.

Para produtos com um prazo de validade longo, como o caso dos refrigerantes, os testes acelerados assumem um papel crucial para estudar o seu tempo de prateleira, num curto espaço de tempo. Este facto despoleta interesse para as empresas em definir as condições ótimas para a implementação deste método.

Neste estudo, os termos “validade”, “tempo de prateleira” e “prazo de validade” assumem o mesmo significado, ou seja, o tempo em que o produto mantém as suas características intrínsecas e se mantém seguro para o consumidor.

## 1.2. A Empresa Etanor/Penha

A Etanor – Empresa de Turismo e Águas do Norte S.A., situada em Guimarães, foi criada em 1994 e, na altura, dedicava-se apenas ao engarrafamento de água de nascente. Em 1999 foi constituída a Etanor/Penha – Produção Alimentar e Consultoria Técnica, S.A., passando a pertencer ao Grupo Lactogal e a beneficiar das relações estabelecidas entre ambos.

Em 2001 passou a comercializar bebidas inovadoras, à base de extratos vegetais e, para tal, decidiu alterar a embalagem e melhorar o sistema de preparação e enchimento. Foi substituída a produção de embalagens por injeção, praticada até ao momento e optou pelo processo de sopro de pré-formas PET, utilizado atualmente.

A empresa tem como objetivo comercializar bebidas não alcoólicas de elevada qualidade e segurança, com uma boa relação custo/benefício, de modo a alcançar as expectativas dos consumidores. As suas bebidas são comercializados a nível nacional e internacional e, por isso, a empresa tem apostado no lançamento de produtos inovadores no mercado e de reconhecimento pelos consumidores.

Como é exigido um elevado grau de qualidade e segurança alimentar em todos os seus produtos, a Etanor/Penha tem implementado um conjunto de procedimentos e técnicas avançadas de controlo dos seus processos. O seu sistema de gestão da qualidade encontra-se estruturado segundo a norma ISO 9001:2008 e o sistema de gestão da segurança alimentar está organizado e certificado segundo a norma ISO 22000:2005. Para além dessas duas normas, são utilizados os referenciais *International Featured Standards* (IFS) e *British Retail Consortium* (BRC). Desta forma, a empresa compromete-se a garantir a conformidade legal de todos os produtos comercializados, as condições de segurança dos seus trabalhadores e a proteção do meio ambiente, de modo a que a sua atividade contribua para a sustentabilidade [1].

A Etanor/Penha é uma empresa convicta da necessidade da melhoria contínua e acredita que o sucesso passa pela consciencialização partilhada de todos os colaboradores. Para um bom funcionamento da empresa e, para alcançar a melhoria contínua, todas as áreas relacionam-se de uma forma ativa. Neste sentido, a empresa adotou as práticas *Kaizen*, com o objetivo de mudar o comportamento dos colaboradores. Com base nesta filosofia, realizam-se breves reuniões, focadas no planeamento dos trabalhos e nas oportunidades de melhoria, que englobam os diferentes setores da empresa. Desta forma, a empresa obteve melhorias significativas na eficiência dos seus processos. Alcançou o primeiro prémio para Equipas de

Melhoria em 2016, no 41.º Colóquio da Qualidade, com a candidatura “Aumento da Disponibilidade da linha de produção de Refrigerantes: SMED e *Standard Work*”. A relação estabelecida entre todos os setores, tendo em conta os requisitos e os objetivos propostos a alcançar, é apresentada na Figura 1.

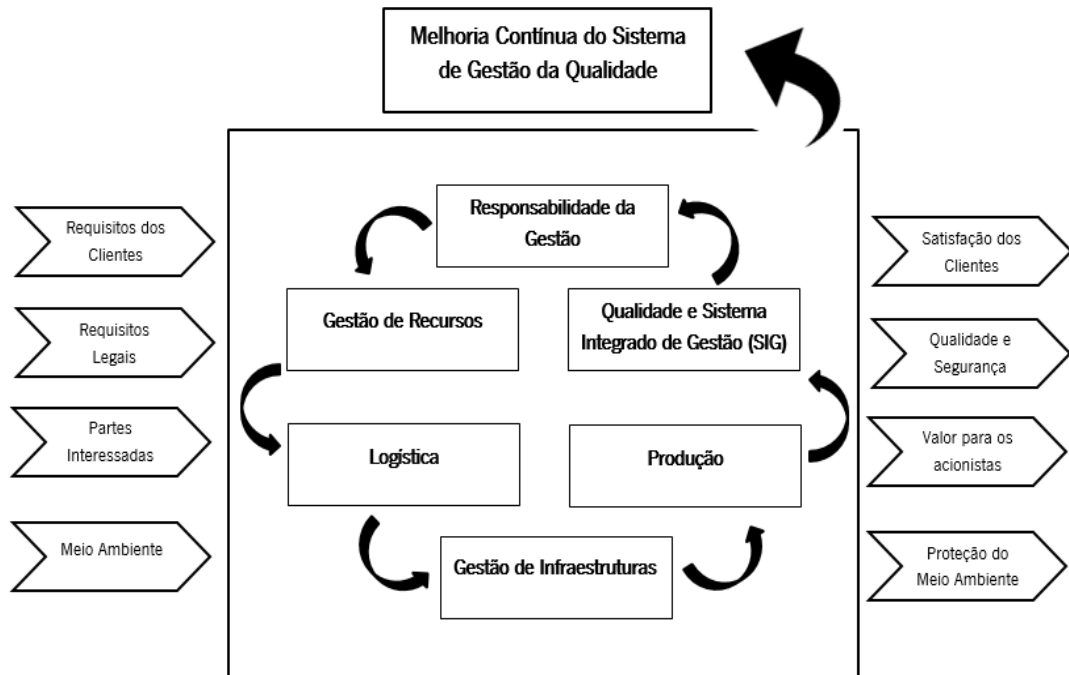


Figura 1 – Diagrama de integração de processos da empresa<sup>1</sup>.

### 1.2.1. Produtos Comercializados pela Etanor/Penha

Atualmente, a Etanor/Penha dedica-se à captação e engarrafamento de água de nascente e à produção de refrigerantes à base de fruta e de extratos vegetais, comercializando uma grande variedade de sabores, dentro de cada marca produzida.

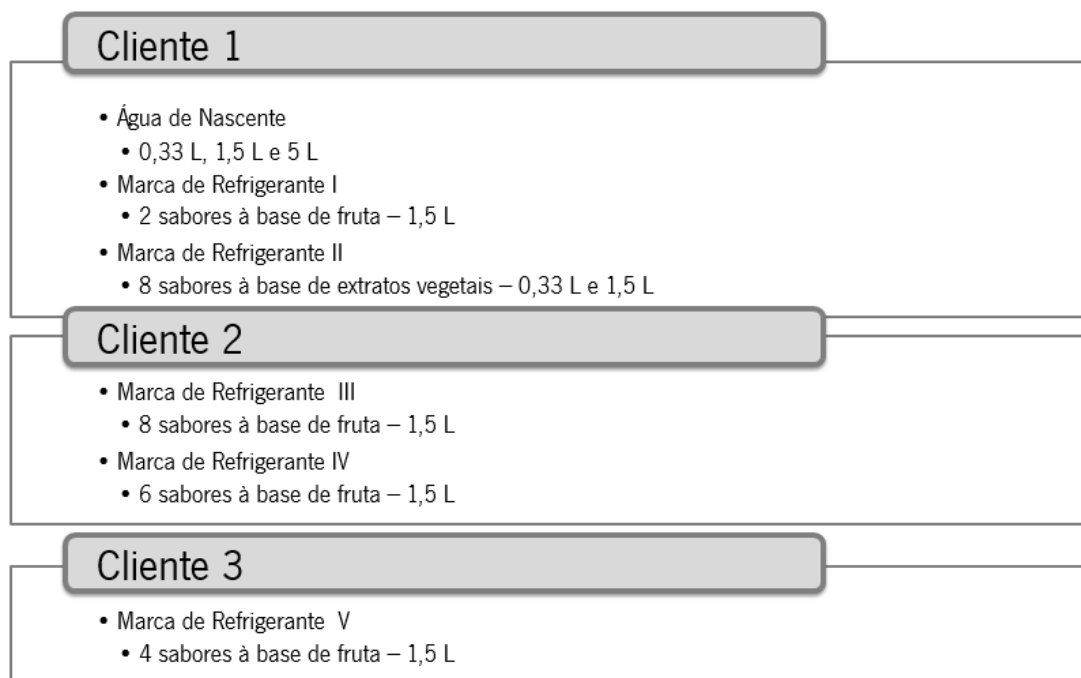
A água de nascente é captada na Serra da Penha, numa zona de elevada proteção ambiental e com elevado grau de pureza. Caracteriza-se por ser hipossalina e silicatada e a sua qualidade e segurança alimentar são verificadas com regularidade, em laboratórios acreditados. As águas de nascente são definidas, segundo o Decreto-Lei n.º 90/90, de 16 de março, como “águas subterrâneas naturais que não se integram no conceito de recursos hidrominerais, desde que na origem se conservem próprias para beber” [2].

As bebidas refrigerantes produzidas apresentam elevada qualidade e valor acrescentado, dado que utilizam água com as mesmas características de água de nascente, apesar de não

<sup>1</sup> – Adaptado do fluxograma de Interação de processos da empresa Etanor/Penha e da ISO 9001:2008.

ser classificada como tal.

A empresa tem três clientes que são detentores das marcas comercializadas. Produz, no total, cinco conceituadas marcas de refrigerantes, sendo quatro delas à base de fruta e uma com extratos vegetais, combinados com aromas naturais de fruta. Cada género de bebida é produzido em 3 linhas diferentes, equipadas para cada capacidade volumétrica. A Figura 2 diferencia as marcas de cada cliente, assim como a capacidade das embalagens disponíveis no mercado.



**Figura 2** – Descrição das marcas de refrigerantes, de água de nascente e respetivos formatos de embalagens disponíveis, produzidas pela Etanor/Penha.

Cada bebida produzida assume diferentes prazos de validade, consoante a sua formulação. A água de nascente tem um tempo de prateleira definido de 24 meses, enquanto o dos refrigerantes varia entre 5 meses e 12 meses. As marcas de refrigerantes I, II e V apresentam uma validade de 8 meses, exceto um dos sabores da marca II que tem apenas 5 meses. As marcas III e IV têm um tempo de prateleira de 12 meses.

### 1.3. Objetivos

Este projeto teve como principal objetivo a avaliação do impacto da alteração da embalagem e da temperatura do seu armazenamento no prazo de validade dos refrigerantes, através de ensaios organoléticos. Pretendeu-se, também, estudar a possível influência da

constituição do painel de provadores nos testes sensoriais e realizar testes acelerados para estimar o tempo de prateleira dos refrigerantes, nas condições normais de armazenamento. No entanto, foram propostos outros objetivos importantes:

- Assimilação dos conceitos legais aplicados às embalagens para utilização em processos industriais de engarrafamento de refrigerantes;
- Conhecimento do seu processo de produção e engarrafamento;
- Compreensão do processo de sopro de pré-formas PET.

#### **1.4. Organização da Dissertação**

O presente trabalho é constituído por 6 capítulos. No Capítulo 1, Introdução, encontram-se descritas as motivações para a realização do projeto, a apresentação da empresa onde decorreu o desenvolvimento do estudo e as bebidas produzidas, os objetivos propostos a alcançar e a estrutura da dissertação.

O Capítulo 2, A Indústria dos Refrigerantes, descreve a legislação aplicada à produção de refrigerantes e à utilização de embalagens plásticas em contacto com os géneros alimentícios. Apresenta uma breve análise do consumo de bebidas não alcoólicas a nível nacional e europeu e encontra-se a explicação das provas organoléticas como método de controlo de qualidade dos refrigerantes. Insere-se, ainda, um tema importante para o projeto, testes acelerados para a determinação do prazo de validade.

No Capítulo 3, Processo Produtivo de Refrigerantes, podem ser consultadas, com algum pormenor, todas as etapas executadas na produção de refrigerantes. Esta caracterização é separada do capítulo anterior pois refere-se, especificamente, ao processo produtivo da Etanor/Penha.

No Capítulo 4, Materiais e Métodos, são definidas todas as condições e métodos utilizados para a análise sensorial dos refrigerantes e para a realização de testes acelerados.

No Capítulo 5, Resultados e Discussão, discutem-se todos os resultados obtidos com valores esperados e comparam-se com dados de outros estudos relevantes.

O Capítulo 6, Conclusões e Recomendações, apresenta as principais conclusões retiradas dos resultados discutidos no capítulo anterior. Adicionalmente, são mencionadas as limitações do presente estudo e propõem-se recomendações para projetos futuros.





## Capítulo 2 – A Indústria dos Refrigerantes

Os refrigerantes são produtos comercializados em todo o mundo e são considerados bebidas à base de água, adoçadas, com uma acidez equilibrada, podendo conter sumo ou polpa de fruta [3]. O setor da produção de refrigerantes tem-se mostrado como um dos mais dinâmicos da indústria alimentar, devido à inovação, à reformulação dos produtos e ao desenvolvimento de novas bebidas [4].

Entre as diversas opções disponíveis, as bebidas refrescantes não alcoólicas incluem várias categorias de produtos, como refrigerantes de sumo, bebidas à base de extratos vegetais, tónicas, bebidas energéticas e águas aromatizadas. Uma boa nutrição deve assegurar níveis apropriados de líquidos, pelo que este tipo de bebidas representa uma opção agradável e complementar para a hidratação [3,4].

Na segunda metade do século XX, o progresso tecnológico contribuiu para o crescimento do consumo de refrigerantes. O desenvolvimento de diferentes embalagens como latas e garrafas de plástico, as linhas de embalagem a alta velocidade e as melhorias nos sistemas de distribuição, têm sido em grande parte responsáveis pelo aumento da disponibilidade, pela redução dos custos e pelo conseqüente aumento do consumo [5].

Devido à alargada oferta de bebidas refrescantes não alcoólicas e a uma rotulagem nutricional explícita, os consumidores podem optar pela bebida mais adequada ao seu estilo de vida, ao contexto em que vivem e às suas preferências [4].

### 2.1. Refrigerantes

Um refrigerante ou bebida refrigerante define-se, segundo a Portaria n.º 703/96, de 6 de dezembro, como o “líquido constituído por água contendo em solução, emulsão ou suspensão qualquer dos ingredientes definidos, e eventualmente aromatizado e/ou gaseificado com dióxido de carbono” [6]. A mesma Portaria esclarece, ainda, as diferentes denominações de refrigerantes [6]:

- Refrigerante de sumo de frutos – resultante da diluição em água de sumo ou polpa de frutos (produto pastoso, obtido diretamente da parte comestível de frutos), com um teor de sumo compreendido entre os limites mínimos, em percentagem

mássica, a seguir indicados:

- Ananás, morango, limão, toranja e frutos ácidos – 6 %;
  - Laranja – 8 %;
  - Alperce e pêssago – 12 %;
  - Maçã, pera e uva – 16 %;
  - Outros frutos e misturas de frutos – 10 %.
- Refrigerantes de polme – resultante da diluição em água de polme ou seus derivados, num teor mínimo de 20 mg/g.
  - Refrigerante de extratos vegetais – contém extratos e aromatizantes, podendo eventualmente incluir sumo, polme ou respetivos derivados e ainda outros ingredientes comestíveis de origem vegetal.
  - Refrigerante aromatizado – resulta da diluição de aromatizantes em água e designa-se por “água aromatizada” se não fizerem parte da sua constituição açúcares nem edulcorantes.
  - Água tônica – bebida límpida, incolor e gaseificada com um teor de quinino entre 45 mg/L e 85 mg/L.
  - Refrigerante de soda – contém bicarbonato de sódio num teor mínimo de 0,3 g/L e dióxido de carbono num teor mínimo de 6 g/L.
  - Refrigerante adicionado de bebida alcoólica – resulta da adição de uma bebida alcoólica a refrigerantes de extratos vegetais ou aromatizados, com um teor máximo de etanol, em volume, de 1 %.

Um refrigerante gaseificado é classificado como tal quando o teor de dióxido de carbono presente é superior a 2 g/L [6].

## 2.2. Ingredientes

Os refrigerantes são bebidas que têm na sua constituição aromas e/ou sumos de frutas, bem como outros constituintes de valor nutricional, utilizados para assegurar as características organoléticas e a estabilidade dos produtos.

De uma forma geral, os refrigerantes têm uma constituição muito semelhante [5]. Os seus ingredientes principais encontram-se descritos de seguida.

### **2.2.1. Água**

A água representa entre 87 % e 92 % do volume do refrigerante e contribui para a hidratação do consumidor. Pode ser sujeita a um pré-tratamento, de modo a remover as impurezas, microrganismos, turbidez, odores e sabores indesejados [7]. No entanto, pode ser utilizada água que, qualitativamente é semelhante à água de nascente e, por isso, sofre apenas uma filtração.

### **2.2.2. Açúcar**

O açúcar utilizado para a produção de refrigerantes deve estar compreendido entre 8 % e 12 %, em massa. Os tipos mais empregues são a sacarose, a frutose (com poder adoçante 1,5 vezes superior ao da sacarose), a glucose, o xarope de isoglucose (mistura líquida de glucose e frutose) e o açúcar natural presente nas frutas [4,7].

### **2.2.3. Sumo de Fruta e Extratos Vegetais**

Os sumos, diretamente das frutas ou a partir de concentrados, contribuem para o sabor, o aroma, a cor e a textura das bebidas e enriquecem-nas com os nutrientes presentes na fruta. Os extratos vegetais conferem, também, sabor e aroma característico aos refrigerantes [4,5].

### **2.2.4. Aditivos**

Os aditivos são muito utilizados para garantir a segurança alimentar e a manutenção das características sensoriais das bebidas [4]. Os aditivos alimentares devem respeitar as especificações aprovadas, as quais deverão conter a sua identificação adequada, incluindo a sua origem e a descrição dos critérios de pureza aceitáveis [8].

A utilização de aditivos alimentares, segundo o Regulamento (CE) n.º 1333/2008, de 16 de dezembro, deve ser com o propósito de aumentar os benefícios para o consumidor e, por isso, deve cumprir um ou mais dos seguintes objetivos [8]:

- Conservar a qualidade nutritiva dos géneros alimentícios;
- Fornecer os ingredientes ou os componentes necessários, considerando grupos de consumidores com necessidades nutricionais especiais;
- Aumentar a conservação ou a estabilidade do produto, melhorando as suas propriedades organoléticas, desde que a natureza, a essência ou a qualidade do

gênero alimentício não seja alterada;

- Auxiliar o processo de preparação, embalagem, transporte ou armazenamento dos gêneros alimentícios.

Os aditivos alimentares foram analisados, no que se refere à sua segurança, pelo Comité Científico da Alimentação Humana (CCAH) [9]. No entanto, todos os aditivos alimentares aprovados são, atualmente, objeto de um programa de reavaliação pela Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (AESAs), em conformidade com o Regulamento (UE) n.º 257/2010, de 25 de março, que estabelece um programa de reavaliação de aditivos alimentares aprovados [9].

Quando são utilizados na produção de refrigerantes, encontram-se identificados no seu rótulo pela letra E, indicando que são aprovados pela UE, seguida do número que os classifica, válido para todos os países da UE. Os mais utilizados na produção das bebidas são [4,5,7]:

– **Edulcorantes**, como o aspartame, o acesulfame K e a sucralose, com o objetivo de reduzir o conteúdo energético das bebidas. Os glicosídeos de esteviol podem também ser utilizados como adoçantes, classificando-se, neste caso, como naturais. Neste ramo industrial, a utilização de edulcorantes intensos aumentou significativamente nos últimos 20 anos e caracterizam-se por terem um poder adoçante 150 a 600 vezes superior ao da sacarose;

– **Reguladores de acidez**, como o ácido cítrico, contribuem sensorialmente e previnem o desenvolvimento de microrganismos, com a redução do pH;

– **Antioxidantes**, como o ácido ascórbico, prolongam o prazo de conservação das bebidas, preservando o sabor, o aroma e evitam a descoloração;

– **Corantes**, corrigem variações naturais na cor ou alterações que ocorram durante a produção ou o armazenamento;

– **Emulsionantes e Estabilizantes**, como a pectina, a farinha de semente de alfarroba e a goma arábica, conferem brilho ao refrigerante e dificultam a cristalização do açúcar;

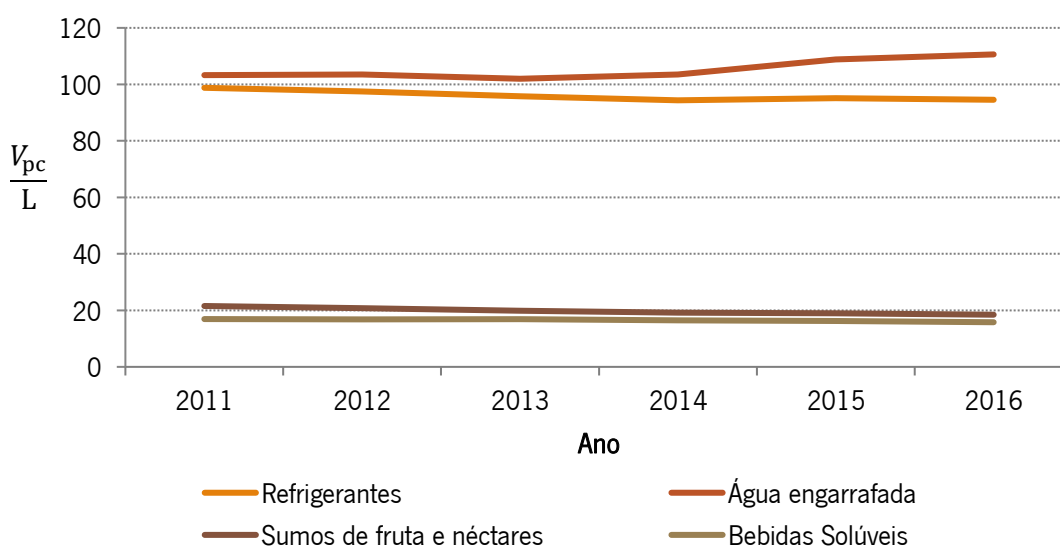
– **Aromas**, podem ser naturais ou não e têm como função melhorar ou realçar o cheiro e/ou o sabor;

– **Conservantes**, prolongam o prazo de validade dos produtos e atuam na prevenção do desenvolvimento de microrganismos. O sorbato de potássio e o dicarbonato de dimetilo são exemplos de conservantes utilizados nas bebidas. Os refrigerantes sem conservantes são produzidos sob condições de alta higienização, incluindo uma pasteurização, para evitar uma perda de qualidade acelerada.

### 2.3. Consumo de Bebidas Não Alcoólicas

O mercado dos refrigerantes é muito extenso. Estes produtos estão disponíveis numa grande variedade de sabores, formatos e embalagens para satisfazer as necessidades dos consumidores. A nível europeu, são consumidos por ano mais de 56 000 ML de bebidas não alcoólicas. Este tipo de indústria contribui com 55 400 M€ em toda a cadeia envolvida, desde os setores de matérias-primas até aos setores de transporte, distribuição e venda [10]. Na Europa, o consumo de refrigerantes, representa cerca de 45 % do consumo total de bebidas não alcoólicas [4]. A variação do consumo dos vários tipos de bebidas não alcoólicas no mercado europeu, ao longo dos últimos anos, pode ser visualizada na Figura 3.

Na categoria de refrigerantes, englobam-se as bebidas com menos de 25 % de sumo, carbonatadas e não carbonatadas, à base de extratos vegetais, energéticas, desportivas e água com sabor. Os sumos de fruta e néctares incluem as bebidas com 100 % de sumo de fruta e néctares (25 % a 99 % de sumo). As bebidas solúveis representam os refrescos em pó com sabor a fruta, xaropes e polpa [10].

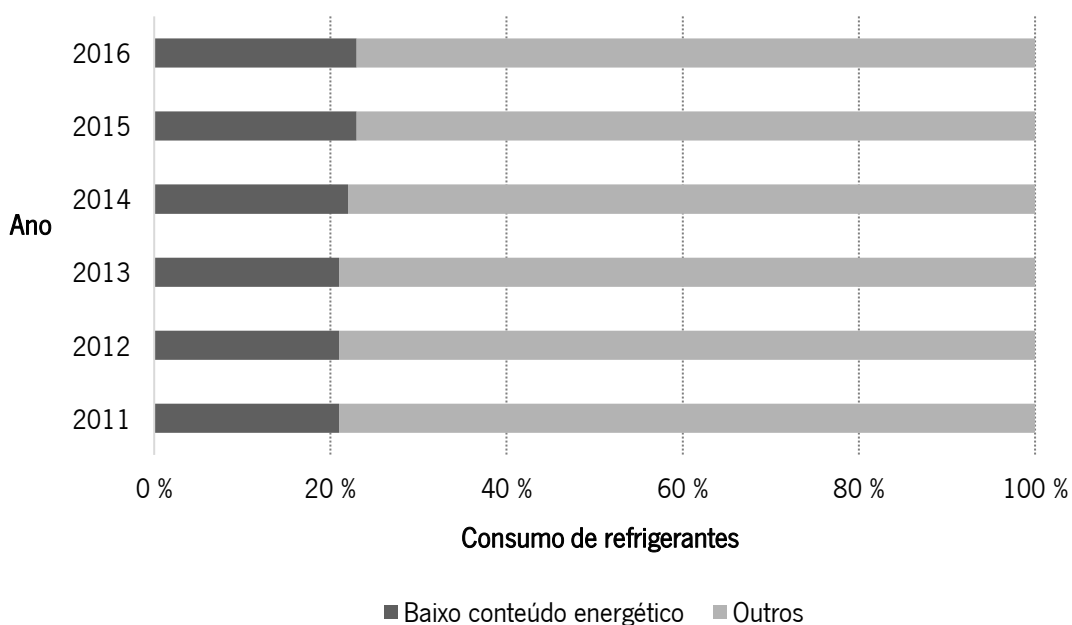


**Figura 3** – Consumo de bebidas não alcoólicas na União Europeia, em volume *per capita* ( $V_{pc}$ ), de 2011 a 2016. Adaptado de *Unesda Soft Drinks Europe* [10].

Entre 2000 e 2015 os refrigerantes sofreram uma grande alteração na sua formulação, sendo o seu valor energético reduzido em cerca de 12 %. Estima-se que entre 2015 e 2020, a redução do açúcar das bebidas não alcoólicas seja de 10 %. Considera-se um refrigerante de baixo valor energético quando apresenta um valor inferior a 837 kJ/L (200 kcal/L), contendo

essa informação no próprio rótulo. A venda de bebidas de baixo conteúdo energético tem sofrido um ligeiro aumento nos últimos anos e representa mais de 20 % das vendas no mercado europeu [10].

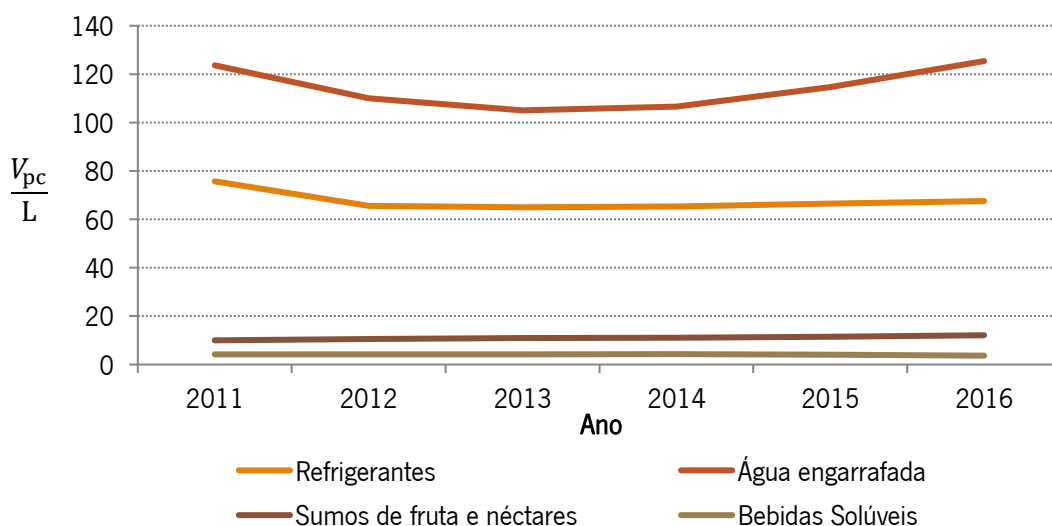
A Figura 4 representa a distinção entre o consumo de refrigerantes e bebidas solúveis, face ao mesmo tipo de bebidas mas com um conteúdo energético baixo, ou seja, que sofreram uma diminuição acentuada no seu valor energético. Esta redução total ou parcial deveu-se, sobretudo, à substituição da sacarose e de outros açúcares pelos edulcorantes [10].



**Figura 4** – Consumo de refrigerantes e bebidas solúveis de diferentes conteúdos energéticos na União Europeia, entre 2011 e 2016. Adaptado de *Unesda Soft Drinks Europe* [10].

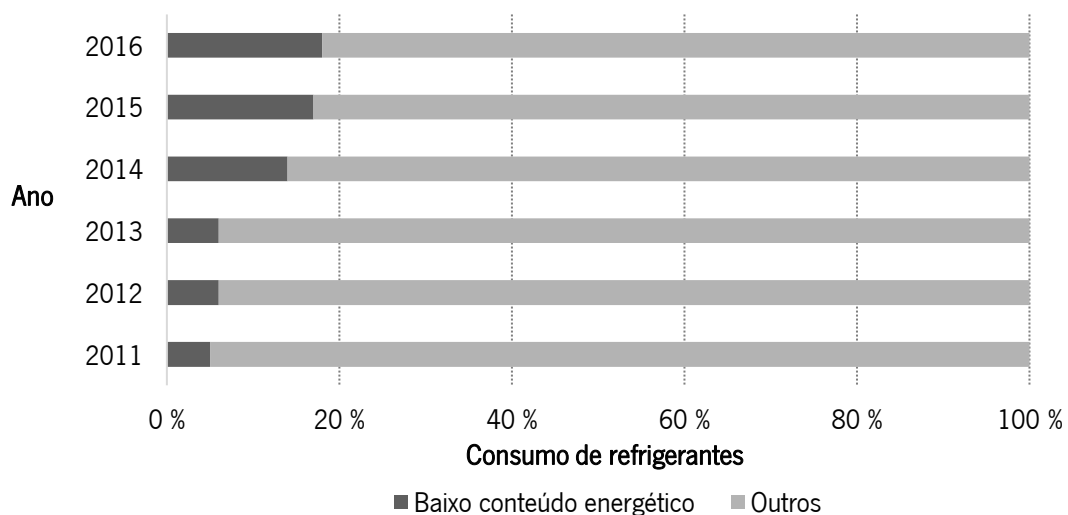
Em Portugal, as bebidas refrigerantes continuam a ter um peso significativo no total do mercado de bebidas não alcoólicas, com uma representatividade de cerca de 34 % em 2015 [4,10].

A Figura 5 diferencia o consumo das diversas categorias de bebidas não alcoólicas, onde se destaca o aumento de 9 % da venda de água engarrafada em 2016, face ao ano anterior. Apesar do consumo nacional de bebidas não alcoólicas total ter sofrido um decréscimo até 2013, no geral, o mercado apresentou uma evolução positiva em 2016, com um aumento de cerca de 5,7 % relativamente a 2015 [10].



**Figura 5** – Consumo de bebidas não alcoólicas em Portugal, em volume *per capita* ( $V_{pc}$ ), de 2011 a 2016. Adaptado de *Unesda Soft Drinks Europe* [10].

Em Portugal, o consumo de refrigerantes e bebidas solúveis com baixo conteúdo energético também tem evoluído nos últimos anos, tendo em conta que em 2011 a venda foi cerca de 5 % [10]. A Figura 6 representa o consumo de bebidas de diferentes níveis energéticos entre 2011 e 2016.



**Figura 6** – Consumo de refrigerantes e bebidas solúveis de diferentes níveis energéticos em Portugal, entre 2011 e 2016. Adaptado de *Unesda Soft Drinks Europe* [10].

## 2.4. Embalagens

As embalagens podem ser definidas, segundo o Decreto-Lei n.º 92/2006, de 25 de maio, como “todos e quaisquer produtos feitos de materiais de qualquer natureza utilizados

para conter, proteger, movimentar, manusear, entregar e apresentar mercadorias, tanto matérias-primas como produtos transformados, desde o produtor ao utilizador ou consumidor, incluindo todos os artigos «descartáveis» utilizados para os mesmos fins” [11].

As embalagens apresentam várias funções e características importantes, entre as quais [5,12]:

- Conter o produto, evitando assim a sua fuga e mantendo a quantidade declarada no rótulo;
- Proteger o conteúdo, evitando a contaminação do ambiente, da atmosfera e da luz solar, e prevenir do risco de furto e dos rigores da cadeia de distribuição;
- Identificar as características do produto ao cliente, incluindo detalhes no rótulo, conforme exigido por lei;
- Ser sustentável e adequada para eliminação correta após a sua utilização, ou seja, deve ser reciclável, reutilizável ou deve regressar ao fornecedor. Os processos de produção devem ser melhorados, incluindo materiais reciclados e reduzindo os materiais de origem, de modo a obter uma embalagem mais leve;
- Alcançar um custo mínimo, considerando todos os preços envolvidos, isto é, o custo de manuseamento, compatibilidade do equipamento e assegurar uma adequada linha de produção e eficiência de distribuição.

#### **2.4.1. Enquadramento Legal**

Todos os materiais que se encontrem em contacto com os produtos alimentares devem ser produzidos de acordo com as boas práticas de fabrico. Segundo o Regulamento (CE) n.º 852/2004, de 29 de abril, e o Regulamento (CE) n.º 1935/2004, de 27 de outubro, estes materiais não devem representar perigo para a saúde humana, nem modificarem a composição dos produtos ou as suas características organoléticas [13,14]. O Regulamento (CE) n.º 1935/2004, de 27 de outubro, define ainda que “os materiais e objetos que são colocados no mercado comunitário, devem ser identificáveis através de um sistema adequado que permita a sua rastreabilidade mediante rotulagem e documentação ou informações pertinentes” [14]. Com esse objetivo, o Decreto-Lei n.º 26/2016, de 9 de junho, obriga a existência de uma indicação que permita identificar o lote a que o produto pertence, ou seja, o conjunto de unidades de venda do género alimentício produzido ou acondicionado em circunstâncias praticamente idênticas. Esta indicação deve ser facilmente visível, claramente



legível e indelével [15].

O Regulamento (CE) n.º 2023/2006, de 22 de dezembro, indica que as tintas aplicadas nos materiais devem ser formuladas e/ou aplicadas, para que as substâncias da superfície impressa não sejam transferidas para o lado em contacto com os alimentos [16].

Para além da legislação no âmbito da higiene e segurança alimentar, aplicam-se ainda alguns procedimentos para a minimização do impacto que as embalagens podem ter no meio ambiente. A Diretiva 2004/12/CE, de 11 de fevereiro, refere que as embalagens devem contribuir para a preservação do ambiente, sendo concebidas, produzidas e comercializadas de modo a permitir a sua reutilização e/ou reciclagem [17]. Para facilitar a recolha, a reutilização e valorização, incluindo a reciclagem, as embalagens podem indicar a natureza dos seus constituintes, para efeitos de identificação e classificação pela respetiva indústria, segundo o Decreto-Lei n.º 92/2006, de 25 de maio [11].

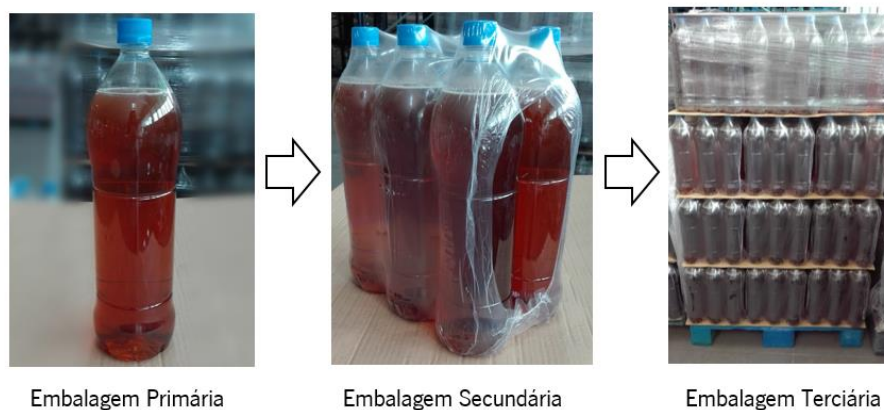
#### **2.4.2. Sistema de Níveis das Embalagens**

Nos últimos anos, as empresas começaram a considerar a embalagem como um ponto fundamental do processo. Tornou-se pertinente analisar as suas características (forma, materiais, transporte) para minimizar os custos, reduzir o impacto ambiental e acompanhar o desenvolvimento das operações. A embalagem abrange todas as atividades da cadeia alimentar: aquisição de matérias-primas, produção, processamento, venda do produto acabado, transporte e distribuição até ao consumidor final [18]. As embalagens podem ser classificadas como primárias, secundárias e terciárias, de acordo com a sua organização.

A embalagem primária é a que apresenta uma menor dimensão na cadeia de distribuição, encontrando-se em contacto direto com o produto. Deve respeitar as funções descritas anteriormente (ponto 2.4).

A embalagem secundária é concebida para agrupar várias primárias, com o objetivo de proteger das condições externas. Ao mesmo tempo representa uma estratégia de *marketing*, formando o conhecido *pack*, podendo assumir diferentes tamanhos. O material deste tipo de embalagem pode ser plástico retrátil, que envolve um determinado número de embalagens primárias. Este nível é também colocado à disposição do consumidor, que pode optar por adquirir apenas as embalagens primárias ou a secundária.

O conjunto de várias secundárias designa-se por embalagem terciária, separadas com cartão, envolvidas em plástico e colocadas em paletes. Este nível facilita o armazenamento dos produtos na empresa onde são produzidos, o seu transporte e posterior armazenamento nos locais de venda, mantendo a sua integridade em todas estas etapas. No entanto, as dimensões da embalagem terciária e o peso de cada secundária são dois fatores limitantes que afetam a eficiência e os custos [5,19]. Os diferentes níveis de embalagens são apresentados na Figura 7.



**Figura 7** – Sistema de classificação de níveis das embalagens<sup>2</sup>.

Para alcançar patamares de sucesso na gestão de operações, o sistema de organização das embalagens, assume um papel fundamental ao longo de toda a cadeia de abastecimento, relacionando-se com o departamento de logística, o mercado, a produção e o ambiente.

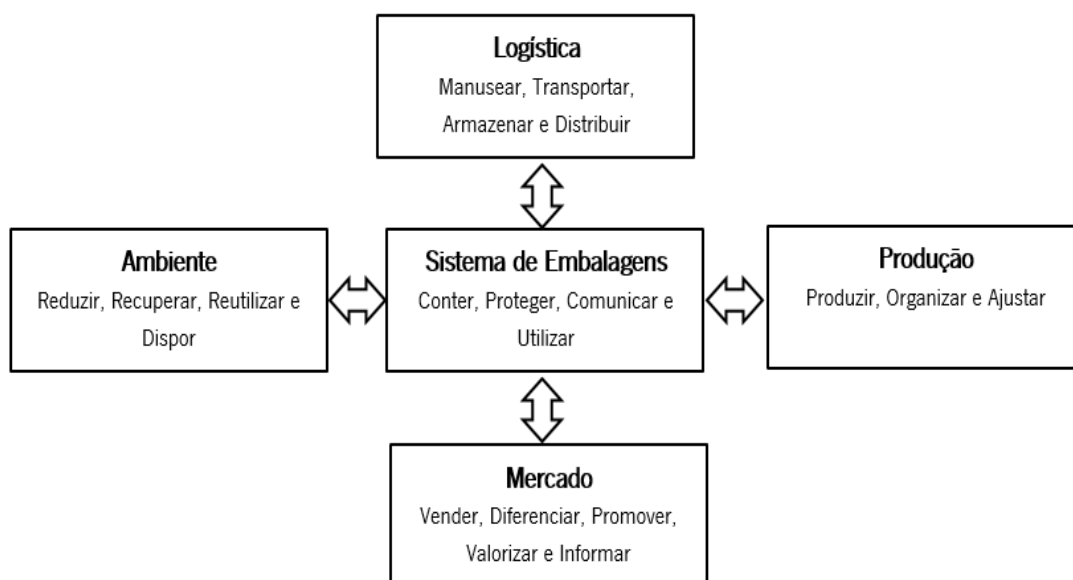
O departamento de logística pretende que as embalagens sejam tão fáceis quanto possível de manusear ao longo de todo o processo e adequadas para o cliente. Como estratégia de mercado, estas devem ser apelativas, ter o tamanho ideal, garantir a qualidade e satisfazer as expectativas do consumidor, de modo a reforçar a confiança no produto. A produção pretende minimizar os custos e o tempo do processo e, portanto, utilizar o mesmo tipo de embalagens no maior número de produtos. Relativamente ao meio ambiente, pretende-se que as embalagens produzidas sejam recicláveis, retornem ao processo e seja utilizada a menor quantidade de material possível.

Portanto, a análise dos fluxos logísticos e o material utilizado são questões relevantes para a definição e conceção dos processos de fabrico, melhoria dos planos definidos e aumento da eficiência das empresas [18,19]. As relações descritas que são estabelecidas durante a

---

2 – Imagens das embalagens produzidas pela Etanor/Penha.

cadeia de abastecimento encontram-se na Figura 8 [18].



**Figura 8** – Interações do sistema de embalagens. Adaptado de Regattieri e Santarelli [18].

### 2.4.3. Embalagens Plásticas

Existem muitos fatores a ter em consideração na escolha da forma e do material da embalagem ideal para os refrigerantes, tais como as características do produto, as condições de processamento, o prazo de validade exigido e o custo total. Deste modo, a embalagem torna-se parte integrante da fase de processamento e da vida dos produtos [5,12].

Os avanços nos materiais e nas técnicas de embalagem permitiram aumentar o leque de opções disponíveis para manter a qualidade e para aumentar a validade dos produtos. Nos últimos anos, tem-se assistido a um rápido crescimento do setor das embalagens de plásticos, substituindo, por isso, os tradicionais materiais de vidro e metal [12].

A nível legislativo, para as embalagens plásticas que se destinam a entrar em contacto com as bebidas, é aplicado o Regulamento (UE) n.º 10/2011, de 14 de janeiro [20]. Este destina-se a materiais e objetos: “constituídos exclusivamente de matéria plástica; com várias camadas de plástico (multicamadas); impressos e/ou cobertos por um revestimento; camadas ou revestimentos de plásticos e camadas de plástico em materiais e objetos multimateriais multicamadas” [20].

As embalagens de plástico são produzidas a partir da polimerização de monómeros e as suas propriedades de barreira são dadas em função do tipo de monómero(s) utilizado(s) e da forma como estão dispostos dentro da estrutura da cadeia polimérica. As cadeias que são

altamente ordenadas (cristalinas) apresentam melhores propriedades de barreira comparativamente às cadeias aleatórias (amorfas) [12].

A utilização deste tipo de material para a produção de embalagens apresenta várias vantagens [4]:

- Têm um peso menor quando comparados com as de vidro;
- Não sofrem corrosão comparativamente com as latas;
- *Design* versátil;
- Capacidade para produzir embalagens de maior volume;
- Maior resistência ao impacto.

No entanto:

- Os plásticos não são barreiras completas para gases ou vapor de água. Isso significa que as bebidas carbonatadas podem perder o dióxido de carbono e o seu interesse comercial. Por outro lado, podem permitir a migração de oxigénio, levando à oxidação do produto e a possíveis alterações físico-químicas e organolépticas;
- Existe um potencial para a acumulação de eletricidade estática, o que pode originar contaminações no engarrafamento de refrigerantes. Se forem utilizadas pré-formas para o engarrafamento no local, estas não são 100 % limpas. Portanto, a eletricidade estática pode atrair partículas minúsculas de poeira, que revestem a superfície interna da garrafa e, por conseguinte, o produto durante o enchimento;
- São mais suscetíveis para absorver odores e contaminantes comparativamente ao vidro.

Na produção de embalagens plásticas podem, ainda, ser acrescentados alguns aditivos com o propósito de obter efeitos tecnológicos específicos. Contudo, os constituintes dos polímeros que não reagiram ou que reagiram de forma incompleta, bem como alguns aditivos de baixo peso molecular, podem migrar para os alimentos, podendo representar riscos para a saúde [20].

#### **2.4.3.1. Embalagens PET**

O Politereftalato de Etileno (PET) foi desenvolvido como uma fibra têxtil na década de 1940 e a sua aplicação em embalagens ocorreu no final do ano de 1960. No entanto, só começou a ser empregue na produção de garrafas para armazenar bebidas no início de

1970 [5].

A utilização de embalagens PET na indústria de refrigerantes representou uma mudança significativa nos materiais utilizados e tem sofrido um aumento nos últimos anos [3]. Este polímero é visto como um dos mais promissores, devido às vantagens que estas embalagens apresentam [21]:

- Leves e por isso rentáveis ao nível de produção e de transporte;
- Boa resistência, que contribui para a segurança do produto;
- Convenientes para acompanhar o consumidor;
- Recicláveis;
- Sustentáveis, permitindo a utilização de PET reciclado na produção de novas embalagens;
- Boa barreira a gases e vapor e água, mantendo a integridade dos produtos durante o seu prazo de validade;
- Flexíveis, podendo ser moldadas de diferentes formas.

A sua utilização permitiu, assim, substituir as embalagens mais pesadas e rígidas por umas mais leves e mais flexíveis [3]. Este tipo de material não representa uma barreira eficaz contra gases e vapor de água mas mantém as propriedades organoléticas dos produtos durante um prazo considerável. Contudo, quando comparado com outros polímeros, apresenta valores menores de permeabilidade [22].

### **Processo de Produção**

O PET, um polímero semicristalino, pertence à família dos poliésteres e é conhecido por ser termoplástico. A primeira etapa da sua produção consiste numa pré-polimerização de ácido tereftálico (TPA) com etilenoglicol (EG), derivados de petróleo bruto [23]. Desta fase resulta o monómero bis-hidroxietil-tereftalato (BHET) em mistura com polímeros de baixo peso molecular (oligómeros), que reagem posteriormente, formando o PET.

O PET de elevado peso molecular é produzido numa segunda fase de polimerização, no estado sólido, a temperaturas mais baixas. Nesta etapa são removidas as impurezas voláteis, como o acetaldeído, os glicóis livres e a água. O elevado peso molecular é essencial para garantir boas propriedades mecânicas da embalagem, proporcionando rigidez, resistência e flexibilidade suficiente para resistir à rutura e quebra sob pressão [24,25].

Após a obtenção dos grânulos de resina PET, a produção deste tipo de garrafas para refrigerantes envolve, geralmente, duas fases, representadas na Figura 9 [5].



**Figura 9** – Etapas de produção de garrafas PET<sup>3</sup>.

Na primeira fase é produzida uma pré-forma por injeção a alta pressão, no qual os grânulos, previamente secos, são fundidos a temperaturas de 275 °C. Depois de fundido, o plástico é injetado num molde de precisão e, posteriormente, arrefecido com água gelada, que solidifica o PET [5].

A segunda fase diz respeito à produção da garrafa, que pode ser realizada pelos fabricantes de pré-formas. Contudo, para os grandes produtores de refrigerantes, é mais comum que as garrafas sejam sopradas no local de enchimento, o que permite a redução dos custos de transporte [5].

Uma pré-forma pode ser preparada e armazenada durante seis meses, antes de ser convertida numa garrafa adequada para o enchimento do refrigerante, sendo que depois deste período de tempo, a qualidade das garrafas produzidas diminui [5]. No entanto, as empresas podem definir outro prazo de validade recomendado, podendo ser prolongado se forem mantidas as condições de armazenamento adequadas e tendo em conta as suas características físicas [26].

### **Limites de Migração**

As empresas que não produzem internamente as pré-formas e as cápsulas utilizadas na produção e recorrem a fornecedores, devem ter em consideração que estas satisfaçam os requisitos legais, relativamente aos materiais em contacto com os géneros alimentícios e boas práticas de fabrico [26].

---

3 – Adaptado de <http://cypet.eu/technology-2/pet-processing>, acedido: 01-jun-2017.

As pré-formas e as cápsulas provenientes de cada fornecedor, devem ser acompanhadas do certificado de conformidade, segundo o Artigo 16.º do Regulamento n.º 1935/2004, de 27 de outubro, e os Artigos 15.º e 17.º do Regulamento (UE) n.º 10/2011, de 14 de janeiro [14,20].

Sempre que as pré-formas utilizadas tenham na sua constituição alguma percentagem de PET reciclado, a sua produção deve cumprir os requisitos do Regulamento (UE) n.º 282/2008, de 27 de março [27].

Existe a possibilidade de algumas substâncias migrarem para os géneros alimentícios. Por isso, devem ser controlados os valores de concentração de metais pesados nas embalagens, respeitando o Artigo 11.º da Diretiva 94/62/CE, de 20 de dezembro [28]. Desta forma, a soma dos níveis de concentração de chumbo, cádmio, mercúrio e crómio hexavalente não deve exceder os 100 mg/kg [28].

O acetaldeído é um composto volátil resultante de reações termoquímicas do PET, e a sua concentração deve ser controlada devido à sua capacidade de adicionar ou alterar o sabor, quando em contacto com os géneros alimentícios. As concentrações típicas de acetaldeído nas embalagens para bebidas podem variar entre 4 mg/kg e 5 mg/kg [24]. No entanto, esta substância não pode migrar para as bebidas num valor de concentração acima de 6 mg/kg, como definido no Regulamento (UE) n.º 10/2011, de 14 de janeiro [20].

As pré-formas e as cápsulas devem ser acompanhadas de certificados que comprovem que não existe a presença Bisfenol A nem de ftalatos, ou a sua presença não é intencional e não ultrapassa os limites estabelecidos [26].

Os materiais e objetos de matéria plástica não devem transferir os seus constituintes para os alimentos em quantidades que ultrapassem os limites de migração específica (*LME*), comumente expressos em miligramas de substância por quilograma de alimento. Este limite é definido segundo o Regulamento (UE) n.º 10/2011, de 14 de janeiro, como a “quantidade máxima permitida de uma determinada substância libertada de um material ou objeto para os alimentos” [20]. Os limites máximos definidos para cada substância admitida a entrar em contacto com os géneros alimentícios estão definidos no mesmo Regulamento. Para as substâncias em que este valor não é definido, é aplicado um limite geral de 60 mg/kg [20].

No caso das pré-formas PET e das cápsulas de Polipropileno (PP), os valores de *LME* aplicados de acordo com a sua composição, encontram-se listados na Tabela 1 [20].

**Tabela 1** – Designação das substâncias utilizadas na produção de pré-formas PET e de cápsulas em PP, respetivo n.º de referência CEE do material, n.º de registo CAS e limites máximos de migração específica das substâncias (*LME*)

Material	N.º de referência	N.º de registo CAS	Designação da substância	<i>LME</i> mg/kg
PET	24910	100-21-0	Ácido tereftálico	7,5
	19150	121-91-5	Ácido isoftálico	5
	16990	107-21-1	Etilenoglicol	30
	13326	11-46-6	Dietilenoglicol	
	17260	50-00-0	Formaldeído	15
	54880			
	35760	1309-64-4	Trióxido de antimónio	0,04
	10060	75-07-0	Acetaldeído	6
	44960	11104-61-3	Óxido de cobalto	0,05
	87680	1338-43-8	Mono-oleato de sorbitano	60
	23170	7664-38-2	Ácido fosfórico	60
	72640			
43480	64365-11-3	Carvão Ativado	10 *	
PP	22660	111-66-0	1-Octeno	15
	13380	77-99-6	1,1,1-Trimetilolpropano	6
	25600			
	94960			
93440	13463-67-7	Dióxido de titânio	60	

\*Utilizar apenas em PET, num valor máximo, no polímero, de 10 mg/kg.

#### 2.4.4. Embalagens de Vidro

O vidro utilizado para o fabrico de embalagens é considerado um material inerte e adequado, do ponto de vista de higiene e saúde, para entrar em contacto com alimentos e bebidas [29]. As garrafas de vidro para refrigerantes foram utilizadas durante muitos anos mas atualmente encontram-se em declínio [5].

Estas embalagens são fabricadas pela fusão de vários materiais, mas cerca de 95 % de todo o vidro é constituído por dióxido de silício, óxido de sódio e óxido de cálcio. Em percentagens reduzidas encontram-se o óxido de magnésio, o óxido de potássio, o óxido de



alumínio, entre outros. No entanto, a sua constituição pode variar de acordo com a sua cor e com o seu fabricante [30].

Apesar da utilização deste tipo de garrafas em refrigerantes ter vindo a sofrer um decréscimo, continuam a ser uma boa opção para a utilização na indústria das bebidas, apresentando várias vantagens [3,29–31]:

- O vidro é 100 % reciclável e pode ser reutilizado infinitamente sem perda de qualidade ou pureza;
- 80 % do vidro recuperado é transformado em novos produtos do mesmo material;
- Não é poroso e, por isso, é impermeável, impedindo a oxidação e a perda de dióxido de carbono, no caso das bebidas carbonatadas;
- Oferece uma boa proteção das características dos produtos;
- Contribui para a extensão do prazo de validade dos produtos;
- As garrafas âmbar conseguem proteger as bebidas dos raios UV, embora as garrafas de cor verde também possam proteger parcialmente;
- As interações químicas com este material são quase nulas.

Além destas vantagens, este tipo de material é mais eficaz, se for garantida uma boa vedação entre o recipiente e o seu fecho [3]. Contudo, o seu *design* tem algumas questões importantes a considerar como as condições do processo e a sua baixa resistência às diferenças de temperatura [5].

## 2.5. Controlo da Qualidade dos Refrigerantes

A indústria de refrigerantes encara a tarefa de satisfazer as requisitos de uma população de consumidores cada vez mais exigente [12]. Garantir a satisfação final dos clientes será essencial para o crescimento futuro e para a viabilidade comercial em toda a indústria [3].

Os produtos devem ser seguros, de boa qualidade e devem manter as suas características durante o tempo de prateleira. As empresas possuem uma gama crescente de tecnologias e ingredientes para conceber essas qualidades aos seus produtos. No entanto, enfrentam algumas dificuldades em avaliar como essas características serão mantidas durante a validade prevista [12].

O prazo de validade de um produto é definido como o tempo durante o qual o mesmo permanece seguro, mantém as suas propriedades sensoriais, químicas, físicas,

microbiológicas e cumpre com as declarações nutricionais apresentadas no seu rótulo. Além destes parâmetros é necessário que o produto seja armazenado nas condições recomendadas [12].

### **2.5.1. Fatores que Influenciam o Prazo de Validade dos Produtos**

Existem diversos fatores que podem afetar o prazo de validade dos produtos e podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os primeiros, referem-se às propriedades dos produtos, influenciadas pelo tipo de matérias-primas utilizadas, pela sua formulação e pela sua estrutura [12]:

- Atividade de água,  $A_w$ ;
- pH e acidez total;
- Potencial Redox;
- Oxigénio disponível;
- Nutrientes;
- Formulação do produto;
- Utilização de conservantes.

Os fatores extrínsecos envolvem as condições que os produtos são submetidos ao longo da cadeia alimentar como:

- Perfil de tempo-temperatura durante o processamento;
- Controlo de temperatura durante o armazenamento e distribuição;
- Humidade relativa durante o processamento, armazenamento e distribuição;
- Exposição à luz;
- Composição da atmosfera dentro da embalagem.

### **2.5.2. Métodos de Controlo**

As empresas devem garantir a segurança e qualidade dos seus produtos, durante toda a sua validade. Existem, por isso, vários parâmetros a controlar na produção de refrigerantes, como por exemplo [5]:

- Físico-químicos (concentração de sólidos solúveis, acidez, condutividade, pH, densidade);
- Microbiológicos (bolores, leveduras, microrganismos totais);

- Organoléticos (sabor, aroma, cor).

### **Parâmetros Organoléticos**

A norma ISO 5492:1992 define análise sensorial como “exame dos atributos organoléticos de um produto, através dos órgãos dos sentidos” [32]. Pela aplicação de métodos de análise sensorial é possível determinar diferenças, caracterizar e medir atributos sensoriais dos produtos, como cor, aparência, sabor e aroma [3,12,33]. Esta técnica é utilizada como uma estratégia comercial e de desenvolvimento pelas empresas, assumindo um papel relevante em diversas situações, tais como [33,34]:

- Compreensão da validade de um produto, de acordo com as condições de armazenamento, ou seja, determinar o momento a partir do qual se torna inaceitável a nível organolético;
- Enquadramento de um produto no mercado, face às características sensoriais dos apresentados pela concorrência;
- Controlo de qualidade e determinação de fontes de contaminação;
- Aceitabilidade dos consumidores de novas formulações e produtos.

A interação embalagem-conteúdo e as condições de transporte e armazenamento influenciam as características organoléticas dos refrigerantes. As temperaturas elevadas, a exposição à luz e o contacto com outros géneros alimentícios podem provocar oxidação, deterioração dos produtos e absorção de odores indesejáveis. A aparência do produto é um indicador de qualidade e é o primeiro fator a ser determinante na escolha do consumidor, podendo proporcionar uma expectativa precoce do sabor [12].

A cor dos refrigerantes pode ser avaliada de duas formas: por determinação espectrofotométrica, aplicando o método CIELab, por exemplo, ou avaliada diretamente por comparação visual, recorrendo a um padrão estabelecido [3].

A avaliação do sabor e do aroma dos produtos requer o uso de técnicas sensoriais, realizadas por painéis especializados e/ou envolver um painel não treinado [12]. Estes testes podem ser classificados como descritivos, discriminativos e hedónicos, sendo aplicados de acordo com o objetivo pretendido.

A análise descritiva permite compreender quais as características sensoriais dos produtos que sofrem alteração, quando submetidos a diferentes condições de processamento, armazenamento ou mesmo sobre novas formulações [33–35].

Os testes discriminativos são frequentemente aplicados e possibilitam aferir se existem diferenças ou semelhanças entre duas ou mais amostras. Neste tipo de provas existem duas possibilidades na recolha e tratamento dos resultados: o provador não tem forçosamente de escolher uma amostra diferente, pelo que é permitida a hipótese de “nenhuma diferença”, ou existe uma escolha forçada [33–35]. Quando a prova é realizada por pessoas não treinadas, deve-se optar pela seleção forçada pois, se for permitida a atribuição de nenhuma diferença detetada, pode significar uma escolha mais simples. No entanto, para um painel de provadores experiente não é apropriado aplicar esta condição [33,34].

Os testes hedónicos ou de preferência, normalmente são realizados quando se pretende avaliar o potencial do mercado, conhecer as características mais apreciadas e, de uma forma geral, conhecer a aceitação de um novo produto ou de uma nova formulação [33–35].

Na prática, o número de provadores é frequentemente determinado pelas condições materiais, como por exemplo, a duração da experiência, o número de pessoas disponíveis e a quantidade de produto [34]. A quantidade mínima a ser testada deve ser entre 15 mL e 20 mL, dependendo da quantidade total de amostra disponível [33]. Na aplicação dos testes sensoriais devem-se ter em consideração algumas condições e requisitos [33]:

- Realizar o teste em condições que impeçam a comunicação entre avaliadores, utilizando instalações que cumpram a norma ISO 8589 [36];
- Preparar as amostras fora da vista dos provadores;
- Evitar quaisquer diferenças na aparência;
- A quantidade ou volume servido deve ser idêntico para todas as amostras, assim como a sua temperatura e os copos onde são apresentados;
- Evitar fornecer informações sobre a identidade do produto, durante as sessões de teste.

No caso particular do teste triangular, classificado como discriminativo, o número típico de provadores deve ser entre 24 e 30, mas pode ser realizado com apenas 5 a 8 pessoas [33,37]. Esta prova consiste em fornecer um conjunto de três amostras aos provadores, que são informados de que duas são iguais e uma diferente, devendo indicar qual das amostras acreditam ser a diferente [33–35].

### **2.5.3. Análise do Prazo de Validade**

A indústria alimentar tem uma grande necessidade de obter, num curto espaço de

tempo, informações para determinar o tempo de prateleira dos seus produtos. Este conhecimento é fundamental para o armazenamento, distribuição e vida útil do produto e permite testar diferentes possibilidades para aumentar a validade dos produtos. Por razões práticas, principalmente quando o tempo de armazenamento é longo, a indústria recorre a técnicas com testes acelerados para obter dados experimentais mais rapidamente [12].

Os testes acelerados consistem em submeter o produto final em condições extremas, fora do seu habitual armazenamento e examiná-lo periodicamente (características sensoriais ou físico-químicas), até o produto ser rejeitado. Para a aplicação deste método devem-se ter em consideração os princípios fundamentais dos modelos de perda de qualidade dos alimentos e utilizar os algoritmos mais apropriados [38]. Exigem, por isso, um conhecimento exaustivo do produto, das suas propriedades microbiológicas, da alteração das características organolépticas e das condições de armazenamento que podem conduzir à perda de qualidade [39].

A deterioração microbiológica, a oxidação lipídica, a perda de características sensoriais e a diminuição do conteúdo vitamínico são os fatores da perda da qualidade mais significativos, que indicam o fim do tempo de prateleira dos alimentos [39,40].

### **Método Cinético**

O modelo cinético é um dos métodos mais comuns para o teste acelerado de validade e envolve as seguintes etapas [12]:

- Seleção dos fatores cinéticos desejados para a aceleração do processo de deterioração;
- Execução do estudo cinético, garantindo que a taxa de deterioração é rápida o suficiente;
- Avaliação dos parâmetros do modelo, extrapolando os dados para condições normais de armazenamento;
- Utilização dos dados extrapolados para prever a vida útil nas condições reais de armazenamento.

A cinética da reação da característica do produto em relação ao tempo de armazenamento pode assumir diferentes ordens e, genericamente, pode ser expressa pela Equação 1 [39,40].

$$\pm \frac{dC}{dt} = kC^n \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $k$  representa a constante aparente de reação,  $C$  a característica sujeita a medição e  $n$  a pseudo-ordem da reação.

Se a cinética da reação for de ordem zero, Equação 2, significa que a perda do fator de qualidade é linear ao longo do tempo. Pelo declive da equação, obtida a partir da variação da característica avaliada em função do tempo, é possível determinar o valor da constante de reação [39,40].

$$\frac{dC}{dt} = k \quad \text{Equação 2}$$

Caso a cinética da reação seja de ordem um, a variação do atributo em função do tempo é exponencial, traduzida pela Equação 3. Com a linearização dos dados, determina-se a constante de velocidade a partir do declive da reta [39,40].

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{Equação 3}$$

A equação cinética a utilizar para estimar a validade de um produto é específica para cada tipo de género alimentício e depende das condições de teste utilizadas [39]. Existem estudos já realizados que distinguem algumas reações como de ordem zero (escurecimento não enzimático e perda de qualidade de alimentos congelados) e de primeira ordem (perda de vitaminas, crescimento microbiano e perda da cor por oxidação) [40].

O efeito da temperatura sobre a taxa de reações de deterioração física, química, microbiológica ou sensorial relacionadas à indústria agroalimentar, tem sido objeto de pesquisa. As melhores temperaturas para estimar o prazo de validade dos alimentos embalados correspondem a valores de 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C. Nestes testes, o produto que servir de controlo deve ser armazenado a 4 °C [40]. Estes valores são aplicados de uma forma geral. No entanto, cada tipo de bebida pode exigir ajustes nos valores de temperatura a que são expostos. A temperatura da amostra que servir de controlo pode também variar, de acordo com as condições adequadas de consumo do produto em estudo. No caso particular dos refrigerantes que tenham na sua constituição extratos vegetais, a sua exposição à temperatura de 40 °C representa um bom cenário na execução deste método [3].

Os fornecedores de pré-formas confirmam, também, a ausência de migrações dos

monómeros que constituem o PET para o produto, até temperaturas de 40 °C. Por isso, a exposição de embalagens deste material a temperaturas superiores ao valor recomendado, pode originar migrações e, conseqüentemente, a contaminação do produto e a perda de qualidade [26].

Existe um número significativo de estudos cinéticos publicados sobre a deterioração dos alimentos. Das equações matemáticas que foram propostas para descrever a relação entre a temperatura e o fator de perda de qualidade, a mais utilizada é a relação de *Arrhenius*, que deriva de leis termodinâmicas e princípios de mecânica estatística [39,41].

A partir da lei de *Arrhenius*, Equação 4, é possível determinar a energia de ativação da reação em estudo, pelo que se consegue compreender a influência da temperatura na cinética de uma reação [39,41].

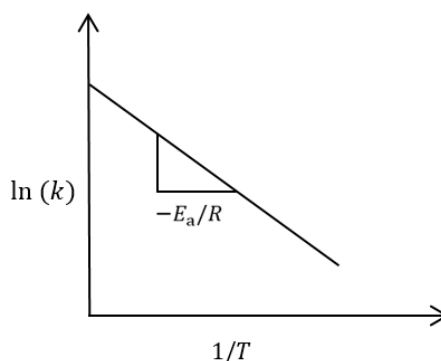
$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)} \quad \text{Equação 4}$$

Na equação anterior:

- $k_0$  representa a constante da equação de *Arrhenius*
- $E_a$  representa a Energia de Ativação
- $R$  representa a constante universal dos gases
- $T$  representa a temperatura absoluta

Os valores da constante da equação de *Arrhenius* e da energia de ativação de uma dada reação podem ser determinados experimentalmente, realizando a reação em causa a diferentes temperaturas. A partir da linearização dos dados (Equação 5), obtém-se a representação gráfica representada na Figura 10.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Equação 5}$$



**Figura 10** – Representação gráfica da equação de *Arrhenius*.

Com os valores obtidos, torna-se possível construir um modelo matemático que traduz a cinética de deterioração durante o prazo de validade dos produtos, tendo em consideração a temperatura à qual os produtos são, normalmente, armazenados (Equação 6) [38–40].

$$k = k_{\text{ref}} e^{\left[-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right]} \quad \text{Equação 6}$$

Na Equação 6,  $k_{\text{ref}}$  representa a constante de velocidade à temperatura de referência,  $T_{\text{ref}}$ .

Através da razão entre as duas constantes de reação obtidas é possível determinar o fator de aceleração,  $F_a$ , (Equação 7) e, por conseguinte, o tempo de prateleira à temperatura de referência ( $t_{\text{ref}}$ ), pela Equação 8 [42].

$$F_a = \frac{k}{k_{\text{ref}}} \quad \text{Equação 7}$$

$$t_{\text{ref}} = F_a \times t_T \quad \text{Equação 8}$$

Na equação anterior,  $t_T$  representa o tempo de prateleira do produto à temperatura de ensaio, obtido a partir da equação correspondente.



## Capítulo 3 – Processo Produtivo de Refrigerantes na Etanor/Penha

O processo de produção de refrigerantes à base de fruta e de extratos vegetais envolve várias etapas que devem ser monitorizadas e cumpridas com o maior rigor. Deste modo, é possível obter um produto final de qualidade, seguro, e que satisfaça os requisitos dos consumidores. Por isso, todos os processos devem ser aplicados e mantidos segundo os princípios de HACCP, associados ao cumprimento de boas práticas de higiene. A Etanor/Penha faculta aos colaboradores ações de formação e apela à consciencialização e responsabilidade por parte de todos [13].

De seguida, encontram-se agrupadas e descritas as diferentes fases do processo na empresa e o seu fluxograma mais detalhado pode ser visualizado na Figura A.1 (Anexo A).

### 3.1. Captação de Água

A água de cada captação (nascente ou consumo) é analisada periodicamente, quer nos laboratórios da empresa, quer em laboratórios externos. Se cumprir todos os parâmetros microbiológicos e físico-químicos, é armazenada no respetivo depósito, que também sofre frequentemente análises. Antes da sua utilização, passa por uma etapa de filtração e segue para o coletor de distribuição.

### 3.2. Receção e Armazenamento de Matérias-primas

As matérias-primas são rececionadas e armazenadas em locais limpos, secos, frescos e isentos de insetos e animais, de acordo com a sua temperatura ótima de armazenamento (armazém ou câmara frigorífica). A empresa não aceita nem utiliza nenhum ingrediente que contenha parasitas, microrganismos, substâncias tóxicas ou estranhas, que não possam ser reduzidas para um nível aceitável. Estas são alvo de análises laboratoriais, inspeccionadas e classificadas antes do seu processamento. A utilização de certas matérias-primas pode ser bloqueada a partir do sistema informático da empresa, quando necessário. Os *stocks* são alvo de rotação efetiva, aplicando-se os princípios FIFO e FEFO [43].

### 3.3. Produção de Vapor

Algumas etapas da produção de refrigerantes envolvem a utilização de vapor e, para tal, este é gerado com recurso a uma caldeira, onde a água de nascente é aquecida pela utilização de GPL. No entanto, a empresa já tem instalado o sistema para gás natural, com menos emissões ambientais e maior rendimento.

### 3.4. Produção de Ar Comprimido

O ar comprimido utilizado nas diferentes etapas do processo deve ser isento de microrganismos, partículas e água, para garantir que não provocará contaminações no produto final. O ar é aspirado, atravessa um filtro de partículas e um filtro microbiológico, e é sujeito a elevadas pressões, pela ação de compressores, sendo armazenado num reservatório. Posteriormente é seco, de modo a remover toda a água, torna a sofrer uma filtração e é encaminhado para o processo.

### 3.5. Processo de Sopro de Pré-formas PET

A partir das pré-formas PET recebidas pela empresa, inicia-se o processo de sopro que inclui várias etapas, ilustradas na Figura 11. Inicialmente é realizado um controlo de qualidade ao lote recebido para confirmar se o produto está conforme.

1 – No início, as pré-formas são colocadas num depósito que as fornece à máquina sempre que necessário. Quando entram na sopradora, são colocadas na vertical, com o gargalo direcionado para cima, e encaminhadas para um conjunto de quatro fornos, onde sofrem um pré-aquecimento. De seguida, são sujeitas a um novo aquecimento num segundo conjunto de fornos, de maneira a que a pré-forma fique moldável. Cada forno contém cerca de 10 lâmpadas, com potências diferentes, de modo a distribuir a temperatura pelo material. Quando alguma pré-forma aquece demasiado nos fornos e não está conforme para prosseguir, os sensores são ativados e o processo é interrompido, até ser retirada pelo operador. Nesta etapa, existe uma corrente de água fria (9 °C a 12 °C) em contacto com o gargalo, para que este não sofra alterações com o aumento da temperatura. A água é arrefecida em *chillers* e regressa ao processo por tubagens.

2 – Após o aquecimento existe uma garra que transporta 6 pré-formas de cada vez até

ao molde, que é posteriormente fechado. Cada gama de refrigerantes tem um molde diferente, pelo que é feita a sua alteração sempre que necessário.

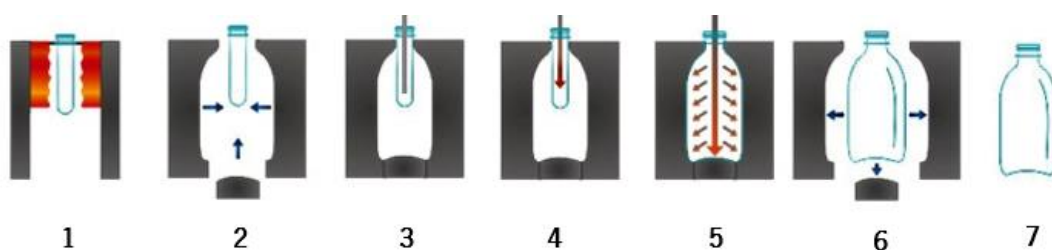
3 – É inserida uma haste de metal, para alongar longitudinalmente, de modo que a ponta da pré-forma esteja localizada no centro da secção de base do molde.

4 – Introduce-se ar (primário) entre 200 kPa (2 bar) e 1 000 kPa (10 bar), para descolar a pré-forma e alongar. O ar comprimido é recuperado no final do processo de sopro e reutilizado, novamente no mesmo processo.

5 – Existe um incremento da pressão até 3 000 kPa (30 bar), designado de ar secundário, para esticar o material lateralmente, de modo a obter a forma final da garrafa. Estas duas operações devem ser feitas sequencialmente, a fim de obter a orientação biaxial máxima das cadeias do polímero.

6 – A peça é arrefecida pela corrente de água que circula no molde, este é aberto e as garrafas sopradas são retiradas.

7 – As garrafas seguem para a linha através de ar comprimido. Podem ser conduzidas até ao transportador de garrafas a granel, com ligação direta aos silos, onde serão armazenadas, ou então, seguir para o enchimento e embalagem (designado por sopro direto).



**Figura 11** – Descrição das várias etapas do processo de sopro de pré-formas PET<sup>4</sup>.

A qualidade do processo de sopro de pré-formas PET é realizada pelo colaborador, que retira duas garrafas de 30 min em 30 min e avalia de acordo com os parâmetros estabelecidos. É realizada a medição da altura da garrafa e da marisa (gargalo), incluindo o calibre de vedação, o calibre externo de entrada, a rosca, o filete de prisão, o filete de transporte, a altura localizada do filete de transporte e a altura localizada do filete de prisão. Se as medições não estiverem conforme os valores definidos, considera-se uma não-conformidade, que pode ser proveniente da pré-forma ou do processo de sopro.

4 – Adaptada de <http://www.smfgmbh.com/en/offer/pet-blowers>, aceso em 06-mar-2017.

### **3.6. Formulação do Produto Cru e Filtração**

Conforme as características de cada refrigerante, os ingredientes são pesados e misturados nas proporções adequadas, no respetivo tanque de produto cru, seguindo-se uma filtração. Esta etapa é muito sensível e todas as boas práticas de higiene e fabrico devem ser rigorosamente cumpridas.

### **3.7. Pasteurização e Filtração**

Antes do produto ser embalado, ocorre a etapa de pasteurização, num permutador de placas, com o objetivo de reduzir os perigos (químicos e biológicos) para um nível aceitável. Desta forma, para garantir que a pasteurização ocorreu, e com eficácia, deve ser cumprido o binómio tempo-temperatura estabelecido, caso contrário o sistema de controlo volta a aumentar a temperatura até que a pasteurização seja realizada.

O produto arrefece no mesmo permutador e é armazenado no tanque assético, sofrendo posteriormente uma nova filtração, de modo a eliminar algum perigo físico (objetos provenientes do pasteurizador ou das tubagens).

### **3.8. Enxaguamento, Enchimento, Adição de Azoto e Capsulagem**

Enquanto decorre a preparação do refrigerante, as garrafas sopradas seguem para a linha de enchimento (por sopro direto ou após o seu armazenamento em silos). Se estiverem armazenadas nos silos passam pelo posicionador que as coloca com o gargalo virado para cima e seguem no transportador aéreo. De seguida são enxaguadas com água de consumo para retirar impurezas do seu interior. Enche-se a garrafa com o produto já pasteurizado mas antes do capsulamento ocorre a adição de azoto. Este confere maior resistência à embalagem e diminui a quantidade de oxigénio presente, evitando a oxidação do refrigerante. As cápsulas respetivas de cada embalagem são depositadas na tremonha, seguindo-se o capsulamento automático.

Numa das marcas de refrigerantes produzidos, é adicionada velcorina ao produto, momentos antes do enchimento, que atua como desinfetante, eficaz contra leveduras, bolores e fungos, prevenindo a deterioração.

### 3.9. Marcação

Depois da colocação da cápsula, a garrafa é encaminhada para o inspetor que tem como função certificar que está bem posicionada, com precinto e sem danos. Para além disso, é realizado um controlo de qualidade às embalagens, sendo avaliada a altura da garrafa, de acordo com as suas especificações e o nível de enchimento. Se a garrafa estiver conforme, segue-se a marcação do lote e o prazo de validade do produto na cápsula ou na garrafa.

### 3.10. Rotulagem, Agrupagem e Inserção da Pega

Na linha de refrigerantes existem duas rotuladoras, dependendo da marca de refrigerante, uma que utiliza cola e outra vapor, onde ocorre a retratização dos rótulos. Após a etapa de marcação, as garrafas seguem no tapete transportador até à rotuladora correspondente. Depois desta etapa são encaminhadas para a agrupadora, onde um número definido de garrafas são agrupadas e envolvidas com plástico retrátil, que aquece num forno e forma o *pack* (embalagem secundária). Para uma das marcas de refrigerantes produzidos é ainda inserida uma pega no *pack* formado.

### 3.11. Paletização, Armazenamento e Expedição

Cada *pack* produzido é encaminhado para o paletizador para formar a embalagem terciária, com um número definido de camadas para cada refrigerante, sendo que cada uma é separada por cartão canelado. Quando a palete fica completa, é envolvida em plástico estirável para proteger todas as embalagens. De seguida passa pela envolvedora final que coloca um plástico que sofre um pré-estiramento e o *top palete*. É, ainda, etiquetada para facilitar a sua identificação e colocada no respetivo lugar no armazém. As amostras de cada produto embalado são avaliadas pela equipa responsável que averigua se está conforme e, conseqüentemente, expedido, ou se terá de ser destruído.

A empresa mantém um sistema de rastreabilidade que permite, em cada palete produzida, identificar o lote de produto e relacioná-lo com o lote das matérias-primas e respetivo fornecedor, bem como com os registos de processamento e distribuição. Assim, é possível o tratamento de produtos potencialmente não seguros e facilita a execução de um eventual procedimento de retirada, como definido na ISO 22000:2005 [44].



## Capítulo 4 – Materiais e Métodos

O presente estudo foi desenvolvido com o intuito de averiguar quais as alterações ocorridas nas características sensoriais de um dos refrigerantes em diferentes condições de armazenamento. Foram, também, definidos os parâmetros mais adequados para a execução de testes acelerados, estudando a variável temperatura, com um refrigerante diferente.

### 4.1. Acompanhamento Real do Prazo de Validade do Refrigerante

Pretendeu-se acompanhar o prazo de validade completo de um dos refrigerantes produzidos pela Etanor/Penha, alterando o material de embalagem, a temperatura de armazenamento e submetendo-o a provas sensoriais por um painel não treinado e por outro especializado.

#### 4.1.1. Descrição do Refrigerante Avaliado

Para este estudo escolheu-se o Refrigerante A, um dos sabores da Marca II, do Cliente 1 e, que contém na sua formulação, extratos vegetais e aromas de fruta. Esta escolha residiu no facto deste ser o produto com menor prazo de validade, definido pela empresa, ou seja, 5 meses. Assim, foi possível acompanhar as alterações ocorridas em todo o seu tempo de prateleira. Foram retiradas embalagens PET suficientes, do mesmo lote de produção, com capacidade igual a 1,5 L, para estudar todos parâmetros estabelecidos. As amostras foram colocadas nos diferentes locais de armazenamento no mesmo dia. As diferentes condições de estudo do Refrigerante A encontram-se diferenciadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Descrição das embalagens do Refrigerante A utilizadas no estudo, incluindo o material, o fornecedor e a cor da pré-forma, a massa ( $m$ ) e a capacidade da embalagem ( $V$ ), e as temperaturas de armazenamento ( $T_{arm}$ )

Material	Fornecedor da pré-forma	Cor da pré-forma	$m/g$	$V/L$	$T_{arm}/^{\circ}C$
PET	Resilux	Cristal	39,5	1,5	4
					23
Vidro		Cristal		1,0	23

#### 4.1.2. Análise Sensorial

O método de controlo utilizado para estudar as alterações ocorridas no Refrigerante A foi a análise sensorial, avaliando como parâmetros a cor, o sabor e o aroma. Para qualquer das condições, as provas realizaram-se mensalmente após o seu embalamento, até ao fim dos 5 meses.

Neste estudo realizaram-se testes triangulares para análise do cheiro e do sabor, em simultâneo, e paralelamente para a cor. Realizaram-se sempre 21 provas, com 7 provadores (cada provador realizou 3 provas apresentadas em 3 grupos – I, II, III). Todas as amostras, devidamente numeradas (1, 2, 3), foram comparadas com um padrão, o mesmo para qualquer das situações.

Para o efeito, utilizaram-se embalagens do Refrigerante A de 1,5 L como padrões para cada prova, sendo do mesmo lote das restantes garrafas retiradas. Estas garrafas foram todas congeladas, para manter as características do dia de produção. No dia anterior à realização das provas, foram devidamente descongeladas e colocadas à respetiva temperatura das amostras.

Para a análise do sabor e do cheiro, todas as amostras foram servidas em copos escuros para que uma possível alteração de cor não influenciasse a resposta dos provadores. Para avaliar a cor, serviram-se posteriormente novas amostras em copos transparentes, seguindo o mesmo procedimento.

Todas as provas foram preparadas numa sala com uma temperatura próxima de 23 °C e com luz natural, sem que os provadores tivessem acesso à preparação e impedindo o contacto entre eles no momento da prova.

Foi pedido a cada provador, adicionalmente, que avaliasse a magnitude da diferença da amostra que escolheu como sendo a diferente. Para tal, utilizou-se uma escala de intensidade definida e praticada pela empresa, do conhecimento dos provadores e fácil de utilizar. Para tratamento dos resultados considerou-se um nível de risco igual a 5 % ( $\alpha = 0,05$ ).

O modelo da ficha entregue a cada provador para avaliar o cheiro e o sabor, incluindo a escala de intensidade, é apresentado na Figura 12. O mesmo modelo foi utilizado na avaliação da cor.



**Prova Organolética**

**Teste Triangular**

**Avaliação do Cheiro/Sabor**

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**Notas iniciais**

Cada grupo é constituído por 3 amostras.

Avalie as amostras de cada grupo e identifique, em cada um deles, a amostra diferente.

Após identificar a amostra diferente assinale a intensidade da diferença, utilizando a escala apresentada.

Grupo	Avaliação do Sabor		Avaliação do Cheiro	
	Amostra diferente	Intensidade da diferença	Amostra diferente	Intensidade da diferença
I				
II				
III				

**Escala de intensidade percebida**

1 – Nenhuma diferença

2 – Muito fraca

3 – Fraca

4 – Moderada

5 – Forte

6 – Muito forte

**Figura 12** – Modelo da ficha entregue aos provadores nas provas organoléticas, para avaliar o cheiro e o sabor.

A escala de magnitude utilizada pela empresa assumiu valores positivos, traduzindo a perda crescente de qualidade da amostra relativamente ao padrão. Caso fosse perceptível pelos

providores alguma diferença entre ambos, a amostra seria pior comparativamente ao padrão. Em todas as provas o padrão tinha como objetivo representar o refrigerante em condições ótimas de consumo, ou seja, logo após a sua produção.

Com base nos valores da escala da Figura 12, se o provador classificou a amostra com uma intensidade igual a 1, significou que não sentiu diferença. Como a hipótese de “Nenhuma Diferença” foi permitida, para o tratamento dos resultados consideraram-se, apenas, as respostas que identificaram a amostra diferente e a classificaram com uma intensidade igual ou superior a 2 (diferença “Muito Fraca”).

Quando foi atingido o número mínimo de respostas para identificar uma alteração significativa, o resultado final da diferença sentida correspondeu à média das intensidades das respostas corretas. Este procedimento foi aplicado de igual forma para ambos os painéis e em todas as condições testadas. Assim, foi possível um tratamento dos resultados semelhante para posterior comparação das respostas.

#### **4.1.3. Influência do Material da Embalagem**

Acompanhou-se o envelhecimento do Refrigerante A em garrafas PET e em vidro. As garrafas PET estudadas foram as que a empresa utiliza, normalmente, nas suas produções diárias, tendo em conta o fornecedor, o peso da pré-forma e a capacidade, enunciados na Tabela 2.

No entanto, como a empresa produz, apenas, embalagens de PET, o sistema de produção não estava preparado para um embalamento em vidro. Por isso, utilizaram-se 6 garrafas de vidro, com capacidade igual a 1 L e transferiu-se o refrigerante das embalagens usuais para as de vidro, tentando manter, ao máximo, as condições assépticas e evitar a entrada de oxigénio. Desta forma, encheram-se na totalidade as garrafas, uma vez que não tinham azoto, foi colocada a respetiva cápsula e, de seguida, selaram-se com papel de alumínio e parafilm.

Colocaram-se numa sala a 23 °C, com alguma incidência de luz, quer natural, quer artificial, 6 embalagens PET e as 6 garrafas de vidro. A Figura 13 apresenta os dois tipos de material das embalagens utilizados neste estudo.



**Figura 13** – Armazenamento do Refrigerante A em embalagens de PET e de vidro.

#### **4.1.4. Influência da Temperatura de Armazenamento**

O efeito da temperatura de armazenamento foi apenas estudado para as embalagens PET, ou seja, para o tipo de material comumente utilizado na indústria de refrigerantes.

O Refrigerante A foi submetido, durante todo o seu prazo de validade, à temperatura de refrigeração (4 °C) mas também à temperatura ambiente (cerca de 23 °C).

Colocaram-se 12 amostras na câmara frigorífica, local sem luminosidade, a uma temperatura constante (4 °C), limpo e sem odores estranhos. Numa sala com uma temperatura de aproximadamente 23 °C ficou o mesmo número de amostras, mas com alguma exposição à luz.

#### **4.1.5. Influência do Painel de Provadores**

Os atributos sensoriais foram avaliados por um painel especializado de provadores e por um painel constituído por pessoas não treinadas, sendo designado por painel de consumidores. Normalmente, o primeiro painel manteve-se constante durante todas as provas, já a composição do segundo foi alterada. No entanto, alguns provadores repetiam as provas mensalmente.

O painel especializado foi constituído pela equipa de qualidade e por alguns membros da produção, com um bom conhecimento das características do produto. Para a formação do painel de consumidores foram escolhidos colaboradores da empresa aleatoriamente. O refrigerante embalado em vidro foi apenas avaliado pelo painel especializado, sendo que os

produtos foram servidos à respetiva temperatura de armazenamento, 4 °C e 23 °C.

## 4.2. Testes Acelerados

Como a validade de grande parte dos refrigerantes é longa, entre 8 meses e 12 meses, o intervalo de tempo em que decorreu o estudo na empresa não permitiu o acompanhamento, em tempo real, de todo o processo de envelhecimento do mesmo lote de produto acabado. Desta forma, foram realizados testes acelerados a um dos refrigerantes para estimar o prazo de validade do mesmo, num curto espaço de tempo.

### 4.2.1. Descrição do Refrigerante Avaliado

Para a realização de testes acelerados foi escolhido o Refrigerante B, da Marca II, do Cliente 1, à base de extratos vegetais mas de sabor diferente do utilizado nas condições anteriores (ponto 4.1.1). Este produto tem um tempo de prateleira definido de 8 meses e é comercializado em dois formatos (0,33 L e 1,5 L). Escolheu-se este refrigerante por já ter sido alvo de estudo no ano anterior, que acompanhou o seu prazo de validade completo. Para estes testes, só se utilizaram garrafas de 0,33 L, devido ao espaço disponível nas estufas.

O refrigerante, a embalagem e as condições de armazenamento utilizadas para estes testes podem ser visualizados na Tabela 3. Encontram-se, também, descritas as características da embalagem utilizada no estudo que acompanhou o tempo de prateleira real do produto.

**Tabela 3** – Descrição da embalagem PET do Refrigerante B utilizada nos testes acelerados e no estudo anterior, incluindo o fornecedor e a cor da pré-forma, a massa ( $m$ ) e a capacidade da embalagem ( $V$ ), e as temperaturas de armazenamento ( $T_{arm}$ )

Estudo	Fornecedor da pré-forma	Cor da pré-forma	$m/g$	$V/L$	$T_{arm}/^{\circ}C$
Testes Acelerados	Resilux	Cristal	18,0	0,33	4
					30
					35
					40
Acompanhamento da validade	Logoplaste	Cristal	18,5	0,33	23

#### 4.2.2. Efeito da Temperatura como Variável

Foram retiradas garrafas suficientes da linha de produção para realizar 5 provas para cada temperatura de ensaio. Colocaram-se as amostras em estufas a 30 °C, 35 °C e 40 °C e o painel especializado avaliou o produto (sabor, cheiro e cor) com diferentes tempos de armazenamento, até ser rejeitado. O tempo entre cada prova foi definido de acordo com a perda de qualidade do sabor da amostra na prova anterior.

Foi realizado sempre um teste triangular para avaliar o aroma e o sabor e outro para a cor. Dos três parâmetros organoléticos avaliados, o sabor foi o que melhor representou a influência da temperatura na qualidade do Refrigerante B. Por isso, para estimar o prazo de validade do produto foram utilizados os resultados das provas organoléticas relativos à alteração do sabor. Considerou-se o valor na escala sensorial que indica a rejeição do produto igual a 5, ou seja, a amostra seria classificada com uma diferença “Forte” no sabor, relativamente ao padrão (produto com as características do dia de produção).

As garrafas que serviram de padrão, do mesmo lote de produção do que as amostras mantidas a diferentes temperaturas, permaneceram a 4 °C, bem como as amostras quando retiradas da estufa. Assim, qualquer alteração que o produto tenha sofrido durante as condições abusivas, permaneceu estável até que fosse efetuada a prova.

O produto sujeito a provas foi sempre servido a 4 °C, normalmente, 24 h após ser retirado das estufas.

#### 4.2.3. Estimativa do Tempo de Prateleira

O objetivo da realização destes testes consistiu na determinação do tempo de prateleira do Refrigerante B à temperatura de referência ( $T_{ref}$ ), ou seja, ao valor médio anual do armazém da empresa (18 °C) e ao valor médio de temperatura a que as amostras do estudo anterior estiveram expostas (23 °C). Com esse propósito, primeiramente, foi determinada a ordem da reação, tendo em conta a variação do sabor em relação ao tempo, sujeito às temperaturas aceleradas. Definiram-se posteriormente as equações que traduziram essa relação. Depois de definida a ordem, obtiveram-se as constantes de velocidade a cada temperatura ( $k$ ) para conseguir aplicar o modelo de *Arrhenius* e determinar a Energia de Ativação ( $E_a$ ) da reação.

Após a obtenção do valor de Energia de Ativação, determinou-se a constante de velocidade à temperatura de referência ( $k_{ref}$ ), com o objetivo de calcular o Fator de

Aceleração ( $F_a$ ). Pelas equações definidas a 30 °C, 35 °C e 40 °C, determinou-se o tempo de prateleira para cada uma, utilizando o valor de rejeição da escala de magnitude igual a 5 (Intensidade “Forte”). Por fim, reuniram-se todas as condições para estimar o prazo de validade ( $t_{ref}$ ) a cada temperatura de referência (18 °C e 23 °C).

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo faz-se a apresentação e a discussão dos resultados obtidos no estudo do prazo de validade do Refrigerante A e na execução dos testes acelerados ao Refrigerante B.

### 5.1. Acompanhamento Real do Prazo de Validade do Refrigerante

De toda a gama de refrigerantes produzida na Etanor/Penha, descrita na Figura 2 (ponto 1.2.1), o Refrigerante A é o que tem o menor prazo de validade, com apenas 5 meses e, por isso, acompanhou-se o seu envelhecimento durante o tempo de permanência na empresa. Estudaram-se as alterações das características organoléticas do produto (sabor, cheiro e cor) quando armazenado à temperatura ambiente (23 °C) em garrafas de vidro e em embalagens PET. Para além disso foi acompanhado o envelhecimento à temperatura de refrigeração (4 °C) de embalagens PET.

O painel especializado (PE) provou o produto em todas as condições estudadas. Já o painel de consumidores (PC) acompanhou a validade do refrigerante armazenado em embalagens PET, às duas temperaturas de estudo.

As respostas dos testes organoléticos mensais realizados ao Refrigerante A pelos dois painéis de provadores foram avaliadas de forma idêntica para qualquer dos casos estudados no presente trabalho. Os resultados apresentados foram obtidos pelo método aplicado na empresa, ou seja, pela escolha não forçada.

Foi considerado um nível de erro igual a 5 %, aplicado ao teste triangular e, por isso, só foi atribuída uma alteração significativa na característica sensorial medida quando o número de respostas corretas foi superior a 12 [33–35]. A quantificação da intensidade da diferença sentida foi determinada pela média das intensidades atribuídas pelos provadores, quando identificaram, corretamente, a amostra diferente. O número de respostas corretas em cada prova, para cada condição estudada é apresentado após o resultado final, dentro de parênteses.

As propriedades do refrigerante sofrem modificações ao longo do tempo, principalmente quando sujeitos a temperaturas elevadas e exposição à luz, podendo ainda absorver odores do meio envolvente. Por este último motivo, as garrafas PET que serviram de amostra foram armazenadas em locais apropriados, ou seja, locais isentos de odores estranhos e indesejáveis.

Desta forma, todas as alterações sentidas no cheiro e no sabor resultaram das reações naturais de degradação do produto.

### 5.1.1. Influência do Material da Embalagem

Pretendeu-se estudar as variações das características organoléticas do Refrigerante A em embalagens PET e vidro a 23 °C. Os resultados das provas sensoriais do produto embalado em garrafas de vidro e mantidas à temperatura de estudo podem ser visualizados na Tabela 4. Apenas o painel especializado acompanhou este envelhecimento mensal.

Como o mais relevante neste estudo é a apresentação e a discussão dos resultados finais, ou seja, a média das respostas corretas, apresenta-se apenas um exemplo das respostas dadas pelos provadores numa prova organolética na Tabela B.1 (Anexo B).

**Tabela 4** – Resultado final e número de respostas corretas (dentro de parênteses) das provas organoléticas mensais, realizadas ao Refrigerante A, armazenado em vidro a 23 °C

Mês	Sabor	Cheiro	Cor
0	2,2 (13)	2,0 (9)	2,3 (7)
1	2,6 (12)	2,3 (4)	2,8 (19)
2	2,6 (12)	2,0 (4)	3,1 (19)
3	3,2 (10)	2,5 (6)	2,7 (18)
4	2,6 (8)	3,0 (4)	3,2 (20)
5	2,7 (9)	2,7 (5)	4,0 (21)

Numa primeira análise dos resultados obtidos durante os 5 meses de validade das garrafas de vidro a 23 °C, observou-se uma pequena alteração no sabor inicialmente mas, a partir do terceiro mês, tornou-se insignificante. A primeira prova foi realizada três dias após a transferência das garrafas PET para as de vidro e não é conhecido se os provadores identificaram a amostra como sendo melhor ou pior do que o padrão (embalagem PET com as características do dia de produção). No entanto, sentiu-se uma diferença “Muito Fraca” em relação ao produto embalado em PET. A partir do primeiro mês, as garrafas que representaram os padrões estavam congeladas, pelo que conservaram todas as características do refrigerante. Por isso, teoricamente, a amostra seria semelhante ou de pior qualidade comparativamente ao padrão servido.



O resultado final revelou uma diferença classificada entre “Muito Fraca” e “Fraca” no primeiro e segundo meses, intensidades baixas na escala definida. Para além disso, o número de respostas corretas foi igual a 12, mesmo no limite para considerar uma diferença significativa. A partir do terceiro mês já não foi atingido o número de respostas corretas para existir uma alteração significativa no sabor. A diferença sentida nos primeiros meses pode dever-se ao facto do embalamento não ter sido mecânico, e apenas com a proteção do papel de alumínio e do parafilm. Como consequência poderá ter existido a entrada de oxigénio nas embalagens, que provocou a alteração do sabor reconhecida pelo painel. No entanto, este procedimento foi o único possível, de acordo com os recursos que existiam disponíveis na empresa, para tentar reproduzir um prazo de validade do produto embalado em vidro semelhante ao das garrafas PET.

Ao nível do cheiro, ao longo do tempo de prateleira não foi identificada nenhuma alteração comparativamente ao padrão. As respostas corretas para este atributo sensorial variaram entre 4 e 9, pelo que foi um número significativamente baixo de provadores que identificaram alguma alteração.

Relativamente à cor, foi considerada uma diferença, embora “Fraca”, a partir do primeiro mês. Esta intensidade manteve-se ao longo do seu tempo de prateleira, oscilando apenas algumas décimas mas aproximando-se sempre de uma intensidade “Fraca”. No último mês, a diferença foi notória e o painel classificou-a como “Moderada”. Esta variação era esperada uma vez que as garrafas eram transparentes, para serem equivalentes às garrafas PET. Embora a exposição não fosse contínua, as embalagens de vidro estiveram em contacto com a luz durante os 5 meses.

De uma forma geral, verificou-se que as garrafas de vidro permitiram uma boa conservação das propriedades organolépticas do refrigerante ao longo do seu prazo de validade, apesar do seu embalamento ter sido manual e sem azoto.

A variação mensal das características sensoriais do Refrigerante A, armazenado em garrafas PET sujeitas a uma temperatura de 23 °C, encontra-se na Tabela 5. Neste caso foi utilizado um painel de consumidores para posterior comparação dos resultados. O número de respostas corretas em cada parâmetro avaliado é apresentado após a média das intensidades sentidas.

**Tabela 5** – Resultados das provas organoléticas e número de respostas corretas (dentro de parênteses) do Refrigerante A, em garrafas PET a 23 °C, avaliado pelo painel especializado (PE) e pelo painel de consumidores (PC)

Mês	Sabor		Cheiro		Cor	
	PE	PC	PE	PC	PE	PC
0	2,0 (6)	2,0 (1)	2,0 (4)	– (0)	2,0 (3)	2,0 (4)
1	2,6 (12)	4,0 (8)	2,0 (5)	3,5 (6)	2,6 (10)	2,7 (7)
2	2,6 (12)	2,9 (10)	2,1 (9)	2,9 (9)	2,6 (11)	3,0 (3)
3	3,1 (16)	3,0 (9)	2,6 (8)	2,6 (8)	3,3 (21)	3,0 (21)
4	2,7 (15)	3,7 (13)	2,5 (12)	3,5 (11)	3,4 (21)	3,0 (21)
5	3,2 (18)	3,2 (14)	2,6 (16)	3,1 (11)	4,4 (21)	3,8 (21)

Ao comparar os resultados da Tabela 4 referentes às garrafas de vidro e os da Tabela 5 relativos às garrafas PET, verifica-se que as primeiras conservaram melhor o sabor e o cheiro longo da sua validade. Em ambas as situações, o painel especializado sentiu uma diferença significativa no sabor, embora “Fraca” mas com igual número de respostas corretas, no primeiro e segundo meses. Provavelmente, nos primeiros meses de validade do refrigerante, ocorreram reações intrínsecas do produto que provocaram uma pequena alteração nesta propriedade e que se prolongou nas garrafas PET.

O cheiro, apenas no caso das amostras em PET, sofreu uma variação entre “Muito Fraca” e “Fraca” face ao padrão, a partir dos 4 meses de validade do refrigerante.

Relativamente à cor do Refrigerante A, foi observada uma alteração mais cedo nas garrafas de vidro do que nas de PET. Esta diferença foi classificada de igual modo nos dois estudos, ou seja, como “Fraca”, exceto no último mês. Nessa última prova, o resultado final da avaliação da cor para os dois casos de estudo aproximou-se de uma intensidade “Moderada”.

A alteração precoce da cor nas garrafas de vidro pode dever-se ao facto destas embalagens terem sido sujeitas à incidência de luz num ângulo maior, no local de armazenamento. Portanto, observou-se que a alteração da cor das amostras face ao padrão resultou da exposição à luz, que originou a oxidação das substâncias responsáveis pela manutenção desta característica.

A Figura 14 apresenta a diferença da cor entre o padrão (produto acabado) e a amostra dos 5 meses a 23 °C de embalagens PET.



**Figura 14** – Diferença da cor do padrão (Copo 1) e da amostra embalada em PET (Copo 2) a 23 °C, no fim do prazo de validade.

Pela análise geral dos resultados finais, confirmou-se que um embalamento do Refrigerante A em garrafas de vidro, à temperatura normal de armazenamento, permitiu uma melhor conservação das propriedades comparativamente às garrafas PET. Estes resultados comprovam a literatura, pois segundo Natarajan *et al.* e Coles e Kirwan, as garrafas de vidro contribuem para um longo prazo de validade dos produtos, sem perda do aroma e do sabor. Assim, este material oferece uma melhor proteção do refrigerante às condições externas [29,30].

As embalagens PET não são totalmente impermeáveis, pelo que existe entrada de gases e vapor de água e, como consequência, a perda de qualidade do produto. Contrariamente, o vidro é impermeável impedindo, por isso, a entrada de oxigênio e consequentemente a oxidação do produto, mantendo as características organolépticas durante o seu tempo de prateleira [29,31]. Além disso, o vidro é um material quimicamente inerte, não existindo o problema de migrações para o refrigerante. No entanto, é fundamental que a cápsula seja bem colocada, para evitar a entrada de oxigênio e contaminações microbiológicas [3].

### 5.1.2. Influência da Temperatura de Armazenamento

O efeito da temperatura no armazenamento do Refrigerante A em garrafas PET foi, também, estudado. Para isso foram comparados os resultados obtidos das provas das embalagens armazenadas à temperatura ambiente (23 °C) e à temperatura de refrigeração (cerca de 4 °C).

Os resultados das provas organolépticas realizadas às garrafas PET, do mesmo lote de produção do que as anteriores mas mantidas a 4 °C durante todo o seu prazo validade, podem ser consultados na Tabela 6. Neste caso, o painel de consumidores também participou no estudo sensorial.

**Tabela 6** – Resultados das provas organoléticas e respetivo número de respostas corretas (dentro de parênteses), realizadas pelos dois painéis de provadores ao Refrigerante A, em garrafas PET mantidas a 4 °C

Mês	Sabor				Cheiro				Cor			
	PE		PC		PE		PC		PE		PC	
0	2,0	(5)	2,6	(5)	2,0	(2)	3,3	(3)	2,0	(2)	2,0	(2)
1	2,2	(5)	2,3	(6)	2,0	(3)	2,0	(2)	2,0	(11)	2,0	(2)
2	2,2	(9)	3,0	(6)	2,5	(4)	2,7	(6)	2,2	(9)	2,7	(7)
3	2,4	(12)	2,7	(7)	2,0	(7)	3,0	(5)	2,1	(9)	2,3	(7)
4	2,3	(6)	3,3	(8)	2,0	(4)	4,0	(5)	2,2	(9)	2,5	(8)
5	2,3	(8)	2,0	(6)	2,0	(4)	2,7	(5)	2,3	(3)	2,0	(4)

Pela análise dos resultados da Tabela 6 verifica-se que o armazenamento do Refrigerante A a 4 °C representou um bom cenário para o seu tempo de prateleira. Todas as propriedades sensoriais mantiveram-se com as características do dia de produção ao longo do seu tempo de validade. O painel especializado, que conhece bem o produto, não detetou diferenças ao longo dos 5 meses. Foi identificada apenas uma diferença significativa no sabor, aos 3 meses mas o resultado da alteração foi classificada entre “Muito Fraca” e “Fraca” e resultou de 12 respostas corretas. Como esta alteração não foi muito elevada e nos meses seguintes não se observou diferença significativa, pode-se afirmar que não existiram variações entre as amostras do Refrigerante A e o padrão durante a sua validade. O número de respostas corretas destas provas sensoriais foi consideravelmente inferior, comparativamente aos valores obtidos nas amostras a 23 °C. Mesmo os provadores que acertaram, sentiram apenas pequenas alterações face ao padrão.

Pelos resultados globais, observou-se que a refrigeração permitiu aumentar o tempo de prateleira do refrigerante comparativamente ao seu armazenamento a 23 °C. O mesmo foi verificado por Ros-Chumillas *et al.*, em sumo de laranja embalado em PET e armazenado a 4 °C, comparado com um armazenamento a 25 °C [45]. Contudo, é necessário ter presente as condições globais de armazenamento das embalagens. Estas permaneceram durante os 5 meses na câmara frigorífica da empresa mas sem luminosidade. Como não se encontraram nas mesmas condições de luminosidade do que as amostras mantidas a 23 °C, não se pode referir que a cor se manteve com a mesma tonalidade do padrão só pela manutenção das amostras a 4 °C.

A redução da temperatura diminui a probabilidade do crescimento microbológico e retarda algumas reações enzimáticas que são espontâneas com o aumento da temperatura. Para além disso, existe uma relação estabelecida entre a permeabilidade dos plásticos e a temperatura. Esta propriedade aumenta com o incremento da temperatura. Por isso, se o refrigerante for armazenado a 23 °C, conseqüentemente assumirá uma maior probabilidade de perder a qualidade rapidamente. Existe, portanto, maior passagem de oxigénio que provoca a perda das características sensoriais [3]. O aumento da temperatura representa também uma maior possibilidade de migrações da embalagem para o conteúdo [26].

Pela análise de todos os resultados verificou-se que, mesmo que o produto seja armazenado até temperaturas de 23 °C em embalagens PET, as suas propriedades sensoriais não sofrem uma variação muito elevada. Apenas a cor assumiu uma diferença notória relativamente ao padrão (refrigerante com características do dia de produção) mas só no fim do prazo de validade.

As garrafas cristal permitem um maior contacto da luz com o produto, tornando-o mais suscetível a alterações. Porém, estas embalagens são muito utilizadas como estratégia de mercado por transmitirem uma boa qualidade do refrigerante aos consumidores. Face aos resultados obtidos, se a sua exposição à luz não acontecer durante longos períodos de tempo e se as garrafas estiverem a uma temperatura adequada, a sua cor não sofre uma diferença acentuada relativamente ao padrão.

Apesar das embalagens de vidro conferirem uma melhor preservação dos produtos, os consumidores pretendem garrafas mais leves, fáceis de manusear e atrativas. As garrafas PET continuam a representar uma grande fração do mercado dos refrigerantes. Por isso, o embalamento em vidro tem vindo a sofrer um decréscimo e é preciso focar as atenções na otimização dos processos e de armazenamento das embalagens plásticas. Manter os produtos à temperatura de refrigeração seria a melhor opção para a preservação das suas características sensoriais. No entanto, não se trata de um produto perecível e, como tal, garantir a cadeia de frio não seria um processo economicamente rentável.

Neste caso particular do Refrigerante A, dadas as pequenas diferenças no sabor e no cheiro, e tendo em conta que o produto deve ser consumido fresco, estas alterações podem ser minimizadas pela refrigeração. Contudo, para comprovar esta hipótese, as amostras armazenadas a 23 °C devem ser submetidas a provas à temperatura de 4 °C, e verificar se, realmente, não é identificada uma diferença significativa.

Portanto, aferiu-se que é importante que os refrigerantes sejam armazenados em condições adequadas. A sua exposição a temperaturas elevadas provoca reações de degradação das propriedades sensoriais e como tal, a diminuição do tempo de prateleira do produto.

### **5.1.3. Influência do Painel de Provedores**

Por fim, pretendeu-se estudar qual a diferença entre a perceção das alterações do produto ao longo do seu tempo de prateleira por um painel de consumidores e por um painel especializado.

Pela análise dos resultados da Tabela 5, verifica-se que o painel especializado notou uma diferença significativa no sabor mais cedo do que o painel de consumidores. Esta diferença sentiu-se desde o primeiro mês de armazenamento e aproximou-se de uma intensidade “Fraca”, mantendo-se neste valor até ao fim do seu prazo de validade. O número de provas corretas, ou seja, que identificaram a amostra diferente e a classificaram com uma intensidade igual ou superior a 2 (“Muito Fraca”), aumentou ao longo do tempo. Este facto significou que a diferença entre a amostra e o padrão tornou-se facilmente detetável para os provedores ao longo do tempo de prateleira do refrigerante. Apenas ao quarto mês, o painel de consumidores sentiu uma alteração significativa nas amostras e foi classificada como moderada, superior à avaliação do outro painel. Esta diferença poderá ser explicada pela repetição de alguns provedores, que foram adquirindo o conhecimento das características do Refrigerante A. Como tal, ficaram mais suscetíveis a alterações no sabor do produto. No entanto, no fim do prazo de validade do produto, a perceção da diferença sentida por ambos os painéis foi semelhante.

A avaliação do cheiro foi igual para os dois painéis até ao terceiro mês de vida útil, não existindo diferença significativa. No quarto e quinto mês, o painel especializado classificou a amostra com uma alteração entre “Muito Fraca” e “Fraca”. Já para o painel de consumidores, durante todo o seu tempo de prateleira não existiu nenhuma diferença no cheiro comparativamente ao padrão.

A cor manteve-se igual ao padrão até ao terceiro mês do prazo de validade do refrigerante. A partir deste tempo de vida, a diferença foi claramente visível para os dois painéis, obtendo-se as 21 respostas corretas. A cor característica do refrigerante ficou cada vez mais clara. No entanto, a perceção dos dois painéis em relação a esta alteração foi semelhante, classificando-a como “Fraca”. No último mês a diferença foi acentuada, passando de “Fraca”

a “Moderada”.

Os resultados da Tabela 6 demonstram que ambos os painéis não identificaram nenhuma diferença significativa ao longo do prazo de validade do produto refrigerado. O número de respostas corretas foi relativamente baixo para os dois casos.

Ao analisar os resultados globais dos dois painéis verificou-se que o especializado, como conhece melhor as características do refrigerante, sentiu mais rapidamente uma diferença significativa. Este resultado relaciona-se com os do estudo de Barcenas *et al.*, não aplicado em bebidas mas que envolveu os dois painéis, demonstrando que ambos seguiram a mesma tendência. No entanto, estes autores verificaram que o painel especializado foi mais específico para identificar pequenas diferenças entre as amostras, as quais não foram perceptíveis pelo painel não treinado [46]. Clapperton e Piggott e Worch *et al.*, compararam os perfis sensoriais de um painel especializado e de um painel não treinado e verificaram, também, que o primeiro foi mais eficaz em reconhecer as diferenças existentes, devido ao seu conhecimento alargado dos produtos e à sua experiência [47,48].

Desta forma, verificou-se que o prazo de validade atribuído, com base em estudos que envolvam um painel especializado, pode aumentar devido à percepção tardia da diferença pelos consumidores. Contudo, para estimar esse aumento do tempo de prateleira deverão ser realizadas mais provas que envolvam os dois painéis.

Deve-se salientar que o método escolhido para avaliar as alterações ocorridas no Refrigerante A foi muito subjetivo mas representa uma ferramenta importante no controlo de qualidade dos produtos. Para a empresa produtora é fundamental conhecer a opinião dos consumidores sobre os refrigerantes. Contudo, este método apresenta um inconveniente: é necessária uma aprendizagem profunda sobre o envelhecimento dos produtos e é difícil quantificar a deterioração sentida. Os resultados dependem das modificações das características do refrigerante e da sensibilidade dos provadores, que difere de indivíduo para indivíduo [38].

## 5.2. Testes Acelerados

Os refrigerantes produzidos pela Etanor/Penha têm validades longas (entre 8 meses e 12 meses), exceto o Refrigerante A. Para estudar a evolução das características sensoriais dos produtos, teria de se recorrer a amostras em arquivo. Estas amostras podem não ser do mesmo

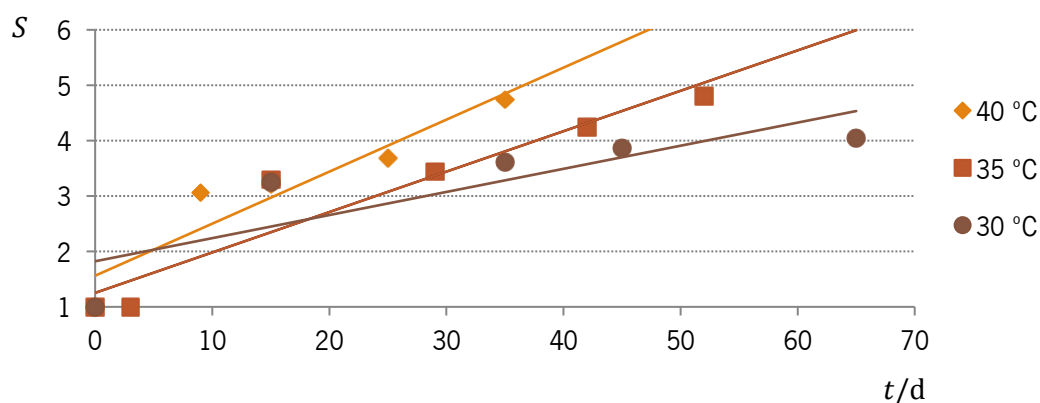
lote de produção e estão sujeitas a oscilações de temperatura, por vezes elevadas. Desta forma, os testes acelerados permitem estimar o tempo de prateleira do refrigerante, utilizando garrafas do mesmo lote e num menor espaço de tempo.

Foi escolhido o Refrigerante B, da mesma marca do que o A mas de sabor diferente, comercializado em garrafas com duas capacidades volúmicas (0,33 L e 1,5 L). No entanto, o estudo só foi realizado com garrafas 0,33 L. Esta escolha residiu no facto deste produto ter sido avaliado num estudo realizado no ano anterior, que acompanhou o seu envelhecimento, para posterior comparação dos resultados obtidos.

### 5.2.1. Efeito da Temperatura como Variável

Realizaram-se provas organoléticas para avaliar o sabor, o cheiro e a cor das amostras sujeitas a temperaturas elevadas. O tempo entre as provas organoléticas foi definido de acordo com o progresso da variação do sabor e pelo número de amostras disponíveis. Os resultados de todas as propriedades organoléticas efetuadas, nos diferentes tempos de permanência nas condições abusivas, encontram-se na Tabela C.1 (Anexo C). A partir desses dados, que representam a variação do sabor ao longo do tempo, procedeu-se ao melhor ajuste, para determinar a ordem da reação. Na Figura 15 é apresentada a variação da característica escolhida, sabor ( $S$ ), ao longo do tempo ( $t$ ), para cada temperatura de ensaio.

A linearização dos dados foi o melhor ajuste alcançado para os dados obtidos, traduzindo-se na melhor correlação possível. As equações das regressões lineares a 30 °C, 35 °C e 40 °C, com um intervalo de confiança de 95 %, são apresentadas pelas Equações 9, 10 e 11, respetivamente.



**Figura 15** – Representação gráfica da variação do sabor ( $S$ ) em função do tempo ( $t$ ), para as diferentes temperaturas de ensaio.



$$S_{30} = (0,042 \pm 0,047) \times \frac{t}{d} + (1,82 \pm 1,85); R^2 = 0,726 \quad \text{Equação 9}$$

$$S_{35} = (0,073 \pm 0,033) \times \frac{t}{d} + (1,25 \pm 1,00); R^2 = 0,905 \quad \text{Equação 10}$$

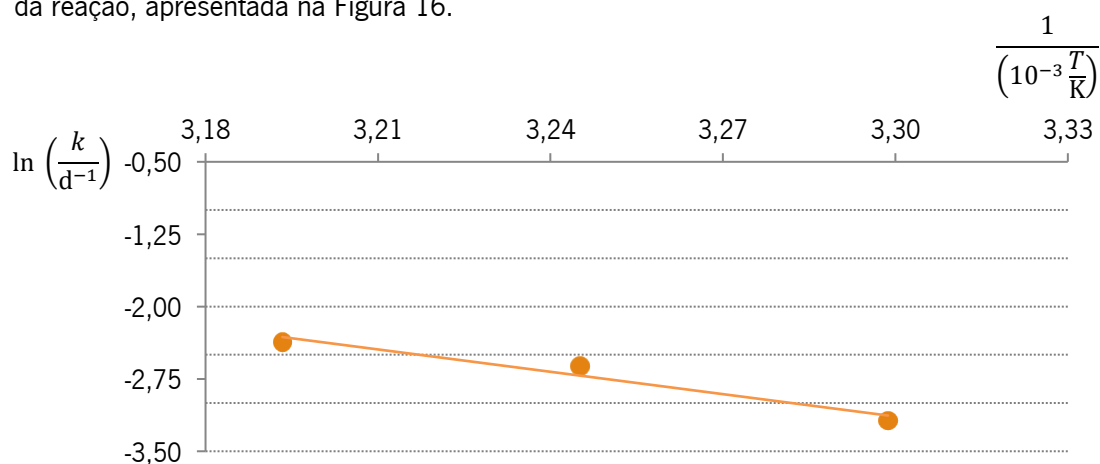
$$S_{40} = (0,094 \pm 0,063) \times \frac{t}{d} + (1,56 \pm 1,31); R^2 = 0,883 \quad \text{Equação 11}$$

Como se pode constatar na Figura 15, o sabor deste refrigerante alterou-se de uma forma aproximadamente linear ao longo do tempo para as diferentes temperaturas. Por isso, a variação da característica sensorial escolhida obedeceu a uma cinética de ordem zero [39,49].

Num estudo análogo, para dois refrigerantes sem gás, embalados em PET, mas à base de fruta, com temperaturas de ensaio de 27 °C, 37 °C e 47 °C, foi considerada, também, uma cinética de ordem zero [50]. No entanto, não existem muitos dados sobre a ordem da reação dos refrigerantes sujeitos a este tipo de testes. Conhece-se, apenas, que a oxidação e as reações enzimáticas são consideradas mecanismos de deterioração que podem conduzir à perda do sabor e de nutrientes dos sumos de fruta e a hidrólise provoca a perda da doçura nos refrigerantes de baixo valor energético [12].

### 5.2.2. Determinação da Energia de Ativação

Como a reação obedece a uma cinética de ordem zero, o declive das equações anteriores corresponde à velocidade da reação, valor que depende diretamente da temperatura. A partir destes declives foi possível aplicar a Lei de *Arrhenius*, para determinar a Energia de Ativação da reação, apresentada na Figura 16.



**Figura 16** – Constante da reação ( $k$ ) em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ).

A partir do modelo de *Arrhenius*, que relaciona a constante de reação com a temperatura, foi possível determinar a razão entre a energia de ativação e a constante dos gases ideais, obtida a partir do declive da reta (Equação 12).

Os cálculos realizados para determinar o valor de energia de ativação, encontram-se no Anexo D.1 (Anexo D).

$$\ln\left(\frac{k}{d^{-1}}\right) = (-7\,721 \pm 20\,353) \times \frac{1}{T/K} + (22,34 \pm 66,06); R^2 = 0,959 \quad \text{Equação 12}$$

A Energia de Ativação corresponde à barreira de energia que as moléculas têm de atingir para que ocorra a reação em estudo. Quanto maior for este valor, mais lenta é a reação, neste caso de perda da qualidade. As constantes de velocidade obtidas para cada temperatura de ensaio foram um exemplo da relação estabelecida entre a alteração do sabor e a temperatura. Para valores de temperatura elevados, menor foi o tempo de deterioração do produto, traduzindo-se por valores de constante de velocidade superiores [39].

A alteração das características organolépticas do Refrigerante B, nomeadamente o sabor, pode ser justificada pela instabilidade dos seus componentes, quando condicionado a temperaturas inapropriadas. Nestas condições, os seus ingredientes sofrem reações químicas que conduzem à perda de qualidade do produto [40,51]. Para além disso, como o refrigerante é armazenado em embalagens PET, pode existir a migração de substâncias para o produto, provocando odores e sabores estranhos e difíceis de caracterizar por parte dos provedores.

A solubilidade e a estabilidade de alguns edulcorantes, como o caso do aspartame, podem ser reduzidas com o aumento da temperatura. No estado sólido, o aspartame apresenta boa estabilidade para valores de pH entre 3,0 e 5,0. No entanto, podem surgir sabores desagradáveis, devido ao aumento da sua velocidade de degradação com a temperatura [52]. Quando uma molécula de aspartame sofre hidrólise, origina, em concentrações reduzidas, ácido aspártico, fenilalanina e metanol. Após ocorrer esta reação, a molécula de aspartame perde a sua função inicial, deixando de proporcionar um sabor doce ao refrigerante [53].

Os refrigerantes necessitam da adição de antioxidantes para prevenir os processos de oxidação. No entanto, estes vão apenas retardar o processo e não impedi-lo na totalidade pois ao fim de algum tempo ocorre a diminuição da ação antioxidante [52]. Os polifenóis presentes nos extratos vegetais, quando incorporados em alimentos, apresentam uma ação antioxidante mas são instáveis durante o seu armazenamento. A enzima polifenoloxidase, também conhecida como catecol-oxidase, está presente nas células vegetais e é a responsável pela

oxidação dos polifenóis. Quando existe rutura celular, a enzima é libertada para o meio aquoso e atua no seu substrato. Este é um exemplo de atividade enzimática que pode conduzir à perda das propriedades organoléticas e nutricionais, provocando, muitas vezes, sabores e odores indesejáveis e um escurecimento do produto [49,52]. Para além destes constituintes, possui ainda aromas naturais, cuja estabilidade é influenciada pelo aumento da temperatura. A maioria dos compostos voláteis é sensível a este fator e está sujeita a rearranjos, oxidações e formação de compostos cíclicos, sendo a sua função alterada [54].

Pela formulação do Refrigerante B, pode-se afirmar que ocorreram reações enzimáticas e de hidrólise ao longo da sua exposição a temperaturas elevadas, que provocaram a sua perda de qualidade. Segundo Labuza, nas reações de hidrólise mais simples, a Energia de Ativação pode variar entre 41,8 kJ/mol e 83,6 kJ/mol [49]. No caso das reações enzimáticas, assume valores na gama dos 50 kJ/mol [40].

Num estudo semelhante, para os dois refrigerantes sem gás embalados em PET, à base de fruta, obtiveram-se valores de  $E_a$  entre 56,8 kJ/mol e 82,6 kJ/mol [50]. O valor do presente trabalho, 64,2 kJ/mol, enquadrou-se com os do estudo similar, apesar de ter sido utilizado um intervalo de temperaturas de menor amplitude e nenhuma acima de 40 °C. Para além disso, aproximou-se dos valores dos estudos acima referidos [40,49].

No entanto, as correlações dos dados afastaram-se da idealidade mas tem-se em consideração que o método escolhido para acompanhar o envelhecimento do produto e a sua qualidade foi muito subjetivo. Apesar das amostras terem sido submetidas a provas por um painel especializado e com um bom conhecimento das características do produto, os resultados deste teste consistiram sempre na análise feita por um indivíduo e não por um método instrumental.

Não foi possível realizar outra técnica mais concreta paralelamente, como a concentração de açúcar ou o conteúdo vitamínico, que permitiria obter resultados com um grau de confiança maior e auxiliava na corroboração dos resultados.

### 5.2.3. Estimativa do Tempo de Prateleira

Com a realização dos testes acelerados pretendeu-se estimar o tempo de prateleira do Refrigerante B quando armazenado à temperatura de 18 °C. Este valor corresponde ao valor médio anual do armazém da empresa. Com a aplicação da Lei de *Arrhenius* foi possível determinar, com os dados de cada temperatura de estudo, a constante de velocidade à

temperatura de referência ( $T_{ref}$ ). A Tabela 7 apresenta as variáveis necessárias para estimar o tempo de prateleira do refrigerante a 18 °C. A exemplificação de todos os cálculos realizados para determinar todas as variáveis e o prazo de validade final pode ser consultada no Anexo D.2 (Anexo D).

**Tabela 7** – Valores da constante de velocidade a cada temperatura ( $k$ ), da constante de velocidade a 18 °C ( $k_{ref}$ ), do fator de aceleração ( $F_a$ ), do tempo de validade a cada temperatura de ensaio ( $t_T$ ) e do tempo de prateleira do refrigerante a 18 °C ( $t_{ref}$ )

$T/^\circ\text{C}$	30	35	40
$k/d^{-1}$	0,042	0,073	0,094
$k_{ref}/d^{-1}$	0,015	0,017	0,015
$F_a$	2,8	4,3	6,3
$t_T/d$	76	51	37
$t_{ref}/d$	212	221	231

Ao analisar os resultados obtidos para cada temperatura pode-se concluir que, de uma forma geral, os valores de  $k_{ref}$  foram semelhantes, pelo que se conseguiu um bom ajuste dos dados. Como o fator de aceleração depende das constantes de velocidade, assumiu um valor superior a 40 °C, dado que a degradação do atributo sensorial foi mais rápida. O mesmo facto comprova-se pelo tempo de validade,  $t_T$ , determinado até à rejeição do produto, apenas 37 d quando armazenado a 40 °C mas o dobro da validade a 30 °C. Contudo, estes tempos de prateleira foram determinados com base na equação obtida para cada linearização, pelo que correspondem a aproximações.

O valor estimado do prazo de validade do Refrigerante B a 18 °C variou entre cada temperatura de ensaio, com uma amplitude máxima de 19 d. No entanto, e considerando o resultado associado à melhor correlação (dados a 35 °C), o seu tempo de prateleira seria de 221 d.

De uma forma geral, o prazo de validade do produto aproxima-se dos 8 meses, ou seja, do prazo real atribuído pela empresa. Assim, se o Refrigerante B for armazenado a 18 °C desde a sua produção, terá um tempo de prateleira entre 7 meses e 8 meses, até que exista uma perda de qualidade significativa, neste caso traduzida pela degradação do sabor.

Para comparar com o estudo realizado no ano anterior, foram determinadas as mesmas variáveis que anteriormente mas para uma temperatura de 23 °C. Nesse estudo foram utilizadas embalagens retiradas da linha de produção e armazenadas a 23 °C. Para as provas

a partir dos 6 meses de tempo de vida, utilizaram-se garrafas do arquivo, de lotes diferentes. A temperatura média do arquivo da empresa desde o início de novembro de 2015 até ao fim de junho de 2016 (prazo de validade das garrafas retiradas) foi também de 23 °C.

Os valores das variáveis determinados para a nova temperatura de referência encontram-se organizados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Valores da constante de velocidade a 23 °C ( $k_{ref}$ ), do fator de aceleração ( $F_a$ ) e do tempo de prateleira do refrigerante à nova temperatura de referência ( $t_{ref}$ )

$T/^\circ\text{C}$	30	35	40
$k_{ref}/\text{d}^{-1}$	0,023	0,026	0,023
$F_a$	1,8	2,8	4,1
$t_{ref}/\text{d}$	136	144	150

Ao analisar os resultados obtidos para a temperatura de 23 °C, como era previsível, a constante de velocidade atingiu valores superiores dos obtidos a 18 °C, por depender da temperatura. Por esse motivo, a razão entre as constantes resultou em valores inferiores de  $F_a$ , que teve como consequência direta, a determinação de um menor tempo de validade do produto, quando armazenado à nova temperatura de referência. A extensão da diferença entre as três temperaturas de ensaio foi de 14 d, não sendo muito significativa. Por isso, pela estimativa dos testes acelerados, se o produto for armazenado a 23 °C, o seu tempo de prateleira será aproximadamente 5 meses.

Os resultados obtidos no estudo desenvolvido na empresa no ano anterior, estão disponíveis na Tabela 9 [55].

**Tabela 9** – Variação da intensidade do sabor do Refrigerante B, em embalagens 0,33 L, ao longo do seu tempo de prateleira, a uma temperatura média de 23 °C [55]

Meses	Intensidade Sentida
2	Moderada a Forte
4	Moderada a Forte
6	Forte a Muito Forte
8	Forte a Muito Forte

O tratamento dos resultados das provas organoléticas do estudo do ano anterior foi diferente, sendo o resultado final apresentado num intervalo de intensidades sentidas e não pela média das respostas corretas. Para além disso, as provas realizaram-se de dois em dois

meses, e, como tal, não se pode proceder à comparação dos resultados com precisão.

Pelo acompanhamento da avaliação do sabor da Tabela 9, verifica-se que a alteração sentida foi classificada com uma intensidade entre “Moderada” a “Forte”, logo aos 2 meses. Existiu uma transição na escala de intensidade dos 4 meses para os 6 meses, passando a sentir-se uma alteração “Forte” a “Muito Forte”. Se for aplicado o valor de rejeição 5 (“Forte”), poderá estimar-se que aos 5 meses a intensidade do sabor seria classificada como tal. No entanto, estes valores são apenas baseados em aproximações.

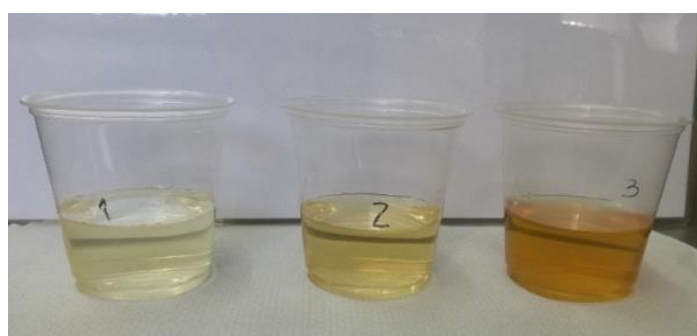
Os resultados obtidos dos testes acelerados para a temperatura de 23 °C comprovam o estudo realizado, sendo que para este volume em ambos os casos, o produto seria rejeitado aproximadamente aos 5 meses. Portanto, um aumento de 5 °C no local de armazenamento do produto seria o suficiente para reduzir cerca de 3 meses o seu tempo de prateleira. Esta diminuição do tempo útil de vida pode justificar-se pelas dimensões das garrafas em estudo. As embalagens pequenas apresentam uma maior razão área superficial/volume pelo que o aumento da temperatura e todas as consequências para o produto que lhe estão associadas intensificam-se [3,56]. A migração dos constituintes da embalagem para as bebidas é, também, superior para as garrafas mais pequenas, traduzindo-se numa perda de qualidade significativa [20]. Constatou-se também que a utilização de lotes de produção diferentes não interferem no estudo da análise de validade.

A alteração do peso e do fornecedor das pré-formas utilizadas pode influenciar as características dos refrigerantes. Para a execução destes testes acelerados as pré-formas foram 0,5 g mais leves e de um fornecedor diferente das utilizadas no estudo anterior, tal como descrito na Tabela 3 (ponto 4.2.1). Ao concluir que o prazo de validade em ambos os casos foi semelhante, pode-se também afirmar que a diminuição do peso das pré-formas, neste caso, não afetou as propriedades sensoriais do refrigerante. Caso contrário, as características organoléticas seriam alteradas de forma acelerada comparativamente com as do estudo anterior. Esta conclusão permite à empresa confiar neste tipo de matéria-prima, que reduz os custos e, ao mesmo tempo, os impactes ambientais associados.

O facto de ter sido definido um valor de rejeição, não significa que o produto não esteja em condições de ser consumido até ao fim do prazo de validade definido pela empresa, ou seja, 8 meses. Representa, apenas, que as suas características sensoriais, nomeadamente o sabor, são alteradas significativamente a partir dessa data. Para além disso, em ambos os casos, o produto foi submetido a provas pelo painel especializado, que, como comprovado no

estudo do acompanhamento real do prazo de validade (ponto 5.1.3), deteta uma diferença mais cedo do que os consumidores.

Para os testes acelerados estudou-se, unicamente, o efeito da temperatura e não da incidência de luz. Quer nas estufas, quer na câmara frigorífica o produto não tinha contacto com luz, por isso, a perda de qualidade resultou de reações despoletadas apenas pelo aumento da temperatura. Um exemplo foi a diferença da cor das amostras, que no fim do prazo de validade a 40 °C não foi semelhante à tonalidade obtida, quando armazenada no arquivo da empresa, onde a luminosidade é maior. A variação da cor nos diferentes locais de armazenamento pode ser visualizada na Figura 17.



**Figura 17** – Comparação da cor do padrão (Copo 1) do Refrigerante B com o fim de validade a 40 °C (Copo 2) e no arquivo da empresa (Copo 3).





## Capítulo 6 – Conclusões e Recomendações

Todos os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados e os resultados obtidos foram validados. As provas sensoriais realizadas permitiram o conhecimento das variações das propriedades organolépticas dos refrigerantes em estudo ao longo do seu tempo de prateleira.

Relativamente à análise das diferentes situações de armazenamento do Refrigerante A, concluiu-se que, em condições habituais, ou seja, à temperatura ambiente (cerca de 23 °C), as embalagens de vidro apresentaram um fator de proteção das características sensoriais. Verificou-se também que a alteração da cor se deveu ao efeito da luz na embalagem. No entanto, quando são utilizadas garrafas PET, a refrigeração do produto durante o seu prazo de validade permitiu a manutenção de todas as suas propriedades. Não foi possível retirar conclusões sobre a alteração da cor neste caso, devido à falta de luminosidade do local de armazenamento. Conclui-se, por isso, que a embalagem e a temperatura de armazenamento são fatores de influência nas características sensoriais dos refrigerantes.

A utilização de um painel não treinado nestes testes permitiu obter um contributo essencial no controlo de qualidade dos refrigerantes. Estes provadores sentiram uma diferença semelhante mas mais tarde do que o especializado. Assim, uma validade estimada a partir dos resultados de um painel treinado poderá ser prolongada.

A partir dos resultados obtidos nos testes acelerados concluiu-se que foi possível alcançar uma boa implementação deste método para o refrigerante em estudo. A extrapolação dos dados para a temperatura normal de armazenamento aproximou-se do prazo de validade real atribuído pela empresa. Em comparação com resultados anteriores verificaram-se tempos de prateleira semelhantes. Estes testes permitiram destacar o efeito que a temperatura pode ter no prazo de validade do produto, quando submetido a condições de armazenamento inapropriadas. Contudo, realça-se o facto do método utilizado ser muito subjetivo, pelo que todos os resultados foram obtidos a partir de estimativas.

Com este estudo foi também possível concluir que a diminuição do peso da pré-forma utilizada não afetou as propriedades sensoriais do produto, mantendo a sua qualidade. A opção de utilizar pré-formas mais leves contribui para a sustentabilidade ambiental e para o sucesso económico da empresa. No entanto, o impacto desta redução não deve ser só avaliado nas propriedades sensoriais do refrigerante mas também ao nível dimensional e mecânico da

respetiva embalagem soprada.

Em síntese, as conclusões retiradas permitiram a compreensão das alterações sensoriais ocorridas nos refrigerantes em diferentes condições de estudo. A implementação dos testes acelerados possibilitará à empresa estimar o prazo de validade de novos produtos.

Uma limitação deste trabalho foi o tempo reduzido para realizar novamente os testes acelerados, com uma maior amostragem e, possivelmente, com outros refrigerantes para verificar a veracidade das condições escolhidas.

Para trabalhos futuros recomenda-se a execução de testes acelerados a refrigerantes que tenham sido submetidos a um acompanhamento do envelhecimento em tempo real. Para além disso, aconselha-se um maior número de amostras (pelo menos 6), de modo a reduzir a incerteza associada e aumentar a fiabilidade do teste. Será também interessante estudar as condições ótimas para implementar testes acelerados tendo como variável a luz.

No acompanhamento real da validade do Refrigerante A pode-se, ainda, avaliar a alteração da cor em embalagens PET refrigeradas mas com incidência de luz. Para comprovar todas as hipóteses em estudo, o produto armazenado a 23 °C em embalagens PET poderá ser servido a 4 °C para verificar se mantém as mesmas alterações ou se não existe diferença significativa.

Contudo, para uma análise mais eficaz, devem ser realizados testes instrumentais, como o conteúdo vitamínico, a concentração de açúcares ou o acompanhamento da cor pelo método CIELab, por exemplo, para compreender se a perda de um fator a nível físico-químico interfere a nível sensorial. Estes ensaios são recomendados como auxílio para qualquer estudo organolético realizado.

## Bibliografia

- [1] *Etanor – Produção de bebidas à base de fruta e Extratos Vegetais e Engarrafamento de Água da Nascente*. Retirado de <http://www.etanor.pt/>, acessido: 21-jul-2017.
- [2] Diário da República, *Decreto-Lei n.º 90/90, de 16 de março*.
- [3] Ashurst, P.R. 2016. *“Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices”*, 3.ª Edição, Wiley Blackwell.
- [4] Probeb - Associação Portuguesa de Bebidas Refrescantes Não Alcoólicas, *Produtos*. Retirado de <http://probeb.pt/>, acessido: 28-jul-2017.
- [5] Steen, D.P. & Ashurst, P.R. 2006. *“Carbonated Soft Drinks: Formulation and Manufacture”*, Blackwell Publishing.
- [6] Diário da República, *Portaria n.º 703/96, de 6 de dezembro*. Ministérios da Economia, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, da Saúde e do Ambiente.
- [7] Shachman, M. 2004. *“The Soft Drinks Companion: A Technical Handbook for the Beverage Industry”*, CRC Press.
- [8] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (CE) n.º 1333/2008, de 16 de dezembro, relativo aos aditivos alimentares*.
- [9] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (UE) n.º 257/2010, de 25 de março, que estabelece um programa de reavaliação de aditivos alimentares*.
- [10] *Unesda Soft Drinks Europe*. Retirado de <http://www.unesda.eu/>, acessido: 05-out-2017.
- [11] Diário da República, *Decreto-Lei n.º 92/2006, de 25 de maio*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- [12] Kilcast, D. & Subramaniam, P. 2000. *“The stability and shelf-life of food”*, CRC Press.
- [13] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (UE) n.º 852/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de abril, relativo à higiene dos géneros alimentícios*.
- [14] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (CE) n.º 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de outubro de 2004, relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos*.
- [15] Diário da República, *Decreto-Lei n.º 26/2016, de 9 de junho*. Agricultura, Florestas e Desenvolvimento Rural.
- [16] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (CE) n.º 2023/2006 da Comissão, de 22 de dezembro de 2006, relativo às boas práticas de fabrico de materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos*.

- [17] Jornal Oficial da União Europeia, *Diretiva 2004/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de fevereiro.*
- [18] Regattieri, A. & Santarelli, G. 2013. *“The importante role of packaging in operations management”*, Capítulo 8, Intech.
- [19] Hellström, D.R. & Saghir, M. 2006. *“Packaging and Logistics Interactions in Retail Supply Chains”*, Packaging Technology and Science, 10.1002.
- [20] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (UE) n.º 10/2011 da Comissão, de 14 janeiro de 2011, relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos.*
- [21] Giles, G.A. & Bain, D.R. 2001. *“Technology of Plastics Packaging for the Consumer Market”*, 1.ª Edição, Capítulo 5, CRC Press.
- [22] Galic, K., Curic, D. & Gabric, D. 2009. *“Shelf Life of Packaged Bakery Goods – A Review”*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 49, 405 – 426.
- [23] Brandau, O. 2012. *“Bottles, Preforms and Closures: A Design Guide for PET Packaging”*, 2.ª Edição, Capítulo 2, Elsevier.
- [24] ILSI Europe Report Series. 2000. *“Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications”*. International Life Science Institute, Brussels, Belgium.
- [25] Awaja, F. & Pavel, D. 2005. *“Recycling of PET”*, European Polymer Journal, 41, 1453 –1477.
- [26] Etanor/Penha – Produção Alimentar e Consultoria Técnica, S.A. 2017. Especificações de fichas técnicas e declarações de conformidade de pré-formas e cápsulas.
- [27] Jornal Oficial da União Europeia, *Regulamento (CE) n.º 282/2008 da Comissão, de 27 de março de 2008, relativo aos materiais e objetos de plástico reciclado destinados a entrar em contacto com os alimentos.*
- [28] Jornal Oficial da União Europeia, *Diretiva 94/62/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de dezembro de 1994, relativa a embalagens e resíduos de embalagens.*
- [29] Natarajan, S., Govindarajan, M. & Kumar, B. 2015. *“Fundamentals of Packaging Technology”*, 2.ª Edição, Capítulo 5, PHI Learning Private Limited.
- [30] Coles, R. & Kirwan, M. 2011. *“Food and Beverage Packaging Technology”*, 2.ª Edição, Capítulo 6, Wiley-Blackwell, London.
- [31] *Guidance for Industry Container Closure Systems for Packaging Human Drugs and Biologics*. 1999. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER), U.S.

- [32] International Organization for Standardization. 1994. ISO 5492:1992, "*Sensory analysis – vocabulary*".
- [33] Noronha, J.F. 2003. "*Análise sensorial – Metodologia*", Coimbra, Portugal.
- [34] Kemp, S.E., Hollowood, T. & Hort, J. 2009. "*Sensory Evaluation, a practical handbook*", 1.<sup>a</sup> Edição, Wiley-Blackwell, UK.
- [35] International Organization for Standardization. 2005. ISO 6658:2005, "*Sensory analysis – Methodology – General guidance*".
- [36] International Organization for Standardization. 2010. ISO 8589:2007, "*Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms*".
- [37] International Organization for Standardization. 2004. ISO 4120:2004, "*Sensory analysis – Methodology – Triangle test*".
- [38] Labuza, T.P. & Taoukis, P.S. 1990. "*The relationship between processing and shelf-life*", Department of Food Science and Nutrition, University of Minnesota, USA, 73 – 105.
- [39] Steele, R. 2004. "*Understanding and measuring the shelf-life of food*", CRC Press.
- [40] Valentas, K.J., Rotstein, E. & Singh, R.P. 1997. "*Handbook of Food Engineering Practice*", Capítulo 9, CRC Press.
- [41] Logan, S.R. 1982. "*The Origin and Status of the Arrhenius Equation*", Journal of Chemical Education, 59 (4), 279 – 281.
- [42] Hough, G., Garitta, L. & Gómez, G. 2006. "*Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models*", Food Quality and Preference, 17, 468 – 473.
- [43] Food and Agriculture Organization. 2003. "*Food safety management systems – Requirements for any organization in the food chain*", Codex Alimentarius.
- [44] International Organization for Standardization. 2005. ISO 22000:2005, "*Food safety management systems – Requirements for any organization in the food chain*".
- [45] Ros-Chumillas, M., Belissario, Y., Iguaz, A. & López, A. 2006. "*Quality and shelf-life of orange juice aseptically packaged in PET bottles*", Journal of Food Engineering, 79, 234 – 242.
- [46] Barcenas, P., Elortondo, F.J.P. & Albisu, M. 2004. "*Projective mapping in sensory analysis of ewes milk cheeses: A study on consumers and trained panel performance*", Food Research International, 37, 723 – 729.
- [47] Clapperton, J.F. & Piggott, J.R. 1979. "*Flavour characterization by trained and untrained assessors*", Journal of The Institute of Brewing, 85, 275 – 277.
- [48] Worch, T., Lê, S. & Punter, P. 2010. "*How reliable are the consumers? Comparison of sensory profiles from consumers and experts*", Food Quality and Preference, 21, 309 – 318.

- [49] Labuza, T.P. 1984. *“Application of Chemical Kinetics to Deterioration of Foods”*, Journal of Chemical Education, 61 (4), 348 – 357.
- [50] Lopes, C.M.M. 2013. *“Otimização dos testes de estabilidade de bebidas para a determinação do prazo aconselhável para consumo”*. Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Portugal.
- [51] Berger, R.G. 2007. *“Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability”*, Capítulo 21, Springer, Germany.
- [52] Lidon, F. & Silvestre, M.M. 2010. *“Princípios de Alimentação e Nutrição Humana”*, Capítulo 4, Escolar Editora, Portugal.
- [53] Sagis, L.M.C. 2015. *“Microencapsulation and Microspheres for Food Applications”*, Elsevier, 336 – 337.
- [54] Gava, A.J., Silva, C.A.B. & Frias, J.R.G. 2008. *“Tecnologia de Alimentos – Princípios e Aplicações”*, Capítulo 5, Nobel, São Paulo.
- [55] Rocha, A.C.P. 2016. *“Estudo de Embalagens PET para Engarrafamento de Água e Refrigerantes”*. Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Portugal.
- [56] Ashurst, P.R. & Hargitt, R. 2009. *“Soft drink and fruit juice problems solved”*, Capítulo 6, CRC Press.

## **Anexos**

A – Fluxograma da Produção de Refrigerantes na Etanor/Penha

B – Exemplo dos Resultados de uma Prova Organolética

C – Resultados das Provas Organoléticas realizadas nos Testes Acelerados

D – Exemplo de Cálculo

D.1 – Determinação da Energia de Ativação

D.2 – Estimativa do Tempo de Prateleira

## Anexo A – Fluxograma da Produção de Refrigerantes na Etanor/Penha

A produção de refrigerantes na Etanor/Penha envolve diversas etapas que se relacionam entre si, com o objetivo de obter um produto final que cumpra os requisitos dos consumidores. O fluxograma detalhado é apresentado na Figura A.1.

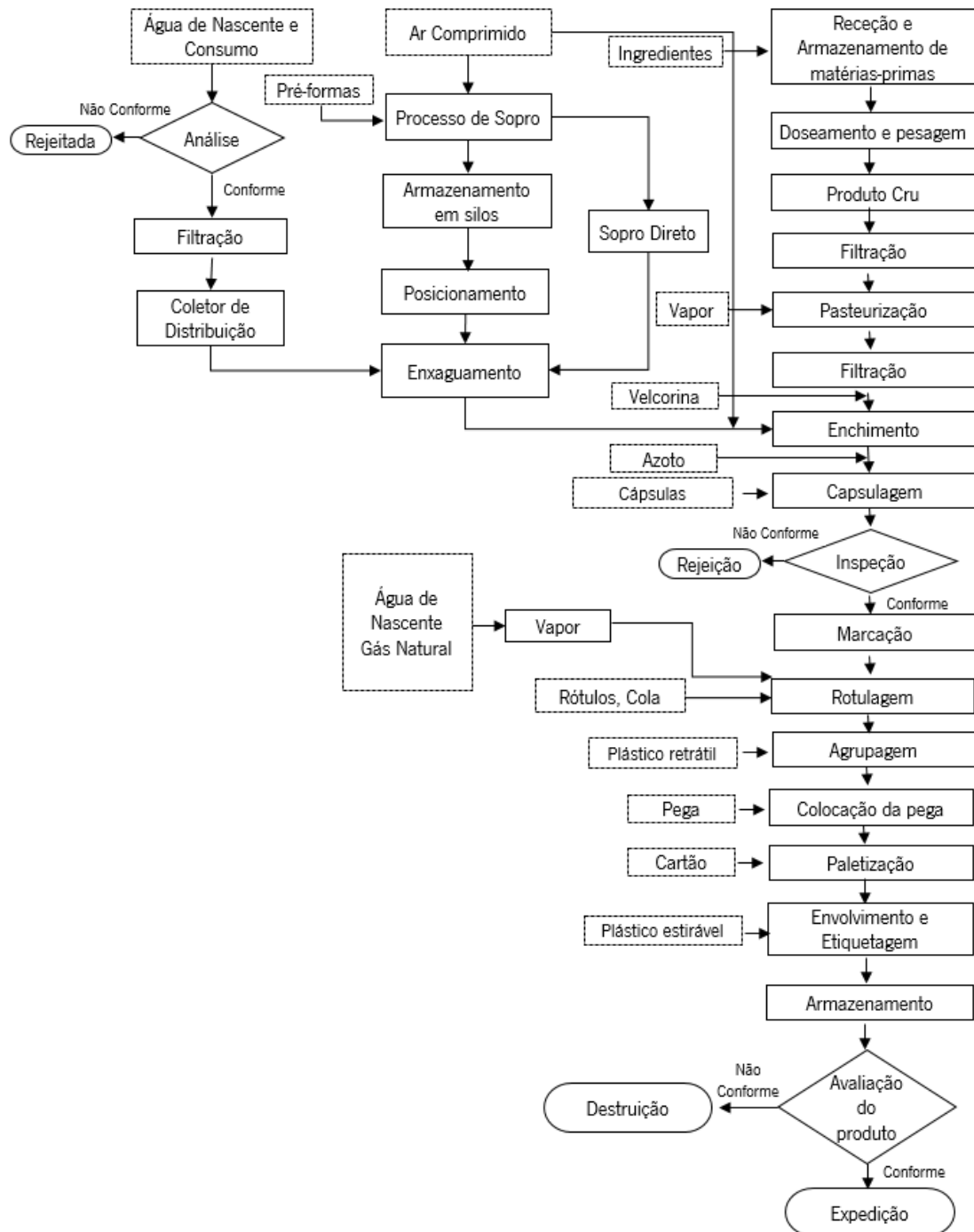


Figura A.1 – Fluxograma da produção de refrigerantes da Etanor/Penha<sup>5</sup>.

5 – Adaptado do Fluxograma da Produção de Refrigerantes, fornecido pela empresa.



## Anexo B – Exemplo dos Resultados de uma Prova Organolética

A Tabela B.1 apresenta, como exemplo, as respostas de uma prova organolética realizada pelo painel especializado, para avaliar o sabor e o cheiro simultaneamente e, paralelamente, a cor do Refrigerante A.

**Tabela B.1** – Resultados da prova organolética realizada ao Refrigerante A, armazenado em garrafas PET a 23 °C, ao fim do seu prazo de validade (5 meses)

Grupo	Avaliação do Sabor		Avaliação do Cheiro		Avaliação da Cor	
	Amostra Diferente	Intensidade da diferença	Amostra Diferente	Intensidade da diferença	Amostra Diferente	Intensidade da diferença
I	2	5	2	3	3	5
	2	3	2	2	3	4
	3	3	3	2	3	5
	2	3	2	4	3	5
	2	3	2	3	3	5
	2	3	2	2	3	4
	2	2	2	2	3	3
II	3	5	3	3	2	5
	3	3	3	2	2	4
	1	3	1	2	2	5
	3	3	2	4	2	5
	3	3	3	3	2	5
	3	3	3	2	2	4
	3	2	3	2	2	3
III	3	4	2	2	3	5
	3	3	3	2	3	4
	1	3	1	2	3	5
	3	4	3	4	3	5
	3	3	3	3	3	5
	3	3	3	2	3	4
	3	2	3	2	3	3
<b>Média</b>	-	3,2	-	2,6	-	4,4
<b>Respostas Corretas</b>	18	Diferença significativa	16	Diferença significativa	21	Diferença significativa

Amostra diferente de cada Grupo (I, II, III) na avaliação do cheiro e do sabor: 2 – 3 – 3

Amostra diferente de cada Grupo (I, II, III) na avaliação da cor: 3 – 2 – 3

## Anexo C – Resultados das Provas Organoléticas realizadas nos Testes Acelerados

Na Tabela C.1 encontram-se as médias das respostas corretas das provas realizadas ao Refrigerante B, relativas à avaliação do sabor, cheiro e cor para as temperaturas de ensaio. O número de respostas corretas, nos diferentes tempos e para cada atributo sensorial avaliado, é apresentado dentro de parênteses.

**Tabela C.1** – Resultados finais e número de respostas corretas (dentro de parênteses) das provas organoléticas realizadas ao Refrigerante B sujeito a temperaturas de ensaio ( $T$ ) de 30 °C, 35 °C e 40 °C, ao longo do tempo ( $t$ )

$T/^\circ\text{C}$	40			35			30		
$t/\text{d}$	Sabor	Cheiro	Cor	Sabor	Cheiro	Cor	Sabor	Cheiro	Cor
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3				1,0 (11)	1,0 (3)	1,0 (7)			
9	3,1 (15)	2,3 (12)	3,4 (21)						
15	3,2 (19)	2,7 (18)	4,0 (21)	3,3 (17)	1,0 (11)	3,1 (21)	3,3 (16)	1,0 (11)	2,3 (21)
25	3,7 (19)	3,2 (15)	4,4 (21)						
29				3,4 (18)	3,0 (15)	3,9 (21)			
35	4,7 (19)	3,5 (13)	5,0 (21)				3,6 (21)	2,4 (18)	3,6 (21)
42				4,3 (20)	3,2 (17)	4,6 (21)			
45							3,9 (15)	3,5 (14)	3,9 (21)
52				4,8 (21)	3,3 (19)	5,0 (21)			
65							4,1 (19)	2,7 (15)	4,4 (21)

Para as temperaturas de 30 °C e 40 °C, retirou-se o resultado das provas organoléticas realizadas aos 3 d. A avaliação do sabor nesta data foi muito elevada e, como tal, incoerente com os restantes resultados.

## Anexo D – Exemplo de Cálculo

### Anexo D.1 – Determinação da Energia de Ativação

Como exemplo de cálculo só foram utilizados os dados obtidos para a temperatura de 40 °C, seguindo exatamente o mesmo raciocínio para as restantes temperaturas.

Inicialmente e, para o tratamento dos resultados, como já referido, fez-se a média das intensidades sentidas pelos provadores, em cada teste realizado. Obteve-se a Equação 11 que relaciona a variação do sabor ao longo do tempo, com um intervalo de confiança de 95 %:

$$S_{40} = (0,094 \pm 0,063) \times \frac{t}{d} + (1,56 \pm 1,31); R^2 = 0,883$$

A partir da equação anterior, determinou-se o tempo de prateleira do produto à temperatura de ensaio. Considerou-se que o produto seria rejeitado a partir da classificação sentida no sabor igual a 5 (intensidade “Forte” na escala sensorial definida):

$$t_T = \frac{(S - b)}{a} = \frac{5 - 1,56}{0,094 \text{ d}^{-1}} = 36,6 \text{ d}$$

Onde  $b$  corresponde à ordenada na origem e  $a$  ao declive da reta.

O tempo de prateleira do Refrigerante B armazenado a 40 °C seria de aproximadamente 37 d.

Determinou-se o logaritmo de cada declive obtido, que corresponde à pseudo constante de reação ( $k$ ) e o inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ):

$$\ln\left(\frac{k}{\text{d}^{-1}}\right) = \ln\left(\frac{0,094 \text{ d}^{-1}}{\text{d}^{-1}}\right) = \ln(0,094) = -2,36$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{(40 + 273,15) \text{ K}} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Os dados utilizados para todas as temperaturas de ensaio encontram-se na Tabela D.1.

**Tabela D.1** – Valores da pseudo constante de reação ( $k$ ) e do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ )

$\ln(k/d^{-1})$	$1/(T/K)$
-2,36	$3,19 \times 10^{-3}$
-2,62	$3,25 \times 10^{-3}$
-3,17	$3,30 \times 10^{-3}$

Após a linearização dos dados apresentados obteve-se a Equação 12, com um limite de confiança de 95 %:

$$\ln\left(\frac{k}{d^{-1}}\right) = (-7\,720,9 \pm 20\,352,5) \times \frac{1}{T/K} + (22,34 \pm 66,06); R^2 = 0,959$$

A constante dos gases ideais assume um valor igual a  $8,3145 \text{ J}/(\text{mol K})$  e, por isso, a Energia de Ativação desta reação foi calculada a partir do simétrico do declive da equação anterior:

$$\frac{E_a}{R} = 7\,720,9 \text{ K} \Leftrightarrow E_a = 7\,720,9 \text{ K} \times 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 64\,195,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 64,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

#### Anexo D.2 – Estimativa do Tempo de Prateleira

Para calcular o tempo de prateleira à temperatura normal de armazenamento, primeiramente procedeu-se à determinação da constante de velocidade à temperatura de referência,  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$k = k_{\text{ref}} e^{\left[-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right]} \Leftrightarrow k_{\text{ref}} = \frac{0,094 \text{ d}^{-1}}{e^{[-7\,720,9 \text{ K} \times (3,19 \times 10^{-3} - 3,43 \times 10^{-3}) \text{ K}^{-1}]}} \Leftrightarrow k_{\text{ref}} = 0,015 \text{ d}^{-1}$$

O fator de aceleração foi calculado pela razão entre as constantes de velocidade à temperatura de ensaio e à temperatura de referência:

$$F_a = \frac{k}{k_{\text{ref}}} = \frac{0,094 \text{ d}^{-1}}{0,015 \text{ d}^{-1}} = 6,3$$

Com as variáveis todas calculadas foi possível estimar o tempo de prateleira do Refrigerante B a 18 °C:

$$t_{\text{ref}} = F_a \times t_T = 6,3 \times 36,6 \text{ d} = 231 \text{ d}$$

O tempo de prateleira do refrigerante à temperatura de 18 °C, com os dados obtidos a 40 °C será cerca de 231 d. Para a temperatura de referência de 23 °C seguiu-se exatamente o mesmo procedimento.